



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1586 38

Int.Cl.³

3(51)

C 01 D 7/12

C 01 D 7/18

C 01 F 11/00

C 01 F 11/18

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 D/ 2295 545

(22) 28.04.81

(44) 26.01.83

(71) siehe (72)

(72) FELBINGER, ADOLF, DR. DIPL.-CHEM.; HOLDER, HORST, DIPL.-ING.; KOSCHWITZ, NIKOLAUS, DIPL.-ING.;
MALETZKI, KARL-HEINZ, DIPL.-CHEM.; DD;
WAGNER, ULRICH, DR.; ZOELLNER, HEINZ, DIPL.-ING.; DD;

(73) siehe (72)

(74) DR. ULRICH WAGNER, 4350 BERNBURG, NEUER WEG 5

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKALI-ERDALKALIDOPPELCARBONAT

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von Alkali-Erdalkalidoppelcarbonat oder dessen Hydraten, insbesondere für die Verwendung als Rohstoff und/oder Schmelzbeschleuniger in Glasrohstoffgemengen. Erfindungsgemäß wird feuchtes oder trockenes Alkalihydrogencarbonat mit Erdalkalioxid oder -hydroxid in einem solchen stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt, daß Alkali-Erdalkalidoppelcarbonat oder dessen Hydrate entstehen. Das Verfahren ist unter anderem geeignet für die Herstellung von Na-Ca-, K-Ca-, Na-Mg- oder K-Mg-Doppelcarbonat oder deren Hydrate oder Mischungen von Alkali-Ca- und Alkali-Mg-Doppelcarbonat oder deren Hydrate. Die Herstellung des Na-Ca-Doppelcarbonates oder -hydrates wird vorteilhaft mit dem Ammoniak-Soda-Verfahren verbunden. — Fig. 1 u. 2 —

Verfahren zur Herstellung von Alkali-Erdalkalidoppelcarbonat

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Alkali-Erdalkalidoppelcarbonat und dessen Hydraten, insbesondere für die Verwendung als Rohstoff und/oder Schmelzbeschleuniger in Glasrohstoffgemengen oder in komplexen Ausgangsmaterialien für die Glasschmelze.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Beim konventionellen Ammoniak-Soda-Verfahren wird das bei der Carbonisierung von ammoniakalischer Sole anfallende technische Natriumhydrogencarbonat durch Calcination in Drehrohröfen in Natriumcarbonat überführt. Dieses findet in der Glasindustrie als Rohstoff bei der konventionellen Herstellung von Sand-Soda-Kalkstein-Gemengen Verwendung. Da im Einschmelzprozeß in diesen Gemengen bei Temperaturen oberhalb 500 °C Natrium-Calcium-Doppelcarbonate durch Festkörperreaktion zwischen Soda und Kalzit entstehen, ist zur Erzielung einer schmelzbeschleunigenden Wirkung die Erhöhung des Anteiles an Doppelcarbonat notwendig.

Bei der als Umsetzungsverfahren bekannt gewordenen Variante zur Herstellung von Glasrohstoffgemengen wird nach der Patentschrift DL 114 889 die Umsetzung von Branntkalk, Wasser und Alkalicarbonat zur Ausbildung schmelzbeschleunigender Zustände des Glasrohstoffgemenges benutzt. Das Verfahren hat sich in der Praxis für die Leistungssteigerung und die Senkung des spezifischen Energieverbrauches bei der Herstellung von Alkali-Kalk-Gläsern bewährt. Für magnesiumoxidreichere Gläser kann dieses Verfahren jedoch nicht eingesetzt werden, da auf Grund der Notwendigkeit des Einsatzes von ungebranntem Dolomit oder reaktionsträgem MgO das Molverhältnis der Hydroxidionen zu den Carbonationen in ungünstige Bereiche verschoben wird, so daß nur geringere schmelzleistungssteigernde Effekte als bei Umsetzungsgemengen für Alkali-Kalk-Gläser ohne MgO-Anteil erreicht werden können.

Durch die Patentschrift DL 129 208 wurde ein analoges Verfahren zur Herstellung von Glas bekannt, in dem zur Anreicherung mit Alkali-Erdalkalidoppelcarbonat von Branntkalk ausgegangen wird, der nach Ablöschen mit Wasser zu Calciumhydroxid mit Natriumcarbonat zu Natriumhydroxid und Natrium-Calciumcarbonathydroxid umgesetzt wird. Nach dieser Patentschrift wird auch ein Verfahren zur Herstellung von Alkali-Erdalkalicarbonathydroxid aus Erdalkalisulfathydrat und Alkalicarbonat oder Trona beschrieben, welche als Intensivierungsmittel den Glasrohstoffgemengen zugesetzt werden.

Nach DL-PS 139 570 werden Alkali-Erdalkalidoppelcarbonate oder deren Hydrate durch Versetzen von Erdalkalichloridlösung mit gesättigter Alkalicarbonatlösung erhalten. Als Erdalkalichlorid wird vorzugsweise Magnesiumchlorid oder Calciumchlorid, als Alkalicarbonat wird sowohl Natriumcarbonat als auch Kaliumcarbonat eingesetzt.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Herstellung von Alkali-Erdalkalidoppelcarbonat zur Verwendung als Rohstoff und/oder Schmelzbeschleuniger in Glasrohstoffgemengen auf der Basis vorhandener Zwischenprodukte der chemischen Industrie, vorzugsweise des Ammoniak-Soda-Verfahrens.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, gegenüber dem bekannten Umsetzungsverfahren bzw. den Verfahren auf der Basis von Kalkhydrat und Soda, die eine Schmelzbeschleunigung durch Bildung von Alkali-Erdalkalicarbonathydroxid sowie geringem Anteil Alkali-Erdalkalidoppelcarbonat bewirken, ein Ausgangsprodukt für die Glasschmelze zu produzieren, das praktisch vollständig aus Alkali-Erdalkalidoppelcarbonat oder dessen Hydraten besteht. Aufgabe der Erfindung war weiterhin, die bisher bekannten, einen hohen Materialaufwand erfordernden Verfahren zur Herstellung von Alkali-Erdalkalidoppelcarbonaten auf der Grundlage der Fällung aus Erdalkalichlorid mit

gesättigten Alkalicarbonatlösungen durch ein praktikables Verfahren unter Nutzung von Zwischenprodukten der chemischen Industrie zu ersetzen, wobei gleichzeitig eine Erweiterung der Methodik auf magnesiumhaltige Gläser abgesichert wird.

Erfindungsgemäß werden die Aufgaben dadurch gelöst, daß ein Erdalkalioxid oder Erdalkalihydroxid mit einem Alkalihydrogencarbonat in einem Mischungsapparat herkömmlicher Art in ein Alkali-Erdalkalidoppelcarbonat bzw. dessen Hydrate überführt werden, die in einer Folgestufe einer Trocknung und Separation unterzogen werden können. Als Erdalkalioxid wird vorzugsweise Branntkalk oder Magnesiumoxid oder eine Mischung beider verwendet, während als Alkalihydrogencarbonat vorzugsweise Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat eingesetzt wird. Dabei werden je nach dem eingesetzten Erdalkalioxid und Alkalihydrogencarbonat Natrium-Calciumdoppelcarbonat oder dessen Hydrate, Kalium-Calciumdoppelcarbonat oder dessen Hydrate, Natrium-Magnesiumdoppelcarbonat oder dessen Hydrate, Kalium-Magnesiumdoppelcarbonat oder dessen Hydrate, ein Komplex aus Natrium-Calciumdoppelcarbonat und Natrium-Magnesiumdoppelcarbonat und deren Hydrate sowie nach Erfordernis alle weiteren Kombinationen gebildet. Entsprechend der Erfindung ist es jedoch gleichzeitig möglich, daß das Erdalkalioxid mit dem Alkalihydrogencarbonat in solchen Mischungsverhältnissen umgesetzt wird, daß im Endprodukt neben dem Alkali-Erdalkalidoppelcarbonat oder dessen Hydraten Erdalkalioxid sowie Alkalihydrogencarbonat in jedem beliebigen Überschuß enthalten sind.

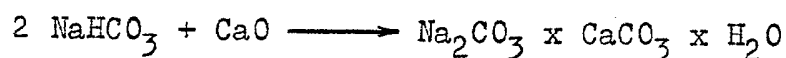
Zur Herstellung der Doppelcarbonate oder ihrer Hydrate werden vorzugsweise Zwischenprodukte der chemischen Industrie, insbesondere des Ammoniak-Soda-Verfahrens, eingesetzt: nach der Filtrationsstufe anfallendes filterfeuchtes Natriumhydrogencarbonat sowie Branntkalk als Zwischenprodukte des Ammoniak-Soda-Verfahrens. Anstelle von Branntkalk können auch Abprodukte der chemischen Industrie, die Calciumhydroxid enthalten, insbesondere bei der Karbidproduktion anfallendes Kalkhydrat oder ein bei der Ammoniakrückgewinnung im Ammoniak-Soda-Verfahren anfallender Kalkschlamm, verwendet werden.

Vorteilhaft können auch Erdalkalihydroxidmischungen verwendet werden, die durch Umsetzung von Magnesiumchloridsole mit Branntkalk nach Abtrennung von Chlorionen enthaltender Lösungsphase gewonnen werden.

Damit ist es nicht nur möglich, das für die Senkung des Fonds- und Energieaufwandes der Glasindustrie zweckmäßige Alkali-Erdalkalidoppelcarbonat auf technisch einfache Weise zu erzeugen, sondern gleichzeitig durch Umgehung der Calcinationsstufe des Soda-Produktionsprozesses eine Verbesserung der Fonds- und Energiewirtschaft auch in diesem Industriezweig zu erreichen beziehungsweise Abfallprodukte chemischer Verfahren zu nutzen. Durch den bereits im Branntkalk enthaltenen MgO-Anteil sowie die Möglichkeit einer partiellen oder vollständigen Substitution sowohl des Branntkalkes durch Magnesiumoxid oder -hydroxid als auch des Natriumhydrogencarbonates durch Kaliumhydrogencarbonat kann damit praktisch jedes beliebige (Na-K)-(Ca-Mg)-Doppelcarbonat entsprechend den Erfordernissen der Glasschmelze hergestellt werden.

Ausführungsbeispiel

Zur Herstellung von Natrium-Calciumdoppelcarbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{CaCO}_3$) wird zunächst Natrium-Calciumdoppelcarbonat als Hydratform, vorzugsweise als Penta- oder Dihydrat, nach der Umsetzungsgleichung



gebildet. Dazu wird das bei der Carbonisierung von ammoniakalischer Sole anfallende technische Natriumhydrogencarbonat nach seiner Abtrennung von der Mutterlauge auf Drehzellenfiltern mit gemahlenem Branntkalk (CaO) als einem Zwischenprodukt des Ammoniak-Soda-Verfahrens vermischt. Die Reaktion verläuft exotherm und ist entsprechend dem Temperaturverlauf bereits nach kurzer Zeit abgeschlossen, wobei ein Teil des dem technischen Natriumhydrogencarbonat anhaftenden Wassers und Ammoniak freigesetzt werden.

Die Mischung von technischem Natriumhydrogencarbonat und gemahlenem Branntkalk erfolgt in einem Feststoffmischer herkömmlicher Bauart, wobei aus den bei der Mischung entweichenden gasförmigen Bestandteilen das Ammoniak zurückgewonnen wird. Das aus dem Mischer austretende Doppelcarbonat in Hydratform kann zur Produktion des wasserfreien Doppelcarbonates in einem Trockner herkömmlicher Bauart, vorzugsweise unter Verwendung von Rauchgasen, weiterbehandelt werden.

Fig. 1 zeigt ein mögliches Fließschema zur Herstellung von Alkali-Erdalkalidoppelcarbonat.

Hierbei bedeuten:

- A - Branntkalk von den Kalkschachtöfen
- B - gemahlener Branntkalk
- C - filterfeuchtes NaHCO_3 von den Drehzellenfiltern
- D - Alkali-Erdalkalidoppelcarbonat
- E - NH_3 -haltiges Abgas
- F - Abgas
- G - Waschflüssigkeit
- H - gemahlenes MgO und/oder KHCO_3

- 1 - Mühle
- 2 - Drehzellenfilter
- 3 - Mischer
- 4 - Gaswäscher
- 5 - Vorratsbehälter für MgO und/oder KHCO_3

Ein auf diesem Wege hergestelltes Produkt enthält folgende glasbildende Bestandteile:

25,4 % Na_2O
 33,2 % CaO
 0,2 % K_2O
 0,9 % MgO

Das Derivatogramm dieses Produktes (Fig. 2) weist bei 379 °C und 414 °C Modifikationsumwandlungen des Natriumcalciumdoppelcarbonates aus. Der Ca(OH)_2 -Zersetzungseffekt bei 500 °C entspricht einem nicht umgesetzten Anteil von etwa 10 % Ca(OH)_2 .

Fig. 3 zeigt den CO_2 -Verlust durch Silikatbildung im Einschmelzprozeß eines unter Verwendung dieses Produktes hergestellten Glasrohstoffgemenges (V) für ein halbweißes Glas der Zusammensetzung

73,8 % SiO_2
 1,0 % Al_2O_3
 13,8 % Na_2O
 11,5 % CaO
 0,7 % MgO

Im Vergleich dazu ist der CO_2 -Verlust eines Umsetzungsgemenges (U) nach DL 114 889 und eines konventionellen Sand-Soda-Kalksteingemenges (K) für das gleiche Glas dargestellt. Anhand der Verschiebung der CO_2 -abspaltenden Silikatbildungsreaktionen zu niedrigeren Temperaturen kann auf ein verbessertes Einschmelzverhalten des Gemenges (V) geschlossen werden.

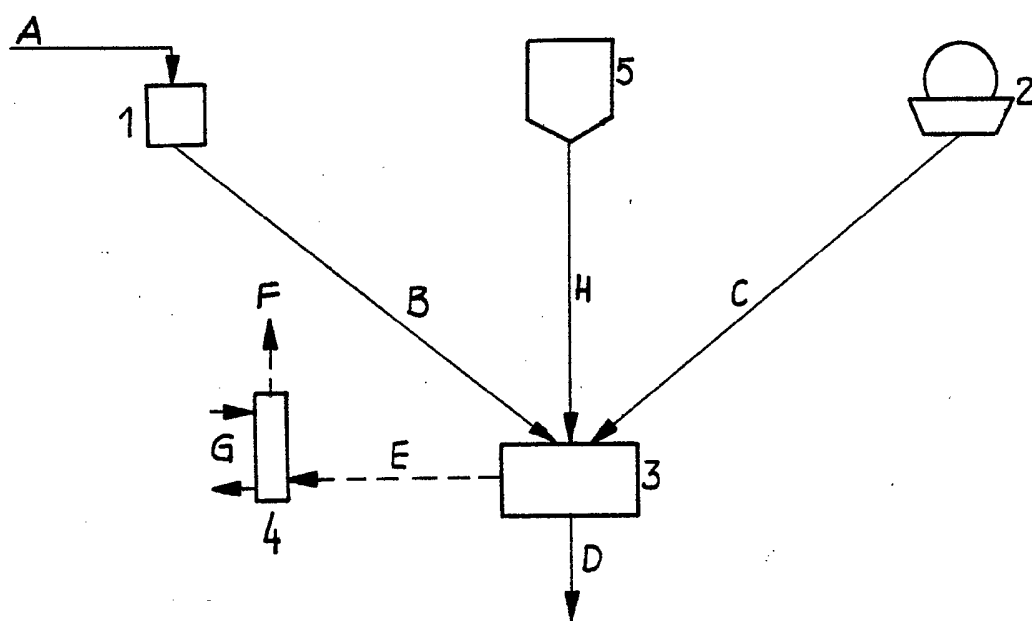
Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Alkali-Erdalkalidoppelcarbonat oder dessen Hydraten, insbesondere zur Verwendung als Rohstoff und/oder Schmelzbeschleuniger in Glasrohstoffgemengen, gekennzeichnet dadurch, daß Erdalkalioxid oder Erdalkalihydroxid, vorzugsweise Branntkalk und/oder Magnesiumhydroxid mit feuchtem oder trockenem Alkalihydrogencarbonat, vorzugsweise Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat, in einem solchen stöchiometrischen Verhältnis umgesetzt wird, daß Alkali-Erdalkalidoppelcarbonat oder dessen Hydrate entstehen, die nach bekannten Verfahren getrocknet oder zur Hydratwasserabgabe calciniert werden.
2. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß nach der Filtrationsstufe im Ammoniak-Soda-Verfahren anfallendes filterfeuchtes Natriumhydrogencarbonat verwendet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß trockenes Reinnatriumhydrogencarbonat und/oder vorgetrocknetes im Ammoniak-Soda-Verfahren anfallendes Natriumhydrogencarbonat verwendet werden.
4. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß nach bekannten Verfahren erzeugter Branntkalk und/oder Kalkhydrat verwendet werden.
5. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß Abprodukte der chemischen Industrie, die Calciumhydroxid enthalten, vorzugsweise Karbidkalkhydrat, eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß nach bekannten Verfahren erzeugtes Magnesiumoxid und/oder Magnesiumhydroxid verwendet werden.

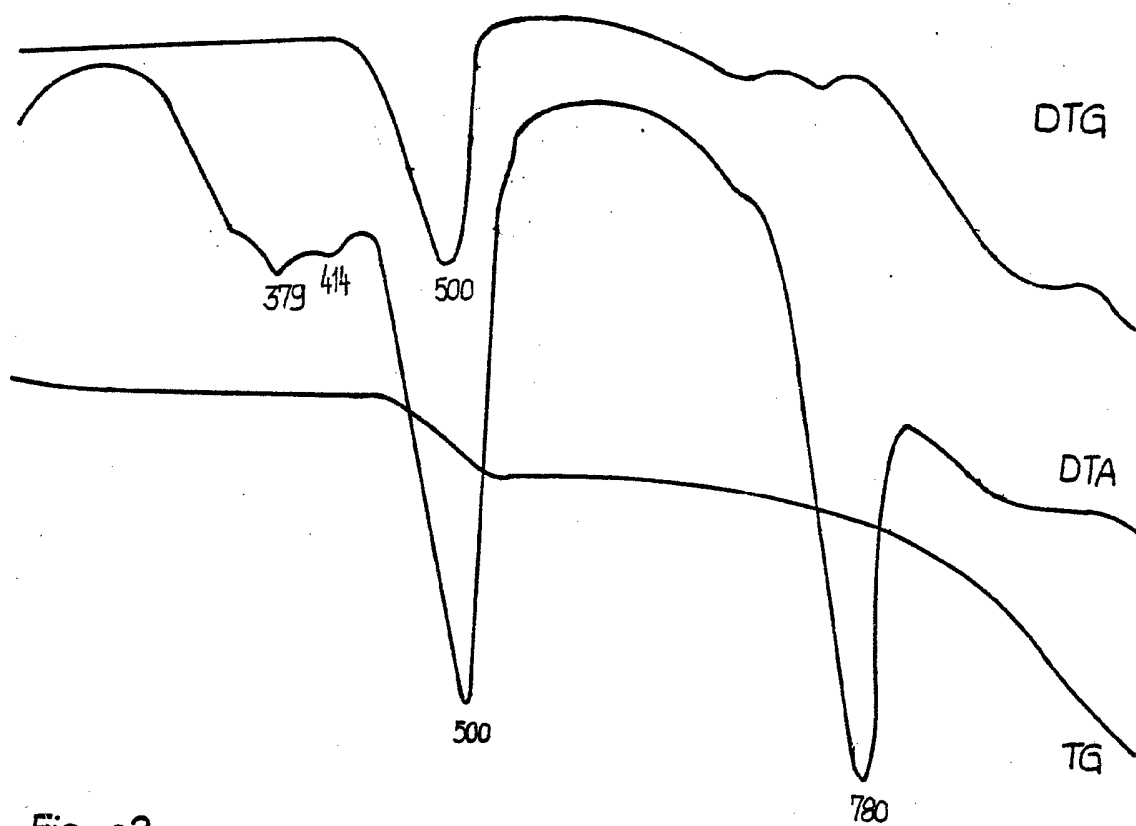
7. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß durch Umsetzung von Magnesiumchloridsole mit Calciumoxid oder -hydroxid gewonnenes, von Chlorionen enthaltender Lösungsphase getrenntes Erdalkalihydroxid verwendet wird.
8. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß Calciumoxid und/oder -hydroxid mit Magnesiumoxid und/oder -hydroxid in jedem beliebigen Mischungsverhältnis, vorzugsweise dem Ca-Mg-Verhältnis von Gläsern entsprechend, eingesetzt werden.
9. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß nach bekannten Verfahren gebrannter Dolomit allein oder im Gemisch mit anderen Erdalkalioxiden eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß das Erdalkalioxid und/oder -hydroxid mit dem Alkalihydrogencarbonat in solchen Mischungsverhältnissen umgesetzt wird, daß im Endprodukt neben dem Alkali-Erdalkalidoppelcarbonat oder dessen Hydraten Erdalkalioxid und/oder -hydroxid sowie Alkalihydrogencarbonat in jedem beliebigen Überschuß enthalten sind.
11. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß feuchtes Kaliumhydrogencarbonat der Kaliumhydrogencarbonatproduktion eingesetzt wird.
12. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß trockenes Kaliumhydrogencarbonat eingesetzt wird.
13. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß feuchtes oder trockenes Kaliumhydrogencarbonat in jedem beliebigen Mischungsverhältnis mit feuchtem oder trockenem Natriumhydrogencarbonat, vorzugsweise dem K-Na-Verhältnis in Gläsern entsprechend, eingesetzt werden.

14. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß das als Zwischenprodukt des Engel-Precht-Verfahrens anfallende Doppelsalz $\text{KHCO}_3 \times \text{MgCO}_3 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ als Alkalihydrogencarbonatkomponente eingesetzt wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

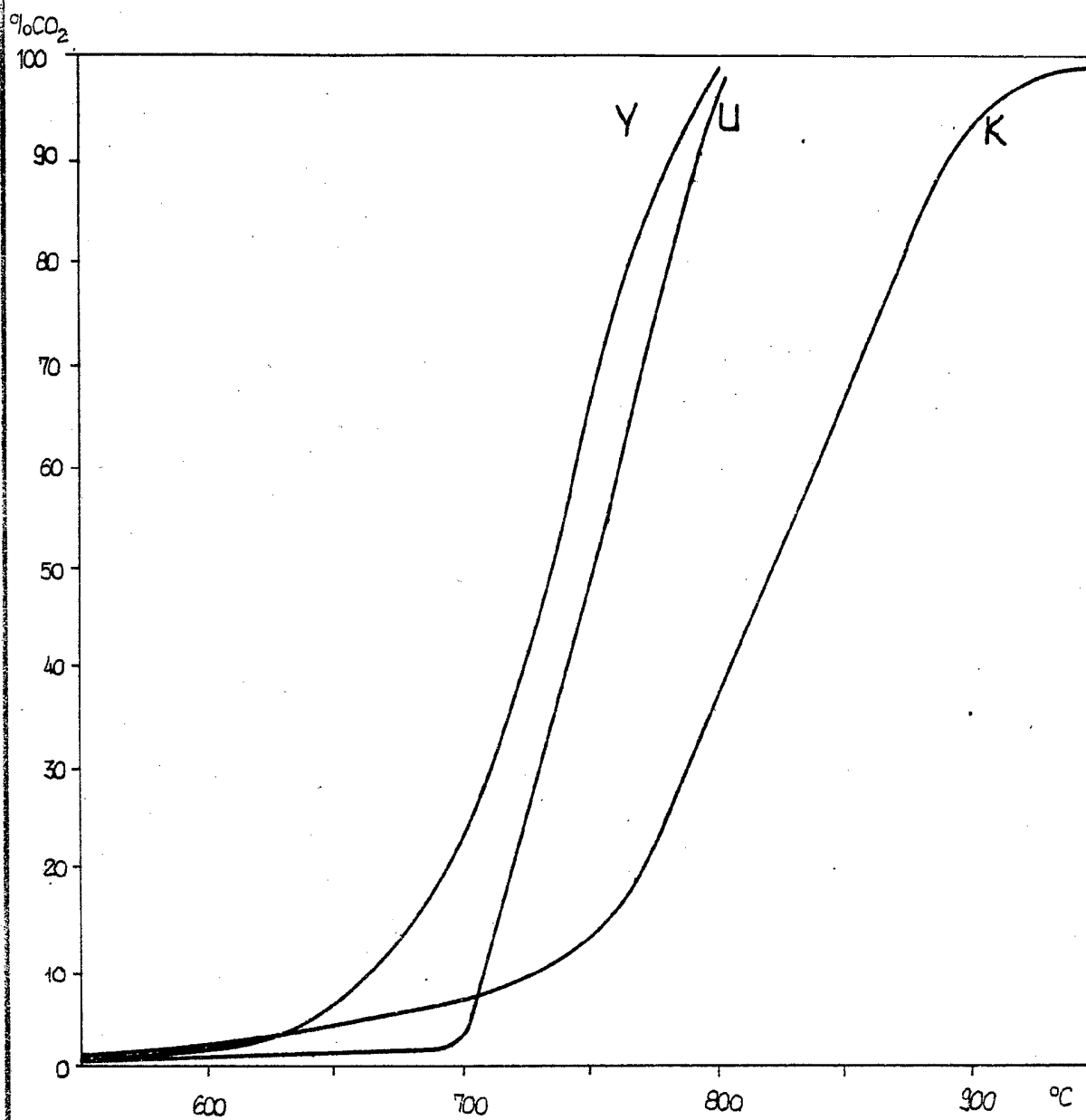


Figur1



Figur2

229554 5



Figur 3