



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

160 967

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51)

C 03 C

1/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

---

(21) WP C 03 C/ 2060 63

(22) 16.06.78

(45) 11.07.84

---

(71) AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR, 1199 BERLIN, RUDOWER CHAUSSEE 5;DD;  
(72) MUELLER, SIEGFRIED,DR. DIPL.-CHEM.;SCHROEDER, MARGRET,DIPL.-CHEM.;  
HADAN, MARIANNE,DR. DIPL.-MIN.;DD;

---

(54) VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON QUARZROHSTOFFEN

---

(57) Es handelt sich um ein Verfahren zur Reinigung von Quarzrohstoffen, insbesondere Gangquarz, Quarzit und Quarzkies, die nach den bisher bekannten Verfahren nicht entfernbare Verunreinigung, wie z. B. Minerale der Chloritgruppe oder Glimmer, enthalten, für die Herstellung von optischen Gläsern, Spezialgläsern, Kieselglas mit hoher Lichtdurchlässigkeit sowie von Kieselgut. Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, daß der Quarzrohstoff nach der für diese Rohstoffe üblichen mechanischen Aufbereitung und Behandlung mit Salzsäure oder einem Salzsäure Flußsäure-Gemisch und vor der ebenfalls bekannten Behandlung mit Flußsäure einer Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen 800 bis 1200°C während einer Zeit von 10 Minuten bis 6 Stunden — gegebenenfalls in einer chlorierenden Atmosphäre — unterworfen sind. Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß im Vergleich zu bisher eingesetzten Quarzvorkommen wesentlich billigere Rohstoffe für die Herstellung von Kieselglas und anderen Produkten eingesetzt werden können, die nach bisher bekannten Aufbereitungsverfahren nicht genügend gereinigt werden konnten.

### Titel der Erfindung

Verfahren zur Reinigung von Quarzrohstoffen

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von hochreinen Quarzeinsatzstoffen für die Glasindustrie und betrifft die Verbesserung des Reinheitsgrades der Quarzmaterialien, wie zum Beispiel Quarzit, Gangquarz, Quarzkies u.a., insbesondere hinsichtlich der Aluminium- und Kalium-Verunreinigungen. Die hochreinen Quarzgranulate finden Verwendung für die Herstellung von optischen Gläsern, Spezialgläsern, Kieselgut und insbesondere von Kieselglas.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Aufbereitung der Quarzrohstoffe erfolgt bisher in Abhängigkeit von den für den vorgesehenen Einsatzzweck erforderlichen Reinheitsgraden durch mechanisch-physikalische Prozeßstufen wie Wäsche, Klassierung, Attrition, Herdtrennung, Schwimmsinktrennung, Flotation, Magnetscheidung, Elektroscheidung, Ultraschallbehandlung, die einzeln oder kombiniert angewendet werden.

Bei der Aufbereitung von Quarzgesteinen werden zur Gewinnung des Granulats die Prozeßstufen Sortieren, Brechen und Mahlen durchgeführt.

Für die Reinigung des Granulats sind chemische Prozesse bekannt, wie z.B. die Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure oder Flußsäure, ohne oder mit Zusätzen von Reduktionsmitteln und/oder

Komplexbildner für FeIII-Ionen, sowie thermochlorierende Prozesse mit Chlorierungsmitteln, wie z.B. mit  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2/\text{CO}$ -Gemisch, Tetrachlorkohlenstoff, PVC (DD-PS 36 508; GB-PS 516 880; US-PS 2 848 423).

Der Aufbereitungserfolg hängt wesentlich von der Art der in den Quarzrohstoffen vorhandenen Verunreinigungen und den Verwachsungsverhältnissen derselben mit dem Quarz ab.

So gelingt es, z.B. Eisenhydroxid- und Eisenoxidverunreinigungen durch Behandlung mit Salzsäure weitgehend zu entfernen (FR-PS 2 018 284; RO-PS 51 663; US-PS 2 169 122; DRP 678 380; GB-PS 1 223 177).

Die Reinigung der Quarzrohstoffe durch Anwendung von Salzsäure kann durch eine Behandlung mit Flußsäure verbessert werden, die durch den Angriff der Quarzmatrix Verunreinigungen in Rissen und Spalten freizulegen vermag.

Gegebenenfalls ist auch eine alleinige Behandlung mit Flußsäure günstig (CS-PS 125 615) oder eine Behandlung mit einem Salzsäure-Flußsäure-Gemisch (BE-PS 512 563).

Die bekannten Verfahren führen nur in den Fällen zu einem genügend reinen Quarzeinsatzstoff, wenn von einem Rohstoff, wie z.B. Bergkristall, ausgegangen wird, der bereits in der Natur relativ rein vorkommt.

Nach den genannten Verfahren erhält man jedoch nicht Produkte mit dem erforderlichen Reinheitsgrad, wenn Rohstoffe aufbereitet und genutzt werden sollen, die sulfidische Verunreinigungen, wie Pyrit, Markasit, Kupferkies u.a., und/oder eisenhaltige Silikate oder Alumosilikate, wie z.B. Minerale der Chloritgruppe oder Glimmer, enthalten.

Es ist bekannt, daß durch eine thermische Vorbehandlung in Gegenwart von Sauerstoff sulfidische Verunreinigungen in oxidische Verbindungen umgewandelt und so in eine salzsäurelösliche Form gebracht werden können (Rösten der Sulfide). Der gleiche Effekt wird erzielt, wenn die Sulfide oxydativ, z.B. mit oxydierender Salpetersäure, gelöst werden.

Es wurde auch bereits gefunden, daß die Behandlung des Quarzgranulates mit oxydierender Salpetersäure vor der Salzsäure- und Flußsäure-Behandlung nicht nur die sulfidischen Verunreinigungen entfernt, sondern auch den Wirkungsgrad der Flußsäure-Behandlung verbessert (DD-PS 126 055).

Es ist bisher jedoch kein Verfahren bekannt, nach dem eine Reinigung von Quarzrohstoffen, die Verunreinigungen, wie z.B. Glimmer, enthalten, soweit möglich ist, daß sie als Einsatzstoff für Kieselglas geeignet sind.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, welches es ermöglicht, Quarzrohstoffe, wie Gangquarz, Quarzit und Quarzkies, die nach den bisher bekannten Methoden nicht entfernbare Verunreinigungen, wie z. B. Minerale der Chloritgruppe und/oder Glimmer, enthalten, soweit zu reinigen, daß sie für die Herstellung von optischen und Spezialgläsern sowie für Kieselgut und Kieselglas verwendet werden können.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Dieses Ziel wird erreicht durch ein Verfahren zur Reinigung von Quarzrohstoffen, wie Gangquarz, Quarzit oder Quarzkies, durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Salzsäure und mit Flußsäure, zum Einsatz für die Herstellung von Gläsern mit hoher Lichtdurchlässigkeit, Kieselgut oder Kieselglas, indem ein durch Glimmer und/oder Minerale aus der Chloritgruppe verunreinigter Quarzrohstoff nach der üblichen mechanischen Aufbereitung und Behandlung mit Salzsäure oder Salzsäure-Flußsäuregemisch und vor der Behandlung mit Flußsäure für die Dauer von 10 Minuten bis 6 Stunden einer thermischen Behandlung bei Temperaturen von 800 °C bis 1200 °C unterworfen wird. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, daß die thermische Behandlung in Gegenwart von Luft erfolgt.

Als Reaktoren für die thermische Behandlung eignen sich z.B. Wirbelschichtreaktoren, Fließbettreaktoren, Drehrohröfen, Rieseltürme oder Festbettreaktoren.

Gegebenenfalls läßt sich vorteilhaft die thermische Behandlung mit einer Thermo-chlorierung koppeln.

Als Rohstoffe können Quarzrohstoffe, wie Gangquarze, Quarzkiese oder Quarzite, die z. B. durch Minerale der Chloritgruppe und/oder Glimmer verunreinigt sind, eingesetzt werden.

Die Behandlung des Rohstoffgranulats mit Salzsäure kann gemäß DD-PS 120 860 mit Salzsäure einer Konzentration zwischen 2 und 36 Gew.%, vorzugsweise 20 Gew.%, zwischen 50 und 100 °C, vorzugsweise 75 °C, während einer Zeit von 0,5 bis 24 Stunden, vorzugsweise 2 Stunden, bei einem Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnis von 3 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise 1 : 1, bei ruhenden Medien oder unter Durchmischung der Komponenten erfolgen.

Gegebenenfalls ist es günstig, vor der thermischen Behandlung eine chemische Reinigung mit einem Gemisch von Salzsäure und Flußsäure durchzuführen (vgl. Beispiel 4 und 5).

Das angewandte Salzsäure-Flußeäuregemisch enthält 20 Gew.-% Salzsäure und 10 Gew.-% Flußsäure. Nach Abtrennung der Säure wird das Quarzgranulat säurefrei gewaschen, getrocknet und der thermischen Behandlung unterworfen. Es hat sich als besonders günstig erwiesen, das Erhitzen des Rohstoffgranulats bei Temperaturen von 900 bis 1050 °C und während einer Zeit von 30 Minuten vorzunehmen. Falls eine gleichzeitige thermische und chlorierende Behandlung erfolgt, so wird eine gute Reinigung des Quarzgranulats von Eisen- und insbesondere von Titanverbindungen erreicht. Die Thermo-chlorierung kann mit HCl-Gas oder anderen Chlorierungsmitteln erfolgen.

An die thermische, gegebenenfalls mit einer Chlorierung gekoppelte Behandlung schließt sich nach Abkühlung des Quarzgranulats eine Laugung mit 2 - 20 Gew.-%iger Flußsäure bei einer Temperatur von 10 bis 100 °C für eine Zeit von 10 Minuten bis 12 Stunden und einem Feststoff/Flüssigkeitsverhältnis von 3 : 1 bis 1 : 5 an. Danach wird die Säure abgetrennt und das Granulat säurefrei gewaschen sowie getrocknet.

Der erfindungsgemäß günstige Effekt der thermischen Behandlung liegt u. a. darin, daß die Verunreinigungen, wie z.B. Glimmer, danach mit Flußsäure reagieren und so aus dem Quarzgranulat entfernt werden können.

Aus Tabelle 1, die Angaben über die Reinigung der Quarzrohstoffe nach entsprechenden Verfahrensschritten enthält, ist die Leistungsfähigkeit des Verfahrens zu ersehen.

Die Vorteile des Verfahrens liegen darin, daß

- die Verwendung von Quarzrohstoffen ermöglicht wird, die nach den bisher bekannten Verfahren wegen des Nichterreichens der für die Herstellung von optischen und Spezialgläsern sowie Kieselgut und Kieselglas erforderlichen Reinheit, insbesondere bezüglich des Al- und K-Gehaltes, nicht für den angegebenen Zweck genutzt werden konnten;
- im Vergleich zu bisher eingesetzten Quarzvorkommen wesentlich billigere Rohstoffe verwendet werden können;
- durch die thermische Behandlung die silikatischen Verunreinigungen der Quarzrohstoffe in eine gegenüber Flußsäure reaktive Form überführt, wodurch sie entfernt werden können;
- durch eine gegebenenfalls gleichzeitige thermische und chlorierende Behandlung außerdem noch eine Verflüchtigung von Eisen- und insbesondere Titan-Verunreinigungen erreicht wird.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

Eine Quarzitprobe mit einer maximalen Stückgröße von 100 mm und folgenden Verunreinigungsgehalten: 200 ppm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 1240 ppm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 25 ppm  $\text{TiO}_2$ ; 60 ppm  $\text{Na}_2\text{O}$  und 150 ppm  $\text{K}_2\text{O}$  wurde mittels eines Backenbrechers auf eine Korngröße kleiner als 50 mm vorzerkleinert und auf eine Korngröße kleiner als 14 mm nachzerkleinert, in einer gummiausgekleideten Trommel einer intensiven Abriebwäsche unterzogen, auf einem Schwingsieb entwässert, wobei der Abrieb entfernt wurde, bei 800 °C geglüht, an der Luft abgekühlt, danach in 2 Fraktionen 5 bis 10 mm und 10 bis 14 mm auf einer Sortexmaschine optisch sortiert. Anschließend wurden die hellen Partikel in einer Siebkugelmühle kleiner als 0,63 mm aufgemahlen und bei 0,16 mm klassiert.

Das Granulat 0,10 bis 0,63 mm enthielt danach folgende Verunreinigungen: 120 ppm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 1040 ppm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 18 ppm  $\text{TiO}_2$ ; 40 ppm  $\text{Na}_2\text{O}$  und 130 ppm  $\text{K}_2\text{O}$ .

Das Granulat wurde dann gemäß DD-PS 120 860 mit 20 Gew.-%iger HCl 2 h bei 75 °C unter ständiger Bewegung bei einem Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis von 1 : 1 behandelt und enthielt nach dem

Filtrieren, mehrmaligem Waschen mit Leitungswasser sowie anschließend mit deionisiertem Wasser und Trocknen; 42 ppm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 860 ppm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 16 ppm  $\text{TiO}_2$ ; 22 ppm  $\text{Na}_2\text{O}$  und 125 ppm  $\text{K}_2\text{O}$ .  
Schließlich wurde mit 10 Gew.-%iger Flußsäure bei 60 °C während einer Zeit von 1 Stunde bei einem Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis von 1 : 1 unter gelegentlicher Durchmischung behandelt. Nach dem Filtrieren, dem Waschen mit Leitungswasser und deionisiertem Wasser und Trocknen enthielt die Probe: 19 ppm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 220 ppm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 16 ppm  $\text{TiO}_2$ ; 22 ppm  $\text{Na}_2\text{O}$  und 50 ppm  $\text{K}_2\text{O}$ .

#### Beispiel 2:

Eine Quarzitprobe wurde, wie unter Beispiel 1 beschrieben, mechanisch aufbereitet, mit Salzsäure behandelt und enthielt danach 42 ppm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 860 ppm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 16 ppm  $\text{TiO}_2$ ; 22 ppm  $\text{Na}_2\text{O}$  und 125 ppm  $\text{K}_2\text{O}$ .

Das so behandelte Granulat wurde bei 900 °C während einer Zeit von 1 Stunde im Festbett geglüht, an der Luft abgekühlt und anschließend mit 10 Gew.-%iger Flußsäure bei 60 °C, während einer Zeit von 1 Stunde, bei einem Feststoff/Flüssigkeitsverhältnis von 1 : 1 unter gelegentlichem Durchmischen, behandelt. Die Probe enthielt nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen: 9 ppm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 50 ppm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 14 ppm  $\text{TiO}_2$ ; 6 ppm  $\text{Na}_2\text{O}$  und 16 ppm  $\text{K}_2\text{O}$ .

#### Beispiel 3:

Eine Quarzitprobe wurde, wie unter 1 beschrieben, mechanisch aufbereitet und mit Salzsäure behandelt. Sie enthielt danach: 42 ppm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 860 ppm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16 ppm  $\text{TiO}_2$ ; 22 ppm  $\text{Na}_2\text{O}$  und 125 ppm  $\text{K}_2\text{O}$ .

Danach wurde das Granulat bei 1000 °C unter HCl-Gasatmosphäre während einer Zeit von 30 Minuten im elektrisch beheizten Festbett geglüht, an der Luft abgekühlt und, wie in Beispiel 2 beschrieben, mit Flußsäure behandelt. Die Probe enthielt danach: 8 ppm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 30 ppm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4 ppm  $\text{TiO}_2$ ; 4 ppm  $\text{Na}_2\text{O}$  und 16 ppm  $\text{K}_2\text{O}$ .

Beispiel 4:

Eine Quarzitprobe wurde, wie unter 1 beschrieben, mechanisch aufbereitet und, wie im Beispiel 1 beschrieben, mit Salzsäure und Flußsäure behandelt.

Sie enthielt danach: 19 ppm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 220 ppm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 16 ppm  $\text{TiO}_2$ ; 22 ppm  $\text{Na}_2\text{O}$  und 50 ppm  $\text{K}_2\text{O}$ .

Die so behandelte Probe wurde bei 800 °C während einer Zeit von 2 Stunden im elektrisch beheizten Festbett an der Luft geglüht, an der Luft abgekühlt und danach, wie im Beispiel 2 beschrieben, mit Flußsäure behandelt, filtriert, gewaschen und getrocknet. Die Probe enthielt danach: 10 ppm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 20 ppm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 10 ppm  $\text{TiO}_2$ ; 4 ppm  $\text{Na}_2\text{O}$  und 16 ppm  $\text{K}_2\text{O}$ .

Beispiel 5:

Eine Quarzitprobe wurde, wie unter 1 beschrieben, mechanisch aufbereitet, anschließend mit einem Gemisch aus Salzsäure und Flußsäure, das 20 %ige an Salzsäure und 10 %ig an Flußsäure war, bei 60 °C 2 Stunden bei einem Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis von 1 : 1 unter ständiger Durchmischung behandelt.

Die Probe enthielt danach: 15 ppm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 280 ppm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 18 ppm  $\text{TiO}_2$ ; 50 ppm  $\text{K}_2\text{O}$  und geringer als 2 ppm  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Danach wurde die Probe, wie im Beispiel 3 beschrieben, bei 1000 °C unter HCl-Gas-Atmosphäre geglüht, an der Luft abgekühlt und, wie im Beispiel 2 beschrieben, mit Flußsäure behandelt.

Die Probe enthielt nach dem Neutralwaschen und Trocknen: 7 ppm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 30 ppm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 ppm  $\text{TiO}_2$ ; 14 ppm  $\text{K}_2\text{O}$  und weniger als 2 ppm  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Tabelle 1: Vergleich der Ergebnisse nach verschiedenen Reinigungsschritten

Art der Behandlung	vgl. Beisp.-Nr.	Gehalt an Verunreinigungen (Angaben in ppm)				
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
keine		200	1240	25	60	150
mechanische Aufbereitung		120	1040	18	40	130
Salzsäurebehandlung		42	860	16	22	125
Flußsäurebehandlung (ohne vorherige therm. Behandlung)	1	19	220	16	22	50
Salzsäurebehandlung, thermi- sche u. anschließende Fluß- säurebehandlung	2	9	50	14	6	16
Salzsäurebehandlung, ther- mochlorierende und an- schließende Flußsäurebe- handlung	3	8	30	4	4	16
Behandlung nacheinander mit Salz- u. Flußsäure	4	19	220	16	22	50
thermische u. anschließende Flußsäurebehandlung	4	10	20	10	4	16
Behandlung mit Salz- und Flußsäuregemisch	5	15	280	18	< 2	50
thermochlorierende und anschließende Flußsäure- behandlung	5	7	30	3	< 2	14

## Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Reinigung von Quarzrohstoffen, wie Gangquarz, Quarzit oder Quarzkies, durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Salzsäure und mit Flußsäure, zum Einsatz für die Herstellung von Gläsern mit hoher Lichtdurchlässigkeit, Kieselgut oder Kieselglas, gekennzeichnet dadurch, daß ein durch Glimmer und/oder Minerale aus der Chloritgruppe verunreinigter Quarzrohstoff nach der üblichen mechanischen Aufbereitung und Behandlung mit Salzsäure oder Salzsäure-Flußsäuregemisch und vor der Behandlung mit Flußsäure für die Dauer von 10 Minuten bis 6 Stunden einer thermischen Behandlung bei Temperaturen von  $800^{\circ}$  bis  $1200^{\circ}\text{C}$  unterworfen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die thermische Behandlung in Gegenwart von Luft erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die thermische Behandlung in einem Wirbelschichtreaktor, Fließbettreaktor, Drehrohrofen, Rieselturm oder einem Festbettreaktor durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1 und 3, gekennzeichnet dadurch, daß die thermische Behandlung mit der Thermo-chlorierung gekoppelt ist.