



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 150954**

**[C] (45) PATENT MEDDELT  
16. JAN. 1985**

**(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 01 B 33/193, 33/20**

**(21) Patentsøknad nr. 770327**

**(22) Inngitt 01.02.77**

**(24) Løpedag 01.02.77**

**(41) Ålment tilgjengelig fra 13.09.77**

**(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 08.10.84**

**(30) Prioritet begjært 10.03.76, BRD, nr P 26 09 831**

**(54) Oppfinnelsens benevnelse** Fremgangsmåte til oppberedning av silisiumdioksydholdig avfallsflyvestøv til utfellingskiseltsyre eller silikat.

**(71)(73) Søker/Patenthaver** **DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT  
VORMALS ROESSLER,**  
Weissfrauenstrasse 9,  
D-600 Frankfurt 1,  
Forbundsrepublikken Tyskland.

**(72) Oppfinner** **KARL ACHENBACH,**  
Frankfurt,  
**GÜNTER TÜRK,**  
Hanau,  
Forbundsrepublikken Tyskland.

**(74) Fullmektig** Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

**(56) Anførte publikasjoner** Norsk (NO) alm. tilgj. patentsøknad nr 761556,  
Britisk (GB) patent nr 999293,  
BRD (DE) utl. skrift nr 1048562,  
USA (US) patent nr 3085861.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til oppbe-  
redning av silisiumdioksydholdig avfallsflyvestøv fra  
silisiummetall- og silisiumlegerings-fremstilling til kiselsyre  
eller silikat.

For fremstilling av alkalisilikater, fra hvis  
vandige oppløsninger (vannglass) ved hjelp av syrer fremstilles  
kiselgeler eller ved spesielle utfellingsmetoder findelte kisel-  
syrer og silikater er det kjent forskjellige fremgangsmåter.

Ved tørrfremgangsmåten, som i dag praktiseres  
generelt omsettes silisiumdioksyd (kvarts) med soda i smelte.  
Ved våtfremgangsmåten bringes kvartssand til reaksjon med en  
vandig alkalihydroksydoppløsning i en autoklav under trykk.  
Tørrfremgangsmåten har den ulempe at for gjennomføring av om-  
setningen i smeltet tilstand er det nødvendig med mye varme-  
energi. Dessuten er smeltefremgangsmåten apparativt meget om-  
stendelig og på grunn av de nødvendige høye driftstemperaturer  
er ovner og smeltekar utsatt for en høy slitasje. Den er des-  
suten karakterisert ved et spesielt omhyggelig utvalg av silisium-  
dioksydmaterial, spesielt med hensyn til jern- og aluminiumoksyd-  
innhold.

Ved våtfremgangsmåten er omsetningen vanskelig å  
gjennomføre kvantitativt, da ved anvendelsen av natursand rea-  
gerer bare denne ufullstendig og relativt langsomt. Etter denne  
våtfremgangsmåte kan det bare arbeides diskontinuerlig og dermed  
arbeidsintensivt. Det uttredende vannglass er fortynnet og har  
en lav modul ( $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ ), hvilket betyr en høy anvendelse av  
alkali. Dessuten er utbyttet dårlig, da omsetningen ikke forløper  
kvantitativt.

For delvis unngåelse av ovennevnte ulemper anvendes  
som kiselsyreutgangsmaterial i økende grad de forholdsvis lett  
reagerende, naturlig forekommende kiselsyreholdige vulkansander.

Til fremstilling av spesielt rene alkalisilikater, spesielt for et vitenskapelig formål er det allerede blitt foreslått å anvende pyrogent fremstillet, kjemisk høyren amorf kiselsyre som utgangsprodukt. Denne anvendelse har imidlertid den ulempe at på grunn av de høye omkostninger for utgangsmaterialet kan det fremstillede alkalisilikat bare anvendes for spesialformål.

Til fremstilling av vannglass av billigst mulige råstoffer gikk man derfor ut fra å anvende avfallskiselsyrer, de som f.eks. fremkommer ved  $\text{AlF}_3$ -prosessen av  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  og  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Ved syreoppslutning av råfosfater for fremstilling av fosforsyre, fosfater og gjødningsmidler oppstår som bi- og avfallsprodukter flyktig silisiumtetrafluorid.

Utfelt i vann, danner det seg herav heksafluorkiselsyre, som kan videreforarbeides til verdifulle fluorforbindelser. Ved slike prosesser til fremstilling av  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{NaF}$  og  $\text{HF}$  fremkommer hovedsakelig kiselsyre som biprodukt. Den adskilte kiselsyre kan videreforarbeides etter en kjent fremgangsmåte (tysk patent nr. 2.219.503) til vannglass med begrenset stabilitet og med en høy modul - imidlertid ikke fullstendig fjerning av ennu tilstedeværende fluoridinnhold. De herav fremstillbare utfelte kiselsyrer inneholder tilsvarende mengder fluorid og er således bare begrenset anvendbare. Således bør det f.eks. ikke anvendes for farmasøytiske preparater og som forings- resp. næringsmiddeltilsetninger.

Etter at det har fremkommet en mulighet å opparbeide kiselsyreholdige, fra råfosfatoppslutningene fremkomne avfallsprodukter til vannglass ble det etter kjente fremgangsmåter også forarbeidet andre høykiselsyreholdige avfallsprodukter til vannglass.

Således oppstår ved fremstilling av silisiummetall, silisiumlegeringer, silicider og Si-karbid, som fremstilles i elektroovn ved metallurgiske fremgangsmåter, som reaksjonsprodukt en stor mengde flyktige gasser, som til å begynne med inneholder silisiumoksyd, som deretter ved tilgang av luftoksygen oksyderes til en høydispers silisiumdioksyd. I tillegg inneholder reaksjons-gassene dessuten faste forurensninger, som sammen med  $\text{SiO}_2$  i betraktelige mengder avgrenses som flyvestøv fra avgassene. Det dannede finpulver har et høyt innhold av amorft  $\text{SiO}_2$ . Derved er det ofte tilstede de i utgangsblandingene inneholdte forurens-

ninger som svovel og fosfor i flyvestøvet. Også det som reduksjonsmiddel i form av f.eks. grafittelektroder anvendte karbon, kommer delvis i finfordelt form i avgassen og gir flyvestøvet en sotgrå farve. FeSi-flyvestøvet forurensninger, som inneholder karbon, stammer fra elektrodematerialet resp. forkullingsproduktene fra den elektrotermiske prosess. Ved adskillelsen av flyvestøvet fra avgassen adsorberes disse forurensninger av den meget finfordelte kiselsyre.

Dette avfalls-flyvestøv fremkommer i betraktelige mengder: f.eks. oppstår ved den reduserende fremstilling av 1 tonn fremstillet silisium-jernlegering 0,2 - 0,5 tonn støv. Gjenanvendelse av dette støv som erstatning for kvarts er riktignok blitt forsøkt, men lite rentabelt på grunn av nødvendigheten av en granuleringsprosess. Da det hittil ikke har dannet seg betydelig teknisk og økonomisk, praktisk anvendelsesmulighet utslippes avfallsflyvestøvet alt etter fabrikkens stilling, enten som røk i atmosfæren og danner hovedgrunnen for luftforurensning eller det fjernes samlet i sjøer og elver eller bringes på dynger, idet det på grunn av støvets høye findelthet likeledes fremkommer belastninger.

Riktignok har man allerede foreslått opparbeidelse av finpulverisert amorf kiselsyre, fordi de fremkommer ved fremstilling av silisiummetall eller dets legering som økonomisk avfall i store mengder, ved oppslutning med alkalihydroksyder i våtfremgangsmåten. Derved fremstiller man av disse finpulveriserte amorfe kiselsyreholdige flyvestøv over vannglass ved hjelp av syrer silikagel, som på grunn av de tidligere nevnte forurensninger imidlertid ikke tilsvarende de mest krevende betingelser og derfor bare kan anvendes meget begrenset i noen anvendelsesområder.

Hittil kunne dette økologisk belastende flyvestøv på tross av alle bestrebelser allikevel ikke tilføres noen tilstrekkelig teknisk anvendelse (sammenlign European Chemical News, 10.1.1975, side 15).

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til oppberedning av silisiumdioksydholdig avfallsflyvestøv fra silisiummetall- og silisiumlegeringsfremstilling til kiselsyre eller silikat ved oppløsning av flyvestøvet i en alkalihydroksyduppløsning under dannelse av en alkalisilikatoppløsning, eventuelt under trykk, hvorved det oppnås findelt amorf, ren utfellingskiselsyre eller silikat med en hvithetsgrad ifølge Berger i området 90-95% og et spesifikt overflateareal ifølge BET

i området 30-800 m<sup>2</sup>, idet fremgangsmåten er karakterisert ved kombinasjonen av følgende trekk:

- I. fremstilling av en alkalisilikatoppløsning med et molforhold  $\text{SiO}_2:\text{Me}_2\text{O}$  på 3,5-5,0 ved oppløsning av flyvestøvet i en alkali-hydroksytoppløsning ved temperaturer i området 60-110°C,
- II. rensing av alkalisilikatoppløsningen fra organiske bestanddeler ved behandling med aktivkull og/eller oksydasjonsmidler og adskillelse av det ikke oppsluttbare residu fra oppløsningen,
- III. omsetning av alkalisilikatoppløsningen med uorganiske eller organiske syrer og/eller salter av aluminium, magnesium og kalsium ved temperaturer i området 60-110°C og ved en pH i området 1-12, etterfulgt av filtrering, vasking og tørking av filterkadedeigen og knusing av filterkakegranulatet.

Kiselsyre av silikat oppnådd ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er høyverdige produkter med omfattende anvendelsesmulighet, f.eks. som armeringsfyllstoffer på gummi- og kunststoffsektoren, samt i tallrike andre områder, som f.eks. i lakk-, papir-, kosmetisk- og farmasøytisk industri, samt ved foringsmiddel- og pestisidfremstilling.

For fremstilling av fellinskiselsyre resp. silikater anvender man hensiktsmessig en natriumsilikatoppløsning eller kaliumsilikatoppløsning eller deres blandinger med et molforhold  $\text{SiO}_2:\text{Me}_2\text{O}$  i området fra 3,3 til 5,0 : 1. For spesielle formål lar det seg også anvende en litiumsilikatoppløsning.

For å fjerne forurensninger fra de ved oppslutningen resulterende alkalisilikatoppløsninger anvender man som oksydasjonsmiddel hydrogenperoksyd eller alkaliperoksyd, fortrinnsvis  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , som man enten tilsetter under oppslutningen eller kort før adskillelsen av den ikke oppsluttbare residu eller kort deretter.

På spesiell fordelaktig måte foretar man aktivkullbehandlingen kort tid før adskillelsen av det ikke oppsluttbare residu av alkalisilikatoppløsningen eller kombinerer aktivkullbehandlingen med oksydasjonsmiddelbehandlingen.

Som aktivkull egner det seg spesielt et av ren trekull ved vanddampaktivering ved rødglød fremstillet produkt med

et vanninnhold på under 10%, en overflate ifølge BET i området fra 600 til 800 m<sup>2</sup>/g, en pH-verdi på 9 - 10 og en malefinhet på over 80% under 40 µm.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er en sammensatt fremgangsmåte som forløper i tre trinn:

- I. Trinn: Oppslutningsfremgangsmåte, hvori flyvestøvet oppløses med alkalihydroksydoppløsning til alkalisilikatoppløsning med høy modul ( $\text{SiO}_2 : \text{Me}_2\text{O}$ ).
- II. Trinn: Rensning av den ifølge I oppnådde alkalisilikatoppløsning (vannglass) ved behandling med aktivkull og/eller oksydasjonsmidler og adskillelse av den rensede alkalisilikatoppløsning fra residuet ved filtrering.
- III. Trinn: Utfelling av amorf kiselsyre eller amorfe silikater (f.eks. alumo-silikater, magnesiumsilikater, kalsiumsilikater) ved hjelp av syrer eller salter.

For påvisning av det tekniske fremskritt ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen bringes nedenfor en sammenligning av energibehovet for fremstilling av utfellingskiselsyre av sand, soda og syre over den vanlige smeltefremgangsmåte (A) og over våtfremgangsmåten ifølge oppfinnelsen (B) av FeSi-flyvestøv, natronlut og syre.

Av tabell 1 kan det utledes de tallmessige, regnemessige fastslåtte og til kcal/kg  $\text{SiO}_2$  normerte verdier. Tabellen inneholder tre vannrette tallrekker; herav refererer første rekke seg til energibehovet som er å anvende pr. kg  $\text{SiO}_2$  i den flytende vannglassfase, mens i annen tallrekke er det å finne energibehovet pr. kg  $\text{SiO}_2$  av nettopp dette flytende vannglass ifølge A og B. Den tredje tallrekke gjengir den enkle sum av første og annen rekke og representerer dermed samlet energibehov som anvendes for ifølge fremgangsmåte A og B fra sand resp. av FeSi-flyvestøv å fremstille høydispers, utfelt  $\text{SiO}_2$ . Ved fremgangsmåtene A og B dreier det seg om såkalte desintegrerte delfremgangsmåter, dvs. det gås ut fra at den til kiselsyreutfellingen anvendte flytende vannglass innbringes kaldt i prosessen.

Ved tallsammenligning fremkommer videre at ved vannglassfremstilling ifølge smelte- eller badfremgangsmåten er energibehovet med faktoren 3,2 ganger høyere enn ved FeSi-våtoppslut-

ningsfremgangsmåten. Mens ved den desintegrerte fremgangsmåte ved samme kiselsyretypen det ikke gir seg noen nevneverdige forskjeller i energibehov for de to  $\text{SiO}_2$ -fellingsfremgangsmåter, endrer bildet seg ved den integrerte fremgangsmåte hvor våtfremgangsmåten har små fordeler i forhold til smeltefremgangsmåten. Begrunnelse: Det konsentrerte vannglass ifølge fremgangsmåte A må fortynnes med varmtvann før  $\text{SiO}_2$ -fellingen; dette er ikke mere nødvendig ved fremgangsmåte B.

Mens videre ved fremgangsmåte A mengden av energi til utvinning av flytende vannglass dessuten utgjør 29% av samlet energibehov utgjør for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen denne mengde ennå bare 11,4%. Målt på samlet energiforbruk viser det seg at (våt)-fremgangsmåte B ifølge oppfinnelsen i forhold til den vanlige fremgangsmetode A medfører en 20%-ig energisparelse.

Det tekniske fremskritt ved den sammensatte fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen lar seg videre belegge tallmessig ved en rekke fordeler i forhold til den tidligere arbeidsmåte:

Handelsvanlig vannglass, slik det fremstilles i henhold til teknikkens stand og hvorav det hittil utfelles fyllstoffer har et  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ -forhold på maksimalt 3,5. Som de nedenstående eksempler imidlertid viser lar det seg ifølge fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen på enkel måte oppnå molforhold på mer enn 3,5 til maksimalt 5.

De betraktelige fordeler ved anvendelse av vannglassoppløsninger med en øket modul ser man av tabell nr. 2. Det lar seg påvise følgende fordeler ved den sammensatte fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen, nemlig ved:

- Trinn I: Innsparing av natriumhydroksyd ved oppslutning av  $\text{FeSi}$ -flyvestøvet.
- Trinn III: Nedsatt syrebehov ved utfelling av kiselsyre eller silikater. Nedsettelse av natriumsaltdannelsen (f.eks.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) og således mindre saltbefordringer i avvannet. Nedsettelse av saltinnholdet i filterkaken og som følge herav mindre anvendelse av vaskevann og nedsatt vaskevarighet (kapasitetsøkning av filteraggregatene).

Ved anvendelse av vannglass med en modul på 4,5 : 1 fremkommer for alle oppførte effekter en kvantitativ forbedring på 23% og ved en modul 5 : 1 en slik på ca. 30% (tabell nr. 2).

Nedenfor forklares fremgangsmåten nærmere ved hjelp av noen eksempler.

#### Eksempel 1.

Som utgangsråprodukt ble det anvendt a) et fra Fe-Si-produksjon dannet flyvestøv med følgende data:

|          |                                                                                                |       |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Analyse: | % $\text{SiO}_2$                                                                               | 89,55 |
|          | % $\text{Fe}_2\text{O}_3$                                                                      | 0,9   |
|          | % $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ | 3,9   |
|          | % SiC                                                                                          | 0,4   |
|          | % C                                                                                            | 1,4   |
|          | % glødetap                                                                                     | 3,2   |

Volumvekt: 250 g/liter.

Partikkelstørrelse under  $60\mu$

og b) et fra Si-metallproduksjonen dannet flyvestøv med data:

|          |                                                                                                |      |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Analyse: | % $\text{SiO}_2$                                                                               | 97,5 |
|          | % $\text{Fe}_2\text{O}_3$                                                                      | 0,1  |
|          | % $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ | 2,1  |
|          | % SiC                                                                                          | 0,3  |
|          | % C                                                                                            | 1,4  |
|          | % glødetap                                                                                     | 3,2  |

Volumvekt: 250 g/liter.

Partikkelstørrelse: under  $90\mu$ .

#### I. Oppslutningsfremgangsmåte.

I et 10 liters V2A-kar ifylles 5 liter vann og deri oppløses tilsvarende den ønskede  $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ -modul, f.eks. 500 g NaOH. Man oppvarmer til  $70 - 90^\circ\text{C}$  og innfører under omrøring med en intens omrører f.eks. 0,85 kg av produkt a) med 89,55%  $\text{SiO}_2$ . Man koker i 1 time og innfører nå 0,85 kg av produkt b) med et  $\text{SiO}_2$ -innhold på 97,5%. Etter en koketid på ytterligere 3 timer frafiltreres residuet enten ved hjelp av nutsch eller trykkfilter over et perlonfilter. For å lette filtreringen ble det før dessuten oppfylt med varmt vann til et volum på 10 liter. Ved denne oppslutning innstilles en beregnet modul på 4,1  $\text{SiO}_2 : 1 \text{ Na}_2\text{O}$  av 1,59 kg  $\text{SiO}_2$  (100%) og 0,388 g  $\text{Na}_2\text{O}$  (av 500 g NaOH). Det ble dannet et vannglass med en modul som lå ved 4 : 1 (se tabell nr. 3, forsøk nr. 2).

Tabell nr. 3 inneholder tallrike ytterligere eksempler for oppslutningsfremgangsmåter som vanligvis fører til

vannglass med en modul i området på 4:1 til 5:1.

Grunnen for anvendelse av flyvestøv av begge opprinnelser er at oppslutningen av flyvestøv fra Si-metallproduksjonen bare meget vanskelig lar seg filtrere. Derimot viser oppslutningen av flyvestøv fra Fe-Si-frembringelsen et godt filtreringsforhold ved residumengder som imidlertid ligger over 20%. Blandingen danner således et kompromi, hvorved filtreringsforholdet forbedres og residumengden kan senkes til under 20% (f.eks. 13 - 18%).

## II. Rensning.

For å fjerne organiske forurensninger av den overnevnte type tilsetter man til vannglasset eksempelvis ca. 1 time før avslutning av koking ved overnevnte forsøksbetingelser 33 g aktivkull, hvilket tilsvarer en til 10 liter referert mengde på 3,3 g/liter.

For dessuten å forbedre renseeffekten tilsettes oppslutningsløsningen etter aktivkulltilsetningen dessuten natriumperoksyd i en mengde på 0,5 g/liter. Som alternativ fremgangsmåte kan man også istedenfor natriumperoksyd tilsette 10 ml hydrogenperoksyd (35%-ig) pr. liter vannglass, etter filtrering.

## III. Utfelling (kiseltsyre).

For gjennomføring av tredje trinn av den ifølge oppfinnelsen sammensatte fremgangsmåte haes i en 5 m<sup>3</sup> rommende beholder 1880 liter vann av 80°C og 430 liter ren vannglassoppløsning med en tetthet på 1,14 (modul = 4 : 1, SiO<sub>2</sub> = 146,8 g/liter : Na<sub>2</sub>O = 38,3 g/liter). Deretter innmates ved 85°C i løpet av 85 minutter samtidig 855 liter natriumsilikatoppløsning pr. time og 60 liter konsentrert svovelsyre pr. time i forlaget og under omrøring ved hjelp av et røreverk med 400 omdreininger pr. minutt foretas utfelling. Utfellingsoppløsningen surgjøres deretter med 30 liter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (konsentrert) pr. time. Det etter adskillelse av vann, syrefrivasking og tørking dannede silisiumdioksyd med et utbytte på 228 kg er meget findelt og har følgende parametre:

pH-verdi i 4%-ig vandig suspensjon (ifølge DIN 53 200) 4,6.

Spesifikk overflate

ifølge BET                      m<sup>2</sup>/g                      355

|                                          |      |
|------------------------------------------|------|
| Glødetap (ifølge DIN 52 911)             |      |
| (2 timer ved 1000°C) %                   | 9,09 |
| Volumvekt g/liter                        | 158  |
| Stampevolum (ifølge DIN 53 194) ml/100 g | 633  |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> vekt%    | 0,03 |
| Hvithetsgrad ifølge Berger               | 91,4 |
| DBP-tall %                               | 167  |

Et ikke i rensetrinn B med aktivkull behandlet vannglass ga et produkt som hadde en gråbrun färvning.

Istedenfor svovelsyre kan utfellingen også foretas under anvendelse av andre surt reagerende stoffer. Eksempler hertil er karbondioksyd, klorhydrogensyre og natriumbisulfat.  
Eksempel 2. (Kiselsyre).

Oppslutnings- og rensefremgangsmåten gjennomföres analogt eksempel 1, idet det kommer til anvendelse vannglass ifölge tabell 3.

Et slikt fremstillet vannglass häes i en 5 m<sup>3</sup> rommende beholder med 2028 liter vann av 80°C som opplösning med en tetthet på 1,14 (modul = 4 : 1, SiO<sub>2</sub> = 146,8 g/liter : Na<sub>2</sub>O = 38,3 g/liter). Deretter innmates ved 80°C i løpet av 3 minutter 45 liter svovelsyreopplösning (50%-ig) i forlaget.

Derpå læs reaksjonsopplösningen reagere 34 minutter under omröring med 13000 omdreininger pr. minutt.

Utfellingssuspensjonen surgjöres deretter med 51 liter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50%-ig) i 3 minutter. Det etter adskillelse av vann med H<sub>2</sub>O destillert, syrefritt vaskede produkt (252 kg) er meget findelt og har fölgende parametre:

|                                       |      |
|---------------------------------------|------|
| pH-verdi (ifölge DIN 53 200)          | 4,1  |
| Spesifikk overflate ifölge            |      |
| BET m <sup>2</sup> /g                 | 660  |
| Glødetap (ifölge DIN 52911)           |      |
| (2 timer ved 1000°C) %                | 9,3  |
| Volumvekt g/l                         | 517  |
| Stampevolum (DIN 53 194) ml/100 g     | 193  |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> vekt% | 0,03 |
| Hvithetsgrad ifölge Berger            | 92,5 |
| DBP-tall %                            | 142  |

Et ikke med aktivkull og oksydasjonsmiddel behandlet vannglass ga et produkt som hadde en gråbrun färv.

Istedenfor svovelsyre kan utfellingen også foretas under anvendelse av andre surt reagerende stoffer. Eksempler hertil er karbondioksyd, klorhydrogensyre og natriumbisulfat.

Eksempel 3. (Kiselsyre).

En fra oppslutningsfremgangsmåten ifølge eksempel 1 fremstillet vannglassoppløsning med en tetthet på 1,14 (moldul 4 : 1,  $\text{SiO}_2=146,8$  g/liter:  $\text{Na}_2\text{O}= 38,3$  g/liter) anvendes som følger til utfelling av en findelt kiselsyre:

I et vannforlag på 1160 liter ( $\text{H}_2\text{O}$  destillert) innføres 38 liter NaCl og vannglassoppløsningen tilsettes til en pH-verdi på 8,5. Under utfellingen overholdes en pH-verdi på 8,5.

Utfellingen foretas deretter ved samtidig tilløp av 100 liter/time vannglass og 300 liter/time 3 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ved en temperatur på  $80^\circ\text{C}$  under omrøring ved hjelp av et røreverk ved 420 omdreininger/minutt i løpet av et tidsrom på 120 minutter. Etter et ventetrinn på 15 min. surgjøres suspensjon med 3 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , frafilteres deretter, filterkaken vaskes syrefri og tørkes.

Man får et findelt produkt i et utbytte på 240 kg med følgende data:

|                                   |                       |                            |
|-----------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| pH-verdi                          |                       | 6,3                        |
| BET-overflate                     | $\text{m}^2/\text{g}$ | 250                        |
| Glødetap ved $1000^\circ\text{C}$ | %                     | 9                          |
| Stampvolum                        |                       | (593 g/l) 169 ml/<br>100 g |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$          | %                     | 0,03                       |
| DBP-tall                          | %                     | 82                         |

Eksempel 4. (Amorft natrium-aluminium-silikat).

Oppslutningsfremgangsmåten (I) og rensefremgangsmåten (II) gjennomføres analogt eksempel 1.

Deretter haes i en lukket med tilbakeløpskjøler utstyrt 50 liters rørbeholder av syrebestandig stål 9,1 liter til en tetthet på 1,115 fortynnet vannglass (molforhold 4,77 : 1).

Blandingen oppvarmes indirekte med en gassbrenner til  $90^\circ\text{C}$  og under den samlede prosessvarighet holdes på denne temperatur.

Det innføres deretter i løpet av 75 minutter 18 liter aluminiumsulfatoppløsning, tetthet 1,025 under omrøring med en bladrrør, deretter blandes suspensjonen ved  $90^\circ\text{C}$  under

omrøring dråpevis med 157 ml av en 1 : 1 fortynnet svovelsyre, inntil det er oppnådd en pH-verdi på 2,8.

Utfellingen frafiltreres, befris ved vasking med vann for de ved reaksjonen dannede salter og overskytende syre, tørkes ved 105°C og males på en stiftmølle.

Det fåes 1275 g av et mykt, voluminøst pulver med følgende egenskaper:

|                                                 |      |
|-------------------------------------------------|------|
| Volumvekt, g/liter                              | 135  |
| pH-verdi av den 4 vekt%-ige vandige oppslemning | 6,3  |
| BET-overflate, m <sup>2</sup> /g                | 420  |
| SiO <sub>2</sub> , vekt%                        | 76   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , vekt%          | 6    |
| Na <sub>2</sub> O, vekt%                        | 3    |
| Glødetap, vekt%                                 | 14,8 |
| Hvithetsgrad ifølge Berger                      | 91,8 |

Primærpartiklene er ifølge elektronemikroskopiske funn forenet til sekundæraggregater av 0,2 til 2 mikron, gjennomsnittlig 1 mikron. Krystallstruktur: røntgenamorf.

Eksempel 5. (Kiselsyrefelling).

Oppslutningsfremgangsmåten I og rensefremgangsmåten II gjennomføres analogt eksempel 1.

Deretter haes i et 20 m<sup>3</sup> rommende utfellingskar 11,2 m<sup>3</sup> vann av 80°C og blandes inntil en pH-verdi på ca. 11 med en fortynnet vannglassfelling. Deretter tilsettes ved 84°C i løpet av 100 minutter samtidig ovennevnte natriumsilikatopløsning med en spesifikk vekt på 1,230 g/ml og en modul på 4,77 : 1 og 96%-ig svovelsyre med 85,6 liter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/time. Tilløpshastigheten av syren utgjør ca. en tredjedel til en fjerdedel av denne for alkalisilikatopløsningen; derved overholdes en pH-verdi på 10 - 11,5. Den samtidige tilsetning av vannglass og syre varer ca. 100 minutter. Til det tidspunkt inneholder utfellingssuspensjonen ca. 50 g SiO<sub>2</sub>/liter. Den surgjøres deretter til en pH-verdi på 3,0. Det fremstilles ca. 700 kg kiselsyre.

Det etter adskillelse av vann og tørkning dannede silisiumdioksyd er meget findelt og har en spesifikk overflate på 220 m<sup>2</sup>/g. Kiselsyren har en hvithetsgrad ifølge Berger på ca. 92,8.

Tabell 1.

Energibehov:

Sammenligning smelte- og våtfremgangsmåte

A: Smelte- eller karfremgangsmåte av sand og soda med  $\text{SiO}_2$ -felling.

B: Våttoppslutningsfremgangsmåte av FeSi-flyvestøv og natronlut med  $\text{SiO}_2$ -felling.

| Fremgangsmåte                                                           | A            | B             |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------|---------------|
| Energibehov for flytendeglass<br>kcal/kg $\text{SiO}_2$ i flytendeglass | 1.310 (29%)  | 412 (11,4%)   |
| Energibehov for fellings-<br>kiseltsyre *)<br>kcal/kg $\text{SiO}_2$ *) | 3.210 (71%)  | 3.210 (88,6%) |
| Samlet energibehov **)<br>kcal/kg $\text{SiO}_2$ *)                     | 4.520 (100%) | 3.622 (100%)  |

\*)  $\text{SiO}_2$  beregnet 91%-ig

\*\*) Energibehov ved fremgangsmåten B ifølge oppfinnelsen rundt 20% lavere enn ved den vanlige fremgangsmåte A.

150954

Tabell 2.

Innsparing av  $H_2SO_4$  og NaOH samt nedsettelse av  $Na_2SO_4$ -dannelse i avhengighet av  $SiO_2$  :  $Na_2O$ -modul av anvendt vannglass

| Modul<br>$SiO_2$ : $Na_2O$ | $H_2SO_4$ pr. 100 kg<br>kg<br>(D = 1,84) | $SiO_2$ NaOH pr. 100 kg<br>Vannglass<br>kg | $SiO_2$<br>kg | $Na_2SO_4$ pr. 100 kg<br>$SiO_2$<br>kg | Til modul 3,5 : 1<br>referert innbe-<br>sparelse i % |
|----------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 3,4 : 1                    | 48,0                                     | 30,1                                       | 39,2          | 69,6                                   | +3,0                                                 |
| 3,5 : 1                    | 46,7                                     | 29,4                                       | 38,1          | 67,6                                   | 0                                                    |
| 3,6 : 1                    | 45,4                                     | 28,8                                       | 37,0          | 65,7                                   | - 2,8                                                |
| 3,8 : 1                    | 43,0                                     | 27,6                                       | 35,1          | 62,3                                   | - 7,8                                                |
| 4,0 : 1                    | 40,8                                     | 26,5                                       | 33,3          | 59,1                                   | - 12,6                                               |
| 4,2 : 1                    | 38,9                                     | 25,5                                       | 31,7          | 56,3                                   | - 16,7                                               |
| 4,4 : 1                    | 37,1                                     | 25,5                                       | 30,3          | 53,8                                   | - 20,4                                               |
| 4,6 : 1                    | 35,5                                     | 23,7                                       | 29,0          | 51,5                                   | - 23,8                                               |
| 4,8 : 1                    | 34,0                                     | 22,9                                       | 27,8          | 49,3                                   | - 27,1                                               |
| 5,0 : 1                    | 32,7                                     | 22,1                                       | 26,7          | 47,4                                   | - 29,9                                               |

Tabell 3.

| Fors. nr. | Produkt.<br>a) = FeSi<br>b) = Si-m. | SiO <sub>2</sub>                 |      |          | NaOH<br>(resp.<br>KOH)<br>kg | Liter<br>i fil-<br>trat | Analyse                                           |                      | Modul                                                                   | Residu                                          |      | Tetthet | NaOH-forlag<br>(KOH-forlag) |
|-----------|-------------------------------------|----------------------------------|------|----------|------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------|---------|-----------------------------|
|           |                                     | % i.p.                           | kg   | kg(100%) |                              |                         | g/l Na <sub>2</sub> O                             | g/l SiO <sub>2</sub> |                                                                         | g                                               | %    |         |                             |
| 1         | a)                                  | 89,55                            | 1,0  | 0,896    | 0,300                        | 3,6                     | 45,59                                             | 175,54               | 1:3,98                                                                  | 181                                             | 18,1 | 1,180   | 6                           |
| 2         | a) 850 g<br>b) 850 g                | i 10%-ig NaOH kokt<br>1 time     |      |          |                              |                         |                                                   |                      |                                                                         |                                                 |      |         |                             |
|           |                                     | 89,55<br>97,5                    | 1,7  | 1,599    | 0,5                          | 5,6                     | 52,375                                            | 201,26               | 1:3,99                                                                  | 240                                             | 14,1 | 1,197   | 10                          |
| 3         | a) /50%<br>b)                       | 89,55<br>97,5                    | 1,7  | 1,599    | 0,500                        | 5,080                   | 56,56                                             | 223,95               | 1:4,09                                                                  | 215                                             | 12,6 | 1,225   | 10                          |
| 4         | a) /50%<br>b)                       | 89,55<br>97,5                    | 1,7  | 1,599    | 0,500                        | 5,200                   | 45,97                                             | 190,20               | 1:4,29                                                                  | 305                                             | 18   | 1,190   | 10                          |
| 5         | a) /50%<br>b)                       | 89,55<br>97,5                    | 1,7  | 1,599    | 0,500                        | 5,980                   | 45,71                                             | 182,79               | 1:4,13                                                                  | 297                                             | 17,5 | 1,188   | 10                          |
| 6         | a) /50%<br>b)                       | 89,55<br>97,5                    | 1,7  | 1,599    | 0,500                        | 6,400                   | 48,55                                             | 200,29               | 1:4,26                                                                  | 220                                             | 13   | 1,196   | 10                          |
| 7         | a)<br>b)                            |                                  | 1,70 | 1,58     | 0,35                         | 3,20                    | 49,59                                             | 229,16               | 1:4,77                                                                  | 457                                             | 26,8 | 1,23    |                             |
| 8         | a) 850 g<br>b) 850 g                | i 14,8%-ig KOH<br>kokt 1 time    |      |          | KOH<br>0,74                  | 4,65                    | K <sub>2</sub> O<br>74,183                        | 198,92               | 1:4,21                                                                  | 440                                             | 26   | 1,196   | 14,8                        |
| 9         | a) 850 g<br>b) 850 g                | i 14,8%-ig KOH<br>kokt i 10 min. |      |          | KOH                          |                         | K <sub>2</sub> O                                  |                      |                                                                         |                                                 |      |         |                             |
|           |                                     | -                                | 1,7  | 1,599    | 0,72                         | 5,4                     | 60,288                                            | 164,34               | 1:4,28                                                                  | 512                                             | 30   | 1,158   | 14,4                        |
| 10        | a) 850 g<br>b) 850 g                | kokt<br>1 time                   | 1,7  | 1,599    | 0,37<br>KOH<br>0,25<br>NaOH  | 6,0                     | Na <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O<br>32,35 36,14 | 188,32               | 1Na <sub>2</sub> O:2,3<br>K <sub>2</sub> O:6,32<br>SiO <sub>2</sub> 350 | 1K <sub>2</sub> O:1,35<br>Na <sub>2</sub> O:8,6 | 20,6 | 1,189   | 12,4                        |

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til oppberedning av silisiumdioksydholdig avfallsflyvestøv fra silisiummetall- og silisiumlegeringsfremstilling til kiseltsyre eller silikat, ved oppløsning av flyvestøvet i en alkalihydroksyduppløsning under dannelse av en alkalisilikatoppløsning, eventuelt under trykk, hvorved det oppnås fin-delt amorf, ren utfellingskiseltsyre eller silikat med en hvithetsgrad ifølge Berger i området 90-95% og et spesifikt overflateareal ifølge BET i området 30-800 m<sup>2</sup>/g,

k a r a k t e r i s e r t v e d kombinasjonen av følgende trekk:

- I. fremstilling av en alkalisilikatoppløsning med et molforhold  $\text{SiO}_2 : \text{Me}_2\text{O}$  på 3,5-5,0 ved oppløsning av flyvestøvet i en alkalihydroksyduppløsning ved temperaturer i området 60-100°C,
- II. rensing av alkalisilikatoppløsningen fra organiske bestanddeler ved behandling med aktivkull og/eller oksydasjonsmidler og adskillelse av det ikke oppsluttbare residu fra oppløsningen,
- III. omsetning av alkalisilikatoppløsningen med uorganiske eller organiske syrer og/eller salter av aluminium, magnesium og kalsium ved temperaturer i området 60-110°C og ved en pH i området 1-12, etterfulgt av filtrering, vasking og tørking av filterkakedeigen og knusing av filterkakegranulatet.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at til utfelling av kiseltsyre resp. silikat anvendes en fra oppslutningsprosessen dannet natriumsilikatoppløsning eller kaliumsilikatoppløsning eller deres blandinger eller en litiumsilikatoppløsning.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 2,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at man som oksydasjonsmiddel for fjerning av organiske forurensninger fra alkalisilikatoppløsningen tilsetter hydrogenperoksyd eller alkali-

peroksyd, fortrinnsvis natriumperoksyd, enten under oppslutning eller kort før adskillelse av ikke oppsluttbart residu eller kort etter.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1-3,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at man foretar aktivkull-  
behandlingen kort tid før adskillelse av ikke oppsluttbart residu  
av alkalisilikatoppløsningen.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 1-4,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at man kombinerer aktiv-  
kull-behandlingen med oksydasjonsmiddelbehandlingen.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1-5,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som aktivkull  
anvendes er av ren trekull med et vanninnhold på under 10% ,  
en overflate ifølge BET i området på 600-800 m<sup>2</sup>/g, en pH-verdi  
på 9-10 og en malefinhet på over 80% under 40 µm.