



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103466637 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 03

(21) 申请号 201310382894. 0

CN 1096524 A, 1994. 12. 21,

(22) 申请日 2013. 08. 29

CN 1090306 A, 1994. 08. 03,

(73) 专利权人 中国科学院过程工程研究所

WO 9935085 A1, 1999. 07. 15,

地址 100190 北京市海淀区中关村北二条 1
号

审查员 常伟伟

(72) 发明人 李志宝 曾艳

(74) 专利代理机构 北京科迪生专利代理有限责
任公司 11251

代理人 成金玉 贾玉忠

(51) Int. Cl.

C01B 33/113(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101550344 A, 2009. 10. 07,

CN 103112865 A, 2013. 05. 22,

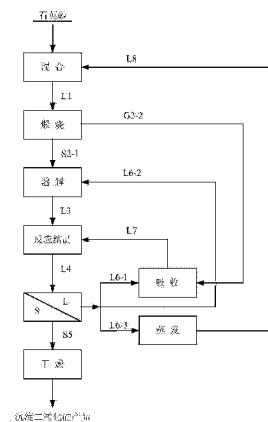
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种利用碳酸氢钠控制过饱和度生产沉淀二
氧化硅的方法

(57) 摘要

一种利用碳酸氢钠控制过饱和度生产沉淀二
氧化硅的方法，以石英砂和纯碱为原料，首先经过
煅烧、碳酸钠溶液溶解制备硅酸钠溶液，再将硅酸
钠溶液与碳酸氢钠溶液反应，通过控制反应结晶
过饱和度的方法析出水合二氧化硅沉淀，过滤得
到的沉淀经洗涤、干燥等步骤最终得到沉淀二
氧化硅产品，即白炭黑。过滤后的滤液即碳酸钠溶
液，分为三部分循环利用：一部分吸收从煅烧工
段来的二氧化碳以制备结晶反应所需的浓碳酸氢
钠溶液；一部分用于溶解固态硅酸钠；最后一部
分蒸发浓缩后返回至石英砂煅烧工段。本发明得
到的沉淀二氧化硅产品纯度高，粒度分布均匀，且
整个生产流程物料循环利用，克服了常规生产中
硫酸钠污水排放的问题。



1. 一种利用碳酸氢钠控制过饱和度生产沉淀二氧化硅的方法,其特征在于以石英砂和纯碱为原料,首先经过煅烧、溶解制备硅酸钠溶液,再将硅酸钠与碳酸氢钠反应,通过控制反应结晶过饱和度的方法析出水合二氧化硅沉淀,过滤得到的沉淀经洗涤、干燥获得沉淀二氧化硅产品;过滤后的滤液即碳酸钠溶液,通过三部分循环利用:一部分吸收从煅烧工段来的二氧化碳以制备结晶反应所需的浓碳酸氢钠溶液;一部分用于溶解固态硅酸钠;最后一部分蒸发浓缩后返回至石英砂煅烧工段,具体实现步骤如下:

(1) 将石英砂与纯碱按要求配料,在 $1300 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 $30 \sim 60\text{min}$ 得固态硅酸钠,同时回收 CO_2 ;所述石英砂与纯碱的摩尔配比为 1:(1.2 ~ 1.8);

(2) 固态硅酸钠在碳酸钠溶液中溶解,得到硅酸钠溶液;

(3) 将步骤(2)所得到的硅酸钠溶液置于结晶反应器中,控制温度,开启搅拌器,用蠕动泵滴加碳酸氢钠溶液,通过调整溶液的滴加速率和滴加量来控制过饱和度,析出水合二氧化硅沉淀,得到悬浮液;

(4) 将步骤(3)所得到的悬浮液进行过滤,得到水合二氧化硅沉淀和碳酸钠滤液,过滤后的沉淀经洗涤、干燥、粉碎制得沉淀二氧化硅产品;

(5) 步骤(4)得到的滤液碳酸钠分三部分回收利用:一部分碳酸钠溶液吸收步骤(1)得到的 CO_2 气体,控制气体流量,得到碳酸氢钠溶液,返回到步骤(3)循环使用;一部分碳酸钠溶液返回到步骤(2),用于溶解固态硅酸钠;最后一部分碳酸钠溶液则经蒸发浓缩,返回到步骤(1)进行煅烧;

所述步骤(3)中结晶反应器温度控制在 $40 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤(1)所述石英砂的规格为 40 ~ 70 目, SiO_2 含量为 98.8%。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征是:步骤(2)所得到的硅酸钠溶液的浓度为 1.2mol/L。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征是:步骤(3)中所滴加的碳酸氢钠溶液的浓度为 2.7mol/L。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征是:所述步骤(4)沉淀二氧化硅产品纯度高达 99.9% 以上。

一种利用碳酸氢钠控制过饱和度生产沉淀二氧化硅的方法

技术领域

[0001] 本发明属于沉淀二氧化硅生产领域,特别涉及一种利用硅酸钠溶液和碳酸氢钠溶液反应,通过碳酸氢钠溶液控制过饱和度,结晶制备沉淀二氧化硅的方法。

背景技术

[0002] 沉淀二氧化硅俗称白炭黑,又名水合二氧化硅,分子式为 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,是一种白色、无毒、无定形的超微细粉体,具有多孔性、高分散性、质轻、化学稳定性好、耐高温、不燃烧和电绝缘性好等优异性能。白炭黑是一种重要的无机化工原料,广泛应用于橡胶、塑料、涂料、造纸、医药、农药及日用化工等领域。目前全世界 70% 的白炭黑用于橡胶工业,是一种性能优良的橡胶补强剂。

[0003] 白炭黑的生产方法有干法和湿法两种。干法包括气相法和电弧法,湿法包括沉淀法和凝胶法,其中气相法和沉淀法在国内外白炭黑生产中占据主导地位。气相法多以 SiCl_4 为原料,制得的产品纯度高,分散度好,粒子细且呈球形,具有优异的补强性能。但由于原料昂贵,生产过程能耗高且技术复杂,使得气相法在工业中的应用受到限制。传统沉淀法以水玻璃为原料,通过无机酸酸化制备白炭黑,工业上多使用硫酸酸化。与气相法相比,沉淀法原料易得,生产过程能耗低,流程简单,但是制得的产品质量较低,并且生产过程中有大量的硫酸钠污水产生。

[0004] 目前,一些研究工作者对传统沉淀法技术进行了改进。例如,文献 Quang, D. V. ; Kim, J. -K. ; Park, J. -K. ; Park, S. -H. ; Elineema, G. ; Sarawade, P. B. ; Kim, H. T. , Effect of the gelation on the properties of precipitated silica powder produced by acidizing sodium silicate solution at the pilot scale. Chemical Engineering Journal 2012, 209, 531-536. 报导了一种白炭黑的生产方法。该方法以水玻璃和硫酸为原料,在传统工艺的基础上,通过两步加酸控制凝胶化过程,再利用喷雾干燥技术将二氧化硅水合物干燥,得到白炭黑产品。利用该方法得到的白炭黑粒度分布均匀,具有较高的比表面积和孔体积,但是并未解决硫酸钠污水问题,这不仅造成水资源和可利用硫酸钠资源的浪费,还产生严重的环境污染。

[0005] 专利 CN201110026112.0 公开了一种用二氧化碳分解法制备沉淀法白炭黑的工艺。该方法以二氧化碳作为沉淀剂,通入到工业硅酸钠溶液中,获得沉淀法白炭黑,而沉淀后溶液可制成高附加值的碳酸钠产品,从而消除污水排放。专利 CN200710062197.1 公开了一种二次碳分制备白炭黑的方法,先后两次向硅酸钠溶液中通入 CO_2 气体,调整溶液 pH 值,实现两次固液分离,剩余的碳酸钠溶液经苛化浓缩后制成氢氧化钠溶液。专利 CN201110267981.2 以微硅粉为原料,通过碳化法合成白炭黑,实现了工业废弃物的资源化利用。专利 CN201110267968.7 提出以微硅粉为原料,通过氢氧化钠热碱法制成水玻璃,再以二氧化碳进行碳化反应,在碳化过滤后的碳酸钠残液中加入氢氧化钙以进行苛化反应,即形成了制备白炭黑联产碳酸钙技术。这些碳化技术均避免了大量污水难处理的问题,但由于气液反应时间长,转化率低,并且 CO_2 气体在硅酸钠溶液中的传质过程复杂,难以进行

有效控制,从而导致获得的沉淀粒度分布不均匀,纯度不高,影响产品的工业应用。

[0006] 专利 CN00132275.3 和专利 CN02132723.8 提出在超重力反应器中进行碳化反应的方法,超重力环境强化了气液传质过程,从而提高了生产效率,缩短了生产周期。但上述二
氧化碳沉淀法均以工业级硅酸钠为原料,要求使用纯度较高的硅酸钠溶液,而当原料杂质
含量较高时,无法生产出合格的白炭黑产品。

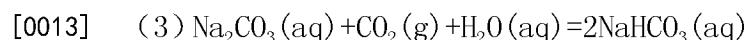
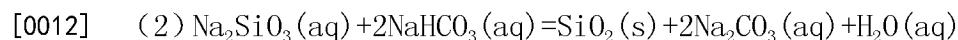
[0007] 专利 CN200810048295.4 和专利 CN201110078760.0 使用了氨化沉淀法,将水玻璃
同碳酸氢铵溶液反应制得白炭黑,生产过程中产生的气体及滤液经回收循环利用,实现了
原料的高效利用。然而,碳酸氢铵溶液性质不稳定,在 36℃以上易分解而释放出 CO₂和 NH₃,
沉淀过程不易控制,使得沉淀反应的效率较低,产品粒度分布不均。另一方面,碳酸氢铵和
氨水均有刺激性气味及腐蚀性,危害人体健康,腐蚀设备。

发明内容

[0008] 本发明的目的是针对现有技术存在的不足,提供一种利用碳酸氢钠溶液控制过饱和度,结晶制备沉淀二氧化硅的方法,得到的沉淀二氧化硅产品纯度高,粒度分布均匀,且整个生产流程物料循环利用,无废液产生。

[0009] 本发明是以石英砂和纯碱为原料,首先经过煅烧、溶解制备硅酸钠溶液,再将硅酸
钠与碳酸氢钠反应,通过控制反应结晶过饱和度的方法析出水合二氧化硅沉淀,过滤得到
的沉淀经洗涤、干燥获得沉淀二氧化硅产品。过滤后的滤液即碳酸钠溶液,通过三部分循环
利用:一部分吸收从煅烧工段来的二氧化碳以制备结晶反应所需的浓碳酸氢钠溶液;一部
分用于溶解固态硅酸钠;最后一部分蒸发浓缩后返回至石英砂煅烧工段。

[0010] 本发明涉及到的反应有:



[0014] 具体工艺步骤如下:

[0015] 1) 石英砂与纯碱煅烧制备固态硅酸钠

[0016] 选择规格为 40~70 目、SiO₂含量为 98.8% 的石英砂,将石英砂与纯碱按要求配
料,摩尔配比为 1:(1.2~1.8)。混合均匀后在 1300~1400℃下煅烧 30~60min 得固态
硅酸钠,同时回收 CO₂。

[0017] 2) 固态硅酸钠溶解

[0018] 固态硅酸钠在碳酸钠溶液中溶解,得到浓度为 1.2mol/L 的硅酸钠溶液。

[0019] 3) 硅酸钠与碳酸氢钠反应结晶

[0020] 将步骤 2) 所得到的硅酸钠溶液置于结晶反应器中,温度控制在 40~50℃,开启搅
拌器,用蠕动泵滴加浓度为 2.7mol/L 的碳酸氢钠溶液,通过调整溶液的滴加速率和滴加量
来控制过饱和度,析出水合二氧化硅沉淀。上述反应温度以及反应物的浓度有利于晶体的
形成和析出,从而使得产生的结晶纯度高,晶型较好,具有高的比表面积和孔体积,粒度分布
均匀。

[0021] 4) 制备高纯白炭黑

[0022] 将步骤 3) 所得到的悬浮液进行过滤,得到水合二氧化硅沉淀和碳酸钠滤液。过滤

后的沉淀经洗涤、干燥、粉碎制得沉淀二氧化硅产品。

[0023] 5) 碳酸钠溶液的循环利用

[0024] 步骤 4) 得到的碳酸钠滤液分三部分循环利用：一部分碳酸钠溶液吸收步骤 1) 得到的 CO₂ 气体，控制气体流量，得到碳酸氢钠溶液，返回到步骤 3) 循环使用；一部分碳酸钠溶液返回到步骤 2)，用于溶解固态硅酸钠；最后一部分碳酸钠溶液则经蒸发浓缩，返回到步骤 1) 进行煅烧。

[0025] 本发明的优点及积极作用在于：

[0026] (1) 本发明利用碳酸氢钠溶液控制过饱和度，操作过程方便、可控性强，而过饱和度作为结晶的驱动力，能直接影响晶核的形成以及晶体的生长，进而影响结晶产品中晶体的粒度及粒度分布。

[0027] (2) 生产过程中物料循环利用，大大节约了纯碱、水等原料的用量，且无废水、废气外排，对环境友好。

[0028] (3) 制得的沉淀二氧化硅纯度高，粒度分布均匀，可作为高品质产品销售。

附图说明

[0029] 图 1 为本发明的工艺流程示意图。

[0030] 图中各股物料分别表示：

[0031] L1：石英砂与纯碱的混合物；

[0032] S2-1：煅烧得到的硅酸钠固体；

[0033] G2-2：煅烧释放的 CO₂ 气体；

[0034] L3：硅酸钠溶液；

[0035] L4：结晶反应后的悬浮液；

[0036] S5：水合二氧化硅固体；

[0037] L6-1：进入 CO₂ 吸收工段的 Na₂CO₃ 溶液；

[0038] L6-2：进入溶解工段的 Na₂CO₃ 溶液；

[0039] L6-3：进入蒸发浓缩工段的 Na₂CO₃ 溶液；

[0040] L7：NaHCO₃ 溶液；

[0041] L8：浓缩后的 Na₂CO₃ 溶液。

[0042] 图 2 为本发明实施例 1 制备的沉淀二氧化硅产品的 SEM 图；

[0043] 图 3 为本发明实施例 1 制备的沉淀二氧化硅产品的 EDS 能谱图。

具体实施方式

[0044] 下面结合附图及具体实施例详细介绍本发明。但以下的实施例仅限于解释本发明，本发明的保护范围应包括权利要求的全部内容，不仅仅限于本实施例。

[0045] 如图 1 所示，本发明首先是以石英砂和纯碱为原料，混合均匀后煅烧制备硅酸钠，再将硅酸钠与碳酸氢钠溶液反应，通过控制溶液的过饱和度，结晶析出水合二氧化硅沉淀，过滤后的沉淀经洗涤、干燥等步骤获得沉淀二氧化硅产品，而滤液碳酸钠则循环利用。

[0046] 实施例 1

[0047] 将 600g 石英砂与 1270g 纯碱混合，在 1300℃ 下煅烧 60min 得固态硅酸钠 1205g，

同时回收 CO_2 。固态硅酸钠溶于碳酸钠溶液,得到 1.2mol/L 的硅酸钠溶液。

[0048] 将 500mL 硅酸钠溶液置于 10L 的结晶反应器中,温度控制在 40℃,开启搅拌器,用蠕动泵滴加浓度为 2.7mol/L 的碳酸氢钠溶液,通过调整溶液的滴加速率和滴加量来控制过饱和度,滴加碳酸氢钠溶液总量 700mL,析出水合二氧化硅沉淀。

[0049] 将结晶反应釜中的悬浮液进行过滤。过滤得到 1160mL 碳酸钠溶液,其中 500mL 碳酸钠溶液吸收 CO_2 气体,得到 2.7mol/L 的碳酸氢钠溶液,返回到蠕动泵循环使用;300mL 碳酸钠溶液用于溶解固态硅酸钠;其余碳酸钠溶液经蒸发浓缩,返回到煅烧工序。过滤后的沉淀经洗涤、干燥、粉碎制得 582g 沉淀二氧化硅产品,其二氧化硅含量为 99.90wt%。

[0050] 实施例 2

[0051] 将 1000g 石英砂与 2650g 纯碱混合,在 1350℃下煅烧 60min 得固态硅酸钠 1880g,同时回收 CO_2 。固态硅酸钠溶于碳酸钠溶液,得到 1.2mol/L 的硅酸钠溶液。

[0052] 将 800mL 硅酸钠溶液置于 10L 的结晶反应器中,温度控制在 45℃,开启搅拌器,用蠕动泵滴加浓度为 2.7mol/L 的碳酸氢钠溶液,通过调整溶液的滴加速率和滴加量来控制过饱和度,滴加碳酸氢钠溶液总量 1120mL,析出水合二氧化硅沉淀。

[0053] 将结晶反应釜中的悬浮液进行过滤。过滤得到 1870mL 碳酸钠溶液,其中 800mL 碳酸钠溶液吸收 CO_2 气体,得到 2.7mol/L 的碳酸氢钠溶液,返回到蠕动泵循环使用;500mL 碳酸钠溶液用于溶解固态硅酸钠;其余碳酸钠溶液经蒸发浓缩,返回到煅烧工序。过滤后的沉淀经洗涤、干燥、粉碎制得 915g 沉淀二氧化硅产品,其二氧化硅含量为 99.92wt%。

[0054] 实施例 3

[0055] 将 1000g 石英砂与 3000g 纯碱混合,在 1400℃下煅烧 60min 得固态硅酸钠 1975g,同时回收 CO_2 。固态硅酸钠溶于碳酸钠溶液,得到 1.2mol/L 的硅酸钠溶液。

[0056] 将 1000mL 硅酸钠溶液置于 10L 的结晶反应器中,温度控制在 50℃,开启搅拌器,用蠕动泵滴加浓度为 2.7mol/L 的碳酸氢钠溶液,通过调整溶液的滴加速率和滴加量来控制过饱和度,滴加碳酸氢钠溶液总量 1400mL,析出水合二氧化硅沉淀。

[0057] 将结晶反应釜中的悬浮液进行过滤。过滤得到 2275mL 碳酸钠溶液,其中 1000mL 碳酸钠溶液吸收 CO_2 气体,得到 2.7mol/L 的碳酸氢钠溶液,返回到蠕动泵循环使用;600mL 碳酸钠溶液用于溶解固态硅酸钠;其余碳酸钠溶液经蒸发浓缩,返回到煅烧工序。过滤后的沉淀经洗涤、干燥、粉碎制得 952g 高纯沉淀二氧化硅产品,其二氧化硅含量为 99.95wt%。

[0058] 总之,本发明得到的沉淀二氧化硅产品纯度高 99.9% 以上,粒度分布均匀,且整个生产流程物料循环利用,克服了常规生产中硫酸钠污水排放的问题。

[0059] 需要说明的是,按照本发明上述各实施例,本领域技术人员是完全可以实现本发明独立权利要求及从属权利的全部范围的,实现过程及方法同上述各实施例;且本发明未详细阐述部分属于本领域公知技术。

[0060] 以上所述,仅为本发明部分具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本领域的人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

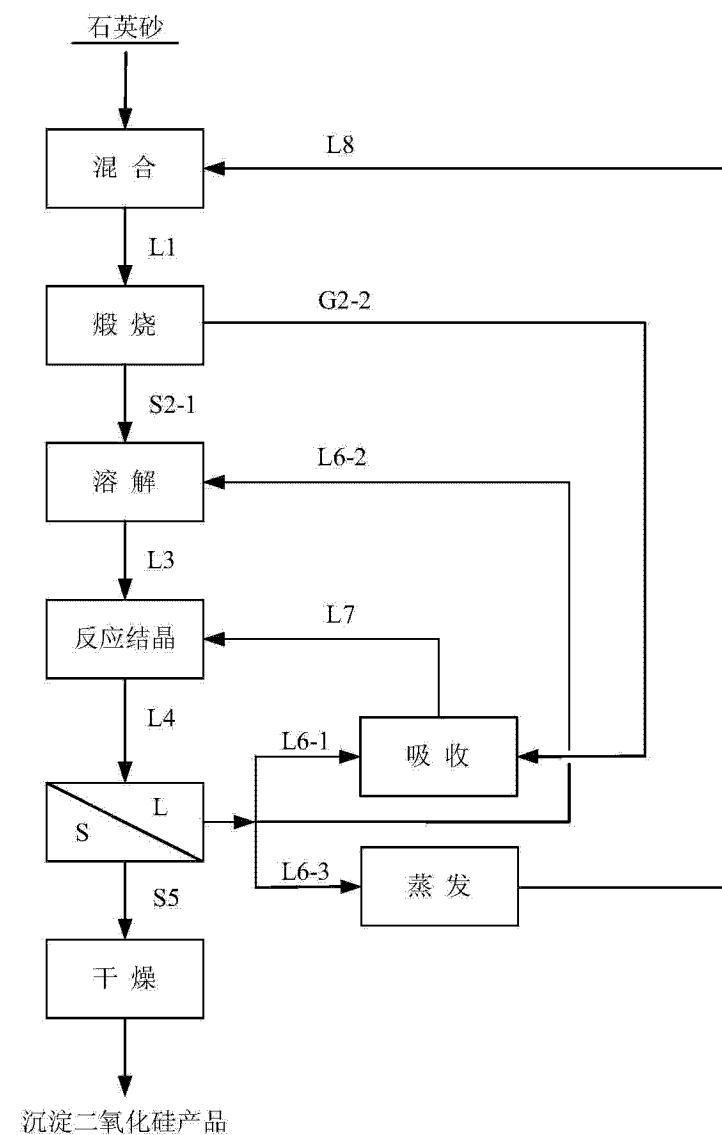


图 1

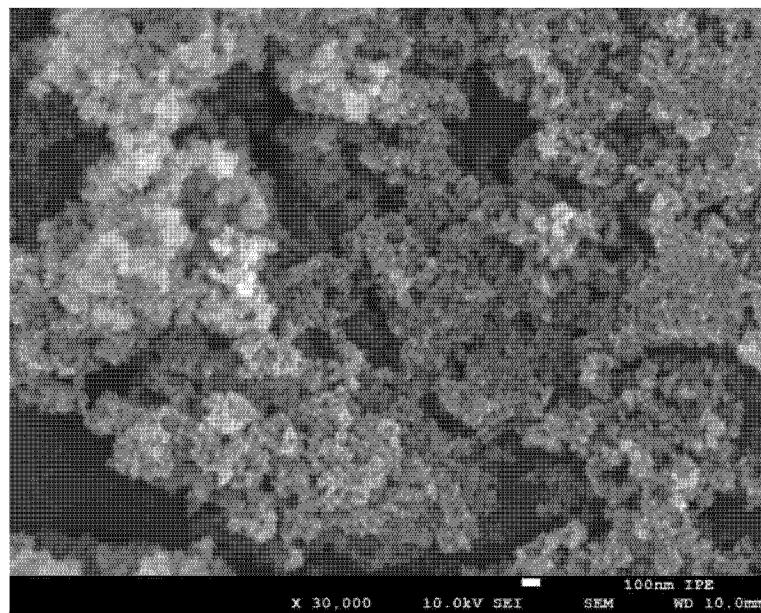


图 2

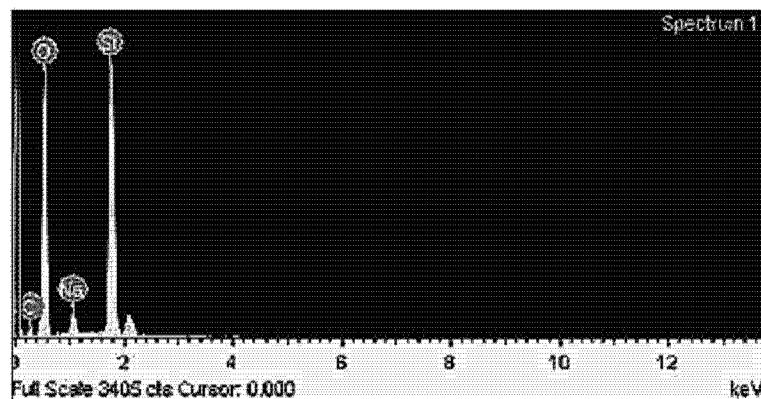


图 3