



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104326480 B

(45)授权公告日 2017.08.25

(21)申请号 201410568225.7

审查员 刘静

(22)申请日 2014.10.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104326480 A

(43)申请公布日 2015.02.04

(73)专利权人 宋宝祥

地址 100022 北京市朝阳区百子湾路甲16
号易构空间2号楼2302室

专利权人 赵向男 郭建文

(72)发明人 宋宝祥 赵向男 郭建文

(51)Int.Cl.

C01B 33/24(2006.01)

(56)对比文件

CN 103145136 A,2013.06.12,

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种采用水玻璃和石灰乳液制备微孔硅酸钙的方法

(57)摘要

本发明涉及一种采用水玻璃和石灰乳液制备合成微孔硅酸钙的方法,该方法包括:将水玻璃原料调至反应要求的模数和浓度,获得满足反应要求的水玻璃溶液;然后将水玻璃溶液和经净化的石灰乳加至反应容器中,在特定条件下进行反应,获得合成微孔硅酸钙浆液;硅酸钙浆液经净化、脱水、洗涤、烘干处理,得到合成微孔硅酸钙粉体。本发明中微孔硅酸钙浆液脱水后的母液用于调节水玻璃原料的浓度和模数,洗涤水用于生石灰的消化,实现水的封闭循环。采用本方法得到的微孔硅酸钙具有白度高、比表面积大、孔隙率高、密度小小和吸油值高的特性,是一种具有高吸附性、离子交换性的功能性精细化工材料,可用于造纸、塑料填料、涂料颜料等,具有广泛应用领域。



1. 一种采用水玻璃和石灰乳液制备微孔硅酸钙的方法,其特征在于,包括以下步骤:将水玻璃原料用氢氧化钠溶液调至反应要求的模数和浓度,获得符合反应要求的水玻璃溶液;然后将水玻璃溶液与按照工艺要求制备好的石灰乳液混合,并在一定条件下进行反应,将反应所得的微孔硅酸钙浆液脱水,得到微孔硅酸钙滤饼;滤饼经一定量清水洗涤净化去除残碱,然后经烘干处理,得到符合质量要求的微孔硅酸钙粉体;所述用于处理水玻璃原料的氢氧化钠溶液的浓度为20-35wt%,处理后的水玻璃溶液的模数为0.3-1.0,浓度15-30g/L,以SiO₂计;所述石灰乳液的制备方法为:将生石灰用3-15wt%的氢氧化钠溶液进行消化,消化时间大于2小时,氢氧化钠溶液的用量为生石灰重量的4-5倍;所述水玻璃原料为商品或化工厂副产物的液体、固体或白色粉状水玻璃中的一种或几种的组合,其中模数 ≥ 2.4 ,水不溶物含量 $\leq 0.5\%$;所述生石灰的质量指标要求为:氧化钙含量 $\geq 53\text{wt}\%$,氧化镁含量 $\leq 1.0\text{wt}\%$,氧化硅含量 $\leq 1.0\text{wt}\%$,酸不溶物 $\leq 3.0\text{wt}\%$;所述水玻璃溶液与石灰乳液的反应条件控制如下:将调整后的水玻璃溶液快速加入至反应罐中与石灰乳液混合,反应温度30-90℃,石灰乳以CaO计与硅酸钠以SiO₂计摩尔比为0.5-1.0:1,反应时间20-60min,加料过程中快速搅拌,搅拌线速度0.6-1.5m/s;加料完成后,降低搅拌速度至0.5-0.8m/s。

2. 根据权利要求1所述的采用水玻璃和石灰乳液制备微孔硅酸钙的方法,其特征在于,所述微孔硅酸钙滤饼洗涤用水温度为60-90℃,烘干温度 $\leq 150\text{℃}$ 。

3. 根据权利要求1所述的采用水玻璃和石灰乳液制备微孔硅酸钙的方法,其特征在于,所述用于处理水玻璃原料的氢氧化钠溶液为合成反应后的微孔硅酸钙浆液经脱水过滤出的NaOH母液。

4. 根据权利要求1所述的采用水玻璃和石灰乳液制备微孔硅酸钙的方法,其特征在于,所述用于消化生石灰的氢氧化钠溶液为收集的微孔硅酸钙滤饼的洗涤水。

一种采用水玻璃和石灰乳液制备微孔硅酸钙的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种采用水玻璃和石灰乳液制备合成微孔硅酸钙的方法,属于无机盐合成与加工应用领域。

背景技术

[0002] 随着工业技术和装备水平的不断发展和提高,加工行业不仅对无机硅酸盐粉体制品的需求越来越大,对其功能特性和环保性要求也越来越高,尤其是造纸、塑料、涂料等行业发展的亟需,催生了各种新型环保型无机粉体材料生产技术及加工技术的出现。

[0003] 硅酸钙是加工业常用的无机粉体材料,根据原料来源和加工方法的不同,分为天然矿物如硅灰石矿,经机械研磨制造的粉体材料;以及采用石英(SiO_2)和氧化钙(CaO)经高温焙烧制造的无水合成硅酸钙,或在水相高温高压条件下合成的多水硅酸钙。这类以天然矿物或合成方法制造的硅酸钙产品,通常粒子形态多为密度大于 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的粒状或纤维状粉体材料,由于产品硬度大、磨耗值高,主要用于建筑材料、保温材料、耐火材料、陶瓷原料、涂料的体质颜料及载体,以及耐磨材料制品。在造纸和塑料行业的应用则受到极大限制。

[0004] 内蒙古大唐国际再生资源开发有限公司开发的“高铝粉煤灰生产氧化铝联产活性硅酸钙的工艺方法”专利号为201110001482.9。其特征是采用高铝粉煤灰提取氧化铝后的脱硅液作为合成硅酸钙的硅原料,与石灰乳液反应,制造出粒子微观形态与本发明产品相似的活性硅酸钙产品。但由于该方法原料来源具有局限性,生产工艺复杂、投资大、成本高,同时生产过程受前段提取氧化铝工艺条件的波动影响,产品质量稳定性差,至今难以提供质量稳定的产品,满足市场需求。

[0005] 本发明制造的微孔硅酸钙采用了商品或化工厂的副产物水玻璃和石灰乳液做为原料,不仅原料来源广泛,而且制造工艺简单,投资小,产品制造成本低,质量稳定。制造的微孔硅酸钙产品适应了造纸和塑料制品向轻量化、高加填、低成本、环保的发展趋势。该产品的粒子表观技术特征为:粒子表观形态是由众多微细片状晶体聚合而成的具有高孔隙结构的微米级白色粉体,密度为 $0.9\text{--}1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0006] 研究表明,通过本发明得到的微孔硅酸钙粉体具有白度高、比表面积大、孔隙率高、比重小和吸油值高的特性,无需二次加工即可作为造纸功能助剂、塑料功能填料、颜料以及吸附剂等,可明显改善纸张及塑料制品的性能,大幅降低生产成本,具有广阔的应用前景。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种采用水玻璃和石灰乳液制备合成微孔硅酸钙的方法,为市场提供一种功能性无机硅酸盐粉体材料。

[0008] 本发明所述的水玻璃原料,化学名称为常见的硅酸钠(英文名Sodium silicate),化学式为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$,或 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ 表示,是一种水溶性硅酸盐,其水溶液俗称“水玻璃”,固体或粉状硅酸钠俗称“泡花碱”。所述水玻璃模数是指水玻璃中 Na_2O 和 SiO_2 的摩

尔比,由于常见的水玻璃模数通常大于1.0,难以制备出高孔隙率的微孔硅酸钙产品,因此精确控制水玻璃模数是本发明所用水玻璃原料非常重要的技术参数。所述石灰乳液(英文名Lime emulsion)是由天然石灰石经煅烧后得到的氧化钙(化学式为CaO,俗称石灰或生石灰)与水消化反应生成的氢氧化钙(化学式为Ca(OH)₂,俗称熟石灰或消石灰)水溶液,俗称石灰乳液。

[0009] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:一种采用水玻璃和石灰乳液制备微孔硅酸钙的方法,包括以下步骤:将水玻璃原料用氢氧化钠溶液调至反应要求的模数和浓度,获得符合反应要求的水玻璃溶液;然后将水玻璃溶液与按照工艺要求制备好的石灰乳液混合,并在一定条件下进行反应,将反应所得的微孔硅酸钙浆液脱水,得到微孔硅酸钙滤饼;滤饼经一定量清水洗涤净化去除残碱,然后经烘干处理,得到符合质量要求的微孔硅酸钙粉体。

[0010] 本发明在微孔硅酸钙合成过程中,按照工艺技术要求,依次向反应罐中加入符合合成反应技术要求的石灰乳、水玻璃溶液,加料过程尽可能快速完成。

[0011] 水玻璃原料可以为商品或化工厂副产物的液体、固体或白色粉状水玻璃中的一种或几种的组合,其中模数 ≥ 2.4 ,水不溶物含量 $\leq 0.5\%$ 。用于处理水玻璃原料的氢氧化钠溶液的浓度为20-35wt%,处理后的水玻璃溶液的模数为0.3-1.0,浓度15-30g/L(以SiO₂计);用于处理水玻璃原料的氢氧化钠溶液还可以为合成反应后的微孔硅酸钙浆液经脱水过滤出的NaOH母液。

[0012] 石灰乳液的制备方法为:将生石灰用3-15wt%的氢氧化钠溶液进行消化,消化时间大于2小时,氢氧化钠溶液的用量为生石灰重量的4-5倍。用于消化生石灰的氢氧化钠溶液还可以为收集的微孔硅酸钙滤饼的洗涤水。用于制备石灰乳液的生石灰的质量指标要求为:氧化钙含量 $> 53\text{wt}\%$,氧化镁含量 $\leq 1.0\text{wt}\%$,氧化硅含量 $\leq 1.0\text{wt}\%$,酸不溶物 $\leq 3.0\text{wt}\%$ 。

[0013] 将调整后的水玻璃溶液快速加入至反应罐中与石灰乳液混合,反应温度30-90℃,石灰乳(CaO计)与硅酸钠(SiO₂计)摩尔比为0.5-1.0:1,反应时间20-60min,加料过程中快速搅拌,搅拌线速度0.6-1.5m/s;加料完成后,降低搅拌速度至0.5-0.8m/s。

[0014] 反应结束后的微孔硅酸钙浆液产物经脱水处理,所脱出的母液放置于母液槽,用于溶解泡花碱。脱除母液后的多孔硅酸钙滤饼采用60-90℃的热水进行洗涤,以便充分脱除其中的碱,洗涤后的水放置于专门的水槽,用于生石灰的消化。洗涤后的微孔硅酸钙输送至烘干设备进行干燥,烘干温度 $< 150^\circ\text{C}$ 。

[0015] 烘干后的微孔硅酸钙粉体无需二次加工处理,可直接用于造纸、塑料及其它加工行业。

[0016] 采用本发明方法,制造的孔隙结构发达的微孔硅酸钙粉体,产品技术指标如下:平均粒径为3-12 μm ,最大粒径 $\leq 30\mu\text{m}$,325目筛余物 < 0.5 ,比表面积为150-300m²/g,平均孔径10-20nm,吸油值260-350g/100g。

[0017] 本发明具有以下有益效果:

[0018] 1、本发明提供的制备方法解决了市场对功能性硅酸盐无机粉体的需求,可为造纸、塑料等行业提供一种独一无二的功能性微孔硅酸钙产品,为客户提高产品质量、降低生产成本提供一条有效途径,具有广阔的市场前景。

[0019] 2、本发明充分考虑了规模化生产的可实施性,水玻璃及石灰乳液原料价格低廉、来源广泛便捷,大幅降低了微孔硅酸钙的生产成本,具有显著的经济优势;同时考虑了水以及能源的综合有效利用,为规模化生产及市场推广奠定了坚实基础。

[0020] 3、本发明提供的制备方法,建设投资小,生产工艺操作简单、灵活,可操作性较强,具有显著的经济和环境效益,易于产业化推广。

[0021] 4、本发明中微孔硅酸钙浆液脱水后的母液用于调节水玻璃原料的浓度和模数,洗涤水用于生石灰的消化,实现水的封闭循环。

附图说明

[0022] 图1是本发明实施例1获得的微孔硅酸钙粉体的扫描电镜照片。

[0023] 图2是本发明实施例2获得的微孔硅酸钙粉体的扫描电镜照片。

[0024] 图3是本发明实施例3获得的微孔硅酸钙粉体的扫描电镜照片。

[0025] 图4是本发明实施例4获得的微孔硅酸钙粉体的扫描电镜照片。

具体实施方式

[0026] 以下是本发明的具体实施例,对本发明的技术方案做进一步描述,但是本发明的保护范围并不限于这些实施例。凡是不背离本发明构思的改变或等同替代均包括在本发明的保护范围之内。

[0027] 实施例1

[0028] 首先向反应罐中加入适量浓度为85g/L(CaO计)的石灰乳,开启搅拌后,然后快速加入硅酸钠溶液,硅酸钠溶液浓度为25g/L(SiO₂计)、模数为0.5,混合均匀进行反应,反应条件为:石灰乳(CaO计)和硅酸钠(SiO₂计)的摩尔比为0.6:1,反应温度为常温,反应时间20min,搅拌线速度可为0.9m/s。反应完成后,将获得的产物浆液经脱水、90℃的热水洗涤,并在95℃进行烘干处理,获得微孔硅酸钙粉体。

[0029] 对本实施例获得的微孔硅酸钙粉体进行指标测试,结果见表1和图1。

[0030] 表1. 实施例1获得的微孔硅酸钙粉体各项指标

[0031]

指标	白度 %	堆积密度 g/cm ³	比表面积 m ² /g	平均孔径 nm	平均粒径 μm
数值	91	1.35	120	20.2	7.1

[0032] 实施例2

[0033] 采用实施例1中的方法制备微孔硅酸钙粉体,不同的是所用硅酸钠溶液的模数为0.8,对本实施例获得的微孔硅酸钙粉体进行指标测试,结果见表2和图2。

[0034] 表2. 实施例2获得的多孔硅酸钙粉体各项指标

[0035]

指标	白度 %	堆积密度 g/cm ³	比表面积 m ² /g	平均孔径 nm	平均粒径 μm
数值	91.5	1.6	90	18.3	10.9

[0036] 实施例3

[0037] 采用实施例1中的方法制备微孔硅酸钙粉体,不同的是,石灰乳和硅酸钠的摩尔比为0.8:1,,对本实施例获得的微孔硅酸钙粉体进行指标测试,结果见表3和图3。

[0038] 表3.实施例3获得的微孔硅酸钙粉体各项指标

[0039]

指标	白度 %	堆积密度 g/cm ³	比表面积 m ² /g	平均孔径 nm	平均粒径 μm
数值	91.8	1.25	210	21.5	6.3

[0040] 实施例4

[0041] 采用实施例1中的方法制备微孔硅酸钙粉体,不同的是,合成反应时间为40min。对本实施例获得的微孔硅酸钙粉体进行指标测试,结果见表4和图4。

[0042] 表4.实施例4获得的多孔硅酸钙粉体各项指标

[0043]

指标	白度 %	堆积密度 g/cm ³	比表面积 m ² /g	平均孔径 nm	平均粒径 μm
数值	90.5	1.29	220	20.0	3.7

[0044] 通过上述实施例可以看出,采用本发明所提供的方法,通过调整合成工艺,可获得高孔隙结构和高比表面积的微孔硅酸钙粉体。

[0045] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

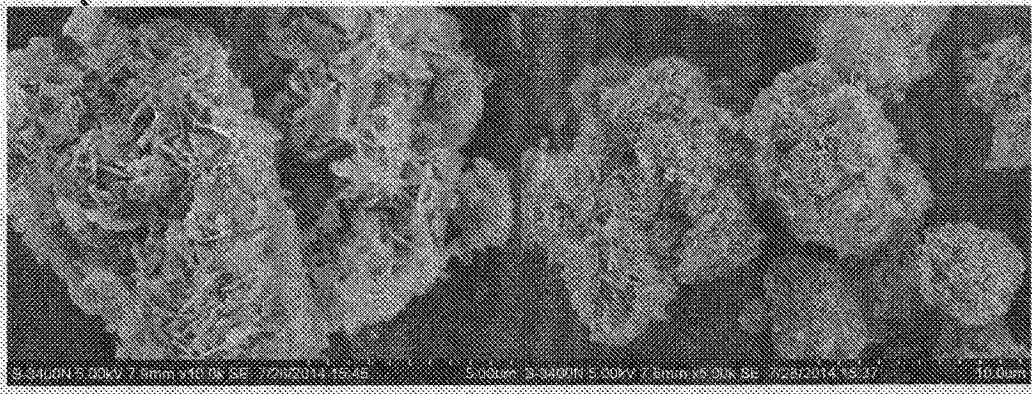


图1

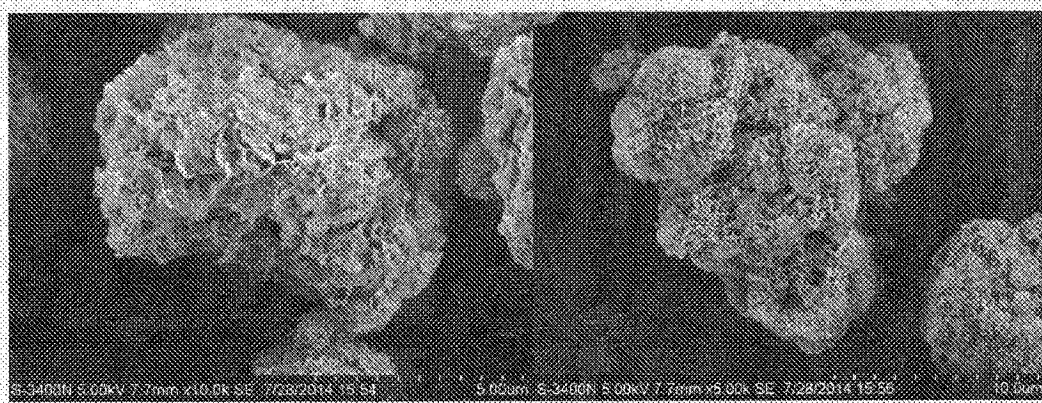


图2



图3

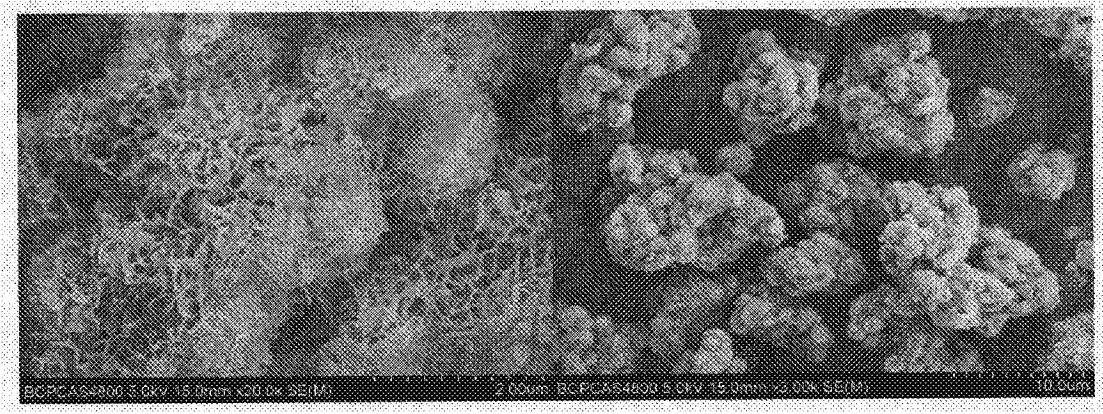


图4