



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102424394 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 25

(21) 申请号 201110268556. 5

(22) 申请日 2011. 09. 11

(71) 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

申请人 中国科学院过程工程研究所

(72) 发明人 郭占成 林荣毅 支歆 王志

公旭中

(74) 专利代理机构 北京华谊知识产权代理有限公司

公司 11207

代理人 刘月娥

(51) Int. Cl.

C01B 33/32 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种利用微硅粉湿法制备水玻璃的方法

(57) 摘要

一种利用微硅粉湿法制备水玻璃的方法,属于水玻璃生产技术领域。工艺步骤包括:分析微硅粉中 $\text{SiO}_2$ 含量,将微硅粉和液碱以 $\text{SiO}_2:\text{NaOH}$ 摩尔比 $0.9\sim 1.8:1$ 混合,搅拌状态下将该混合液送至液相反应釜中,反应釜内通入蒸汽加热,在温度 $70\sim 220^\circ\text{C}$ 条件下保压反应 $0.5\sim 6$ 小时制得水玻璃混合液,将水玻璃混合液排出反应釜,在料液缓冲罐中调节温度至 $50\sim 95^\circ\text{C}$ ,经板框加压过滤,所得滤液即为模数为 $1.80\sim 3.20$ 的水玻璃。优点在于,以硅铁合金工业粉尘为原料,利用微硅粉中非晶态 $\text{SiO}_2$ 与碱液反应活性高的特点制备水玻璃,转化效率高、工艺简单,解决了硅铁合金工业中粉尘的污染问题,具有较好的经济效益和社会效益。

1. 一种利用微硅粉湿法制备水玻璃的方法,其特征在于,工艺步骤为:

(1) 分析微硅粉原料中  $\text{SiO}_2$  的含量,将符合  $\text{SiO}_2$  : 69.3 ~ 93.5wt% 的微硅粉作原料,将微硅粉与氢氧化钠浓度为 30-50wt% 的碱液相混合,其中  $\text{SiO}_2$  : NaOH 摩尔比控制为 0.90 ~ 1.80 : 1;

(2) 在搅拌状态下将步骤 (1) 制得的混合液用泵送到已开搅拌的液相反应釜中,反应釜内通入水蒸汽直接加热,在温度 70 ~ 220°C 条件下保压反应 0.5 ~ 6 小时后制得水玻璃混合液;

(3) 将步骤 (2) 所得水玻璃混合液排出反应釜,进入料液缓冲罐中,在料液缓冲罐中加水调节水玻璃混合液温度至 50 ~ 95°C,经板框加压过滤,所得滤液即得模数为 1.80 ~ 3.20 的水玻璃。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述微硅粉是硅系铁合金工业电炉产生的烟尘,通过除尘装置收集的含硅粉尘。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于, $\text{SiO}_2$  含量为 83 ~ 93.5wt%。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (1) 微硅粉与碱液预混合液中  $\text{SiO}_2$  : NaOH 摩尔比为 1.20 ~ 1.60 : 1。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (2) 中反应釜内温度控制范围为 152 ~ 170°C。

## 一种利用微硅粉湿法制备水玻璃的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于水玻璃生产技术领域。特别涉及一种利用微硅粉湿法制备水玻璃的方法。

### 背景技术

[0002] 微硅粉是硅铁合金和工业硅生产过程中,在矿热电炉内产生的 SiO 和 Si 气体被空气迅速氧化并冷凝而成的含硅工业粉尘。微硅粉属于可吸入颗粒物 (PM10),微硅粉被人体吸收后直接进入肺部,对人体危害极大。近年来,随着国家对环保力度的加强,强行规定硅铁合金和工业硅生产企业安装环保除尘设备,硅铁合金企业回收的微硅粉产量不断增加。

[0003] SiO<sub>2</sub> 含量介于 88 ~ 92% 的微硅粉用于混凝土原料,具有良好的耐腐蚀性、绝缘性、耐磨性、抗渗性抗冻性能;SiO<sub>2</sub> 含量大于 92% 可用作耐火材料、橡胶、树脂等有机化合物的填充材料;而当 SiO<sub>2</sub> 含量低于 88% 时的微硅粉几乎没有市场。目前,国内微硅粉的应用极为有限。专利 CN201010170951.5 公开了一种活性二氧化硅微粉作为橡胶、工程塑料添加剂白炭黑的应用;但由于色度以及杂质的影响,微硅粉在橡胶、工程塑料的使用有很大的局限性。专利 CN200810115333.3 也公开了一种用微硅粉制备钛白材料的方法,通过将微硅粉活化、除杂、分散、调整表面电荷后在其表面包覆二氧化钛制备成具有核-壳结构特征的钛白复合材料;但该工艺方法复杂,复合粒子中表面包覆层的 TiO<sub>2</sub> 的结构很难控制。

[0004] 微硅粉中 SiO<sub>2</sub> 具有典型的非晶态特征,含量一般可达 69.3% (wt) ~ 93.5% (wt)。非晶态 SiO<sub>2</sub> 愈多,微硅粉活性愈大,在碱性溶液中反应能力愈强。因此,以微硅粉为原料制备高模数水玻璃是硅铁合金工业粉尘高值化利用和减少粉尘二次污染的有效方法。

[0005] 水玻璃是一种用途十分广泛的无机化工产品。水玻璃的生产方法分为干法和湿法两种,其中干法是用石英砂和碳酸钠或硫酸钠在 1400 ~ 1500℃ 的融炉中熔融反应制备。其特点是根据需要制备不同模数的水玻璃产品,但耗能较大。湿法是将氢氧化钠溶液和石英砂在温度为 140 ~ 160℃,压力为 0.37 ~ 0.63MPa 条件下反应制取。虽然能耗低于干法,但石英砂中晶体形态 SiO<sub>2</sub> 溶解率低、碱耗高。

[0006] 为充分利用资源、降低生产成本,许多研究正致力于开发不同的硅源生产水玻璃的新技术。专利 CN201010176401.4 公开了一种将稻壳灰和碳酸钠混合,在 900℃ 的温度下烧制固体水玻璃的方法;专利 CN200910072958.0 也公开了一种利用发电厂燃烧后的稻壳灰与碱反应生成硅酸钠溶液或溶胶,不溶物经酸化处理制得到活性炭产品的方法;专利 CN200810132277.4 公开了一种用烧碱液浸取工业粉煤灰中的活性二氧化硅,通过硅酸与低模数硅酸钠配兑制备高模数的硅酸钠溶液的方法;专利 CN200610017165.5 公开了一种将煤矸石于反应釜中与浓度 40 ~ 60% 的硫酸反应生成硫酸铝溶液,二氧化硅滤渣与液碱反应制得液体硅酸钠的方法。CN200410058137.9 也公开了一种以煤系高岭岩为主要原料,通过酸浸,酸溶渣碱溶生产聚合氯化铝和高模数液体硅酸钠的方法;专利 CN200910154795.0 公开了一种利用废铝灰与 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 通过高温固相热分解制备结晶氯化铝和水玻璃的方法;专

利 CN201010230406.0 公开了一种利用有机硅或多晶硅行业副产品四氯化硅制备水玻璃的方法；专利 CN200910102418.2 公开了一种利用磷肥工业副产的含氟硅胶为原料制备硅酸钠的方法；专利 CN200580051917.3 也公开了一种用于从钻石开采中作为固体废物产生的金伯利岩矿制备硅酸钠的方法。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种利用微硅粉湿法制备水玻璃的方法。解决了硅铁合金工业粉尘大宗消纳与高值化利用的技术障碍，为硅铁合金或金属硅生产工业粉尘的高值化利用提供简单有效的新途径。

[0008] 为了解决上述技术问题，具体技术步骤如下：

[0009] 1、分析来料微硅粉中  $\text{SiO}_2$  的含量

[0010] 微硅粉是硅系铁合金（如金属硅、硅铁合金、硅锰合金等）工业电炉产生的烟尘，通过除尘装置收集的含硅粉尘。其中  $\text{SiO}_2$  :69.3 ~ 93.5% (wt) 的微硅粉可用作原料。其他化学组份具有如下范围： $\text{Al}_2\text{O}_3$  :0.35 ~ 0.38% (wt)； $\text{Fe}_2\text{O}_3$  :0.40 ~ 4.80% (wt)； $\text{CaO}$  :0.17 ~ 1.20% (wt)； $\text{MgO}$  :0.4 ~ 5.19% (wt)； $\text{C}$  :0.46 ~ 0.52% (wt)； $\text{K}_2\text{O}$  :1.01 ~ 7.97% (wt)； $\text{Na}_2\text{O}$  :0.22 ~ 1.52% (wt)；烧失量 :2.18 ~ 4.61% (wt)。

[0011] 将符合  $\text{SiO}_2$  :69.3 ~ 93.5% (wt)，优选范围为 83 ~ 93.5% (wt) 的微硅粉作原料，将微硅粉与氢氧化钠浓度为 30-50% (wt) 的碱液相混合，其中  $\text{SiO}_2$  :  $\text{NaOH}$  摩尔比控制为 0.90 ~ 1.80 : 1，优选范围为 1.20 ~ 1.60 : 1。

[0012] 2、在搅拌状态下将步骤 1 制得的混合液用泵送到已开搅拌的液相反应釜中，反应釜内通入水蒸汽直接加热。反应釜内温度控制在 70 ~ 220℃，优选范围为 152 ~ 170℃，反应 0.5 ~ 6 小时后制得水玻璃混合液。

[0013] 3、将步骤 2 所得水玻璃混合液排出反应釜，进入料液缓冲罐中。在料液缓冲罐中加水调节水玻璃混合液温度至 50 ~ 95℃，经板框加压过滤，所得滤液即为模数为 1.80 ~ 3.20 的水玻璃。

[0014] 本发明的优点在于：

[0015] 以硅铁合金工业收集的微硅粉为原料，充分利用微硅粉中非晶态  $\text{SiO}_2$  与碱液反应活性高的特点制备水玻璃，工艺流程简单、可操作性强，解决了硅铁合金工业粉尘大宗消纳与高值化利用的技术障碍。为资源化利用微硅粉，高效率、低成本制备高品质水玻璃提供了一条新的途径。

### 具体实施方式

[0016] 实施例 1：

[0017] 1、称取微硅粉 120kg 置于配料槽内，分析得  $\text{SiO}_2$  含量为 83.3% (wt)。加入氢氧化钠浓度为 50% (wt) 碱液，将混合液  $\text{SiO}_2$  :  $\text{NaOH}$  摩尔比调制成 1.30 : 1。

[0018] 2、在搅拌状态下将步骤 1 制得的混合液用泵送到已开搅拌的液相反应釜中，反应釜内通入水蒸汽直接加热。当釜内压力达到 0.6MPa 时停止供汽；釜内压力保持 0.6MPa，温度控制为 158℃，保压反应 3 小时制得水玻璃混合液。

[0019] 3、反应釜降压至 0.3MPa，将步骤 2 所得水玻璃混合液通过余压排出反应釜，进入

料液缓冲罐中。在料液缓冲罐中加水调节水玻璃混合液温度至 90℃，经板框加压过滤，所得滤液即为水玻璃。经硅钼蓝分光光度分析，水玻璃中 SiO<sub>2</sub> 含量为 9.30% (wt)，模数为 2.50，微硅粉中 SiO<sub>2</sub> 的转化率为 78.3%。

[0020] 实施例 2：

[0021] 1、称取微硅粉 160kg 置于配料槽内，分析得 SiO<sub>2</sub> 含量为 78.2% (wt)。加入氢氧化钠浓度为 50% (wt) 碱液，将混合液 SiO<sub>2</sub> : NaOH 摩尔比调制成 1.80 : 1。

[0022] 2、在搅拌状态下将步骤 1 制得的混合液用泵送到已开搅拌的液相反应釜中，反应釜内通入水蒸汽直接加热。控制釜内温度达到 70℃，反应 6 小时制得水玻璃混合液。

[0023] 3、将步骤 2 所得水玻璃混合液排出反应釜，进入料液缓冲罐中。在料液缓冲罐中加水调节水玻璃混合液温度至 50℃，经板框加压过滤，所得滤液即为水玻璃。经硅钼蓝分光光度分析，水玻璃中 SiO<sub>2</sub> 含量为 8.60% (wt)，模数为 3.2，微硅粉中 SiO<sub>2</sub> 的转化率为 67.4%。

[0024] 实施例 3：

[0025] 1、称取微硅粉 160kg 置于配料槽内，分析得 SiO<sub>2</sub> 含量为 92.2% (wt)。加入氢氧化钠浓度为 30% (wt) 碱液，将混合液 SiO<sub>2</sub> : NaOH 摩尔比调制成 1.40 : 1。

[0026] 2、在搅拌状态下将步骤 1 制得的混合液用泵送到已开搅拌的液相反应釜中，反应釜内通入水蒸汽直接加热。当釜内压力达到 0.8MPa 时停止供汽；釜内压力保持 0.8MPa，温度控制为 170℃，保压反应 3 小时制得水玻璃混合液。

[0027] 3、反应釜降压至 0.15MPa，将步骤 2 所得水玻璃混合液通过余压排出反应釜，进入料液缓冲罐中。在料液缓冲罐中加水调节水玻璃混合液温度至 80℃，经板框加压过滤，所得滤液即为水玻璃。经硅钼蓝分光光度分析，水玻璃中 SiO<sub>2</sub> 含量为 12.80% (wt)，模数为 2.7，微硅粉中 SiO<sub>2</sub> 的转化率为 84.6%。

[0028] 实施例 4：

[0029] 1、称取微硅粉 120kg 置于配料槽内，分析得 SiO<sub>2</sub> 含量为 83.3% (wt)。加入氢氧化钠浓度为 40% (wt) 碱液，将混合液 SiO<sub>2</sub> : NaOH 摩尔比调制成 1.60 : 1。

[0030] 2、在搅拌状态下将步骤 1 制得的混合液用泵送到已开搅拌的液相反应釜中，反应釜内通入水蒸汽直接加热。当釜内压力达到 0.6MPa 时停止供汽；釜内压力保持 0.6MPa，温度控制为 158℃，保压反应 0.5 小时制得水玻璃混合液。

[0031] 3、反应釜降压至 0.20MPa，将步骤 2 所得水玻璃混合液通过余压排出反应釜，进入料液缓冲罐中。在料液缓冲罐中加水调节水玻璃混合液温度至 80℃，经板框加压过滤，所得滤液即为水玻璃。经硅钼蓝分光光度分析，水玻璃中 SiO<sub>2</sub> 含量为 11.60% (wt)，模数为 3.1，微硅粉中 SiO<sub>2</sub> 的转化率为 80.4%。

[0032] 实施例 5：

[0033] 1、称取微硅粉 120kg 置于配料槽内，分析得 SiO<sub>2</sub> 含量为 92.2% (wt)。加入氢氧化钠浓度为 40% (wt) 碱液，将混合液 SiO<sub>2</sub> : NaOH 摩尔比调制成 0.95 : 1。混合液通入水蒸汽直接加热至 90℃。

[0034] 2、在搅拌状态下将步骤 1 制得的混合液用泵送到已开搅拌的液相反应釜中，反应釜内通入水蒸汽直接加热。当釜内压力达到 0.8MPa 时停止供汽。釜内压力保持 0.8MPa，温度控制为 170℃，保压反应 1 小时制得水玻璃混合液。

[0035] 3、反应釜降压至 0.25MPa,将步骤 2 所得水玻璃混合液通过余压排出反应釜,进入料液缓冲罐中。在料液缓冲罐中加水调节水玻璃混合液温度至 50℃,经板框加压过滤,所得滤液即为水玻璃。经硅钼蓝分光光度分析,水玻璃中 SiO<sub>2</sub> 含量为 5.60% (wt),模数为 1.82,微硅粉中 SiO<sub>2</sub> 的转化率为 90.9%。

[0036] 实施例 6 :

[0037] 1、称取微硅粉 120kg 置于配料槽内,分析得 SiO<sub>2</sub> 含量为 92.2% (wt)。加入氢氧化钠浓度为 40% (wt) 碱液,将混合液 SiO<sub>2</sub> : NaOH 摩尔比调制成 1.30 : 1。混合液通入水蒸汽直接加热至 70℃。

[0038] 2、在搅拌状态下将步骤 1 制得的混合液用泵送到已开搅拌的液相反应釜中,反应釜内通入水蒸汽直接加热。当釜内压力达到 2.4Mpa 时停止供汽;釜内压力保持 2.5MPa,温度控制为 220℃,保压反应 3 小时制得水玻璃混合液。

[0039] 3、反应釜降压至 0.3MPa,将步骤 2 所得水玻璃混合液通过余压排出反应釜,进入料液缓冲罐中。在料液缓冲罐中加水调节水玻璃混合液温度至 90℃,经板框加压过滤,所得滤液即为水玻璃。经硅钼蓝分光光度分析,水玻璃中 SiO<sub>2</sub> 含量为 12.20% (wt),模数为 2.50,微硅粉中 SiO<sub>2</sub> 的转化率为 94.3%。