

001077

Dr. Roelen

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943
(RGL II S. 150)

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
12. AUGUST 1944

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 746 573

KLASSE 12i GRUPPE 38

H 170154 IVb/12i

* Dr. Max Stauber in Köln *

ist als Erfinder genannt worden

Gebr. Herrmann in Köln-Ehrenfeld

Verfahren zur Herstellung kolloider Kieselsäurelösungen

Zusatz zum Patent 729 751

patentiert im Deutschen Reich vom 4. Dezember 1942 an

Das Hauptpatent hat angefangen am 4. Februar 1941

Patenterteilung bekanntgemacht am 13. Januar 1944

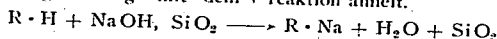
In dem Hauptpatent ist ein Verfahren zur Herstellung kolloider Kieselsäurelösungen beschrieben, welches auf der Reaktion zwischen Wasserglaslösungen und Wasserstoffaustauschern auf Harzbasis beruht. Derartige Reaktionen mit festen Ionenaustauschern werden im allgemeinen technisch in Form einer Filtration der zu behandelnden Flüssigkeit durch eine Schicht des Austauschers verwirklicht. Der Grund gerade zu dieser Ausführungsform liegt darin, daß hierdurch die Austauschreaktionen, trotzdem sie zu Gleichgewichten führen, durch die stufenweise aufeinanderfolgende Einwirkung der Filterschichten und dadurch hervorgerufene ständige einseitige Verschiebung des Gleichgewichts praktisch doch mit quantitativer Umsetzung durchgeführt werden können. Bei Anwendung dieses Filtrationsverfahrens auf den vorliegen-

den Fall ergeben sich jedoch Schwierigkeiten, die sich in einer allmählichen Abnahme der Leistungsfähigkeit des Austauschers nach mehrmaliger Regeneration zeigen. Der Grund für diese Abnahme liegt nicht in einer Schädigung der Struktur des Austauschers durch das alkalische Wasserglas, sondern, wie die Untersuchungen ergeben haben, in einer fortschreitenden Ablagerung von Kieselsäure in dem porösen Austauscher und der dadurch bedingten Erschwerung des Ionenaustauschs. Kolloide Kieselsäurelösungen sind besonders bei einer Wasserstoffionenkonzentration im Bereiche $pH = 6-7$ instabil und neigen zur Gallertbildung. Da beim Übergang vom alkalischen Wasserglas zum sauren Sol innerhalb der Säule des Austauschers notwendig dieser pH -Bereich berührt wird und entsprechend dem Tempo der Filtration auch

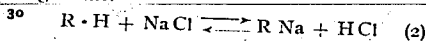
längere Zeit an bestimmten Stellen der Filtersäule erhalten bleibt, so findet hier eine wenn auch zunächst geringfügige Abscheidung von Kieselsäure statt, die sich bei der nachfolgenden Regeneration des Austauschers mit Säure nicht mehr auflöst. Nach mehrmaliger Benutzung des Austauschers im Wechsel von Filtration und Regeneration ist diese Kieselsäureablagerung so stark geworden, daß sie die Leistung wesentlich herunderdrückt und eine vollständige Erneuerung des Austauschmaterials erforderlich macht.

Im Gegensatz hierzu vermeidet die Ausführung der Austauschreaktion nach dem beanspruchten Verfahren jegliche Abscheidung von Kieselsäure und gestattet ohne Leistungsabnahme eine mehrhundertmalige Benutzung, was natürlich für die Rentabilität des Verfahrens von wesentlichem Einfluß ist.

Diese Ausführungsform besteht darin, daß die verdünnte Wasserglaslösung mit dem



Die daneben verlaufende Reaktion zwischen dem das Wasserglas verunreinigenden Salzen, z.-B. Natriumchlorid, und dem Wasserstoffaustauscher führt dagegen infolge Bildung von freier starker Säure zu einem Gleichgewicht:



Das Wesen des Verfahrens besteht also darin, daß die Reaktion I in einem einfachen Rührprozeß durchgeführt wird, während die Gleichgewichtsreaktion II durch eine Schichtenfiltration zu einseitigem quantitativem Verlauf gebracht wird.

Zur weiteren Reinigung des so erhältlichen Rohsols erfolgt anschließend in der gebräuchlichen Weise Filtration durch eine Säule des H_2 -Austauschers, um die noch vorhandenen Neutralsalze zu spalten, so daß nur die entsprechenden freien Säuren im Sol verbleiben. Letztere können sodann in bekannter Weise durch einen Hydroxyl-austauscher entfernt werden, wodurch ein absolut reines Sol gewinnbar ist.

Beispiel

150 g Wasserstoffaustauscher der Körnung 0,1 bis 0,5 mm werden mit 450 ccm Wasserglaslösung, welche 3 % SiO_2 enthält, in einem Rührwerk vermischt, und nach etwa 1 Minute wird das gebildete saure Kieselsohl durch ein Sieb abgelassen. Man wiederholt diese Operation ein zweites Mal und noch ein drit-

Austauscher zunächst durch eine Rührvorrichtung vermischt wird, so daß ein saures Sol der Kieselsäure entsteht. Hierbei hat sich gezeigt, daß die Reaktion fast momentan verläuft, insbesondere bei Verwendung klein-körnigen oder pulverförmigen Austauschers. Bei Verwendung einer genügenden Menge des Austauschers wird der instabile Bereich von $pH =$ etwa 6—7 derart schnell überschritten, daß keinerlei Kieselsäureabscheidung erfolgt und der Austauscher ohne Einbuße seiner ursprünglichen Wirksamkeit außerordentlich oft regeneriert werden kann. Die Wasserglaslösung kann entweder in einer Zugabe oder unterteilt in mehrere Partien mit dem Austauscher vermischt werden.

Diese Art der Ausführung beruht auf der Erkenntnis, daß die Reaktion zwischen Wasserstoffaustauscher und Wasserglas einer schnell und vollständig verlaufenden Ionenreaktion ähnelt.

tes Mal mit 100 ccm Wasserglaslösung. Beim dritten Zusatz erhöht man die Einwirkungs-dauer auf etwa 10 Minuten. Man erhält etwa 1300 ccm saures Rohsol, das zur weiteren Reinigung von Neutralsalzen durch eine Säule des H_2 -Austauschers filtriert wird. Daran schließt sich zur Entfernung der gebildeten freien Säuren eine Filtration durch einen OH-Austauscher an.

Die Regeneration des gebrauchten Wasserstoffaustauschers im Rührwerk geschieht durch aufeinanderfolgendes Waschen mit Salzsäure und Wasser.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung kolloider Kieselsäurelösungen gemäß Patent 729751, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in zwei Stufen durchgeführt wird, in deren erster zur Gewinnung eines Kieselsäurerohsols die verdünnte Wasserglaslösung mit dem Wasserstoffaustauscher gleichmäßig gemischt wird, worauf in der zweiten Stufe zur weiteren Reinigung des Rohsols eine Schichtenfiltration durch den Wasserstoffaustauscher vorgenommen wird.

Zur Abgrenzung des Anmeldungsgegenstandes vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren keine Druckschriften in Betracht gezogen worden.