



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 229 103 A1

4(51) C 01 B 33/32

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B / 269 655 2 (22) 20.11.84 (44) 30.10.85

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD
(72) Cotta, Fritz, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Koch, Hans-Joachim, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Liedmann, Rudolf, Dipl.-Phys.; Fürtig, Helmut, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Grahn, Eberhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Ing.; Hedel, Klaus, Dipl.-Ing.; Holtz, Helmar, Dipl.-Ing.; Kluger, Karl-Heinz, Dipl.-Ing.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Meissner, Gerhard, Dipl.-Chem.; Möhner, Horst, Dipl.-Ing.; Schkölziger, Joachim, Dipl.-Wirtsch.; Götz, Karl, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Wasserglas

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hochwertigen Wasserglases aus granulierter Kalziumsilikatschlacke, wie sie bei der Gewinnung von Phosphor nach dem thermoelektrischen Verfahren anfällt. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß die Schlacke in einer Körnung kleiner als 6 mm mit Entfallsalzsäure in Gegenwart eines Oxidationsmittels aufgeschlossen und die als Rückstand verbleibende Kieselsäure in wäßriger Natronlauge gelöst wird.

Verfahren zur Herstellung von Wasserglas

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wasserglas aus Kalziumsilikatschlacke, wie sie bei der Gewinnung von Phosphor nach dem thermoelektrischen Verfahren anfällt.

Wasserglas wird in der Industrie vielseitig verwendet, so zum Beispiel als Rohstoff für Kieselsäuren, Kieselgele, Molsiebe, Waschmittelrohstoffe und Bindemittel in der Gießereitechnik.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Wasserglas wird im allgemeinen durch einen Schmelzaufschluß von Quarzsand mit Soda bei 1350 °C hergestellt. Das entstehende Festglas wird in einem Druckaufschluß unter Dampfzusatz in Wasser gelöst.

Es ist weiterhin bekannt, daß sich Kalziumsilikatschlacke aus dem thermoelektrischen Verfahren zur Phosphorgewinnung mit verschiedenen Mineralsäuren aufschließen läßt (DD-PS 51027, DD-PS 83977) und der gewonnene Kieselsäurerückstand in Natronlauge zu Wasserglas gelöst werden kann (DD-PS 83977).

Es entstehen dabei die entsprechenden Kalziumsalzlösungen der Mineralsäuren und Kieselsäure.

Entsprechend der Zusammensetzung der Kalziumsilikatschlacke sind diese Produkte mehr oder weniger verunreinigt, so daß eine qualitativ hochwertige Verwendung eingeschränkt bzw. gar nicht möglich ist.

Besonders störend auf die Qualität der Kieselsäure machen sich Phosphate, Kalzium, Strontium, Aluminium und Anteile Seltener Erden bemerkbar.

Das in der DD-PS 83977 angegebene Aufschlußverfahren, insbesondere unter der Verwendung von Salzsäurehöherer Konzentrationen, läßt eine vollständige Entfernung dieser Produkte aus der anfallenden Kieselsäure nicht zu.

Als besonders störend macht sich die Lösekinetik in der gleichfalls anfallenden konzentrierten Kalziumchloridlösung bemerkbar, die einem vollständigen Aufschluß entgegenwirkt.

Da die Kieselsäure als Filtrationshilfsmittel wirkt, verbleiben sämtliche nicht löslichen sowie teilweise ansonsten gelösten Bestandteile bei der Fest-Flüssigtrennung in der Kieselsäure, was für das beschriebene Verfahren zur Herstellung von reinen konzentrierten Kalziumchloridlösungen von Vorteil ist, aber die entstehende Kieselsäure stark verunreinigt und ihre Verwertbarkeit erheblich einschränkt.

Ein weiterer Nachteil der beschriebenen Aufschlußverfahren für eine technische Nutzung ist eine starke Gasentwicklung. Außer der Belastung des Verfahrens durch stark toxische Gase, tritt durch die Gasentwicklung in Kombination mit der hohen Wärmetönung dieser Reaktion, eine so starke Schaumbildung auf, daß die technische Durchführbarkeit im erheblichen Maße behindert wird und sehr investaufwendige Trennverfahren erforderlich sind.

Es ist weiterhin bekannt (DD-PS 83977), daß sich die aus dem salzsauren Phosphorschlackenaufschluß stammende Kieselsäure mit wäßriger Natronlauge zu Wassergläsern verschiedener Konzentrationen und Molverhältnissen umsetzen läßt.

Bei dieser Umsetzung machen sich die in der Kieselsäure enthaltenen Verunreinigungen besonders störend bemerkbar, da sie auf Grund ihrer Alkalienunlöslichkeit und Konsistenz sehr schleimige Niederschläge bilden, die sich einer Filtration selbst unter Zugabe der üblichen Filtrationshilfsmittel, wie z. B. Bimsstein, hartnäckig widersetzen und das Dekantieren der Wasserglaslösung nur nach extrem langen Absetzzeiten ermöglichen, wobei ein Wasserglas entsteht, das in seinem Gebrauchswert erheblichen Einschränkungen unterliegt.

Gleiches gilt auch für die Kieselsäure, die aus dem salpetersauren Aufschluß (DD-PS 51027) der Phosphorschlacke stammt. Bei diesem Verfahren wirkt besonders die hohe Salpetersäurekonzentration störend, die einerseits notwendig ist, um die in der Schlacke enthaltenen Phosphate und Fluoride aufzuschließen, die Seltenen Erden in Lösung zu bringen und eine Kalziumnitratlösung zu erhalten, die im Düngemittelprozeß einsetzbar ist, aber bedingt durch den Flüssigkeitsmangel zu einer konzentrierten Suspension (Aufschlußlösung, Kieselsäure) führt, die die Fest-Flüssigtrennung erschwert und zu einer Kieselsäure führt, deren innere Oberfläche im erheblichen Maße durch Reste an Kalzium und Aluminium blockiert ist.

Diese Kieselsäure kann für die Verwendung als Bleichmittel und für Adsorptionszwecke bei Wahl der geeigneten Aufschlußbedingungen brauchbar sein, aber nur in untergeordnetem Maße für die Herstellung von hochwertigem Wasserglas, da die Verunreinigungen beim alkalischen Aufschluß eine feine Trübe bilden, die sich durch Dekantieren nicht entfernen läßt und eine Filtration außerordentlich erschwert, wobei eine vollständige Abtrennung mit ökonomisch vertretbarem Aufwand nicht gelingt. Dieses Wasserglas ist ebenfalls durch lösliche Alumosilikate verunreinigt. Beispielsweise ist solches Wasserglas für die Molsiebsynthese unbrauchbar. Die geschilderten Verfahren zur Aufbereitung der Phosphorschlacke haben auch tatsächlich bis heute keinen Eingang in die Praxis gefunden.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, qualitativ hochwertiges Wasserglas billig in einem technisch durchführbaren Verfahren aus Kalziumsilikatschlacke herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Nachteile bei der Herstellung von Wasserglas aus Kalziumsilikatschlacke zu überwinden.

Es wurde gefunden, daß die durch Abschrecken mit Wasser erhältliche Kalziumsilikatschlacke, wie sie bei der Herstellung von Phosphor nach dem thermoelektrischen Verfahren anfällt, überraschenderweise mit Entfallsalzsäuren chemischer Großprozesse

in einer bestimmten Körnung unter Verwendung eines Oxidationsmittels und Nutzung der Reaktionswärme zu Kieselsäure umgesetzt wird, die aus der Suspension abgetrennt, mit Wasser gewaschen und in wäßriger Natronlauge so gelöst wird, daß die damit verbundene Wärmetönung für den Lösevorgang ausgenutzt wird.

Die Korngröße der eingesetzten Schlacke sollte unter 6 mm liegen, wobei mehr als 50 % der eingesetzten Kalziumsilikatschlacke zwischen 1 und 3 mm und weniger als 10 % kleiner als 0,5 mm vorliegen sollen.

Als Oxidationsmittel sind Chlorate, Hypochlorite und Nitrate bzw. die entsprechenden Säuren oder Kombinationen geeignet; diese werden der Entfallsalzsäure zugemischt.

Die Entfallsalzsäure, die gegebenenfalls als Summe bis zu 1 Gew.% organische Chlorierungsprodukte, wie beispielsweise Chloral, Chlorbenzol, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid usw. enthalten kann, wird als 18 - 25 %ige Säure unter Berücksichtigung der Schlackenrestfeuchte eingesetzt.

Die Aufschlußsäure wird im Gewichtsverhältnis 1 : 3,3 bis 4,5, bezogen auf Kalziumsilikatschlacke, verwendet, wobei die Konzentration an Oxidationsmittel 0,2 bis 1 Gew.% der Kalziumsilikatschlacke betragen soll.

Erfindungsgemäß wird das Aufschlußverfahren so geführt, daß das Reaktionsgemisch unter Normaldruck auf eine Starttemperatur von 30 bis 50 °C gebracht wird. Die beim Fortschreiten der Reaktion entstehende Wärme wird zur Erreichung des Siedepunktes des Azeotrops und zum Abtreiben der organischen Verunreinigungen genutzt. Die sich einstellenden Konzentrations- und Temperaturverhältnisse in Kombination mit der Wirkung des Oxidationsmittels und der Körnung der Schlacke führen zu einem qualitativ hochwertigen Aufschluß, ohne daß stark toxische Abgase entstehen und Schäumungsprozesse die Reaktionsdurchführung, insbesondere die gleichmäßige Vermischung der Reaktionskomponenten, erschweren.

Ein besonderer Vorteil dieses Aufschlußverfahrens ist, daß die in der Schlacke enthaltenen Seltenerdverbindungen vollständig in Lösung gehen und stabil in der Lösung verbleiben und somit für eine Gewinnung zur Verfügung stehen und die anfallende Kieselsäure nicht verunreinigen.

Von besonders überraschendem Einfluß auf die Qualität der Kieselsäure erweist sich die Körnung der Kalziumsilikatschlacke. Üblicherweise sollte die Aktivität der Kieselsäure, die aus dem Aufschluß erhalten wird, umso größer sein, je feiner das Ausgangsmaterial ist. Dem ist aber nicht so; verringert man beim Aufschluß die Korngröße der Schlacke, so wird nicht wie zu erwarten wäre die Reaktionsgeschwindigkeit der erhaltenen Kieselsäure mit Natronlauge größer, sondern immer geringer. Offensichtlich wird bei sehr feinkörnigem Produkt die innere Oberfläche durch absorbiertes Kalzium bzw. Aluminium teilweise blockiert. Der Einsatz relativ grob gekörnter Schlacke hat also nicht nur einen positiven Einfluß auf die Abtrennung der Kieselsäure aus der Aufschlußlösung, sondern offensichtlich auch auf die Lösekinetik mit Natronlauge.

Überraschenderweise wird eine Kieselsäure erhalten, die nicht sofort einem Alterungsprozeß unterliegt und sich deshalb problemlos mit Natronlauge lösen läßt.

Die Reaktionszeit des Aufschlusses sollte 0,75 bis 1,5 Stunden, vorzugsweise 1 Stunde betragen, wobei die Verweilzeit bei einer Temperatur größer 100 °C 0,5 bis 1 Stunde betragen soll.

Aus der erhaltenen Suspension läßt sich die Kieselsäure durch Sedimentation bzw. Filtration leicht abtrennen.

Die Kieselsäure wird mit Wasser neutral gewaschen und von löslichen Anteilen befreit.

Die noch feuchte Form der Kieselsäure mit einem Wassergehalt von 40 bis 70 % wird unter Rühren und Normaldruck langsam in 70 bis 80 °C heiße Natronlauge eingebracht.

Die Zugabe soll so erfolgen, daß durch die Verdünnungs- und Lösungswärme der feuchten Kieselsäure die Reaktionstemperatur von 60 bis 80 °C aufrechterhalten wird. Die Reaktionszeit sollte mindestens 0,75 Stunden betragen und richtet sich nach dem jeweiligen gewünschten Konzentrations- und Molverhältnis. Dieses kann von 1 Mol Na_2O zu 1 bis 4 Mol SiO_2 betragen.

Die gewünschte Konzentration der Silikatlösung kann durch die Konzentration der vorgelegten Natronlauge variiert werden.

Das nach diesem Verfahren erhaltene Wasserglas läßt sich problemlos dekantieren bzw. für qualitativ hochwertige Anwendung nach dem "Precot-Prinzip" filtrieren.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

100 kg Kalziumsilikatschlacke folgender Siebanalyse

1 - 3 mm	61,3 %
0,5 - 1 mm	32,5

kleiner 0,5 mm 6,2 %

und einer Zusammensetzung von

CaO	46 %	K ₂ O	0,8 %
SiO ₂	42 %	Na ₂ O	0,4 %
Al ₂ O ₃	2,5 %	SE ₂ O ₃	0,68 %
SrO	2,5 %	P ₂ O ₅	1,6 %
MgO	0,5 %	F	3,0 %
Fe ₂ O ₃	0,3 %	SO ₃	0,5 %

wird portionsweise über einen Zeitraum von 25 Minuten unter Rührung in eine auf 50 °C vorgewärmte Lösung von 0,5 kg Natriumchlorat und 350 l wässriger 20 %iger Salzsäure eingetragen. Danach wird das Reaktionsgemisch 30 Minuten unter Rückfluß zum Sieden gebracht und 5 Minuten nachgerührt.

Nach Trennung der festen und flüssigen Phase wird die anfallende Kieselsäure neutral gewaschen und trocken gesaugt.

Es fallen 53,2 kg Rohkieselsäure folgender Zusammensetzung an:

Trockenverlust 30,0 % (300 °C)

SiO ₂	98,7 %
CaO	0,13 %
MgO	0,04 %
Fe ₂ O ₃	0,04 %
Al ₂ O ₃	0,11 %
P ₂ O ₅	0,34 %
Cl ⁻	0,20 %

50 kg der anfallenden Rohkieselsäure werden filterfeucht langsam in 152 kg auf 70 °C vorgewärmte 20 %ige NaOH eingetragen.

Das Eintragen wird so vorgenommen, daß pro Minute über einen Zeitraum von 0,75 h 1,1 kg Rohkieselsäure unter Rührung dosiert werden. Nach Beendigung der Zugabe wird 0,5 h nachgerührt.

Es entstehen 202 kg 27,6 %iges Wasserglas mit einem Molverhältnis von 1 : 2. Nach einer Absetzzeit von 0,5 h bei 50 °C ist das Wasserglas nach dem Dekantieren weitestgehend trübstofffrei.

Beispiel 2

100 kg Kalziumsilikatschlacke folgender Siebanalyse

3 - 5 mm	5,6 %
1 - 3 mm	57,4 %
0,5 - 1 mm	33,9 %

kleiner 0,5 mm 3,1 %

und einer Zusammensetzung von

CaO	44 %	K ₂ O	0,7 %
SiO ₂	43,5 %	Na ₂ O	0,4 %
Al ₂ O ₃	2,5 %	SE ₂ O ₃	0,7 %
SrO	2,4 %	P ₂ O ₅	2,1 %
MgO	0,6 %	F	3,02 %
Fe ₂ O ₃	0,4 %	SO ₃	0,5 %

wird analog Beispiel 1 mit Entfallssalzsäure aufgeschlossen, als Oxidationsmittel werden jedoch 0,5 kg 50 % HNO₃ verwendet. Die anfallende Rohkieselsäure wird in einem Wasch-Eindickprozeß neutral gewaschen. Nach dem Verdampfen des Wassers und Trocknen bei 300 °C hat die Rohkieselsäure folgende Zusammensetzung:

SiO ₂	98,1 %	P ₂ O ₅	0,35 %
CaO	0,15 %	Cl ⁻	0,32 %
MgO	0,03 %		
Fe ₂ O ₃	0,01 %		
Al ₂ O ₃	0,13 %		

Die Ausbeute bezogen auf den SiO₂-Anteil der Kalziumsilikatschlacke beträgt 90,3 %

100 kg wässrige Kieselsäuremaische mit einem Feststoffgehalt von 50 kg (bezogen auf Trockensubstanz) werden in eine Lösung aus 20 kg NaOH und 150 kg H₂O bei 70 °C langsam eingerührt. Das Eintragen der Kieselsäuremaische wird so durchgeführt, daß die Zugabe über einen Zeitraum von 5 h erfolgt und nach Beendigung

der Zugabe 1 h nachgerührt wird.

Es entstehen 270 kg 22,70 %iges Wasserglas mit einem Molverhältnis von 1 : 3,8.

Nach einer Absetzzeit von 0,5 h bei 50 °C ist das Wasserglas nach dem Dekantieren weitestgehend trübstofffrei.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung hochwertigen Wasserglases aus granulierter Kalziumsilikatschlacke, wie sie bei der Gewinnung von Phosphor nach dem thermoelektrischen Verfahren anfällt, durch den Aufschluß der Schlacke mit Salzsäure und Lösen der als Rückstand verbleibenden Kieselsäure in Natronlauge gekennzeichnet dadurch, daß diese Schlacke in einer Körnung kleiner 6 mm mit einem Anteil von 1 bis 3 mm größer als 50 %, mit Entfallsalzsäure chemischer Großprozesse unter Verwendung 0,2 bis 1 % eines Oxidationsmittels unter Ausnutzung der Reaktionswärme umgesetzt wird, wobei eine Starttemperatur von 30 - 50 °C angestrebt wird und die Mischung 0,5 bis 1 Stunde auf einer Temperatur größer als 100 °C gehalten wird und die entstandene Kieselsäure aus der Suspension abgetrennt, mit Wassergewaschen und in wässriger Natronlauge so gelöst wird, daß die Wärmetönung dieses Prozesses für den Lösevorgang ausgenutzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Entfallsalzsäure als 18 bis 25 %ige Säure in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 3,3 bis 1 : 4,5, bezogen auf Kalziumsilikatschlacke, eingesetzt wird.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß als Oxidationsmittel Chlorate, Hypochlorite und Nitrate bzw. die entsprechenden Säuren oder Kombinationen verwendet werden.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die vom Hauptteil der Mutterlauge abgetrennte Kieselsäure mit Wasser gewaschen und mit wässriger Natronlauge zu Wasserglas in einem Molverhältnis von 1 Na₂O zu 1 bis 4,0 SiO₂ umgesetzt wird.
5. Verfahren nach den Punkten 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Kieselsäure in wässrige Natronlauge so eingetragen wird, daß durch die entstehende Mischungs- und Lösungswärme eine Reaktionstemperatur von 60 bis 80 °C aufrechterhalten und eine Verweilzeit von mindestens 0,75 Stunden erzielt wird.