

Über die Beeinflussung der Gelbildungsgeschwindigkeit von Mischungen aus Wasserglaslösungen und kationischen Polymeren

Roland Ebert, Dagobert Hoebbel

Zentralinstitut für Anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin

Roland Ohme, Detlef Ballschuh

Institut für Chemische Technologie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin

Untersuchungen zur Bildungsgeschwindigkeit technisch verwendeter Organosilikatgele aus Natriumsilikat-(Wasserglas-)lösungen und polymeren quarternären Ammoniumsalzen zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad der quarternären Ammoniumsalze, dem Kondensationsgrad der Silikatanionen und kondensationsgradbeeinflussenden Zusätzen. Mit steigendem Polymerisations- bzw. Kondensationsgrad erfolgt eine beschleunigte Bildung des Organosilikatgels. Die Bedingungen für die Einstellung definierter Bildungsgeschwindigkeiten von Organosilikatgelen werden mitgeteilt.

Исследования скорости образования технических органосиликатных гелей из растворов жидкого стекла и полимерных четырёхкомпонентных солей аммония показали явную зависимость от степени полимеризации четырёхкомпонентных солей аммония, от степени конденсации анионов силиката и от добавок, влияющих на эту степень конденсации. С повышением степени полимеризации и конденсации наблюдается ускоренное образование геля-органосиликата. Сообщаются условия получения определённых скоростей образования геля-органосиликата.

Investigations concerning the rate of formation of technically usable organosilicatic gels from sodium silicate (water glass) solutions and polymeric quarternary ammonium salts show a distinct dependence from the degree of polymerization of the quarternary ammonium salts, the degree of condensation of silicate anions and additives influencing the degree of condensation. With increasing degree of condensation respectively polymerization an accelerated formation of the organosilicatic gel occurs. The conditions for the adjustment of defined rates of formation of organosilicatic gels were recommended.

In der Patentliteratur [1] wird ein Verfahren zur Herstellung neuer polymerer Verbindungen beschrieben, das auf der Reaktion von polymeren Diallyldimethylammoniumsalzen (Handelsname Poly Quat, Kurzbezeichnung PQ) mit Natriumsilikat-(Wasserglas-)lösungen beruht. Die Reaktionsprodukte sind hochviskose Lösungen bzw. hochelastische Gele, die zunehmend Verwendung finden z. B. zur Viskositätssteigerung wässriger Lösungen, als Flockungsmittel bei der Wasseraufbereitung sowie als Beschichtungs-, Binde- und Verschlußmassen [2]. Beim Einsatz der Gele als Verschlußmassen für Gassonden in Untersgrundspeichern kommt es darauf an, pumpfähige Lösungen zu erhalten, die dann nach einer bestimmten Zeit gelieren müssen.

In Abhängigkeit von den Wasserglas- und Poly Quat-Chargen werden jedoch erhebliche Unterschiede in den Gelbildungszeiten beobachtet, so daß die optimalen Bedingungen der Gelbildung gegenwärtig durch Versuchsreihen empirisch ermittelt werden. Das Ziel der Untersuchungen ist es, den Einfluß der polymeren organischen und der silikatischen Komponenten auf die Bildungsgeschwindigkeit des Gels näher zu untersuchen, um Bedingungen für seine reproduzierbare Herstellung aufzuzeigen.

Den Reaktionsprodukten liegt eine ionische Verbindung zwischen den Polykationen des quarternären Ammoniumsalzes und den Poly-anionen (kondensierten Silikatanionen) der Natriumsilikatlösung entsprechend Bild 1 zugrunde. Diese Verbindungen werden im folgenden als Organosilikatgele bezeichnet.

Experimentelles

Als polymere quarternäre Ammoniumsalze wurden wässrige Lösungen polymerisierten Diallyldimethylammoniumchlorids unterschiedlichen Polymerisationsgrades (Tabelle 1) verwendet, die durch Polymerisation einer monomeren Diallyldimethylammoniumchloridlösung mit Ammoniumperoxodisulfat als Initiator hergestellt wurden [4] [5]. Die monomere Verbindung wurde nach [4] aus Dimethylamin, Allylchlorid und Natronlauge hergestellt. Aufgrund der Synthesebedingungen enthalten alle Lösungen etwa 0,25 Mol NaCl, bezogen auf 1 Mol monomeres Diallyldimethylammoniumchlorid. Die Konzentrationen der Poly Quat-Lösungen sowie weitere Angaben zur Charakterisierung dieser Lösungen sind aus Tabelle 1 zu entnehmen.

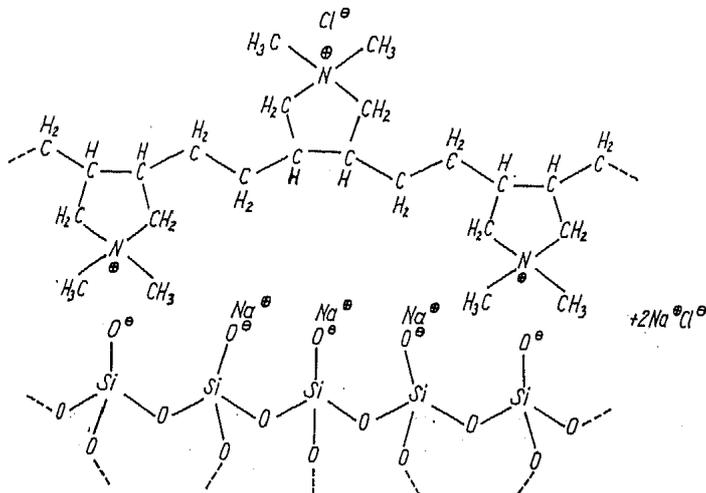
Als silikatische Komponente der Reaktion mit Poly Quat wurden dekantierte technische Natriumwasserglaslösungen aus dem VEB Wasserglasfabrik Dehmitz eingesetzt. Die molaren Na:Si-Verhältnisse (MV) der Lösungen betragen 0,58 bis 0,66¹⁾ (SiO₂:Na₂O Modul

R = 3,44 bis 3,01), die SiO₂-Konzentrationen 5,85 bis 6,14 m (25,9 bis 26,9% SiO₂) und die Dichten $\rho = 1,348$ bis 1,374 g/ml. Die Zusammensetzung dieser Lösungen liegt in dem durch TGL 16864 für Natronwasserglaslösungen der Sorte 1 zulässigen Bereich [6]. Herstellungsbedingungen für die Organosilikatgele bei Verwendung von

- PQ 1: Bei Raumtemperatur werden 15 g PQ 1-Lösung, verdünnt mit 15 ml 0,5% NH₄Cl-Lösung (1,4 mmol NH₄Cl), unter starkem Rühren mit einer Natriumwasserglaslösung (33,24 mmol SiO₂) versetzt, die 2 min vor der Zugabe mit 15 ml H₂O verdünnt wurde. Das molare N (Poly Quat):Si-Verhältnis des Ansatzes beträgt 1,06.
- PQ 2: 15 g PQ 2-Lösung, verdünnt mit 15 ml H₂O, werden mit Natriumwasserglaslösung (8,35 mmol SiO₂), verdünnt mit 15 ml H₂O, versetzt. Das molare N:Si-Verhältnis beträgt 2,85.
- PQ 3: Zu 15 g PQ 3-Lösung, verdünnt mit 15 ml H₂O, wird Natriumwasserglaslösung (16,65 mmol SiO₂), verdünnt mit 7,5 ml H₂O, hinzugegeben und nach dem Vermischen 54 ml H₂O zugesetzt. (Molare N:Si-Verhältnis 1,46).

Untersuchungsmethoden

Die Verfolgung der Viskositätszunahme der Poly Quat-Wasserglas-mischungen erfolgte durch die Bestimmung der Kugelfallzeiten mit einem Höppler-Viskosimeter vom Typ B3 bei 25 °C im Maßbereich



1 Schema der Verbindungsbildung zwischen Poly Quat- und Natriumsilikatlösungen

Tabelle 1 Charakterisierung der verwendeten monomeren und polymerisierten Diallyldimethylammoniumchloridlösungen

Bezeichnung	Mono Quat		Poly Quat	
	MQ	PQ 1	PQ 2	PQ 3
Gehalt an Mono Quat- bzw. Poly Quat-Chlorid in der wäßrigen Lösung in %	50,1	38,0	25,5	26,2
Gehalt an NaCl in %	4,5	3,7	2,1	1,6
Dichte in g/ml	1,07	1,09	1,06	1,05
Viskosität in mPa · s	17	2760	970	2050
mittlere Molmassen \bar{M} (Lichtstreuung)	161,5	etwa 20 000	etwa 50 000	etwa 130 000
mittlere Molmassen \bar{M} (membranosmetrische Bestimmung)	(berechnet)	9200	12 410	14 440
mittlerer Polymerisationsgrad \bar{n} (membranosmetrische Bestimmung)	(berechnet)			
	1	57	77	89

von 80 bis 1200 mPa · s. Aufgrund der teilweise schnellen Gelbildung konnten nicht die Dichten aller Ansatzmischungen bestimmt werden, so daß keine Umrechnung der Kugelfallzeiten in Viskositäten erfolgte.

Die Untersuchungen zum mittleren Kondensationsgrad der Silikatanionen wurden mittels der Molybdatmethode [7] durchgeführt. Die Größe des linearen Endanstiegs der Kieselsäure-Molybdänsäure-Reaktionskurven erlaubt Rückschlüsse auf den mittleren Kondensationsgrad der Silikatanionen. Ein zunehmender Endanstieg der Molybdatreaktionskurven deutet auf einen sich verringenden mittleren Kondensationsgrad der Silikatanionen hin. Die mittleren Molmassen der Poly Quat-Lösungen wurden mit einem Membranosmometer (Fa. Knauer, BRD) bestimmt. Als Membran wurde Zelluloseazetat (Nr. 11 539, Fa. Sartorius, BRD) verwendet, die Meßtemperatur betrug 30 °C. Die Poly Quat-Lösungen wurden jeweils in vier Konzentrationsstufen mit Wasser verdünnt und die gemittelten Druckkonzentrations- (π/c) Werte auf $c = 0$ extrapoliert.

Einfluß des Polymerisationsgrades der Poly Quat-Salze auf die Gelbildungsgeschwindigkeit

Aufgrund der Herstellungsbedingungen besitzen die beiden polymeren PQ-Lösungen 1 und 2 vorwiegend kettenförmigen Aufbau, während in der Lösung 3 durch Zugabe von 0,2 Mol-% Triallylmethylammoniumchlorid im Herstellungsprozeß auch Anteile von verzweigten Polymeren vorliegen. Durch Lichtstreuungsuntersuchungen wurden in den Lösungen 1 bis 3 mittlere Molmassen von etwa 20 000 bis etwa 130 000 ermittelt. Orientierende Untersuchungen der mittleren Teilchenmassen mit Hilfe der Membranosmetrie ergaben Werte zwischen 9200 und 14400. Da diese Beträge Zahlenmittel der Molmassen darstellen, liegen sie i. allg. aufgrund der Polydispersität niedriger als die mit der Lichtstreuung ermittelten Werte. Beide Bestimmungsmethoden geben übereinstimmend die Reihenfolge der mittleren Molmassen der drei Lösungen wieder.

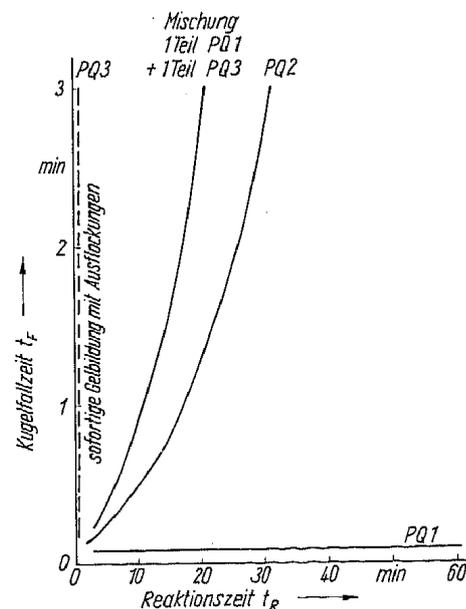
Zur Untersuchung des Einflusses der mittleren Molmasse der drei Poly Quat-Lösungen auf die Gelbildung wurde stets die gleiche Wasserglaslösung (molares Na : Si-Verhältnis = 0,59, entsprechend $R = 3,36$, $C_{SiO_2} = 6,02$ m, entsprechend 26,7% SiO_2) verwendet. Die Herstellungsbedingungen der Organosilikatgele entsprechen den Versuchen mit der mittelmolekularen Lösung PQ 2.

Unter gleichen Versuchsbedingungen wurde beim Mischen der Lösung PQ 1 mit der Natriumsilikatlösung innerhalb von vier Wochen keine deutliche Viskositätssteigerung beobachtet, die Lösung PQ 2 reagierte nach etwa 40 min zum Gel, und die Lösung PQ 3 führte sofort beim Vermischen zu Ausflockungen und zur Gelbildung (Bild 2). Aus den Versuchen ist zu entnehmen, daß mit zunehmender mittlerer Molmasse der PQ-Lösungen eine beschleunigte Bildung des Organosilikatgels erfolgt.

Eine zum Vergleich dienende monomere Diallyldimethylammoniumchloridlösung (Tabelle 1, MQ) zeigte unter starker Trübungszunahme eine schnelle Ausfällung eines Gels. Dieses Gel unterschied sich in seiner spröden kieselgelartigen Konsistenz und dem trüben Aussehen deutlich von den hochelastischen, klar durchsichtigen Organosilikatgelen der Lösungen PQ 2 und PQ 3.

¹⁾ Diese Lösungen werden im folgenden mit der Abkürzung $Na_{0,58}Si$ bis $Na_{0,66}Si$ bezeichnet.

2 Viskositätsentwicklung (Kugelfallzeit) von Mischungen aus Poly Quat-Lösungen unterschiedlichen Polymerisationsgrades und einer 6 m $Na_{0,59}Si$ -Natriumwasserglaslösung im molaren Na : Si-Verhältnis von 2,8



Die Reaktion des monomeren quarternären Ammoniumchlorids mit der Natriumsilikatlösung entspricht somit den bekannten Reaktionen von Silikatlösungen mit Neutralsalzen, die zu amorphen Silikatfällungen bzw. Kieselgelen führen.

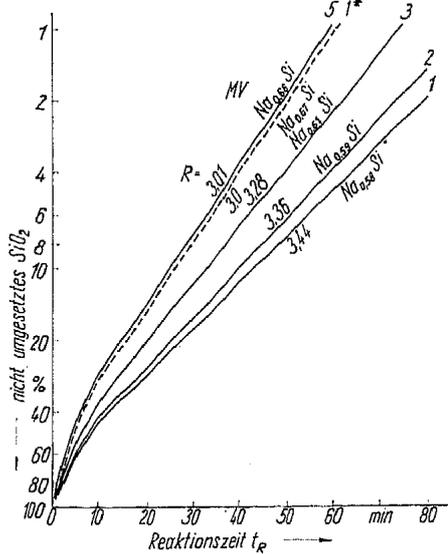
Zur näheren Untersuchung des Einflusses der mittleren Molmasse der PQ-Lösungen auf die Geschwindigkeit der Organosilikatgelbildung wurde überprüft, ob Mischungen hochmolekularer (PQ 3) und niedermolekularer (PQ 1) Poly Quat-Chargen Eigenschaften aufweisen, die mit denen mittelmolekularer Lösungen (PQ 2) vergleichbar sind. Aus Bild 2 ist ersichtlich, daß eine Mischung aus gleichen Teilen der Lösungen PQ 1 und PQ 3 und Natriumsilikatlösung eine ähnliche Viskositätsentwicklung wie die der PQ 2-Lösung aufweist. Dieses Ergebnis ist von Bedeutung für den Einsatz von Poly Quat-Lösungen mit für eine günstige Gelbildungszeit zu hohen bzw. zu niedrigen Polymerisationsgraden. Durch geeignete Mischungen sind somit auch derartige Lösungen für die Herstellung gelzeitkontrollierter Organosilikatgele verwendbar.

Einfluß des Kondensationsgrades der Silikatanionen auf die Gelbildungsgeschwindigkeit

Aus der Literatur [8] [9] ist bekannt, daß in Natriumsilikatlösungen eine breite Verteilung unterschiedlich strukturierter Silikationentypen vorliegt, die sich von monomeren bis zu hochmolekularen verzweigten und vernetzten Silikatanionen erstreckt. Die Anionenverteilung in Silikatlösungen wird vor allem durch das Na : Si-Verhältnis und die SiO_2 -Konzentration der Lösungen bestimmt. Im allgemeinen erfolgt mit zunehmendem Na : Si-Verhältnis bzw. abnehmender SiO_2 -Konzentration der Lösungen eine Verringerung des mittleren Kondensationsgrades der Silikatanionen. Änderungen im mittleren Kondensationsgrad der Anionen lassen sich mit Hilfe der Molybdatmethode [7] nachweisen. Bild 3 zeigt die Molybdatreaktionskurven verdünnter (0,5 m) Na-Wasserglaslösungen, wie sie für die Poly Quat-Reaktion eingesetzt wurden, mit Na : Si-Verhältnissen von 0,58 bis 0,66 (Modul $R = 3,44$ bis 3,01). Der mit steigendem Na : Si-Verhältnis der Lösungen zunehmende lineare Endanstieg der Molybdatkurven weist auf einen abnehmenden mittleren Kondensationsgrad der Silikatanionen in den Lösungen hin.

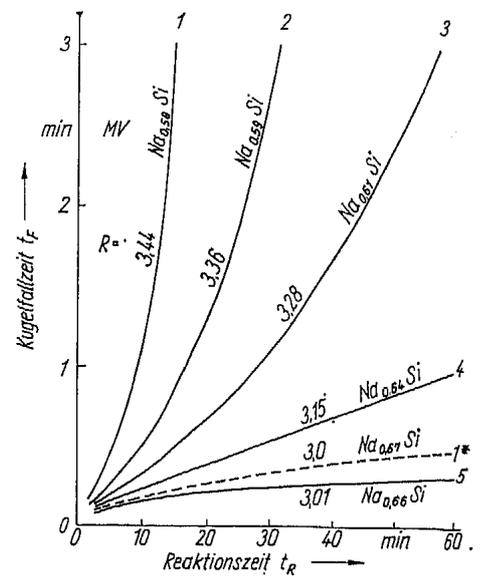
Die Untersuchung des Einflusses des mittleren Kondensationsgrades der Silikatanionen der Natriumsilikatlösungen auf die Gelbildungsgeschwindigkeit beim Umsatz mit Poly Quat-Lösungen wird am Beispiel der Poly Quat-Lösung PQ 2 beschrieben. Vergleichbare Untersuchungen mit den Lösungen PQ 1 und PQ 3 erfordern differenzierte Ansatzbedingungen, die im experimentellen Teil angegeben sind.

Aus den in Bild 4 dargestellten Kugelfallzeiten in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ergibt sich, daß mit zunehmendem Na : Si-Verhältnis (abnehmendem mittlerem Kondensationsgrad) der Lösungen eine Verlangsamung der Viskositätszunahme der Mischungen und damit eine abnehmende Bildungsgeschwindigkeit der Organosilikatgele erfolgt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Gelbildungsgeschwindigkeit empfindlich von den molaren Na : Si-Verhältnissen der Wasser-



3 Molybdatreaktionskurven von 0,51 m Natriumwasserglaslösungen mit unterschiedlichen molaren Na:Si-Verhältnissen. Kurve 1*: $\text{Na}_{0,67}\text{Si}$ -Lösung, hergestellt aus $\text{Na}_{0,58}\text{Si}$ -Lösung durch NaOH -Zugabe

4 Viskositätsentwicklung (Kugelfallzeit) von Mischungen aus Natriumwasserglaslösungen unterschiedlicher molarer Na:Si-Verhältnisse und der Poly Quat-Lösung 2. Kurve 1*: Erläuterung siehe Bild 3



glaslösungen abhängt. Bereits kleine Änderungen in den molaren Na:Si-Verhältnissen im Bereich von 0,01 wirken sich signifikant auf die Gelbildungsgeschwindigkeit aus.

Die Ergebnisse weisen anschaulich darauf hin, daß TGL-gerechte technische Wasserglaslösungen der Sorte 1 aufgrund ihrer zugelassenen Schwankungsbreite im Na:Si-Verhältnis von 0,57 bis 0,67 (Modul $R = 3,5$ bis $3,0$) sehr unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten mit ein und derselben Poly Quat-Lösung eingehen. Beispielsweise bildet die $\text{Na}_{0,58}\text{Si}$ -Lösung bereits nach etwa 20 min ein Gel, während die $\text{Na}_{0,66}\text{Si}$ -Lösung auch nach Wochen nicht geliert. Diese Schwankungen in den Gelbildungsgeschwindigkeiten können zu Schwierigkeiten beim Einsatz der Organosilikatgele als Verschlussmassen führen.

Mit dem folgenden Versuch wurde überprüft, ob durch eine nachträgliche Veränderung des Na:Si-Verhältnisses der Wasserglaslösungen eine gezielte Beeinflussung der Gelbildungsgeschwindigkeit zu erreichen ist.

Dazu wurde eine $\text{Na}_{0,66}\text{Si}$ -Lösung vor dem Vermischen mit der Poly Quat-Lösung mit soviel Natronlauge versetzt, daß eine $\text{Na}_{0,67}\text{Si}$ -Lösung erhalten wurde. Der größere Endanstieg der Molybdatreaktionskurve (siehe Bild 3, Kurve 1) dieser modifizierten Natriumsilikatlösung, die 2 min nach der NaOH -Zugabe gemessen wurde, im Vergleich zum Anstieg der Molybdatkurve der Ausgangslösung (Kurve 1) weist auf einen geringeren mittleren Kondensationsgrad der Silikatanionen in der modifizierten $\text{Na}_{0,67}\text{Si}$ -Lösung hin.

Dementsprechend wird beim Umsatz mit der Poly Quat-Lösung eine Verlangsamung der Viskositätsentwicklung beobachtet (siehe Bild 4, Kurve 1). Die gemessene Viskositätskurve der NaOH -modifizierten $\text{Na}_{0,67}\text{Si}$ -Lösung liegt im Bereich einer nicht modifizierten technischen $\text{Na}_{0,66}\text{Si}$ -Lösung (siehe Bild 4, Kurve 5). Damit ist die Möglichkeit gegeben, in der Na:Si-Zusammensetzung abweichende Chargen von Na-Wasserglaslösungen durch Einstellen ihres Na:Si-Verhältnisses auf den gewünschten Wert an einen optimalen Gelbildungsprozeß anzupassen.

Silikatlösungen mit einem kleineren Na:Si-Verhältnis als 0,53 ($R > 3,77$) führen beim Umsatz mit den in dieser Arbeit verwendeten Poly Quat-Lösungen zur sofortigen Gelbildung bzw. zu Ausflockungen und sind daher z. B. für Verschlussmassen nicht geeignet. Beim Umsatz hochmolekularer, alkalistabilisierter Kieselcollösungen mit Poly Quat-Lösungen werden — auch nach starkem Vorverdünnen der Ansatzmischungen — stets sofortige Ausflockungen beobachtet, was auf den im Vergleich zu den verwendeten Na-Silikatlösungen höheren mittleren Kondensationsgrad der SiO_2 -Teilchen in den Solen zurückzuführen ist. Im umgekehrten Fall sind z. B. beim Umsatz von konzentrierten alkalireichen Silikatlösungen ($C_{\text{SiO}_2} : 6 \text{ m}$, $MV > 0,68$, $R < 2,94$) mit Poly Quat-Lösungen keine Viskositätsveränderungen zu beobachten. Diese alkalireichen Lösungen weisen einen gegenüber den Wasserglaslösungen der Sorte 1 deutlich geringeren mittleren Kondensationsgrad der Silikatanionen auf, der offensichtlich nicht mehr ausreicht, um mit PQ-Lösungen ein Organosilikatgel zu bilden.

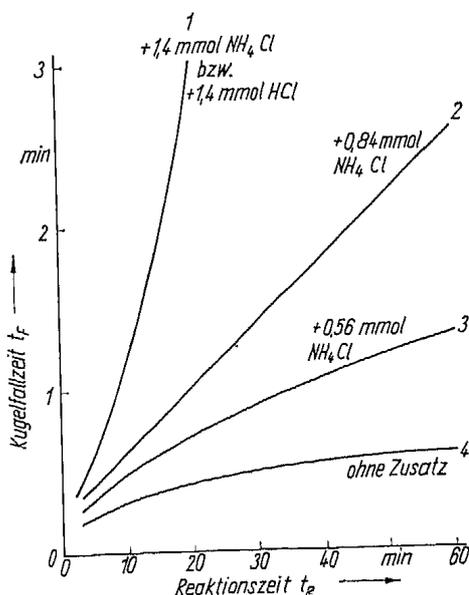
Einfluß von NH_4Cl auf die Gelbildungsgeschwindigkeit

In der Praxis wird häufig den Gemischen aus Poly Quat und Natriumsilikatlösungen Ammoniumchlorid zugesetzt, um die Gelbildungsgeschwindigkeiten zu beeinflussen [2]. Zur näheren Untersuchung der Wirkungen dieses Salzes wurden verschiedene Mengen NH_4Cl sowohl zur Poly Quat-Lösung 1 als auch zur Natriumsilikatlösung ($\text{Na}_{0,59}\text{Si}$) dotiert. Aus Bild 5 ist zu entnehmen, daß mit zunehmendem NH_4Cl -Gehalt der Wasserglaslösung eine Beschleunigung der Gelbildung eintritt. Bemerkenswert ist, daß es für die Viskositätsentwicklung der Poly Quat-Natriumsilikatlösungsmische unwesentlich ist, zu welcher der beiden Komponenten NH_4Cl zugesetzt wird.

Es wurde vermutet, daß durch den Zusatz der sauren Komponente NH_4Cl und die nachweisbare Zersetzung des NH_4Cl unter Freisetzung von NH_3 eine Herabsetzung des pH-Wertes und damit eine Erhöhung des mittleren Kondensationsgrades der Silikatanionen in den Lösungen verursacht wird, die entsprechend den vorherigen Ergebnissen zur beschleunigten Bildung von Organosilikatgelen führt. Ein Vergleich der Molybdatreaktionskurven einer unbehandelten und einer mit 1,4 mmol NH_4Cl dotierten Natriumsilikatlösung (Bild 6) bestätigt die Annahme, daß die NH_4Cl -versetzte Lösung (Kurve 2) einen höheren mittleren Kondensationsgrad der Silikatanionen aufweist als die nicht dotierte Lösung (Kurve 1) und damit eine größere Gelbildungsgeschwindigkeit zeigt (siehe Bild 5, Kurven 1 und 4). Zusätze äquivalenter Mengen HCl (1,4 mmol) anstelle von NH_4Cl führen zu ähnlichen Molybdatreaktionskurven wie die der NH_4Cl -dotierten Wasserglaslösungen (siehe Bild 6, Kurve 2), aus denen vergleichbare mittlere Kondensationsgrade der Silikatanionen abzuleiten sind. Dementsprechend werden bei Verwendung der NH_4Cl - und HCl -dotierten Lösungen auch identische Gelbildungsgeschwindigkeiten erhalten. Die gleiche Wirkung äquimolarer NH_4Cl - bzw. HCl -Zusätze zu Wasserglaslösungen bestätigt die analytisch nachweisbare Zersetzung des NH_4Cl in den alkalischen Natriumsilikatlösungen.

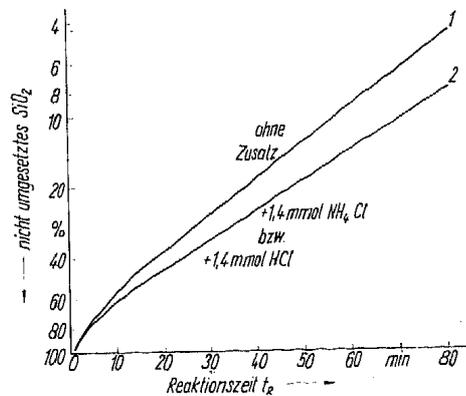
Zusammenfassung

Die Untersuchungen zeigen, daß die Bildungsgeschwindigkeit der Organosilikatgele von der mittleren Molmasse der polymeren quarternären Ammoniumsalzlösungen und dem mittleren Kondensationsgrad der Silikatanionen der Wasserglaslösungen beeinflusst wird. Mit zunehmender Molmasse der Poly Quat-Lösungen bzw. zunehmendem Kondensationsgrad der Silikatanionen erfolgt eine beschleunigte Bildung des Organosilikatgels. Durch Einstellung einer geeigneten mittleren Molmasse in den Poly Quat-Lösungen und eines geeigneten mittleren Kondensationsgrades der Silikatanionen durch Veränderung des Na:Si-Verhältnisses der Na-Wasserglaschargen mittels Zugabe pH-Wert-verändernder Substanzen (z. B. NaOH , NH_4Cl , HCl , CO_2) sind kontrollierbare und reproduzierbare Bildungsgeschwindigkeiten der Organosilikatgele



5 Viskositätsentwicklung (Kugelfallzeit) von Mischungen aus Poly Quat-Lösung 1 und einer 6 m Na_{0,59}Si-Natriumwasserglaslösung mit unterschiedlichen NH₄Cl-Gehalten bzw. einem äquivalenten HCl-Zusatz

6 Molybdätreaktionskurven einer unbehandelten 1,62 m Natriumwasserglaslösung (1) und der äquimolar mit NH₄Cl bzw. HCl dotierten Wasserglaslösungen (2)



zu erreichen. Damit werden Anwendungen der Organosilikatgele, die eine definierte Gelbildungszeit erfordern (z.B. Abdichten von Gassonden), mit größerer Sicherheit möglich.

Literatur

- [1] Ohme, R.; Rusche, J.; Ballschuh, D.: Verfahren zur Herstellung neuer polymerer organischer Silikate. DDR-WP C 08 F 26/04, 147950
 [2] Kretschmar, H.-J. u. a.: Medium zur Regulierung/Blockierung von Wasserzuströmen oder Gasbewegungen in Bohrungen. DDR-WP E 21 B 33/00, 237866

- [3] Kokufuta, E.; Takahashi, K.: Adsorption of Poly(diallyldimethylammonium chloride) on Colloid Silica from Water and Salt Solution. *Macromolecules* 19 (1986), S. 351–354
 [4] Ballschuh, D.; Ohme, R.; Rusche, J.: Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Allylaminen. DDR-WP C 07 C 87/24, 136497
 [5] Ohme, R.; Ballschuh, D.; Rusche, J.: Verfahren zur Herstellung polymerer Tetraalkylammoniumverbindungen. DDR-WP C 08 F 126/04, 141020
 [6] TGL 16864: Fachbereichsstandard Grundchemikalien, Natronwasserglas, technische Forderungen, 1979
 [7] Thilo, E.; Wieker, W.; Stade, H.: Über Beziehungen zwischen dem Polymerisationsgrad silikatischer Anionen und ihrem Reaktionsvermögen mit Molybdänsäure. *Z. anorg. allg. Chem.* 340 (1965), S. 261–276
 [8] The Chemistry of Silica. Von R. K. Iler. New York: Wiley and Sons, 1979
 [9] Engelhardt, G.; Zeigan, D.; Jancke, H.; Hoebbel, D.; Wieker, W.: Zur Abhängigkeit der Struktur der Silikatanionen in wässrigen Natriumsilikatlösungen vom Na:Si-Verhältnis. *Z. anorg. allg. Chem.* 418 (1975), S. 17–28

Maßnahmen zur Einhaltung der Umweltschutzforderungen bei der Projektierung des Werkes zur Herstellung von Glasteilen für Farbbildröhren in der ČSSR

Josef Čechtický, Uniprojekt Praha/ČSSR
 Andreas W. Kilian, VEB Glasinvest Radebeul

Die bei der Projektierung des Werkes für Glasteile für Farbbildröhren in der ČSSR in der Projektierungsphase eingebrachten Maßnahmen zum Schutz der Atmosphäre werden beschrieben. Meßwerte, die nach Inbetriebnahme der Anlage erhalten wurden, werden bekanntgegeben.

Описываются мероприятия по охране воздушного бассейна, предусматриваемые при проектировании для производства стеклянных трубок цветного телевидения в ЧССР. Приводятся данные, полученные после введения завода в эксплуатацию.

Measures concerning the protection of the atmosphere, which were recommended in the planning phase of the plant for the production of glass articles for color television tubes in the ČSSR were described. Measuring values obtained upon plant starting were announced.

Zu den potentiellen Umweltverschmutzern zählt u. a. auch die Glasindustrie mit einigen technologischen Prozessen erhöhter Gas- und Staubemission. Wie in anderen Ländern, verschärfen sich auch in der ČSSR die Grenzwertforderungen für zulässige Emissionen, da Gebiete mit einem gewissen Umfang an Umweltverschmutzung bereits registriert oder durch Schadstoffemissionen landschaftliche Raritäten oder gar Bewohner bedroht werden. So erteilen die zuständigen Behörden ihre Zustimmung zum Aufbau und zum Betreiben von neuen Fabrikationsanlagen nur, wenn in der Projektierungsphase die Einhaltung der zulässigen Emissionsgrenzwerte garantiert wird. Das war auch für die Projektierung des Werkes zur Herstellung von Glasteilen für Farbbildröhren, das sich in der Nähe eines Landschaftsschutzgebietes befindet, der Fall. Das Werk wurde nach Projekten von Uniprojekt Praha aufgebaut und etappenweise seit 1984 in Betrieb genommen [1].

Neben Anlagen, die direkt für die Glasherstellung, Glasver- und -bearbeitung benötigt werden (Gemengevorbereitung, Glasschmelze, Glasverarbeitung durch Pressen, Schleifen und Polieren der Glasteile), sind im Werksgelände Werkstätten zur Formenherstellung und Galvanisierung eingeordnet.

Um die hohen Forderungen, die an die Reinheit der emittierten Luft gestellt werden, erfüllen zu können, wurde der Einsatz von Hochleistungsabscheidesystemen empfohlen. Im weiteren werden die einzelnen Anlagen beschrieben.

Rohstofflagerung, Rohstoffförderung und Gemengeherstellung

Die Anlieferung von trockenem Sand erfolgt in geschlossenen Eisenbahnwaggons der Typen R und J. Nur Dolomit wird in offenen Waggons transportiert. Die übrigen Rohstoffe werden gesackt angeliefert.