



PATENTSCHRIFT 141 512

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	141 512	(44)	07.05.80	Int. Cl. ³	3(51) C 03 B 1/00
(21)	WP C 03 B / 210 790	(22)	02.02.79		

(71) siehe (72)

(72) Koschwitz, Nikolaus, Dipl.-Ing.; Maletzki, Karl-Heinz,
Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB WTW Bad Muskau, Büro für Schutzrechte, 7582 Bad Muskau,
Heideweg 2

(54) Verfahren zur Herstellung silikatischer Komplexrohstoffe

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung silikatischer Komplexrohstoffe, insbesondere von partiell in Alkali-Erdalkalisilikat-hydrat umgewandelten, hydrothermal aufgeschlossenen SiO_2 -Trägern. Sie bezweckt eine Verfahrensrationalisierung und Steigerung des Silikatumsatzes beim hydrothermalen Aufschluß von Al_2O_3 - und/oder SiO_2 -Trägern, wobei eine universelle Verwendbarkeit als Standardrohstoff angestrebt wird. Erfindungsgemäß wird aus silikatischen Rohstoffen, insbesondere feinkörnigen Al_2O_3 - und/oder SiO_2 -Trägern, Alkalihydroxid, Erdalkalihydroxid oder Erdalkalioxid und Wasser eine karbonatarme oder karbonatfreie Aufschlammung hergestellt, hydrothermal behandelt und getrocknet. Die Aufschlammung wird dazu vorzugsweise mittels Dampfstrahlpumpen durch Autoklavsysteme gepumpt. Der silikatische Komplexrohstoff kann zur Herstellung weiterer Rohstoffe oder direkt zur Herstellung von glasbildenden Ausgangsmaterialien für die Schmelze von Glas genutzt werden.

Verfahren zur Herstellung silikatischer KomplexrohstoffeAnwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung silikatischer Komplexrohstoffe, insbesondere von partiell in Alkali-Erdalkalisilikathydrat umgewandelten, hydrothermal aufgeschlossenen Al_2O_3 - und/oder SiO_2 -Trägern für die Herstellung von Rohstoffen und Ausgangsmaterialien zur Schmelze von Glas.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Das Einschmelzverhalten glasbildender Ausgangsmaterialien wird, wie bereits durch die DDR-Patentschrift DL 121 095 bekanntgeworden, durch den Einsatz speziell behandelter, unter hydrothermalen Bedingungen mindestens partiell in Alkali-Erdalkalisilikathydratphasen umgewandelter Al_2O_3 - und/oder SiO_2 -Träger verbessert. Die Auswirkungen hydrothermal aufgeschlossener Al_2O_3 - und/oder SiO_2 -Träger in glasbildenden Ausgangsmaterialien auf deren Einschmelzverhalten wurden auch in den Patentanmeldungen WPC 03 B/207 339 und WPC 03 B/207 340 beschrieben.

Zur Bildung von Alkali-Erdalkalisilikathydratphasen in Glasrohstoffgemengen unter hydrothermalen Bedingungen sind verschiedene Lösungswege bekannt geworden, denen allerdings verschiedene Mängel anhaften.

In der japanischen Patentschrift JA 48 83 28 wird ein Verfahren zur Herstellung von Glas mit verkürzter Läuterperiode beschrieben, bei dem ein unter anderem SiO_2 , Natronlauge und beliebige CaO-Träger enthaltendes pelletiertes Glasrohstoffgemenge in Autoklaven bei Temperaturen bis 600°C und Drücken bis 30 kp/cm^2 verglast wird. Diese verglasten Pellets sind

jedoch nur für ein ganz konkretes Glas einsetzbar. Der für das Verglasen der Pellets notwendige hohe Druck und die hohen Temperaturen stellen hohe Forderungen an Reaktionsgefäße. Damit ist das Verfahren nur für Sonderfälle, die einen derart hohen Aufwand rechtfertigen, vorteilhaft einsetzbar. Eine weitere Gruppe von Verfahren wird durch die Patentschriften DT 2 325 415, DT 2 362 984 und SU 145 785, SU 297 589, SU 346 238 sowie SU 296 720 beschrieben. Es handelt sich hierbei um die Herstellung bzw. Verwendung von hydrothermal behandelten Rohstofftrüben zur Herstellung eines unter dem Namen Kanasit bekanntgewordenen Komplexrohstoffs als Ausgangsmaterial zur Glasschmelze.

Kanasit ist ein homogenes Silikatpulver mit einer der jeweiligen Glaszusammensetzung entsprechenden Zusammensetzung. Es wird in einem hydrothermalen Syntheseprozess als Suspension eines hochdispersen Pulvers in einer Lösung von Alkalien und Silikaten gewonnen, wobei die Suspension einen Feuchtegehalt von etwa 80 % aufweist, der durch Trocknung ausgetrieben werden muß.

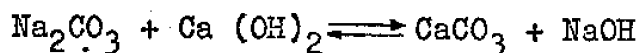
Kanasit stellt im wesentlichen ein homogenes, sich nicht entmischendes Produkt dar, dessen Bestandteile Hochmodul-Kalzium-Magnesium-Silikathydrate, Alkali-Alumosilikate, Wasserglas und Erdalkalihydroxid sind.

Zu seiner Herstellung wird Perlit benötigt, welches als Rohstoff nicht in jedem Wirtschaftsgebiet verfügbar ist. Zur Herstellung durch hydrothermale Synthese werden auch amorphes SiO_2 aufweisende Gesteine und Erden wie beispielsweise Diatomenerde und lösliche Silikate wie beispielsweise Alkali-Wasserglas benötigt. In Wirtschaftsgebieten, in denen Wasserglas durch einen Schmelzprozeß erzeugt werden muß, hat Wasserglas einen hohen Preis, der die Ökonomie einer Kanasitproduktion bis zur Konkurrenzunfähigkeit belasten kann.

Deshalb blieb die Kanasitherstellung auf solche Wirtschaftsgebiete beschränkt, in denen sie sowohl durch ökonomische Bedingungen als auch durch rohstoffseitige Voraussetzungen möglich oder erforderlich ist.

Die DDR-Patentschrift DL 121 095 zeigt einen Weg auf, um ohne den Einsatz nicht überall verfügbarer oder teurer Rohstoffe einen mindestens partiell in Alkali-Erdalkalisilikathydrate oder Alumosilikathydrate umgewandelten SiO_2 -Träger für den Einsatz als Glasrohstoff herzustellen. Nach diesem Verfahren wird ein Gemisch, welches mindestens einen SiO_2 -Träger, Hydroxide und/oder Karbonate der Alkalien und Erdalkalien, Wasser und gegebenenfalls einen Al_2O_3 -Träger enthält, im Temperaturbereich bis etwa 300°C , vorzugsweise 100°C bis 200°C einer mindestens 10 Minuten, vorzugsweise 30 bis 300 Minuten währenden Hydrothermalbehandlung unterworfen und danach gegebenenfalls zerkleinert wird.

Da in diesem Gemisch Karbonate enthalten sind, läuft in Anwesenheit von Hydroxiden und Karbonaten der Alkalien und Erdalkalien die auch in den DDR-Patentschriften DL - 83 815 und DL 114 889 beschriebene Kaustifizierungsreaktion



ab, wodurch stets Kalzit auftritt. Der reaktionsträge Kalzit reagiert jedoch nicht mit SiO_2 , dadurch können ausreichende Silikatumsätze nur in verhältnismäßig langen Zeiten erreicht werden, die eine diskontinuierliche Prozeßführung erfordern. Das gilt auch für die in der DDR-Patentschrift DL 120 189 beschriebene Verfahrensweise.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist eine Verfahrensrationalisierung bei der Herstellung hydrothermal aufgeschlossener Al_2O_3 - und/oder SiO_2 -Träger als silikatischer Komplexrohstoff mit universeller Verwendbarkeit als Standardrohstoff.

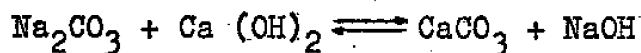
Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Silikatumsatz beim hydrothermalen Aufschluß von Al_2O_3 - und/oder SiO_2 -Trägern zu steigern bzw. bei vorzugsweise kontinuierlicher Prozeßführung unter technisch und ökonomisch günstigeren Bedingungen ausreichende Silikatumsätze zu erreichen.

Wie gefunden wurde, sind ausreichende Silikatumsätze beim hydrothermalen Aufschluß von Al_2O_3 - und/oder SiO_2 -Trägern in vertretbaren Zeiten nur erreichbar, wenn neben Alkalihydroxid ausreichende Mengen an reaktionsfähigem Erdalkalihydroxid vorhanden sind.

Entsprechend dem Kaustifizierungsgleichgewicht liegt in einem Hydroxide und Karbonate der Alkalien und Erdalkalien enthaltenden System stets Erdalkalikarbonat vor und schmälert damit den Anteil reaktionsfähigen Erdalkalihydroxids.

So bildet sich u. a. in einem karbonathaltigen Reaktionsgemisch aus Kalziumhydroxid und Natriumkarbonat entsprechend der Beziehung



stets Kalzit, der auch unter hydrothermalen Bedingungen nicht mit SiO_2 zu Silikathydrat reagiert.

Figur 1 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Silikatumsatz und hydrothermalen Behandlungsbedingungen verschiedener, aus unterschiedlichen Rohstoffen zusammengesetzter Aufschlußsysteme mit gleichem Molverhältnis

$\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{CaO}$ von etwa 5 : 1 : 1.

Das System I wurde aus Natronlauge, Kalksteinmehl und Quarzsand, das System II aus Kalziumhydroxid, Soda und Quarzsand und das erfindungsgemäße System III aus Branntkalk, Natronlauge, Quarzsand und Wasser bereitet. Karbonate wurden in dieses System nur über Verunreinigungen eingebracht.

System I weist den größten Kalzitanteil und damit den geringsten Silikatumsatz auf (Kurve I). Über das Kaustifizierungsgleichgewicht haben sich nur geringe Mengen Kalziumhydroxid bilden können.

System II enthält den über das Kaustifizierungsgleichgewicht gebildeten Kalzit in wesentlich geringeren Mengen als System I: der Silikatumsatz erreicht entsprechend höhere Werte (Kurve II).

Im System III ist praktisch kein Kalzit enthalten, der Silikatumsatz liegt hierbei noch höher (Kurve III). Mit dem erfindungsgemäßen System III werden, wie die Kurven der Figur 1 nachweisen, die höchsten Silikatumsätze bei jeweils gleichen Behandlungsbedingungen (Temperatur und Zeit) erreicht.

Der Silikatumsatz kann in bekannter Weise auch durch die Korngröße der Al_2O_3 - und/oder SiO_2 -Träger beeinflusst werden.

Die Aufgabe wird gelöst, indem eine karbonatarme oder karbonatfreie Aufschlammung aus an sich schwerschmelzbaren silikatischen Rohstoffen, insbesondere feinkörnigen Al_2O_3 - und/oder SiO_2 -Trägern, Alkalihydroxid, Erdalkalihydroxid oder Erdalkalioxid, vorzugsweise Branntkalk und Wasser hergestellt und unter hydrothermalen Bedingungen auf Temperaturen über 100°C , vorzugsweise auf Temperaturen im Bereich von etwa 120°C bis etwa 200°C erhitzt und danach entspannt und getrocknet wird, wobei die Sprühtrocknung bevorzugt wird.

Im Rahmen der Erfindung werden feinkörnige Al_2O_3 - und/oder SiO_2 -Träger, die einen Kornanteil von mindestens 75 % kleiner als 0,2 mm aufweisen, bevorzugt verwendet. Vorteilhaft lassen sich dazu auch Rückstände der Feldspatflotation oder Schluffsandrückstände aus Kaolinschlammprozessen verwenden.

Vorteilhaft ist die Herstellung eines universell für eine breite Palette von Glaszusammensetzungen verwendbaren Standardrohstoffs. Damit lassen sich in speziellen Produktionsstätten bei ausreichendem Produktionsvolumen hydrothermal aufgeschlossene Al_2O_3 - und/oder SiO_2 -Träger unter ökonomisch günstigen Bedingungen herstellen. Für die Herstellung eines derartigen Standardrohstoffs wird eine Aufschlammung mit einem konstanten Molverhältnis von $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{CaO}$ im Bereich von etwa 5 : 1 : 1 bis zu etwa 15 : 1 : 1 hergestellt und hydrothermal behandelt.

Zur Gewährleistung des Reaktionsablaufes wird die Aufschlammung mindestens 15 Minuten, vorzugsweise 30 bis 300 Minuten unter hydrothermalen Bedingungen gehalten. Dabei ist es für den Reaktionsablauf günstig, während der hydrothermalen Behandlung die Aufschlammung ständig in Bewegung zu halten.

Zur Beheizung und Bewegung der Aufschlammung wird zweckmäßigerweise Wasserdampf eingesetzt, der in diese eingeleitet wird. Zur Herstellung pumpfähiger Aufschlammungen werden neben dem Lösungswasser der Natronlauge gegebenenfalls weitere Wassermengen zugesetzt.

Eine kontinuierliche Prozeßführung ist erreichbar, indem die Aufschlammung kontinuierlich durch Autoklavsysteme, vorzugsweise mittels Dampfstrahlpumpen durch Rohrreaktoren gepumpt wird. Dabei werden hydrothermale Bedingungen erzeugt. Die Aufschlammung wird dabei den hydrothermalen Bedingungen unterworfen und gleichzeitig in Bewegung gehalten. Danach wird entspannt und getrocknet.

Die erfindungsgemäße Verfahrensweise soll an folgendem Beispiel näher erläutert werden:

Ausführungsbeispiel:

Herstellung eines silikatischen Standardrohstoffs

Natronlauge, Branntkalk und Quarzsand werden unter Zusatz von Wasser zu einer pumpfähigen Rohstofftrübe der molaren Zusammensetzung $10 \text{ SiO}_2 \cdot 1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ CaO}$ entsprechend in einem Rührkessel aufgeschlämmt und durch Einleiten von Wasserdampf auf etwa 95°C erhitzt und mittels Dampfstrahlpumpe durch zwei einander nachgeschaltete Autoklaven gepumpt.

Im ersten Autoklaven wird die Aufschlammung durch Einleiten von Wasserdampf auf 120°C erwärmt und danach mittels Dampfstrahlpumpe in den zweiten Autoklaven gepumpt, dabei auf etwa 150°C erwärmt und nach einer Verweilzeit von etwa 2 Stunden einem Sprühtrockner zugeführt, entspannt und getrocknet. Es entsteht ein pulverförmiger Standardrohstoff, dessen SiO_2 -Partikel angegriffen sind. Er enthält neben nicht umgesetztem SiO_2 als Reaktionsprodukte in erster Linie Natrium-Kalziumsilikathydrate.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung silikatischer Komplexrohstoffe, insbesondere von mindestens partiell in Alkali-Erdalkali-silikathydrat umgewandelten Al_2O_3 - und/oder SiO_2 -Trägern für die Herstellung von Rohstoffen und Ausgangsmaterialien zur Schmelze von Glas, bei dem Al_2O_3 - und/oder SiO_2 -Trägern durch Alkali- und Erdalkalihydroxide unter hydrothermalen Bedingungen aufgeschlossen werden, gekennzeichnet dadurch, daß aus an sich bekannten, schwerschmelzbaren silikatischen Rohstoffen, insbesondere feinkörnigen Al_2O_3 - und/oder SiO_2 -Trägern, Alkalihydroxid, Erdalkalihydroxid oder Erdalkalioxid, vorzugsweise Branntkalk und Wasser eine karbonatarme oder karbonatfreie Aufschlammung hergestellt und unter hydrothermalen Bedingungen auf Temperaturen über 100°C , vorzugsweise Temperaturen im Bereich von etwa 120°C bis etwa 200°C erhitzt, danach entspannt und getrocknet, vorzugsweise sprühgetrocknet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß feinkörnige Al_2O_3 - und/oder SiO_2 -Träger mit einem Kornanteil von mindestens 75 % kleiner als 0,2 mm eingesetzt werden.
3. Verfahren zur Herstellung eines komplexen silikatischen Standardrohstoffs nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß eine Aufschlammung mit einem Molverhältnis von $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{CaO}$ von etwa 5 : 1 : 1 bis zu etwa 15 : 1 : 1 hergestellt und hydrothermal behandelt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Aufschlammung mindestens 15 Minuten, vorzugsweise 30 bis 300 Minuten, hydrothermalen Bedingungen ausgesetzt und dabei vorzugsweise ständig in Bewegung gehalten wird.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß in die Aufschlammung Wasserdampf eingeleitet und diese dabei erwärmt undbewegt wird.

6. Verfahren nach Punkt 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die Aufschlammung vorzugsweise kontinuierlich durch Autoklavsysteme, vorzugsweise mittels Dampfstrahlpumpen durch Rohrreaktoren gepumpt und dabei hydrothermalen Bedingungen unterworfen wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

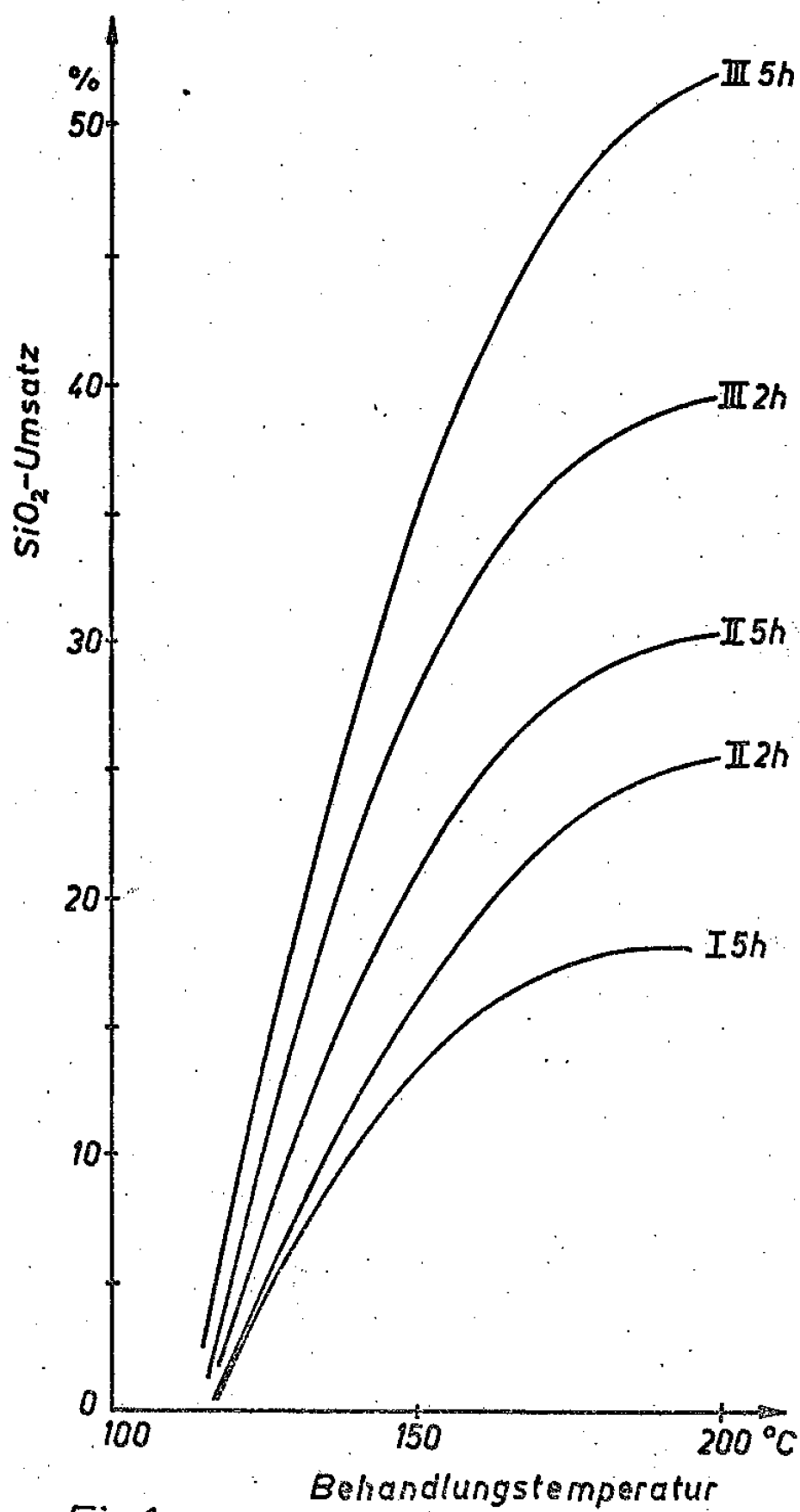


Fig.1