



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

160 962

Int.Cl.³

3(51) C 03 B 1/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 03 B/ 2036 97

(22) 14.02.78

(45) 11.07.84

(71) AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR, 1199 BERLIN, RUDOWER CHAUSSEE 5; DD;
(72) LORENZ, HANS, DR. DIPL.-CHEM.; MUELLER, SIEGFRIED, DR. DIPL.-CHEM.;
KUEHNE, KLAUS, PROF. DR. DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR AUFBEREITUNG VON KIESELGLASROHSTOFFEN

(57) Es wird ein Verfahren zur Aufbereitung von Kieselglasrohstoffen, bei welchem ausgewählte Massenquarzrohstoffe, wie Quarzkies, Quarzit und Gangquarz, eingesetzt werden, beschrieben. Die erhaltenen Produkte, die farblos, blasenfrei und durchsichtig klar sind, können für die Herstellung von Kieselglaserzeugnissen verwendet werden. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird bei Temperaturen von 900–1400°C und einer Verweilzeit von 0,2–10 Stunden der Quarzrohstoff in einer Apparatur gleichzeitig einer thermochlorierenden Reinigung und der für das blasenfreie Einschmelzen notwendigen Entgasung unterworfen. Bei Quarziten, wo eine ausreichende Entgasung nur durch eine teilweise Cristobalitisierung zu erreichen ist, konnten durch Zusatz von Mineralisatoren die Verweilzeit und die Temperatur während der Cristobalitisierung soweit herabgesetzt werden, daß damit auch ein thermochlorierender Reinigungsprozeß gekoppelt werden kann. Die Vorteile des Verfahrens liegen darin, daß Massenquarzrohstoffe, die verunreinigende Mineralien enthalten, einsetzbar sind, die Thermochlorierung und Entgasung gleichzeitig und in einer Apparatur durchgeführt werden können und durch Herabsetzung der Temperatur und der Verweilzeit eine wesentliche Energieeinsparung erreicht wird.

Titel

Verfahren zur Aufbereitung von Kieselglasrohstoffen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Es handelt sich um ein Verfahren zur Aufbereitung von Kieselglasrohstoffen unter Verwendung ausgewählter Massenquarzrohstoffe, wie Quarzit, Gangquarz oder Quarzkies. Kieselglasrohstoffe, die einen sehr hohen Reinheitsgrad besitzen müssen, werden eingesetzt zur Herstellung von Kieselglaserzeugnissen, wie z. B. für Quecksilberhochdruckdampflampen, Halogenlampen, Substrate in der Halbleitertechnik oder im chemischen Geräte- und Apparatebau.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Rohstoffe zur Kieselglasherstellung durch eine Säurebehandlung oder durch eine Thermochlorierung von störenden Verunreinigungen befreit werden (GB-PS 1 119 249; GB-PS 1 114 884), um die erforderliche Qualität der Reinheit zu erreichen. Mineralische Verunreinigungen verschlechtern die physikalischen, vornehmlich die optischen Eigenschaften des Kieselglases. Gasförmige und flüssige Einschlüsse im Rohstoff können Blasen beim Einschmelzen verursachen.

Deshalb werden bisher in der Industrie als Ausgangsrohstoffe Bergkristall oder andere hochreine SiO_2 -Rohstoffe eingesetzt.

14.FEB.1978*694957

Es können aber nur solche SiO_2 -Rohstoffe verwendet werden, die wenig Gaseinschlüsse besitzen oder die durch die Umwandlung des Quarzes in Cristobalit, z. B. bei 1400°C und 24 Stunden Haltezeit, ausreichend entgast werden (Grimshaw, R.W., Hargreavs, J., Roberts, A.L., Trans. Brit. Ceram. Soc. 55 (1956) 36).

Es ist weiter bekannt, daß Mineralisatoren bei der Cristobalitisierung einen günstigen Einfluß auf die Umwandlungszeit und/oder die Temperatur haben (Flörke, O.W., Ber. DKG 38 (1961) 89; Rebrova, K.P., Schtschelkoldin, A.A., in: Kondratiev, Y.N., "Kieselglas" 10 Jahre Institut für Kieselglas, Leningrad 1974).

Der Hauptmangel der bekannten technischen Lösungen besteht darin, daß die dafür geeigneten Ausgangsrohstoffe selten und sehr teuer sind. Es ist bisher mit den bekannten Methoden nicht gelungen, andere Massenquarzrohstoffe soweit von Verunreinigungen zu befreien, daß ein hochwertiges Kieselglas daraus erschmelzbar wurde.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Aufbereitung von Kieselglasrohstoffen zu entwickeln, bei dem die Thermo-chlorierung und die Entgasung in einer Stufe durchgeführt werden und bisher nicht für die Kieselglasherstellung eingesetzte Rohstoffe, wie Quarzkiese, Gangquarze oder Quarzite, eingesetzt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Dieses Ziel wird erreicht, indem der zerkleinerte Quarzrohstoff, wie Quarzkies, Gangquarz oder Quarzit, gegebenenfalls unter Zusatz von 0,1 bis 4,0 Gew.-% eines Mineralisators, bei einer Temperatur von 900 bis 1400°C für eine Zeit von 0,2 - 10 Stunden, gegebenenfalls unter Bewegung, mit einem Chlorierungsmittel behandelt wird, wobei die Thermo-chlorierung und Entgasung gleichzeitig und in einer Apparatur erfolgen, und gegebenenfalls nach Abkühlung der Mineralisator mit Wasser ausgewaschen wird.

Als Rohstoffe für das Verfahren eignen sich Quarzite, Gangquarze oder Quarzkiese.

Die Bedingungen, unter denen die Thermochlorierung durchgeführt wird, wurden so gewählt, daß gleichzeitig eine für die blasenfreie Einschmelzbarkeit ausreichende Entgasung des Rohstoffes stattfindet.

Für Weißklaubungen von Quarzkiesen sind für die Thermochlorierung und gleichzeitige Entgasung Temperaturen von 900 bis 1400 °C, vorzugsweise 1000 °C, und Verweilzeiten von 0,2 bis 10 Stunden, vorzugsweise 2 Stunden, erforderlich.

Bei Quarziten, Gangquarzen und Quarzsanden ist eine ausreichende Entgasung durch eine teilweise oder vollständige Cristobalitisierung zu erreichen.

Es wurde gefunden, daß sich durch Zusatz von Mineralisatoren die Verweilzeit und die Temperatur während der Cristobalitisierung so weit herabsetzen lassen, daß damit auch ein thermochlorierender Reinigungsprozeß gekoppelt werden kann.

Der Quarzrohstoff wird zu diesem Zweck mit 0,1 - 4,0 Gew.-% eines Alkalichlorides, vorzugsweise NaCl, versetzt, und bei 1000 bis 1400 °C, vorzugsweise bei 1200 °C, in chlorierender Atmosphäre bewegt.

Der Mineralisator kann nach dem Prozeß mit Wasser wieder ausgewaschen werden.

Als Apparatur eignet sich z.B. ein korrosionsfest ausgekleideter, indirekt beheizter Drehrohrofen.

Chlorierungsmittel können z.B. HCl-Gas, Cl₂, COCl₂, Tetrachlormethan oder CO/Cl₂ sein. Das Chlorierungsmittel kann im Kreislauf geführt und wiederverwendet werden.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen darin, daß

- Massenquarzrohstoffe, die verunreinigende Mineralien enthalten, einsetzbar sind, und damit die Rohstoffbasis wesentlich erweitert wird,
- eine Einsparung von Energie erreicht wird durch die Herabsetzung der Umwandlungstemperatur bei der Cristobalitisierung um ca. 200 °C und eine wesentliche Verringerung der Verweilzeit (Einsparung von 5-10 Stunden Verweilzeit) sowie die Einsparung einer zusätzlichen thermischen Prozeßstufe,

- eine Verringerung der Invest- und Betriebskosten durch die Einsparung technischer Ausrüstungen erzielt wird.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkte ergeben blasenfreie, durchsichtig klare Kieselglasprodukte, die nicht durch darin enthaltene farbige Oxide in einem unzulässigen Maße verunreinigt sind.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

Weißklaubung Quarzkies ^{von} ca. 10 mm Korngröße wurde zerkleinert bis zur Körnung von 0,1 - 0,5 mm.

Der eingesetzte Rohstoff enthielt folgende Verunreinigungen:

0,0135 Gew.-% Eisen (ausgedrückt als Fe_2O_3),

0,0540 Gew.-% Aluminium (ausgedrückt als Al_2O_3) und

0,0030 Gew.-% Titan (ausgedrückt als TiO_2).

Das zerkleinerte Material wurde bei einer Temperatur von 1000 °C während einer Zeit von 1 Stunde unter Bewegung einer Behandlung mit HCl-Gas unterworfen.

Nach dieser Behandlung waren die Verunreinigungen herabgemindert auf:

0,0017 Gew.-% Eisen (ausgedrückt als Fe_2O_3),

0,0100 Gew.-% Aluminium (ausgedrückt als Al_2O_3) und

0,0004 Gew.-% Titan (ausgedrückt als TiO_2).

Das Material ließ sich zu einem blasenfreien Kieselglas einschmelzen.

Beispiel 2:

Handgeklaubter Quarzit wurde zerkleinert bis zur Körnung 0,1 - 0,5 mm. Das zerkleinerte Material mit einem Zusatz von 0,5 Gew.-% NaCl wurde bei einer Temperatur von 1300 °C für eine Zeit von 4 Stunden mit CO/Cl_2 -Gas (1:1) unter Bewegung behandelt.

Bei dem daraus erschmolzenen Kieselglas waren die Verunreinigungen so weit reduziert, daß die Probe blasenfrei, durchsichtig klar und farblos war.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Aufbereitung von Kieselglasrohstoffen durch thermochlorierende Reinigung und Entgasung, gekennzeichnet dadurch, daß der zerkleinerte Quarzrohstoff, wie Quarzkies, Gangquarz oder Quarzit, der gegebenenfalls 0,1 - 4 Gew.-% eines Mineralisators enthält, gegebenenfalls unter Bewegung, bei einer Temperatur von 900 - 1400 °C für eine Zeit von 0,2 - 10 Stunden mit einem Chlorierungsmittel behandelt wird, wobei die thermochlorierende Reinigung und die Entgasung gleichzeitig und in einer Apparatur ablaufen, und der Mineralisator nach der Abkühlung wieder ausgewaschen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Mineralisatoren Alkalichloride, wie z. B. NaCl oder KCl, Verwendung finden.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Chlorierungsmittel HCl-Gas, CCl₄, Cl₂, COCl₂ oder CO/Cl₂ eingesetzt werden.