



ESPAÑA

19 ES	21	48 1594	10 AI
22	FECHA DE PRESENTACION		
15 JUN. 1978			

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

CADU

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO P 28 26 432.6	32 FECHA 16 de junio de 1.978	33 PAIS República Federal Alemana.
---	----------------------------------	---------------------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C01B 33/32	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES DE SILICATO.

71 SOLICITANTE (S)
HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Düsseldorf, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Dr. Peter Volgnandt.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ ACEBO.

Objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de soluciones de silicato filtrables, libres de residuo, por reacción de los polvos volantes que se obtienen en la producción de silicio ó bien de aleaciones de ferrosilicio, con soluciones de hidróxido de metal alcalino.

Generalmente se obtienen las soluciones de silicato por fusión conjunta de arena de cuarzo, lo más pura posible, con sosa ó potasa a 1400 hasta 1500°C y disolución a continuación de los vidrios en trozos obtenidos en agua, bajo presión y a temperaturas más elevadas. Este procedimiento resulta muy costoso tanto debido a los aparatos como también debido a las cantidades de energía necesarias e implica en total unos costes de energía y de instalación relativamente altos.

Asímismo es conocido el hacer reaccionar ácidos silícicos residuales amorfos con lejía sódica a silicatos. Lo desventajoso en un procedimiento de éstos es, sin embargo, que los ácidos silícicos residuales puros no están disponibles en cantidad suficientemente grande, por lo que en la mayoría de los casos se está forzado a elaborar materias primas más o menos impurificadas.

Por ejemplo contienen los gases de salida que se forman en la obtención de silicio ó bien de aleaciones de ferrosilicio en hornos eléctricos unos componentes sólidos finamente repartidos, los así llamados polvos volantes, que en la purificación de estos gases de salida se presentan en cantidades considerables como productos residuales. Tales polvos volantes se componen en su mayor parte de dióxido de silicio amorfo, (aproximadamente 89 hasta 98%) que está impurificado por óxidos de metal y carbono.

En la publicación alemana DOS 26 19 604 se describe un procedimiento para la obtención de silicato líquido por reacción de estos polvos volantes con hidróxido de metal alcalino y agua a temperaturas entre 75 y 100°C. El silicato así obtenido contiene, sin embargo, conforme al producto de partida empleado unas impurezas que, según indicaciones en esta publicación, se pueden eliminar por filtración de las soluciones de silicato a través de un filtro de presión. La realización de una filtración de éstas, sin embargo, no se explica con más detalle y también en los ejemplos de la publicación se prescinde expresamente de una separación de las impurezas. Ensayos han demostrado, sin embargo, que las soluciones de silicato obtenidas según las indicaciones en esta publicación prácticamente no son filtrables (véase ensayo comparativo 1) por lo que según éste procedimiento se obtienen en efecto unos silicatos solo muy impurificados que solo se pueden emplear para una aplicación en fines industriales especiales.

El cometido de la presente invención era, por lo tanto, desarrollar un procedimiento para la obtención de silicatos líquidos a partir de tales polvos volantes con el que se pudiesen obtener soluciones de silicato filtrables y liberadas de los residuos insolubles, que ofrezcan posibilidades de empleo industriales de gran alcance.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de soluciones de silicato por reacción de los polvos volantes que se producen en la obtención de silicio ó bien de aleaciones de ferrosilicio con soluciones acuosas de hidróxido de metal alcalino a temperaturas más elevadas y filtración a continuación de las

soluciones obtenidas, que se caracterizan porque el polvo volante se trata con una solución acuosa al 6 hasta 15% en peso de hidróxidos de metal alcalino a temperaturas de 120°C hasta 190°C y una presión de 2,9 hasta 18,6 bar en el autoclave, ascendiendo la proporción en peso entre la solución de hidróxido de metal alcalino y el polvo volante sólido a 2:1 hasta 5:1.

Sorprendentemente se ha descubierto que la realización de la reacción bajo las condiciones indicadas conduce a productos de reacción que se pueden filtrar fácilmente. De esta manera se pueden obtener de tales polvos volantes, que hasta ahora se depositaban en gran parte como productos residuales, en buenos rendimientos, referido al dióxido de silicio contenido en los polvos volantes, silicatos de múltiples aplicaciones que están libres de residuos insolubles.

Para el procedimiento de la presente invención es de importancia esencial que la proporción en peso entre la solución acuosa del hidróxido de metal alcalino y el polvo volante sólido empleado sea superior o igual a 2:1. Si se queda por debajo de esta proporción no se obtiene silicatos líquidos sino un producto de reacción sólido que solo se puede retirar mecánicamente del autoclave, (véase el ensayo comparativo 2). Han demostrado ser especialmente ventajosas proporciones en peso entre solución de hidróxido de metal alcalino y polvos volantes sólidos en la zona de 2:1 hasta 5:1. En principio conducen también preparados de reacción con proporciones en peso superiores a 5:1 a silicatos líquidos, pero aquí se obtienen unas soluciones mucho más diluidas que en la mayoría de los casos se han de concentrar

para su ulterior utilización.

Convenientemente se mantiene en la realización de la reacción unas temperaturas en la zona de 120 hasta 190°C ya que la ligadura de los silicatos líquidos según la proporción molar deseada entre SiO₂ y Me₂O (Me=metal alcalino) bajo las condiciones de reacción indicadas es dependiente de la temperatura. Especialmente con respecto a la obtención de silicatos con mayor contenido de sílice, con una proporción molar entre SiO₂/Me₂O de por ejemplo 4:1, ha demostrado ser ventajoso mantener la temperatura de reacción en la zona entre 130 hasta 170°C.

La presión en el autoclave deberá encontrarse durante la reacción en la zona de 2,9 hasta 18,6 bar. Por lo general también se pueden emplear presiones mayores, pero éstas no conducen a ninguna mejora de los resultados, exigiendo sin embargo medidas más costosas. Para el límite inferior de la presión a emplear se deberá tener en consideración la temperatura de reacción seleccionada. Teniendo en consideración la proporción en peso a mantener entre la solución de hidróxido de metal alcalino y el polvo volante la presión deberá ser tan alta de manera que a una temperatura previamente dada el agua en el autoclave se mantenga en fase líquida. Ventajosamente se trabaja a presiones en la zona de 8,8 hasta 14,7 bar.

Como hidróxidos de metal alcalino se pueden emplear tanto el hidróxido sódico como también el hidróxido potásico, debiendo presentar las soluciones acuosas empleadas convenientemente un contenido en hidróxido de metal alcalino en la zona de un 6 hasta 15% en peso.

Para el procedimiento de la presente invención

entran por lo general en consideración los polvos volantes que se presentan en la obtención de silicio ó de ferrosilicio y que, generalmente, muestran la siguiente composición (indicaciones en porcentos en peso):

5	SiO ₂ :	89 - 98
	SiC :	0,2-0,7
	C :	0,2-2,5
	Fe ₂ O ₃ :	0,05-2,5
	Al ₂ O ₃ :	0,1-1,5
10	TiO ₂ :	0,01-0,05
	CaO :	0,07-0,8
	MgO :	0,2-1,5
	Na ₂ O :	0,1 - 1
	K ₂ O :	0,3-2,2
15	P :	0,03-0,1
	S :	0,03-0,5

La forma en que se emplea el polvo volante para el procedimiento de la presente invención no tiene importancia; se puede utilizar tanto en forma de polvo ó también como granulado ó bien en forma de píldoras.

Las soluciones de silicato obtenidas en la reacción son facilmente filtrables empleando las técnicas de filtración tradicionales, por ejemplo, a través de un filtro de vacío con filtro de perlón, ó, tratándose de líquidos más viscosos, con ayuda de un filtro de presión. Como filtrado se obtienen aquí silicatos líquidos, libres de residuo, en la mayoría de los casos claros, teñidos de amarillo que, en dependencia del polvo volante empleado, así como de la solución de hidróxido de metal alcalino, muestran contenidos en sólidos de un 15 hasta 35% en peso, pudiendo

ascender la proporción molar entre SiO_2 y Me_2O a 2,2:1 hasta 4:1.

Los silicatos obtenidos se pueden utilizar para los fines de aplicación conocidos usuales, tales como por ejemplo en agentes de lavado y de limpieza, como aglutinantes y adhesivos, para recubrimientos e impregnaciones, para la obtención de materiales de carga, para la preparación de silicatos inorgánicos ó de geles de sílice.

Según la finalidad de empleo prevista para los silicatos pudiera ser deseable realizar un descoloreamiento de las soluciones ligeramente teñidas, lo que se puede lograr sin embargo, por ejemplo, fácilmente mediante adición de carbón activo y nueva filtración.

Un descoloreamiento de los silicatos líquidos también es posible mediante el empleo de agentes de oxidación, por ejemplo, solución al 30% de peróxido de hidrógeno. Soluciones de silicato claras como agua se pueden obtener además si el polvo volante se trata, antes de la reacción con la solución de hidróxido de metal alcalino a temperaturas en la zona entre 400 hasta 600°C con oxígeno del aire.

Como ya se ha mencionado conduce el procedimiento de la presente invención, según las condiciones de reacción empleadas, por lo general a un alto rendimiento en dióxido de silicio, referido al polvo volante empleado. Mayores rendimientos se pueden lograr especialmente mediante una elaboración adicional de la torta de filtración que queda después del filtraje. Estas tortas de filtración contiene, debido a su estructura porosa, así como su mayor superficie, aún considerables cantidades de silicato que se pueden extraer por lavado con agua ó también con solución de hidróxido de metal

alcalino correspondientemente diluida, obteniéndose soluciones diluidas de silicato.

Según una forma de ejecución especial del procedimiento de la presente invención se emplean las soluciones de silicato diluidas obtenidas por como mínimo un solo lavado con agua, ó con la solución de hidróxido de metal alcalino correspondientemente diluida, de nuevo junto con solución de hidróxido de metal alcalino fresca para la reacción de ulterior polvo volante.

La realización del procedimiento de la presente invención se describe con más detalle en los ejemplos a continuación.

EJEMPLO 1.-

En un autoclave usual, provisto de agitador, de acero de níquel al cromo, con una capacidad de 2 litros, se introducen los componentes de reacción, 301 g de polvo volante graculado, (contenido de agua 25%, contenido de SiO_2 en el polvo volante aproximadamente un 90%), 192 g de lejía sódica al 50% y 539 g de agua, es decir, el preparado comprende 226 g de polvo volante y 806 g de lejía sódica acuosa con un contenido de 118,7 g de NaOH/l , siendo la proporción entre solución y sólidos de 3,57:1. Al comenzar el calentamiento se generó en el autoclave con un gas externo inerte, por ejemplo, nitrógeno, una presión inicial de 3,9 bar. A continuación se calentó la mezcla de reacción a 170°C y se agitó a una presión de 14,7 bar durante 2 horas. Después de enfriar se pudo filtrar la mezcla de reacción sin problema alguno con ayuda de un filtro de perlón a través de un filtro de succión. Se obtuvieron 429 g de silicato con un contenido en sólidos de un 26,9% y una proporción entre SiO_2 y Na_2O

6 de 2,5:1 (19,23% de SiO_2 ; 7,69% de Na_2O).

La torta de filtración residual se lavó a continuación dos veces con agua. Resultaron:

5 En el primer agua de lavado 600 g de silicato (8,84% de SiO_2 ; 3,59% de Na_2O),

en el segundo agua de lavado 465 g de silicato (5,38% de SiO_2 ; 2,15% de Na_2O).

El rendimiento total en SiO_2 como silicato disuelto ascendió por lo tanto a un 79%.

10 La realización de los ejemplos descritos a continuación corresponde, siempre que no se indique otra cosa, a lo señalado en el ejemplo 1.

EJEMPLO 2.-

Preparado:

15 226 g de polvo volante (aproximadamente al 90%)

806 g de lejía sódica con un contenido de 118,7 g de $\text{NaOH}/1$

(192 g de lejía sódica al 50% y 614 g de agua),

proporción entre solución y sólidos: 3,57:1.

Condiciones de reacción:

20 170°C; 14,7 bar; 1 hora.

Se obtuvieron:

560 g de silicato con un contenido en sólidos de un 27,5%

y una proporción entre SiO_2 y Na_2O de 2,64:1 (19,96%

de SiO_2 ; 7,55% de Na_2O).

25 En el primer agua de lavado 502 g de silicato (9,21% de SiO_2 ; 4,05% de Na_2O),

en el segundo agua de lavado 435 g de silicato (2,9% de SiO_2 ; 1,2% de Na_2O).

Rendimiento en SiO_2 : 84%.

EJEMPLO 3.-

Preparado:

225 g de polvo volante (aproximadamente al 90%)

808 g de lejía sódica con un contenido de 90,3 g de NaOH/l

5 (149 g de lejía sódica al 50% y 659 g de agua),

proporción entre solución y sólidos: 3,59:1.

Condiciones de reacción:

150°C; 8,8 bar; 2 horas.

Se obtuvieron:

10 618 g de silicato con un contenido en sólidos de un 23,7%

y una proporción entre SiO₂ y Na₂O de 3,33:1 (18,2% de SiO₂;
5,46% de Na₂O).En el primer agua de lavado 267 g de silicato (11,81% de SiO₂;
3,7% de Na₂O),15 en el segundo agua de lavado 344 g de silicato (4,94% de SiO₂;
1,65% de Na₂O).Rendimiento en SiO₂: 79%.EJEMPLO 4.-

Preparado:

20 300 g de polvo volante (aproximadamente al 90%),

777 g de lejía sódica con un contenido de 96,8 g de NaOH/l

(150 g de lejía sódica al 50% y 627 g de agua).

Proporción entre solución y sólidos: 2,59:1.

Condiciones de reacción:

25 130°C; 8,8 bar; 1 hora.

Se obtuvieron:

510 g de silicato con un contenido en sólidos de un 26,3%

y una proporción entre SiO₂ y Na₂O de 3,85:1 (20,91% de
SiO₂; 5,43% de Na₂O).

30 En el primer agua de lavado 445 g de silicato (11,62% de

SiO₂; 3,18% de Na₂O),

en el segundo agua de lavado 435 g de silicato (4,27% de SiO₂,
1,36% de Na₂O).

Rendimiento en SiO₂: 64%.

5 EJEMPLO 5.-

Preparado:

196 g de polvo volante (aproximadamente al 90%)

846 g de lejía sódica con un contenido de 70,1 g de NaOH/l
(119 g de lejía sódica al 50% y 727 g de agua).

10 Proporción entre la solución y sólidos: 4,32:1.

Condiciones de reacción:

150°C; 8,8 bar; 2 horas.

Se obtuvieron:

731 g de silicato con un contenido en sólidos de un 19,1%

15 y una proporción entre SiO₂ y Na₂O de 3,18:1

(14,5% de SiO₂; 4,56% de Na₂O).

En el primer agua de lavado 374 g de silicato (5,63% de SiO₂;
1,91% de Na₂O),

20 en el segundo agua de lavado 249 g de silicato (2,79% de SiO₂;
1,05% de Na₂O).

Rendimiento en SiO₂: 76%.

EJEMPLO 6.-

Preparado:

180 g de polvo volante (aproximadamente al 90%),

25 846 g de lejía sódica con un contenido de 70,1 g de NaOH/l
(119 g de lejía sódica al 50% y 727 g de agua).

Proporción entre solución y sólidos: 4,7:1.

Condiciones de reacción:

150°C; 8,8 bar; 30 minutos.

30 Se obtuvieron:

750 g de silicato con un contenido en sólidos de un 18,3%
y una proporción entre SiO_2 y Na_2O de 3,02:1
(13,75% de SiO_2 ; 4,25% de Na_2O).

5 En el primer agua de lavado 339 g de silicato (5,54% de SiO_2 ,
2,03% de Na_2O),

en el segundo agua de lavado 308 g de silicato (2,11% de SiO_2 ;
0,81% de Na_2O).

Rendimiento en SiO_2 : 79%.

EJEMPLO 7.-

10 Preparado:

346 g de polvo volante (aproximadamente al 90%),

728 g de lejía sódica con un contenido de 139,4 g de $\text{NaOH}/1$

(204 g de lejía sódica al 50% y 524 g de agua).

Proporción entre solución y sólidos: 2,1:1.

15 Condiciones de reacción:

150°C; 3,8 bar; 2 horas.

Después de enfriar la mezcla de reacción se
obtuvo un líquido viscoso, tenaz. Este se filtró con ayuda
de un filtro de presión a 90°C y 2,9 bar.

20 Se obtuvieron:

334 g de silicato con un contenido en sólidos de un 33,6%

y una proporción entre SiO_2 y Na_2O de 3,38:1,

(25,94% de SiO_2 ; 7,67% de Na_2O).

En el primer agua de lavado 772 g de silicato (13,84% de SiO_2 ;

25 4,53% de Na_2O ,

en el segundo agua de lavado 560 g de silicato (4,07% de
 SiO_2 ; 1,44% de Na_2O).

Rendimiento total en SiO_2 : 69%.

EJEMPLO 8.-

30 Preparación de un silicato potásico.

Preparado:

230 g de polvo volante (aproximadamente al 90%)

806 g de lejía potásica con un contenido de 120 g de KOH/l
(114 g de lejía potásica al 85% y 692 g de agua).

5 Proporción entre solución y sólidos: 2,88:1.

Condiciones de reacción:

170°C; 14,8 bar; 2 horas.

Se obtuvieron:

10 804 g de silicato con un contenido en sólidos de un 27,1% y
una proporción entre SiO₂ y K₂O de 2,41:1 (19,14% de
SiO₂; 7,94% de K₂O).

En el primer agua de lavado 549 g de silicato (4,06 % de SiO₂;
2,04% de K₂O),

15 en el segundo agua de lavado 367 g de silicato (1,45 % de
SiO₂; 0,93% de K₂O).

Rendimiento en SiO₂: 72%.

Ejemplo comparativo 1.-

20 Según las indicaciones en la publicación ale-
mana DOS 26 19604 (ejemplo 2) se hizo reaccionar polvo volan-
te con lejía sódica acuosa sin la aplicación de presión.

Preparado:

367 g de polvo volante (aproximadamente al 90%)

848 g de lejía sódica con un contenido de 81 g de NaOH/l
(138 g de lejía sódica al 50% y 710 g de agua).

25 Condiciones de reacción:

La mezcla de reacción se calentó en un reci-
piente abierto bajo agitación en el transcurso de 30 min a
85°C y a continuación se vertió para su enfriamiento en
otro recipiente frío.

30 Se obtuvieron:

1,210 g de silicato, que, sin embargo, no se podía filtrar ni a través de un filtro de vacío con distintos tipos de filtro (perlón, papel, etc) ni tampoco a través de un filtro de presión (2,9 bar).

5 Ejemplo comparativo 2

Preparado:

500 g de polvo volante (aproximadamente al 90%)

600 g de lejía sódica con un contenido de 148,4 g de NaOH/l
(178 g de lejía sódica al 50% y 422 g de agua).

10 Proporción entre solución y sólidos: 1,2:1.

Condiciones de reacción:

150°C; 8,8 bar.

Después de alcanzar la temperatura de reacción deseada de 150°C solidificó el preparado y ya no se podía agitar. De esta manera no se pudo obtener silicato líquido.

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicados son susceptibles de modificaciones de detalle,
20 en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de soluciones de silicato por reacción de los polvos volantes que se producen en la obtención de silicio ó bien de aleaciones de ferrosilicio, con soluciones acuosas de hidróxido de metal alcalino a temperaturas más elevadas y filtración a continuación de las soluciones obtenidas, caracterizado porque polvo volante se trata con una solución acuosa al 5 hasta 15% en peso de hidróxido de metal alcalino a temperaturas de 120°C hasta 190°C y una presión de 2,9 hasta 18,6 bar en el autoclave, ascendiendo la proporción en peso entre la solución de hidróxido de metal alcalino y el polvo volante sólido a 2:1 hasta 5:1.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la torta de filtración que queda una vez efectuada la filtración se lava como mínimo una vez con agua o con la cantidad correspondiente de solución de hidróxido de metal alcalino diluida y la solución de silicato diluida así obtenida se emplea junto con la solución de hidróxido de metal alcalino para la reacción de ulterior polvo volante.

3.- Procedimiento para la obtención de soluciones de silicato, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 JUN. 1979

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN.
J.M. GOMEZ ACEAÑO Y POMBO
p. p. Firmador: Alejandro Calle López