



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **276 671 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 / 321 548 2

(22) 08.11.88

(44) 07.03.90

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Eisenbruch, Marion, Dipl.-Ing.; Kail, Ida, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Gutmann, Manfred, Prof. Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Natriumsilikatlösungen aus Reisschalenaschen

(55) Reisschalenasche, Wasserglas, Natriumsilikatlösung, Alumosilikat, Natronlauge, Zeolith, Kieselgel, Bindemittel

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Natriumsilikatlösungen aus Reisschalenaschen, die als Wasserglas für die Gewinnung von Alumosilikaten des Zeolithtyps und von Kieselgelen, als Bindemittel und in der Keramikindustrie Anwendung findet. Die Reisschalenaschen werden hydrothermal mit Natronlauge bei Temperaturen von 50 bis 150 °C unter Einwirkung von Scherkräften bei Reaktionszeiten von 5 bis 100 Minuten umgesetzt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Natriumsilikatlösungen aus Reisschalenaschen, welche als Wasserglas zur Herstellung von Alumosilikaten des Zeolithtyps und Kieselgelen, als Bindemittel und in der Keramikindustrie Verwendung finden, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie aus Reisschalenaschen durch Umsetzung dieser mit wäßrigen Lösungen aus Ätznatron, die 100 bis 200 g/l Na_2O enthalten, bei Temperaturen von 50 bis 150°C, vorzugsweise 90 bis 120°C, unter Einwirkung von Scherkräften bei Reaktionszeiten von 5 bis 100 min gewonnen werden und die Natriumsilikatlösungen bei Kreislaufführung ein $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 0,2 bis 0,4:1 aufweisen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Erhöhung der Reinheit der Wasserglaslösung durch eine Klassierung die kohligen Bestandteile der Reisschalenaschen entfernt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Reisschalenaschen zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit einer mechanischen Aktivierung unterzogen werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Verringerung der Reaktionszeit die Umsetzung bei Temperaturen $> 100^\circ\text{C}$ in Autoklaven erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Natriumsilikatlösungen aus Reisschalenaschen, welche als Wasserglas Rohstoff für eine Vielzahl von Produkten, wie für die Gewinnung von Alumosilikaten des Zeolithtyps und von Kieselgelen, als Bindemittel und in der Keramikindustrie Anwendung finden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Natriumsilikatlösungen, bekannt als Wasserglas, werden hergestellt durch Verschmelzen von Quarzsand mit Soda bei Temperaturen von 1200 bis 1400°C und anschließender Wasserdampfbehandlung oder Pulverisierung der Schmelze und Behandlung mit Wasser (Ulmann Encyclopädie der technischen Chemie Band 18 [1967], S. 733 ff). Die Wasserglasherstellung auf diesem Wege ist ein sehr energieintensiver Prozeß, der an die zu verwendenden Werkstoffe hohe Anforderungen stellt. Besonders nachteilig sind die hohen Reaktionstemperaturen und die Durchführung der Reaktion in Druckbehältern. Es kann weiterhin nicht verhindert werden, daß Verunreinigungen der Asche mit in die Reaktion eingehen, so daß das erhaltene Wasserglas unrein ist. Bei der Verbrennung von Reisschalen zur Energieerzeugung fallen Aschen an, die fast ausschließlich aus SiO_2 bestehen. Im US-Patent 4319911 wird die Herstellung eines festen Sorbenten aus solchen Reisschalenaschen durch Vermischen mit einem Metallhydroxid und nachfolgender thermischer Behandlung beschrieben. Dieses wird jedoch nur als Adsorptionsmittel verwendet und läßt sich nicht wie eine Wasserglaslösung für eine Vielzahl von Synthesen einsetzen. Reisschalenaschen werden auch als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Kieselgurerzeugnissen, wie Isoliersteine und zur Herstellung von Zement und anderen Baustoffen eingesetzt (Cement and Concrete Research Vol 16, 1986, S. 67 bis 73).

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, aus Aschen von Reisschalen Natriumsilikatlösungen herzustellen, die als Wasserglas Verwendung finden. Damit sollen einerseits Verhalkungskosten eingespart und andererseits ein hochwertiges Produkt gewonnen werden, das für die Gewinnung von Alumosilikaten des Zeolithtyps, von Kieselgelen, als Bindemittel und in der Keramikindustrie einsetzbar ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, aus Reisschalen, die bis zu über 90% aus SiO_2 bestehen, eine Natriumsilikatlösung herzustellen. Zum Einsatz gelangen Aschen, die bei der Verbrennung von Reisschalen, z.B. zur Energieerzeugung, anfallen. Es wurden überraschenderweise gefunden, daß diese Aschen mit wäßrigen Lösungen von Alkalimetallhydroxiden bei entsprechenden Bedingungen lösliche Verbindungen eingehen. Die Reisschalenaschen setzen sich zusammen aus:

90–97% SiO_2
 2–5% Kohlenstoff
 1–5% CaO
 etwa 0,5% Fe_2O_3

- * Der Silikatanteil besteht zu über 95% aus amorphem SiO_2 und Cristobalit, in Spuren tritt auch Quarz auf. Die Asche, aus der zuvor durch Klassierung die kohligen Bestandteile entfernt werden, um eine Verfärbung des Endproduktes zu

vermeiden, wird unter Einwirkung von Scherkräften in wäßriger Lösung von Ätznatron aufsuspendiert. Die Alkalikonzentration der wäßrigen Lösung muß, damit technisch vertretbare Reaktionszeiten von 5 bis maximal 100 Minuten realisiert werden können, 100 bis 200 g/l Na_2O , günstiger über 150 g/l Na_2O betragen. Bei Temperaturen von 50 bis 150°C, vorzugsweise 90 bis 120°C, reagiert der Silikatanteil der Asche mit dem Alkali und geht als Natriumsilikat in Lösung.

Bei kontinuierlicher Prozeßführung in einer Rührwerkskaskade wird die Alkalilauge in Wärmetauschern auf Reaktionstemperatur erhitzt, und im ersten Rührbehälter der Kaskade kontinuierlich unter Rühren mit Reisschalenaschen versetzt. Das die Kaskade verlassende Reaktionsgemisch wird einer Fest-Flüssig-Trennung unterzogen, vorzugsweise durch Fliehkraftabscheider, Filterpressen oder Drehtrommelfilter.

Die erhaltene wasserklare Silikatlösung, die bei einem einmaligen Durchsatz bis zu 200 g/l SiO_2 enthält, wird wieder als Einsatzlauge eingesetzt, bis in der resultierenden Alkalisilikatlösung ein $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis, welches zwischen 0,2 und 0,4 liegt, erhalten wird.

Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wird erzielt durch

- eine mechanische Aktivierung, z. B. bei Aufmahlung der Aschen. Gleichzeitig werden dabei die durch den thermischen Prozeß der Verbrennung der Reisschalen entstandenen Sinteraggregate zerstört. Die Aktivierung erfolgt günstigerweise in Desintegratoren.
- Erhöhung der Temperatur auf über 100°C. Die dann in wenigen Minuten ablaufende Reaktion erhöht den Durchsatz und eröffnet die Möglichkeit des Einsatzes von Durchfluß- bzw. Rohrreaktoren.

Die Verwertung des Abproduktes Reisschalenasche bringt ökonomische Vorteile dahingehend, daß ein Einsatzmaterial Verwendung findet, welches sonst verhandelt werden muß. Damit werden Verhauungskosten eingespart, die sich kostengünstig auf das Verfahren auswirken. Die entsprechend der ablaufenden Reaktion erhaltene hochreine Wasserglaslösung erschließt Möglichkeiten für hochwertige Einsatzgebiete.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

1. Stufe: 500 g Reisschalenasche mit 91,3% SiO_2 werden in 2 l wäßriger Lösung von Ätznatron, welche 150 g/l Na_2O enthält und auf 95°C erhitzt wurde, aufsuspendiert. Das Reaktionsgemisch wird 90 min bei der Reaktionstemperatur intensiv gerührt und anschließend wird eine Fest-Flüssig-Trennung über eine Fritte durchgeführt.

Die erhaltene Silikatlösung enthält 195 g/l SiO_2 .

2. Stufe: 500 g Reisschalenasche (Zusammensetzung siehe Stufe 1) werden in 2 l der nach der 1. Stufe erhaltenen auf 95°C erwärmten Silikatlösung aufsuspendiert und bei dieser Temperatur 90 min intensiv gerührt. Die nach Abtrennung des Feststoffes erhaltene Alkalisilikatlösung enthält 380 g/l SiO_2 mit einem $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Molverhältnis von 0,38 und ist als Wasserglaslösung einsetzbar.

Beispiel 2

500 g Reisschalenasche (Zusammensetzung siehe Beispiel 1) werden in einer Schwingmühle aktiviert und mit 2 l einer wäßrigen Lösung von Ätznatron, welche 150 g/l Na_2O enthält und auf 95°C erwärmt wurde, eingetragen und bei dieser Temperatur über 20 min intensiv gerührt. Die Alkalisilikatlösung enthält nach Abtrennung des Feststoffes 198 g/l SiO_2 . Die erhaltene Silikatlösung wird wieder in einer 2. Stufe mit 500 g aktivierter Reisschalenasche versetzt und bei 95°C wird nach 20 min eine Wasserglaslösung mit einer Konzentration von 390 g/l SiO_2 und einem $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Molverhältnis von 0,37 erhalten.

Beispiel 3

500 g Reisschalenasche (Zusammensetzung siehe Beispiel 1) werden mit 2 l wäßriger Lösung von Ätznatron, in welcher ein Na_2O -Gehalt von 110 g/l realisiert ist, vermischt. Die Suspension wird in einen Autoklaven gefüllt, unter Rührung auf 150°C aufgeheizt und 15 min bei Reaktionstemperatur unter Rührung belassen. Nach Abkühlung auf 70 bis 80°C wird die Suspension aus dem Autoklav entnommen und einer Fest-Flüssig-Trennung unterzogen. Die resultierende Alkalisilikatlösung enthält 378 g/l SiO_2 und besitzt ein $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Molverhältnis von 0,28.