



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 136 608 B3

Teilweise bestätigt gemäß § 18  
Absatz 1 Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983

5(51) C 01 B 33/12

in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

## DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD C 01 b / 193 301 1	(22)	10. 06. 76	(45)	03. 09. 92
				(44)	18. 07. 79

(72) Hübert, Thomas, Dipl.-Chem.; Kühne, Klaus, Prof. Dr. habil. Dipl.-Chem.; Masthoff, Rolf, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Steinborn, Gabriele, Dipl.-Chem.; Willfahrt, Manfred, Dipl.-Chem., DE

(73) Zentralinstitut für Anorganische Chemie, O - 1199 Berlin, DE

(74) Zentralinstitut für Anorganische Chemie, Patentbüro, Rudower Chaussee 5, O - 1199 Berlin, DE

**(54) Aufbereitung von dispers-amorpher Hydrolysekieselsäure**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von dispers-amorpher Hydrolysekieselsäure, insbesondere von hochgereinigter Anfallkieselsäure aus Hydrolyseprozessen, mit einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt größer als 99,9 Gew.-% (bezogen auf das wasserfreie Produkt), zu einem kristallinen Einsatzmaterial für die Herstellung von durchsichtigem, blasenarmem bzw. -freiem Kieselglas. Erfindungsaufgabe ist die Entwicklung eines Aufbereitungsverfahrens für dispers-amorphe Hydrolysekieselsäure, bei dem die thermische Behandlung des getrockneten Granulats oder der getrockneten Pellets der amorphen Hydrolysekieselsäure zur Umwandlung in Cristobalit eine Sinterung der noch amorphen Kieselsäure ermöglicht, bevor die Kristallisation den Sintervorgang zum Stillstand bringt. Nach Überführung der dispers-amorphen Hydrolysekieselsäure in eine granuliert oder pelletisierte Form einer Schüttdichte zwischen 0,4 und 0,6g/cm<sup>3</sup> und dem nachfolgenden Unterwerfen dieser Kieselsäure einer Wärmebehandlung wird anschließend erfindungsgemäß die noch amorphe Kieselsäure innerhalb höchstens 2 Minuten auf zwischen 1300°C und 1400°C erhitzt, diese Temperatur mindestens 20 Minuten eingehalten, dann zwischen 1100°C und 1400°C bis zur vollständigen Cristobalitbildung getempert, auf Raumtemperatur abgekühlt, das kristalline Produkt gegebenenfalls mit einer verdünnten Mineralsäure behandelt, neutral gewaschen und getrocknet.

**Patentanspruch:**

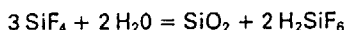
Verfahren zur Aufbereitung von dispers-amorpher Hydrolysekieselsäure, insbesondere von hochgereinigter Anfallkieselsäure aus Hydrolyseprozessen, mit einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt größer als 99,9 Gew.-% (bezogen auf das wasserfreie Produkt), zu einem kristallinen Einsatzmaterial für die Herstellung von durchsichtigem, blasenarmem bzw. -freiem Kieselglas, bei dem die dispers-amorphe Hydrolysekieselsäure unter Zusatz von bei einer Temperatur zwischen 120°C und maximal 1400°C unter Verdampfen oder Zersetzen wieder entfernbaren Granulier- oder Pelletierhilfsmitteln in eine granuliert oder pelletierte Form einer Schüttdichte zwischen 0,4 und 0,6 g/cm<sup>3</sup> überführt wird, die granuliert oder pelletierte Hydrolysekieselsäure bei einer Temperatur zwischen 120°C und 400°C während einer Zeit von 2 Stunden getrocknet wird, danach einer thermischen Behandlung bei Temperaturen von über 1000°C unterworfen wird und nach Abkühlung auf Raumtemperatur gegebenenfalls mit einer verdünnten Mineralsäure, vorzugsweise mit 5 gew.-%iger Salzsäure, bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und Siedetemperatur der Säure während einer Zeit von mindestens 2 Stunden behandelt und nach einer Neutralwäsche bei einer Temperatur zwischen 120 und 400°C getrocknet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei der thermischen Behandlung das getrocknete Granulat oder die getrockneten Pellets innerhalb einer Zeit von höchstens 2 Minuten auf eine Temperatur zwischen 1300°C und 1400°C erhitzt, diese Temperatur mindestens 20 Minuten eingehalten und dann bei einer Temperatur zwischen 1100°C und 1400°C bis zur vollständigen Cristobalitisierung getempert wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von dispers-amorpher Hydrolysekieselsäure, insbesondere von hochgereinigter Anfallkieselsäure aus Hydrolyseprozessen, mit einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt größer als 99,9 Gew.-% (bezogen auf das wasserfreie Produkt), zu einem kristallinen Einsatzmaterial für die Herstellung von durchsichtigem, blasenarmem bzw. -freiem Kieselglas.

Für die Herstellung von Kieselglas finden Rohstoffe Verwendung, die entweder durch ihre natürliche Mineralgenese einen relativ hohen Reinheitsgrad haben, wie beispielsweise pegmatitische Bergkristalle, oder aber solche, die sich durch relativ einfache chemische oder physikalische Verfahren von den für die Kieselglasherstellung und -verwendung schädlichen Verunreinigungen in ausreichendem Maße befreien lassen. Zu der letztgenannten Gruppe gehören beispielsweise Quarzite, Gangquarze, Quarzsande.

Verunreinigungen der für die Kieselglasherstellung zum Einsatz gelangenden Rohstoffe, wie beispielsweise durch die Oxide der Elemente der 1., 2. und 3. Hauptgruppe des Periodischen Systems der Elemente oder der 3 d-Elemente, bewirken entweder unerwünschte Kristallisationseffekte, ungünstige Beeinflussung des Viskositätsverhaltens, Erhöhung der OH-Ionen- oder Protonendiffusion oder aber unerwünschte Veränderungen der optischen Eigenschaften, insbesondere der Durchlässigkeit für elektromagnetische Wellen im UV-, sichtbaren oder IR-Spektralbereich.

Kieselglasrohstoffe dieser Art besitzen den Nachteil, daß sie, bedingt durch ihre Entstehung, von Lagerstätte zu Lagerstätte und auch innerhalb einer scheinbar einheitlichen Lagerstätte, Schwankungen nach Art und Menge der genannten Verunreinigungen enthalten, was einen nicht unwesentlichen Unsicherheitsfaktor für die Kieselglasproduktion darstellt, zumal die störenden Verunreinigungen bereits in sehr geringen Konzentrationen, zum Teil im ppm-Bereich, wirksam sind. Auch eine chemische Aufbereitung der natürlichen Kieselglasrohstoffe, die nur sehr bedingt die im Quarzkorn selbst enthaltenen Verunreinigungen erfaßt, führt immer nur zu einem Rohstoff, dessen Reinheit von Zufälligkeiten anhängig ist. Der hauptsächlich zur Kieselglasherstellung eingesetzte, pegmatitische Bergkristall, dessen derzeitiges Angebot auf dem Weltmarkt eine ständige Verteuerung und auch eine rückläufige Tendenz zeigt, muß auch einer zerkleinernden Aufbereitung unterworfen werden. Nun sind bereits Verfahren bekannt, mit denen man Rohstoffe mit einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt größer als 99,9 Gew.-% (bezogen auf das wasserfreie Produkt) syntetisch herstellen kann und deren Reinheit über das Herstellungsverfahren in erforderlichem Umfang steuerbar ist. Derartige hochreine SiO<sub>2</sub>-Rohstoffe entstehen beispielsweise bei der Hydrolyse von Alkalisilikaten (DE-Patentschriften Nr. 946.432, 974.305, 1.023.022) oder aber insbesondere bei der Hydrolyse von Siliciumhalogeniden, wie SiCl<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub> oder anderen Siliciumverbindungen. Bei einer Reihe großtechnischer Aufschlußverfahren, (DE-Patentschrift Nr. 1.075.557, US-Patentschrift Nr. 3.271.107, GB-Patentschrift Nr. 891.276), die der Herstellung bestimmter chemischer Produkte dienen, beispielsweise dem Apatitaufschluß in Gegenwart von Kieselsäure mit Schwefelsäure, entsteht als Anfallprodukt eine amorphe, sehr reine Kieselsäure nach der bekannten Reaktion:



(Lehrbuch der anorganischen Chemie, Band I, H. Remy, 13. Auflage 1970, Geest und Portig K. G.)

Die bei solchen Hydrolyseprozessen entstehende Kieselsäure ist dispers-amorph, besitzt in getrocknetem Zustand ein sehr geringes Schüttgewicht und enthält große Mengen sehr fest gebundener OH-Ionen bzw. chemisch gebundenes Wasser. Der Gehalt an allen anderen Verunreinigungen wie beispielsweise Na<sub>2</sub>O, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usw. ist weitgehend prozeßabhängig steuerbar. Diese, sich als einen hochreinen Rohstoff für die Kieselglasherstellung anbietende, dispers-amorphe Hydrolysekieselsäure hat jedoch den Nachteil, daß sie sich als solche nicht zu Kieselglas aufschmelzen läßt, einmal aufgrund ihrer geringen Dichte und zum anderen wegen des Gehaltes an OH-Ionen bzw. an chemisch oder physikalisch gebundenem Wasser. Solche Stoffe, nach dem bekannten Verfahren der Kieselglasherstellung geschmolzen, ergeben nur schaumige Erzeugnisse geringer Dichte.

Aus der DE-AS 1.596.473 ist nun bereits bekannt, Fällungskieselsäure zur Herstellung von blasenfreiem Quarzglas einzusetzen. Die Fällungskieselsäure wird vor dem Schmelzen einer thermischen Behandlung (sowie einer Behandlung mit  $\text{SiCl}_4$ ) zur Wasserentfernung unterworfen. Die thermische Behandlung umfaßt die scharfe Trocknung der Kieselsäure bei 200 bis 400°C und das Glühen bei einer Temperatur zwischen 1000 und 1200°C. (Daß bei Glühtemperaturen über 1000°C eine Umwandlung des amorphen  $\text{SiO}_2$  in Cristobalit erfolgt, ist bekannt aus Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, „Silicium“, System-Nr. 15, Teil B, 8. Auflage, Seite 283.) Eine Granulierung von Glaseinsatzstoffen geringen Schüttgewichts wird in der DE-PS 930.946 angegeben sowie die Verdichtung der Pellets durch Sinterung; der Einsatz von Granulierhilfsmitteln, die sich durch Verdampfen entfernen lassen (z. B. Wasser), bei der Granulierung von amorphem  $\text{SiO}_2$  ist aus der DE-OS 2.150.346 bekannt. In dem DD-WP 120.860 wird die Reinigung von  $\text{SiO}_2$ -Rohstoffen für die Quarzglasherstellung durch Behandeln mit 5 gew.-%iger Salzsäure über 2 Stunden und anschließender Neutralwäsche beschrieben.

Aus diesem Stand der Technik läßt sich ein Aufbereitungsverfahren wie folgt zusammenstellen:

Die extrem feine dispers-amorphe Hydrolysekieselsäure wird unter Zusatz von durch Verdampfen oder Zersetzen wieder entfernbaren Granulier- oder Pelletierhilfsmitteln in eine granuliert oder pelletierte Form überführt, die granuliert oder pelletierte Hydrolysekieselsäure bei einer Temperatur zwischen 200°C und 400°C getrocknet, dann einer thermischen Behandlung bei einer Temperatur von 1000°C bis 1200°C zwecks weiterer Verdichtung durch Sintern und Umwandlung der amorphen Kieselsäure in Cristobalit unterworfen und das auf Raumtemperatur abgekühlte Produkt gegebenenfalls zur Reinigung mit einer 5 gew.-%igen Salzsäure über 2 Stunden behandelt und nach einer Neutralwäsche getrocknet.

Der Nachteil dieser Verfahrensweise ist, daß die fortschreitende Umwandlung der amorphen Kieselsäure in Cristobalit den Sintervorgang zum Stillstand bringt, da eine Sinterung des Cristobalits im Unterschied zur amorphen Kieselsäure erst bei wesentlich höheren Temperaturen ( $>1600^\circ\text{C}$ ) möglich ist und deshalb die angestrebte Schüttdichte nicht erreicht wird. Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, zur Aufbereitung von dispers-amorpher Hydrolysekieselsäure, insbesondere von hochgereinigter Anfallkieselsäure aus Hydrolyseprozessen, mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt größer als 99,9 Gew.-% (bezogen auf das wasserfreie Produkt), zu einem kristallinen Einsatzmaterial für die Herstellung von durchsichtigem, blasenarmem bzw. -freiem Kieselglas ein Verfahren zu entwickeln, bei dem die thermische Behandlung des getrockneten Granulats oder der getrockneten Pellets der amorphen Hydrolysekieselsäure zur Umwandlung in Cristobalit eine Sinterung der noch amorphen Kieselsäure ermöglicht, bevor die Kristallisation den Sintervorgang zum Stillstand bringt.

Es wurde ein Verfahren gefunden zur Aufbereitung von dispers-amorpher Hydrolysekieselsäure, insbesondere von hochgereinigter Anfallkieselsäure aus Hydrolyseprozessen, mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt größer als 99,9 Gew.-% (bezogen auf das wasserfreie Produkt), zu einem kristallinen Einsatzmaterial für die Herstellung von durchsichtigem, blasenarmem bzw. -freiem Kieselglas, bei dem die dispers-amorphe Hydrolysekieselsäure unter Zusatz von bei einer Temperatur zwischen 120°C und maximal 1400°C unter Verdampfen oder Zersetzen wieder entfernbaren Granulier- oder Pelletierhilfsmitteln in eine granuliert oder pelletierte Form einer Schüttdichte zwischen 0,4 und 0,6 g/cm<sup>3</sup> überführt wird, die granuliert oder pelletierte Hydrolysekieselsäure bei einer Temperatur zwischen 120°C und 400°C während einer Zeit von 2 Stunden getrocknet wird, danach einer thermischen Behandlung bei Temperaturen von über 1000°C unterworfen wird, indem erfindungsgemäß das getrocknete Granulat oder die getrockneten Pellets innerhalb einer Zeit von höchstens 2 Minuten auf eine Temperatur zwischen 1300°C und 1400°C erhitzt werden, diese Temperatur mindestens 20 Minuten eingehalten wird und dann bei einer Temperatur zwischen 1100°C und 1400°C bis zur vollständigen Cristobalitisierung getempert wird. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird das kristalline Produkt gegebenenfalls auf übliche Weise mit einer Mineralsäure, vorzugsweise 5 Gew.-%iger Salzsäure, bei einer Temperatur zwischen Raum- und Siedetemperatur der Säure während einer Zeit von mindestens 2 Stunden behandelt und nach einer Neutralwäsche bei einer Temperatur zwischen 120°C und 400°C getrocknet.

Erfindungsgemäß ist es besonders zweckmäßig, beispielsweise die bei etwa 400°C getrocknete granuliert oder pelletierte Hydrolysekieselsäure in einen Ofen einzutragen, der eine Temperatur z. B. von 1400°C aufweist. Bei dieser Temperatur sintert die amorphe Kieselsäure in sehr kurzer Zeit soweit, daß Schüttdichten von etwa 1 g/cm<sup>3</sup> erreicht werden. Gleichzeitig setzt jedoch die Kristallisation (Cristobalitisierung) ein, die in Gegenwart von Mineralisatoren bereits bei Temperaturen oberhalb 1100°C beginnt.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit kann, außer durch die Temperatur, auch durch die Anwesenheit von Mineralisatoren ganz wesentlich beeinflusst werden. Eine ausgeprägte Wirkung besitzen in diesem Fall besonders die Alkali- und Erdalkalioxide, die als Verunreinigung in der dispers-amorphen Hydrolysekieselsäure enthalten sein bzw. zum Zwecke einer Kristallisationsbeschleunigung gezielt zugesetzt werden können.

Derartige Verunreinigungen werden nur in geringem Umfang in das Cristobalit-Kristallgitter eingebaut, so daß man nach der vollständigen Cristobalitisierung eine Reinigung mit einer verdünnten Mineralsäure vornehmen kann, wodurch eine nicht unwesentliche Schadstoffabreicherung des für die Kieselglasherstellung erzeugten kristallinen Einsatzmaterials erfolgen kann. Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es erforderlich, eine möglichst vollständige Cristobalitisierung der dispers-amorphen Hydrolysekieselsäure zu erreichen. Je vollständiger die Kristallisation im Endeffekt abgelaufen ist, um so günstiger ist es für die Verwendung des kristallinen Einsatzmaterials zur Herstellung eines hochwertigen Kieselglases. Die Bedeutung dieses Kristallisationsprozesses liegt insbesondere darin, daß im allgemeinen in das Cristobalit-Kristallgitter praktisch kein Wasser und nur wenig OH-Ionen eingebaut werden können, so daß der Kristallisationsprozeß zu einem an OH-Ionen armen kristallinen Einsatzmaterial führt, das nach den bekannten Kieselglasschmelzverfahren, insbesondere jedoch dem Tiegel-schmelzverfahren, zu einem durchsichtigen, blasenarmen bzw. -freien Kieselglas aufgeschmolzen werden kann.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird durch folgendes Ausführungsbeispiel noch näher erläutert, wobei die Erfindung aber nicht auf dieses Beispiel beschränkt ist.

Dispers-amorphe Hydrolysekieselsäure, als Anfallprodukt der Apatitaufbereitung, wird durch Waschen von der Hauptmenge anhaftender  $H_2SiF_6$  bzw. anderer löslicher Fluoride befreit, abfiltriert und getrocknet. Das Abfiltrieren erfolgt auf einer Vakuumfilternutsche. Der erhaltene Filterkuchen wird soweit zerkleinert, daß Bruchstücke kleiner als 10 mm entstehen. Diese Bruchstücke werden bei  $400^\circ C$  getrocknet, wobei im wesentlichen adsorptiv gebundenes Wasser entfernt wird. Das getrocknete Material hat danach eine Schüttdichte, die bei etwa  $0,4$  bis  $0,5 g/cm^3$  liegt.

Das Trockengut wird nunmehr kontinuierlich in einem Bandofen direkt einer Temperatur von  $1400^\circ C$  ausgesetzt. Entscheidend ist, daß das Trockengut innerhalb einer Zeit von höchstens 2 Minuten den Temperaturbereich von  $1000^\circ C$  bis zur Sintertemperatur von  $1400^\circ C$  durchläuft. Das Sintern läuft bei einer Temperatur von  $1400^\circ C$  relativ schnell ab. Bereits nach etwa 20 Minuten hat das Trockengut eine Schüttdichte von  $0,8$  bis  $1,2 g/cm^3$  erreicht. Die Cristobalitbildung ist allerdings dann auch schon soweit fortgeschritten, daß nunmehr bei einer längeren Zeitdauer der Wärmebehandlung keine wesentlich stärkere Verdichtung des Materials mehr erfolgt. Bei einem Restalkaligehalt der dispers-amorphen Hydrolysekieselsäure von  $0,005$  Gew.-% ist bei einer dem Sintern nachfolgenden Wärmebehandlung bei  $1350^\circ C$  über maximal 25 Stunden eine praktisch vollständige Umwandlung der dispers-amorphen Hydrolysekieselsäure in Cristobalit erfolgt. Ein anschließendes Waschen mit  $5$  gew.-% Salzsäure bei Raumtemperatur während maximal 2 Stunden und, nach einer Neutralwäsche, ein Trocknen bei  $400^\circ C$  führt zu einer Verminderung auch des Restalkaligehaltes.

Das so erhaltene kristalline Einsatzmaterial kann nun nach herkömmlichen Verfahren, beispielsweise in einer Vakuumschmelzanlage, zu einem durchsichtigen, blasenfreien Kieselglas aufgeschmolzen werden.