



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 01 B / 268 596 8	(22)	22.10.84	(44)	18.09.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD
(72) Ikier, Hendrik, Dipl.-Ing.; Knop, Peter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem; Pilz, Herbert; Petzold, Dietmar, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Jentzsch, Werner, Dipl.-Chem.; Strauß, Hasso; Roscher, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Wieker, Wolfgang, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Fahlke, Barbara, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Fürtig, Helmut, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Grahn, Eberhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Höse, Werner, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Chojnacki, Karlheinz, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von synthetischen Kieselsäuren

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen Kieselsäuren durch Ausfällen von Kieselsäure aus einer Alkalimetallsilicatlösung infolge Zugabe einer Mineralsäure. Ziel der Erfindung ist ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von gefällten Kieselsäuren aus einer Alkalimetallsilicatlösung, wobei diese durch Umsetzen von kieselensäurehaltigen Laugungsrückständen, die beim Aufschluß von Tonen oder tonerdehaltigen Mineralien mittels anorganischer Säuren anfallen, mit wäßrigen Alkalimetallhydroxidlösungen hergestellt wird. Die Aufgabe der Erfindung, durch die spezielles Tonlaugungsverfahren einen hoch SiO₂-haltigen Rückstand zu erhalten, diesen zu einer Alkalisilicatlösung umzusetzen und aus dieser gefällte Kieselsäure zu gewinnen, wird dadurch erfüllt, daß durch eine mehrstufige Tonlaugung ein SiO₂-Rückstand mit geringen Verunreinigungen hergestellt, dieser mit Alkalilauge zwischen 330 K und 450 K zu einer Alkalisilicatlösung umgesetzt und aus dieser nach Fest-Flüssig-Trennung durch Zugabe einer Mineralsäure gefällte Kieselsäure hergestellt wird.

VEB Chemiekombinat Bitterfeld

Verfahren zur Herstellung von synthetischen Kieselsäuren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen Kieselsäuren durch Ausfällen von Kieselsäure aus einer Alkalimetallsilicatlösung infolge Zugabe einer Mineralsäure, wobei die Alkalimetallsilicatlösung durch Umsetzung von kieselensäurehaltigen Laugungsrückständen, die beim Aufschluß von Tonen oder tonerdehaltigen Mineralien mittels anorganischen Säuren anfallen, mit wäßrigen Alkalimetallhydroxidlösungen hergestellt wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die hinsichtlich ihrer technischen Anwendung gegenwärtig wichtigsten synthetischen Kieselsäuren sind neben den Silicagelen die pyrogenen und die gefällten Kieselsäuren.

Die pyrogenen Kieselsäuren werden nach bekannten Verfahren durch Flammenhydrolyse von Siliciumhalogeniden, z. B. Siliciumtetrachlorid, oder auch durch Lichtbogenverfahren aus Quarz und Kohle hergestellt.

Nach naßchemischen Verfahren gewinnt man gefällte Kieselsäuren durch Entstabilisieren und Ausfällen der in Form kondensierter Silicate gebundenen Kieselsäuren eines gelösten

Silicates infolge Zugabe einer Mineralsäure oder Einleiten eines sauren Gases. Die Fällungskomponente, d. h. die Mineralsäure, wie z. B. Phosphorsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, oder das saure Gas, wie z. B. CO_2 , dienen dabei der Neutralisierung des an das Silicatanion gebundenen Alkaliteils. Die durch den Fällungsprozeß erhaltene Kieselsäureaufschlammung wird anschließend filtriert und durch intensives Waschen vom entstandenen Alkalisalz weitgehend befreit. Der Filterkuchen wird dann getrocknet und das Trockenprodukt bis zur Erreichung der gewünschten Kornfeinheit vermahlen, wobei Stift-, Kugel- und Rohrschwingmühlen Anwendung finden können.

Durch gezieltes Variieren der Fällungsparameter, z. B. Konzentration der Silicatlösung, Konzentration der Mineralsäure, Art der Vermischung der Reaktionspartner, Größe der eingeleiteten Rühr- bzw. Scherintensitäten, Fällungstemperatur und ggf. Zugabe von Fällungshilfsmitteln können Fällungskieselsäuren unterschiedlicher Eigenschaften hergestellt und damit eine breite Palette von Anwendungsmöglichkeiten erschlossen werden.

Die bekanntesten Einsatzformen von Fällungskieselsäuren sind Füllstoffe für polymere Werkstoffe, Trägerstoffe für biologisch aktive Substanzen, Mattierungsmittel in Lacksystemen, Zusatz für Beschichtungsmassen, Füllstoffe für bedrucktes Papier, Trägermaterial für nichtionische oberflächenaktive Mittel in Putz-, Reinigungs- und Waschmitteln, Dickungs- und Suspendiermittel bzw. Emulsionsstabilisatoren in Pharmazeutika und Kosmetika.

In der einschlägigen Fachliteratur wird auf spezifische Ausgestaltungsmöglichkeiten von Verfahren zur Herstellung von Fällungskieselsäuren verwiesen. So können beispielsweise die Konzentrationen der Silicatlösung und der Mineralsäure, meist verdünnte Schwefelsäure, vorgeschrieben werden bzw. auch die Art und Weise der Vermischung der Reaktionspartner. Nach anderen Verfahren wird die Fällung durch Einleiten von

CO₂ bewirkt. Gegebenenfalls erfolgt die Ausfällung bei Anwendung von NH₄Cl in Form einer Fällsalzlösung. Durch hohe Rührintensitäten können die Reaktionen bzw. das Endprodukt in bestimmter Art und Weise beeinflusst werden. Die Isolierung der Kieselsäure kann durch Filtration und Trocknung oder durch Sprühtrocknung der wäßrigen Kieselsäureaufschlämmung erfolgen.

Hauptnachteil der genannten Verfahren ist die kostenaufwendige Rohstoffbasis, da als Silicatkomponente herkömmliches technisches Wasserglas, vorzugsweise sog. Natronwasserglas mit einem Verhältnis SiO₂ : Na₂O = 2:1 bis 4:1, verwendet wird. Gegenwärtig erfolgt die großtechnische Herstellung von derartigen Wasserglaslösungen vorrangig durch Zusammenschmelzen von Quarzsand und Soda in Schmelzwannen bei Temperaturen von 1600 K bis 1800 K und anschließendes Lösen des aus dem Schmelzfluß erstarrten und anschließend zerkleinerten Festglases unter Druck in Wasser. Dieses zweistufige Verfahren ist sehr energieintensiv und mit hohen Anlagenkosten verbunden.

Wesentlich wirtschaftlicher können hingegen Verfahren gestaltet werden, nach denen durch Umsetzung von Quarzsand bzw. Kieselsäure mit wäßrigem Alkalihydroxid Alkalisilicatlösungen hergestellt werden. Es sind z. B. Verfahren bekannt, nach denen aus Abfallkieselsäuren bestimmter metallurgischer Prozesse und Alkalihydroxid Alkalisilicatlösungen hergestellt werden. Derartige metallurgische Produktionsanlagen sind jedoch sehr speziell und nicht immer vorhanden. Die gemäß DE-OS 2.619.604 und DE-AS 2.826.482 vorgeschlagenen Verfahren zur Nutzung von SiO₂-reichem Filterstaub, der in den Abgasreinigungsanlagen von Prozessen zur Herstellung von Silicium bzw. Ferrosiliciumlegierungen anfällt, erfordern zusätzliche Aufwendungen zur technischen Handhabung dieser sehr feinteiligen Filterstäube mit niedrigen Schüttdichten von 150 bis 280 g/l, da das Material zum Agglomerieren neigt und große Transportvolumina erfordert. So gelingt gemäß

DE-AS 2.717.921 eine Verdichtung des kolloidalen Siliciumdioxidstaubes erst durch seine spezielle Behandlung im Fließzustand mittels eines Luftstromes oder gemäß DE-AS 2.717.893 durch eine spezielle Verdichtungsbehandlung in einer Trommel.

Das gemäß DE-AS 2.609.831 vorgeschlagene Verfahren zur Aufbereitung von Siliciumdioxid enthaltenden Abfallflugstäuben zu Fällungskieselsäuren und Silicaten geht auch von Alkalisilicatlösungen auf dieser Rohstoffbasis aus, ohne jedoch auf die genannten Schwierigkeiten bei Transport und Behandlung dieser feinstteiligen Abfallkieselsäuren einzugehen.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, aus Abfallkieselsäuren anderer technischer Prozesse Alkalisilicatlösungen herzustellen, wobei die rohstoffseitige Basis auch für Fällungskieselsäuren gegeben wäre.

Bereits das DRP 563.123 enthält eine Lehre zur drucklosen Behandlung kieselsäurehaltiger Massen, die beim sauren Aufschluß aluminiumhaltiger Gesteine und Erden bei Temperaturen oberhalb 373 K zwecks Verarbeitung auf Aluminium anfallen, mit dem entsprechenden Alkalihydroxid. Diese Laugungsrückstände enthalten jedoch erhebliche Verunreinigungen, insbesondere Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_3O_3 und andere, von der Zusammensetzung des Ausgangsrohstoffes abhängige Fremdbestandteile, womit der Anteil an unlöslichen, nicht verwertbaren Rückständen, die beim Zentrifugieren oder bei der Filtration der silicatischen Rohlösung anfallen, sehr hoch ist. Der aus der Rohlösung nach der Fest-Flüssig-Trennung abge sonderte unlösliche Rückstand, der Alumosilicate, Alkalisilicatlösung, unaufgeschlossene Kieselsäure sowie metall-oxidische, mineralische und organische Fremdbestandteile enthält, hat eine klebrige und zähe Konsistenz, wodurch bei der Fest-Flüssig-Trennung erhebliche technische Schwierigkeiten entstehen, z. B. durch das Verkleben der Filtrationsflächen.

Bisherige Versuche, diese bei der Tonerdegewinnung bzw.

Aluminiumherstellung als Abprodukt anfallenden kieselensäurehaltigen Massen bzw. Tonlaugungsrückstände mit Alkalihydroxid zu technisch verwertbaren Alkalisilicatlösungen im Autoklaven umzusetzen und anschließend zu reinigen, um die geklärte Alkalisilicatlösung dann mit einer Mineralsäure zu Fällungskieselensäuren umzusetzen, ergaben keine ökonomisch und technisch befriedigenden Ergebnisse, da bei der Herstellung der Silicatlösung der SiO_2 -Umsatz gering, die Ausbeute an Alkalisilicatlösung unzureichend und der Rückstand nach der Reinigung der silicatischen Rohlösung schwer handhabbar und kaum technisch verwertbar war.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Nachteile der genannten Verfahren zu beseitigen und ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von synthetischen Kieselensäuren durch Ausfällen von Kieselensäure aus einer Alkalimetallsilicatlösung infolge Zugabe einer Mineralsäure zu ermöglichen, wobei die Alkalimetallsilicatlösung durch Umsetzen von kieselensäurehaltigen Laugungsrückständen, die beim Aufschluß von Tonen oder tonerdehaltigen Mineralien mittels anorganischen Säuren anfallen, mit wäßrigen Alkalimetallhydroxidlösungen hergestellt wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch ein spezielles Verfahren zur mineralsauren Tonlaugung bzw. durch extraktive mineralsaure Nachbehandlung des kieselensäurehaltigen Rückstandes der ersten Laugung unter bestimmten Bedingungen einen Laugungsrückstand mit hohem SiO_2 -Gehalt und geringen metalloxidischen Verunreinigungen herzustellen, diesen Laugungsrückstand mit Alkalihydroxid zu Alkalisilicatlösungen umzusetzen, die Alkalisilicatlösung zu reinigen und schließlich durch Zugabe einer Mineralsäure zu der Alkalisilicatlösung gefällte Kieselensäuren wirtschaftlich herzustellen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die mineralsaure Extraktion des Tons oder tonerdehaltigen Materials mit einer Korngröße von 0,5 bis 10 mm, vorzugsweise 0,5 bis 2 mm, mit 12 bis 21 %iger Salzsäure bei deren Siedetemperatur so geführt wird, daß der Extraktionsrückstand einen Gehalt an größtenteils amorphen SiO_2 von 60 bis 95 Ma.%, vorzugsweise 75 bis 95 Ma.% und einen Al_2O_3 -Gehalt von weniger als 15 Ma.%, vorzugsweise weniger als 10 Ma.% besitzt, und daß durch extraktive saure Nachbehandlung des kieselensäurehaltigen Extraktionsrückstandes mit frischer Säure gleicher Konzentration, die zur ersten Extraktion zurückgeführt wird, der Gehalt an Al_2O_3 auf weniger als 5 Ma.% verringert wird sowie daß der somit hergestellte Laugungsrückstand nach Auswaschung und ggf. Trocknung dann mit wäßriger Alkalimetallhydroxidlösung, vorzugsweise Natronlauge, zwischen 330 K und 450 K zu einer Alkalisilicatlösung mit einem Gewichtsverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 3,0, vorzugsweise 3,2 bis 3,4, umgesetzt wird, daß diese durch Fest-Flüssig-Trennung und ggf. Zugabe von Aktivkohle oder Flockungsmitteln gereinigt wird und schließlich, daß aus dieser gereinigten Alkalisilicatlösung durch Zugabe einer Mineralsäure, vorzugsweise Schwefelsäure, gefällte Kieselsäure hergestellt wird.

Der gemäß o.g. mineralsaurer Extraktion und extraktiver Nachbehandlung gewonnene Laugungsrückstand ist feinkörnig und porös, hat eine spezifische Oberfläche von 50 bis 250 m^2/g und besitzt einen röntgenamorphen Anteil von mehr als 85 Ma.%.

Eine typische Zusammensetzung des somit erhaltenen Tonlaugungsrückstandes geht aus der Tabelle 1 hervor:

Tabelle 1: Zusammensetzung von normal und intensiv mit HCl gelaugten SiO_2 -Rückständen (Beispiel)
Angaben in Ma.%)

Bestandteile	Zusammensetzung I nach normaler Extraktion	Zusammensetzung II nach extraktiver Nachbehandlung
SiO_2	74,0	80,0
Al_2O_3	9,2	3,5
Fe_2O_3	0,8	0,5
TiO_2	3,4	4,2
Rest	ad. 100,0	ad. 100,0

Die Umsetzung des intensiv gelaugten SiO_2 -Rückstandes gemäß Zusammensetzung II der Tabelle 1 mit Natronlauge erfolgt bei Temperaturen zwischen 330 K und 450 K, vorzugsweise zwischen 350 K und 370 K. Nach Zugabe von feinteiliger Aktivkohle oder einem Flockungsmittel mit einem Anteil in der Lösung von 1 bis 20 g/l wird die noch warme Rohlösung bei ca. 320 K bis 350 K z. B. mit Hilfe eines Vakuumfilters geklärt, wobei ein Dederon-Filtertuch verwendet wird. Als Filtrat erhält man eine hellgelbe, nur leicht getrübe Silicatlösung. Die Fällung der Kieselsäure aus der Silicatlösung erfolgt in Verdünnung nach Zugabe von zusätzlichem Wasser mit ebenfalls verdünnter, vorzugsweise 10 bis 50 %iger Schwefelsäure bei 350 K bis 370 K z. B. in einem Behälter aus rostfreiem Stahl, wobei der Fällvorgang durch intensives Rühren unterstützt wird.

Die Erfindung wird anhand folgender Beispiele erläutert:

Beispiel 1:

10 kg Ton der Korngröße von vorzugsweise 0,5 bis 2 mm bzw. auch 2 bis 10 mm werden mit 37 l einer 20 %igen HCl 6 bis 8 h bei Siedetemperatur gelaugt. Nach Abtrennung der Chlorldösung resultiert ein Rückstand, der bei Analyse einer gewaschenen und getrockneten Probe die Zusammensetzung I

der Tabelle 1 aufweist. Der aus dieser Laugung resultierende Rückstand wird erneut mit der gleichen Säuremenge unter gleichen Bedingungen extrahiert. Anschließend wird die entstehende Al-Chlorid-arme stark salzsaure Lösung abgetrennt und zur Laugung von Frischton in der ersten Stufe zurückgeführt. Nach 3stufiger Gegenstromwäsche und Trocknung bei 383 K resultiert ein Laugungsrückstand mit deutlich vermindertem Gehalt an Al_2O_3 und Fe_2O_3 entsprechend Zusammensetzung II der Tabelle 1, der bei Einsatz in der Umsetzungsstufe mit NaOH die bisherigen Probleme des zu geringen Umsetzungsgrades und der hohen Schwierigkeiten der anschließenden Fest-Flüssig-Trennung wesentlich reduziert. Der Filtrationsrückstand nach der Umsetzung mit Natronlauge beträgt bei dem Tonlaugungsrückstand entsprechend Zusammensetzung II 10 bis 30 Gew.% der Rohlösung, während dieser bei Umsetzung des Tonlaugungsrückstandes gemäß Zusammensetzung I etwa 50 Gew.% der Rohlösung betrug.

Beispiel 2:

Es werden 3,4 l Wasser vorgelegt, 278 g NaOH in Form von Ätznatron eingerührt und dann auf ca. 350 K erhitzt. Es entsteht eine Alkalilauge mit ca. 7,7 Ma.% NaOH. In diese werden 1000 g Tonlaugungsrückstand der Zusammensetzung II der Tabelle 1 suspendiert, wobei die Temperatur auf 360 K bis 365 K gehalten wird. Nach 2 Stunden ist die Silicatbildung abgeschlossen. In diese Natriumsilicatlösung werden ca. 5 g/l Aktivkohle eingegeben. Die noch warme Rohlösung wird bei ca. 340 K mit Hilfe eines Vakuumfilters geklärt, wobei ein Dederon-Filtertuch verwendet wird. Als Filtrat werden 3650 g silicatische Reinslösung erhalten; der Filtrationsrückstand beträgt 993 g. Eine Analyse der Alkalisilicatlösungen ergibt 53,17 g/l Na_2O und 180,80 g/l SiO_2 bzw. etwa 20,0 Ma.% Silicat mit einem Gewichtsverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3,4 : 1$. Die Dichte beträgt 1,17 g/cm³. Die Einstellung höherer Dichten ist möglich.

Es wird von den 3650 g Reinslösung eine Teilmenge von 1000 g abgenommen und diese durch Zugabe von 3,5 l H_2O bei etwa

350 K bis 360 K verdünnt. In diese verdünnte Silicatlösung werden bei einer Temperatur von 355 K bis 360 K die restlichen 2650 g Reinslösung und gleichzeitig 0,752 l 30 %ige Schwefelsäure innerhalb von 60 Minuten zudosiert. Der Fällvorgang wird durch einen Propellerrührer mit 710 min^{-1} Umdrehungszahl unterstützt. Die erhaltene Fällungssuspension wird anschließend mit der gleichen Säure auf einen pH-Wert von ca. 5,0 angesäuert. Die ausgefallene Kieselsäure wird nach Abtrennen des sauren Wassers weitgehend säure- und salzfrei gewaschen, getrocknet, in einer Kugelmühle zerkleinert und schließlich gesichtet.

Es werden 510 g Fällungskieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von $170 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem Schüttgewicht von 120 g/l erhalten. Etwa 92 Ma.% des Materials haben eine Korngröße $10 \mu\text{m}$.

Beispiel 3

Analog Beispiel 2 wird die Alkalisilicatlösung aus 7,7 %iger Natronlauge und dem gleichen Tonlaugungsrückstand hergestellt sowie durch Zugabe von Aktivkohle und durch Filtration gereinigt. Gleichfalls wird von den 3650 g Reinslösung eine Teilmenge von 1000 g abgenommen und in gleicher Weise verdünnt. Die restlichen 2650 g Reinslösung und 0,752 l 30 %ige Schwefelsäure werden diesmal innerhalb von 130 Minuten zudosiert.

Anschließend wird auf einen pH-Wert von 5,0 angesäuert. Die ausgefallene Kieselsäure wird abgetrennt, gewaschen, getrocknet, vermahlen und gesichtet.

Es werden 530 g Fällungskieselsäure gewonnen mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von $90 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem Schüttgewicht von 120 g/l. Etwa 94 Ma.% des Materials haben eine Korngröße $10 \mu\text{m}$.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von synthetischen Kieselsäuren mit einer spezifischen Oberfläche von mind. $80 \text{ m}^2/\text{g}$, gemessen nach BET, durch Ausfällen von Kieselsäure aus einer Alkalimetallsilicatlösung infolge Zugabe einer Mineralsäure, wobei die Alkalimetallsilicatlösung durch Umsetzen von kieselensäurehaltigen Laugungsrückständen, die beim Aufschluß von Tonen oder tonerdehaltigen Mineralien mittels anorganischer Säuren anfallen, mit wäßrigen Alkalimetallhydroxidlösungen hergestellt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Tone bzw. tonerdehaltigen Mineralien mit einer Mineralsäure mehrstufig bis zu einem Al_2O_3 -Gehalt von höchstens 5 Ma.% ausgelaugt werden und daß der so entstandene Rückstand mit Alkalilauge zu einer Alkalimetallsilicatlösung mit einem Gewichtsverhältnis $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 3,0, vorzugsweise von 3,2 bis 3,4 umgesetzt wird und daß diese Alkalimetallsilicatlösung durch Fest-Flüssig-Trennung bzw. Zugabe von Aktivkohle oder Flockungsmitteln gereinigt wird.
2. Verfahren nach Pkt. 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des hoch reaktionsfähigen SiO_2 -Materials natürliche Schichtsilicate in einer Korngröße von 0,5 bis 10 mm, vorzugsweise 0,5 bis 2 mm, mit 12 bis 21 %iger Salzsäure in 100 % Stöchiometrie 5 - 10 h bei Siedetemperatur umgesetzt werden und nach erfolgter Fest-Flüssig-Trennung der Rückstand ein zweites Mal mit frischer Säure unter gleichen Bedingungen extrahiert wird, wobei die dabei anfallende stark saure Lösung zur Umsetzung in die erste Stufe zurückgeführt wird.
3. Verfahren nach Pkt. 1, dadurch gekennzeichnet, daß der alkalische Aufschluß des gelaugten SiO_2 -Rückstandes bei Temperaturen zwischen 330 K und 450 K, vorzugsweise zwischen 350 K und 370 K, erfolgt.

4. Verfahren nach Pkt. 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalisilicatlösung durch Fest-Flüssig-Trennung, ggf. auch durch Zugabe von feinteiliger Aktivkohle und/oder einem Flockungsmittel mit einem Anteil in der Lösung von 1 bis 10 g/l bei einer Silicatkonzentration von 6 bis 40 Ma.‰ gereinigt wird.