

932136

无机盐工业技术丛书之四

硅化合物的生产与应用

戴志成 刘洪章 李添松 李祖生 主编

成都科技大学出版社

第一篇 总 论

第一章 概 述

无机硅化合物，通常指以硅砂为主的各种元素的化合物，例如硅酸钠及其衍生物。可分为可溶性硅酸盐，包括硅酸钠、硅酸钾、硅酸钾钠、硅酸锂、硅酸季铵等；不溶性硅酸盐，包括硅酸钙、硅酸铝、硅酸镁、硅酸铅、硅酸铝镁、硅酸铝、硅酸锶等；无定形二氧化硅，包括硅溶胶、硅胶、气相二氧化硅、沉淀二氧化硅等；沸石分子筛，包括低硅系、中硅系、高硅系三类沸石分子筛等；硅元素及其非金属氧化物，包括单晶硅、多晶硅、碳化硅、氮化硅；硅的卤素化合物，包括四氯化硅、三氯氢硅、四氟化硅、氟硅酸及其盐类等。无机硅化学产品品种多、产量大、功能全，在国民经济许多部门起着重大的作用，具有极好的经济效益。

我国无机硅化物的生产，已有50多年的历史。近年来，随着科学技术的发展，工艺设备的改善、国内外市场的开拓、无机硅化合物的深入研究，品种的不断增多，应用领域的扩大，使其在工业、农业和人民生活起着越来越重要的作用。

在无机硅化合物产品系列中，作为主要产品的硅酸钠产量不断增大，1978年我国产量约50万吨，现在已发展到年产量170万吨以上；气相二氧化硅、沉淀二氧化硅、沸石分子筛、偏硅酸钠、硅酸铝、硅酸锂等产品均发展迅速。其中气相二氧化硅和沉淀二氧化硅的年产量1978年约800吨。近年，随着浅色合成橡胶制品需求量的增加，促使具有高补强性能的气相二氧化硅和沉淀二氧化硅生产，每年以28%的速度迅速增长，1985年气相二氧化硅和沉淀二氧化硅的年产量仅为5000吨，现在已达年产量2~3万吨。由于彩色电视机普及，使作为荧光粉粘结剂的硅酸钾，以每年17%的速度增长着。硅胶和沸石分子筛的年增长速度已超过6%。沸石分子筛在石油催化裂化应用的成功，对石油炼制和石化工业的腾飞，起了“催化”作用。高纯硅、多晶硅、单晶硅在半导体工业和电子计算机的广泛应用，也有助于其它行业的技术进步。当前，各国竞相发展的新型材料——精细陶瓷，其中碳化硅和氮化硅被认为是最具有发展潜力的非氧化物精细陶瓷材料，它的耐高温、高强度和抗腐蚀等性能，远远优于塑料和金属材料。今天，从航天工业、原子能、汽车制造、橡胶、冶金、新型化工建材、日用化工直到家庭日用品等领域，无不用到无机硅化合物产品，因而，无机硅化合物的发展趋势，已由单一品种向产品系列化完善；由原料型产品向功能型产品和精细化、专用化产品延伸；由传统工业向前缘科学、尖端技术和新兴产业中渗透。基于此，研究无机硅化合物的重要产品的原料、制法、原理、设备和应用，就显得十分迫切。本书在此作一全面系统介绍。

第二章 发展简史

在无机硅化合物中水溶性硅酸盐，特别是作为主要产品的硅酸钠是最早开发出来的。

1818年，德国学者约翰·富克斯 (Joham Nepomuk VonFuch's) 用150份白砂，100份纯碱及3份木炭共熔制出了成分相当于 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ 的硅酸钠，他将其冷凝、研细、用热水处理蒸发后的产物，将这种物质称之为“Wasserglase”，即“水玻璃”。进而，他将砂和钾碱共溶，又制成了硅酸钾。于1825年发表在“用氧化硅和钾碱制成有用的新产品”的论文中。1857年他发表的“水玻璃的制造、性质和用途”的论著，提出了硅酸钠、硅酸钾在耐火材料中可作粘合剂、在肥皂中作添加剂，在焊条药膜中作粘合剂等方面的重要用途。

美国在南北战争时期 (1861年~1864年)，由于非常缺乏制皂工业中需要的松香，首次生产出的硅酸钠，拟作代用品。

19世纪60年代开始，在法国、英国、比利时及荷兰等国家，开始均以较小的工业规模进行硅酸钠的生产。其生产规模随着应用领域的不断开发而逐步扩展。

我国可溶性硅酸盐，始于1888年由江苏药水厂开始，1937年上海创立大华泡花碱厂，此后陆续建立了几家厂。至1949年上海仅存泰仁、大华、丰余三个厂。50年代初，天津、青岛、广州、北京、沈阳、南京等地相继建厂，初期均以生产硅酸钠为先导，以后逐步发展到硅酸钾、硅酸钾、硅酸季铵、沸石分子筛等系列产品。现在，可溶性硅酸盐产品生产企业，在我国除上海、北京、青岛、广州等十多个年产达5万吨规模骨干厂外，已发展成为拥有200余家国营、集体、合资、乡镇各种体制的厂家，年产总量近200万吨。

不溶性硅酸盐，包括硅酸钙、硅酸铝、硅酸铅、碱式硅铬酸铅、硅酸铬钠、硅酸锆、硅酸铈等。

硅酸钙是不溶性硅酸盐的重要产品，品种很多，有无水硅酸钙 ($x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2$) 和水合硅酸钙 ($x\text{CaO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 两大系统。其中，最重要地是硬硅钙天然矿石 ($6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，是在1886年拉麦尔斯伯格 (Rammelsberg) 发现的，而在1982年由日本永井彰一郎首先人工合成。经过深入研究后，人们认识到硬硅钙石制品导热系数低，耐热性能好，为优于托贝莫来石的保温材料。

硅酸铝有着广泛的用途，其天然矿物在我国最早发现于江西景德镇高岭地区，故称之为“高岭土”。化学式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，是陶瓷、造纸、橡胶、玻璃等的重要原料。合成硅酸铝微球凝胶的制备，最早见于1949年的专利中，经过不断研制和开发，现已认为它是石化工业不可缺少的催化剂载体之一。

商品名称为 P820 的沉淀硅酸铝，是由迪高沙公司于1962年投放市场的，它在涂料生产中是重要的体质颜料。

碱式硅酸铬铅是包核颜料的一种，于1963年在美国正式投入生产。

无定形二氧化硅，在无机硅化合物的生产中占有重要位置。

1861年托马斯·格瑞汉姆 (Thomas Graham) 第一次将硅酸钠和盐酸水溶液混合后，并以渗析法除去电解质，就形成硅溶胶；进而发现失去稳定的硅溶胶却会生成凝胶，这是最早制备硅溶胶和凝胶的方法。

1920年，以可溶性硅酸盐加酸生成凝胶的方法，在达卫逊化学公司 (Davison chimacal co.) 发现，并以工业规模投入生产。

1941年，美国波德 (Bird) 首先发表用离子交换法制备硅溶胶专利。

1948年，商品名称为“Hisil”的沉淀二氧化硅在美国市场出现。

1953年，德国的“Ultrasil VN3”作为至今仍广泛使用的二氧化硅进入欧洲市场。

气相二氧化硅是德国克勒普费尔 (H. Kloepper) 于1941年试制成功。

无定形二氧化硅产品目前在美国、德国、英国、日本等国所属几十家公司生产，年产量已达70万吨。

我国无定形二氧化硅产品发展迅速。

1956年青岛海洋化工厂开始生产硅胶。

1958年广州人民化工厂生产沉淀二氧化硅。现在，我国无定形二氧化硅产品、产量逐年扩大，厂家遍布全国各地。

沸石分子筛具有均匀的微孔，其孔径与一般物质的分子相当，由于其有效孔径的不同，故可用来筛分各种流体分子。

沸石，是具有四面体骨架结构的铝硅酸盐，其骨架中的每一个氧原子都为相邻的两个四面体所共用，这种结构形成可为阳离子和水分子能占据的大晶穴，从而，阳离子与水分子有较大的移动性，可以进行阳离子交换和可逆的脱水。沸石又分为天然沸石和合成沸石。

1756年，人们首次发现天然沸石的离子交换性，并将此性质进行了应用。

1945年，贝瑞 (Barrer) 应用天然菱沸石进行了气体的分离。

随着地质勘探工作和矿物研究工作的逐步开展，人们发现天然沸石的品种越来越多，到目前为止，天然沸石已发现了30多种，天然沸石已用于各种气体和液体的干燥、分离、硬水的软化等中，工业上已有用精选的或者经过处理的天然沸石，用作催化剂或催化剂的载体。

沸石的合成工作，早在19世纪末就有人进行过研究。1954年，第一次人工合成了沸石，并作为吸附剂而商品化。

1958年，A型和X型分子筛以及天然八面沸石结构相似的Y型分子筛先后问世。60年代后期至70年代初莫比尔 (Mobil) 公司开发了高硅分子筛，其硅铝比为20~100。莫比尔公司开发的ZSM-5型分子筛作为催化剂，以甲醇为原料合成汽油，其意义深远。

分子筛自1954年投入工业生产以来，科学家对这种具有吸引力的新型化工产品进行了广泛研究，发表了大量的技术文献，到1979年为止，论述其合成方法、性质、结构

及用途的文献总数,已超过了15000篇;另外,还发表了专利1000份以上。

我国自1959年成功地合成出A型分子筛和X型分子筛,以后又相继研制和投产了T型和丝光沸石及ZSM—5型分子筛,现在,沸石分子筛在我国总产量已达5000吨/年。世界沸石分子筛已超过70万吨/年,年销售额超过7亿美元。

硅元素和硅的非金属化合物是无机硅化合物的重要组成部分,“硅”这个名称引自拉丁文“*Silex*”,意思是燧石,硅元素多以其Si—O—Si键的化合物形式存在,并在矿物界里起主导作用。

作为组成地壳主要成分的矿物中,硅原子通过氧原子相互连接成复杂的结构,包括长链片层和三维骨架。这些矿物构成了大部分常见的岩石(除石灰石、白云石之外)和土壤、粘土、砂子,它们都是岩石风化的产物。地壳重量的1/4是由硅组成的,其丰度仅次于氧。

天然硅酸盐早已为人们熟悉,并在实际中应用。但由于它们具有高度的化学惰性和复杂的结构,所以,对其研究开发为时较晚。

1771年, Scheele发现了氢氟酸,从而为硅化学的深入研究奠定了坚实的基础。

19世纪,首先分离出硅的单质,此后,又陆续合成出一系列硅的重要化合物,包括硅的卤素化合物。

本世纪40年代,随着无机硅化合物的发展又出现了有机硅化合物。

硅与其它非金属元素如:氮、碳、硼等反应生成氮化硅、碳化硅、硼化硅等。其中,氮化硅、碳化硅是制作精细陶瓷的重要原料。

硅元素和硅的非金属化合物研究领域正在迅速扩大,应用日益广泛。从目前发展看,我国无机硅化物生产中存在的问题是:

1. **生产规模小,布局不合理** 国内无机硅化合物年产5万吨以上的硅酸钠企业仅几家;沉淀二氧化硅年产能力万吨规模的厂家也为数很少,绝大部分企业年产量在万吨左右,且布局不甚合理,偏于大、中城市。

2. **工艺装备落后,有待革新,原料、燃料消耗定额偏高** 大部分企业因地制宜,因陋就简的选用原料、燃料,确定炉型和生产工艺等,这就必然会使原料、燃料消耗偏高。以生产一吨硅酸钠为例,中等企业燃料油耗约为250kg/t,而先进企业约为100kg/t,相差1.5倍左右;原料纯碱消耗,先进与否之间的差距也很大。

3. **品种单一和应用开发速度慢** 美国硅酸钠产量20%为各种规格的粉状产品;而我国生产的大部分是液体产品,且品种单一,沉淀二氧化硅和气相二氧化硅主要生产橡胶补强剂用的通用型产品。而国外,则有不同规格型号产品分别用于橡胶轮胎、制鞋、农药、造纸、油墨、流动改善剂等几十种行业,如美国PPG公司有25种不同的规格型号。有识之士指出,消费结构的不合理,主要表现在品种开发的广度、深度不够,且产品不成系列。另一方面,已开发的品种,技术应用服务不全:例如,我国硅酸钠产量的48%是用于粘结剂,而美国、日本仅用4.8%,为其10倍。在作化工原料和建筑业方面的消费,我国也较国外落后,仅占几分之一。所以,从消费结构的合理性看,以市场为导向,以科学为依据,以质量为先决条件,无论是品种开发,还是应用开发,都是无机硅化合物向高品位、高档次发展的重要课题。

从上述问题看，需进一步改革、完善、充实。但也应看到我国无机硅化合物工业在发展过程中，逐步形成了自身的特点和优势。

1. 不断推广新技术，节能降耗 在硅酸钠生产中，结合当地资源的实情，各企业因地制宜，采用煤、油及焦炉煤气、半水煤气、混合煤气、天然气等多种燃料形式，有的生产企业为节约燃料，使用颜氏燃烧器，或采用自制半水煤气，或改进马蹄焰炉炉型等，对降低能耗，都取得了很好的成绩。在这当中，既有国营大厂，也有乡镇企业。

2. 调整布局，落实产业政策 就全国看，主要产品硅酸钠的生产，要在不同地区逐步建立若干年产10万吨规模的大型骨干企业，才可望达到一定的经济规模。以此为集团基地，着重生产熔制固体料；而小型厂则进行溶解固体料生产液体、粉状、颗粒产品。这样才能重点依托，减少重建，使布局合理，进而可提高经济效益。

3. 进一步加强产品的研制和应用开发 大力发展无机硅化合物的系列化产品，同时要发挥高等院校、科研院所的研究能力，形成与企业的紧密结合的优势，在已开发的硅酸锂、五水偏硅酸钠、电子级硅酸钾、超级二氧化硅气凝胶系列、硅酸铝等新产品的基础上，进一步加强科技经济力量，在沸石分子筛的新品种，不同浓度和型号的硅溶胶，活性和透明级二氧化硅以及精细陶瓷等方面；推动科技进步，生产发展，使无机硅化合物对国民经济的发展具有更重要的作用，为此要进一步采用先进技术，强调产品质量，努力节能降耗；增加系列品种，面向市场，调整消费结构；同时深化应用研究，强化行业水平，努力满足国民经济各领域的需要。

第三章 在国民经济中的地位和作用

无机硅化合物是无机盐工业的重要产品系列。它的特点是品种多，约有36种；产量大，约占无机盐产量的24%；用途非常广泛，从一般民用到尖端技术。如粘合剂、洗涤剂、橡胶、造纸、塑料、涂料、陶瓷、环保、冶金铸造、绝热材料、催化剂、土质稳定剂、电子、太阳能电池、光导纤维等中均有应用。因而，成了国民经济中具有重要作用的一个行业。

一、在粘合剂中 用作粘合剂的无机硅化合物，主要有硅酸钠、硅酸钾、硅酸钾钠、硅溶胶和硅酸锂等，硅酸钠主要用作包装用瓦楞纸和纸制品以及铸造(包括精密铸造)等的粘合剂。硅酸钾及硅酸钾钠用作电焊条药膜的主要粘合剂；高纯硅酸钾在电子工业中，可作为制造显像管的荧光涂膜用的粘合剂。硅溶胶也用作铸造和精密铸造的粘合剂。近年来，硅酸钾和硅溶胶还可作为建筑涂料用主要组分——无机粘合剂和无机与有机的复合粘合剂。由于硅酸锂溶液有着很高的稳定性，而且易形成不溶水的干膜，所以是一种耐水性优良的粘合剂，应用于涂料和铸造等中。

二、在日化工业中 在肥皂和洗涤剂中，硅酸钠和硅酸钾可用作去污剂。偏硅酸钠和4A沸石分子筛也大量用于洗涤剂中，特别是4A沸石分子筛部分取代三聚磷酸钠，用以制取可避免环境污染的高质量洗涤剂。沉淀二氧化硅可作牙膏的摩擦剂等。

三、在橡胶工业中 气相二氧化硅和沉淀二氧化硅，广泛用着补强剂。除提高橡胶制品的抗拉强度、抗撕裂性和耐磨性外，还保持制品的浅色或透明的特点。在胶辊、鞋底、汽车轮胎、自行车轮胎、密封件等中广为应用。沸石分子筛可作硫化剂及促进剂的载体，可防止橡胶过早硫化。

四、在催化剂中 沸石分子筛和硅胶是重要的催化剂和催化剂载体。在美国硅胶、硅溶胶、沸石分子筛等，作为催化剂及其载体得到广泛应用。催化剂的用量，约占整个用量的15%左右。主要用于石油炼制、石油化工、环保等领域。

五、在造纸和塑料工业中 沉淀二氧化硅是造纸工业中新闻纸轻量化的主要助剂；与其它助剂配合后，可提高新闻纸的干、湿强度和不透明性。在重氮晒图纸的预涂中，广泛使用气相二氧化硅。在塑料薄膜的制造中，超细二氧化硅气凝胶作为开口剂和防粘剂。

六、在环境保护中 沸石分子筛可用作土壤改良和对放射性物质的处理。化工厂使用沸石分子筛脱除尾气中的有害物质等。

七、在石油开采和地下工程中 硅酸钠溶液与软水和碱水混合后，可用于原油的第三次回收，从而可提高原油产量。硅酸钠还可用于土木工程的地基加固；也可作土质稳定剂。

八、在电子和精细陶瓷中 单晶硅和多晶硅是半导体工业中最重要的材料，可用来制

原书缺页

作二极管、可控硅整流元件、检波器、太阳能电池等。硅酸铅加入陶瓷釉中可增加光泽，提高硬度等。氮化硅可用来制造耐高温的精细陶瓷。

九、其它 碳化硅是有名的“金刚砂”，可用作高强度磨料。硅胶是很好的干燥剂和吸附剂，可用于干燥和色谱分析中。硅酸锂是富锌漆的基料。沸石分子筛具有离子交换性能，还可用于净化、吸附、分离等化工过程中。

无机硅化合物的应用情况见图3-1。

无机硅化合物在国内外应用情况，分别见表3-1、表3-2。

表3-1 1985年我国硅酸钠的消费结构

用 途	粘合剂	洗涤剂	肥皂	冶金铸造	建材	焊条	化工	其它
占比重, %	48	17.9	1.0	16	3.3	4.7	5.3	3.7

表3-2 1985年日本、美国硅酸钠的消费情况(单位:万吨)

用 途	土木建筑	无水硅酸	合成洗涤剂	肥皂	纸浆	铸造	窑业	粘结剂	焊接棒	二次制品	涂料	选矿	其它	出口
国 家 名														
美 国			33.7					4.8		25.5	23.8	3.6	8.6	
日 本	21.6	21.2	14.05	9.9	6.9	2.25	10.5	1.0	4.42				7.4	0.13

主 要 参 考 文 献

- [1] "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" 3rd, ed., Vol. 20, P787, 1978.
- [2] R. K. Iler "The chemistry of silica" John Wiley & Sons, 1979.
- [3] Horst Ferch 《无机盐工业》№3 (1979).
- [4] 卜进兴《无机硅化合物》№2 (1986).
- [5] 陈观元《无机盐工业》№6 (1989).
- [6] [苏] M. A. 马特虽耶夫 П. H. 格里戈利耶夫 《水玻璃》 中国工业出版社 1965年.
- [7] 中科院大连物理所 《沸石分子筛》 科学出版社 1978年.
- [8] [美] W. H. 内博盖尔 《普通化学》 人民教育出版社 1981年.
- [9] 《涂料乙研究》日本 1976年12月.
- [10] 《无机高分子の合成乙应用》日本 1985年1月 屋原鸣雪.

第二篇 可溶性硅酸盐

第四章 硅酸钠

第一节 概 述

硅酸钠,俗名水玻璃,商品名泡花碱。其分子式为: $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ 或 $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 也可简写成: Na_2SiO_3 。

硅酸钠有固体、液体物。其规格、型号较多;可按市场需要划分;但当前国家标准主要分为五个类别,每个类别又有两个级别。固体又有无水玻璃块状物、粉状物及含有一定水分的速溶粉状硅酸钠之分。

1818年,首由德国学者约翰·富克斯,用石英砂、纯碱和木炭,制出液体硅酸钠。1835年,在德国开始了硅酸钠的工业生产。1857年以后,硅酸钠的生产用上了池窑等,从而开创了生产硅酸钠的新纪元。美国在1861~1864年南北战争时期开始了硅酸钠的生产。

1883年,我国上海江苏药水厂,首先开始了生产硅酸钠,主要供国内肥皂厂使用;稍后,天津创办新华工厂,亦从事硅酸钠的生产,开创不久旋即停产。这是我国硅酸钠工业的萌芽时期。1938年,上海创办大华泡花碱厂之后,北京、青岛、天津、杭州、广州、南昌、南京、本溪、沈阳、昆明、延安等地,相继建起硅酸钠的生产厂。建国后,生产厂遍布全国各地。

1949年后,我国硅酸钠的产量大幅度地增加。质量逐年提高。应用由日用化学迅速扩展到轻工、化工、建材、冶金、建筑等领域;二次加工,深度加工产品亦相继出现。

80年代,国营、集体、乡镇企业更加发展,一年产突破百万吨大关。1984年我国制定了国家标准,成立了硅化合物的全国情报网,无机硅化合物科学技术顾问组,极大的促进了这个行业的发展。

硅酸钠的用途非常广泛,几乎遍及国民经济各个部门,在石油工业中被用来制造石油催化、裂化用的硅铝催化剂;在化学工业中,被用来制造硅胶、沸石分子筛、沉淀二氧化硅,各种硅酸盐类,是硅化物的基本原料;轻工业中,是洗衣粉、肥皂中不可少的填料,硅酸钠本身也是一种高效的洗涤剂,是民用自来水的软化剂、助沉剂;在纺织工业中,用于助染、漂白和浆纱;在机械工业中,广泛用于铸造、精密铸造、砂轮制造和作金属防腐剂;在建筑工业中,用于制造快干水泥、耐酸水泥、防水油、土壤固化

剂、耐火材料、瓦楞板等；在矿山方面，用于选矿、防水和堵漏；在农业方面，用于制造硅素肥料；木材在硅酸钠中浸过后就具有防火特性；蛋类在硅酸钠中浸过后就能长期存放而不变质；高模数硅酸钠是纸板、纸箱的粘结剂。硅酸钠系列产品的广泛应用，使这个行业在国民经济中占有重要的地位。

目前硅酸钠生产，主要有干法、湿法两大类。干法多采用池窑，以纯碱和石英砂为原料，以重油或渣油、焦油、煤、煤气、天然气为热源，经高温熔制而成；湿法多以液体氢氧化钠、石英砂为原料，以蒸汽为热源，经高压蒸煮而制得。国外有以电炉、电助熔炉、浸没燃烧炉等进行硅酸钠生产的报导。

无水粉状硅酸钠是将玻璃体硅酸钠固体经粉碎、研磨、筛分而制得。

水合粉状硅酸钠是将液体硅酸钠，经喷雾干燥、或喷雾后压实、或用滚筒干燥而制得。该产品含水量在14~20%，便于贮运，使用方便，是硅酸钠的新品种。

硅酸钠的生产工艺国内外大体相似；但采用设备国外较先进，采用的多为自动化程度较高的单元设备。在干法生产中，熔炉单炉产量大，热效率高，品种规格多，特别是专用产品品种有较大发展。而我国还较落后，有较大差距。针对这种情况，我国硅酸钠工业的发展，我们认为应考虑以下几点：

(1) **品种、规格要向多样化、专业化发展，并极力开拓硅酸钠应用的新领域** 如高纯硅酸钠、用于三次采油硅酸钠、作特种粘结剂与特种涂料等品种的研究、生产与应用。生产规模应趋向合理规模一大型化（一般十万吨以上）。

(2) **采用新工艺** 如石英砂的预热（约500℃）、混合料的压实、制块、造粒等。

(3) **为节约能源，应发展液相法的生产** 关键是解决液相法生产高模数硅酸钠的经济性问题。

(4) **固相法生产应以降低能耗为目标** 熔炉改造势在必行。生产实践表明，马蹄焰熔炉的能耗，低于纵火焰的池炉。但国内外新炉型的不断涌现，又表明马蹄焰熔炉亦有待完善。所以，新炉型、新材料的研制与应用是熔炉改造的先行者。在国内随着熔炉的发展，为熔炉服务的行业也在兴起，如四川省德阳耐火材料工业窑炉研究所、德阳窑炉工程公司等，就是为硅酸钠和玻璃行业的熔炉改造、采用新型耐火材料的服务性的专业化企业。

电子计算机用于熔炉的自动控制，是提高生产率、节约能源的重要手段，目前在国内的硅酸钠行业中已经起步。如天津、青岛、上海、兰州等地有关厂家将微电脑用于生产，对参数进行监测、控制，大大改善了生产条件，提高了生产率。

另外，重油乳化、煤气代替重油等，都是达到节能降耗目的的途径。

(5) **采用先进的设备和方法，突破硅酸钠过滤这一难题，是开拓产品新用途的关键** 这一点各厂家都在研究实施，从目前看，单一方法难奏全效，组合应用效果较好，重力沉降简单易行。

总之，无机硅化合物的发展，对硅酸钠的生产提出了更为严格的要求，随着科学技术进步，我们相信硅酸钠的生产将蓬勃的发展。

第二节 物理化学性质

一、固体硅酸钠的性质

1. 色泽 当杂质含量极少时，玻璃状无水固体硅酸钠是无色透明的玻璃体。随着杂质含量的增加，玻璃体出现颜色。杂质中铁的氧化物使其呈现淡棕或深棕色，甚至黑色。颜色的深浅又随模数的减小而加深。

在熔制中，因微细的碳粒混入熔融体，使玻璃体硅酸钠呈棕色或黑色；但并不影响液体硅酸钠的色泽与质量。

2. 结构 X射线衍射法研究证明，物质的玻璃态与结晶态的区别在于：玻璃态时，物质空间晶格中，各结构单元的相互排列，不是完全有序的。

图4-1表明，在玻璃态的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统中，氧原子与硅原子相结合，形成三维网络，钠在玻璃体中以离子形态存在，并被六个氧原子所围绕。钠离子和硅氧四面体网络，没有结构上的联系，其取向是任意的，这就提供了玻璃体在宽广的温度范围内逐渐软化的条件。又造成固体硅酸钠在水溶解时的一些特有的性质。

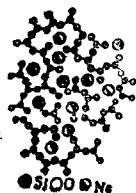


图4-1 硅酸钠玻璃体结构示意图

3. 模数 硅酸钠中的二氧化硅与氧化钠的摩尔比称为模数。模数既显示硅酸钠的组成，又影响硅酸钠的物理、化学性质。

模数与质量百分比的关系如下式：

$$M = \frac{\text{SiO}_2\%}{\text{Na}_2\text{O}\%} \times 1.032$$

式中 M 为模数，1.032为换算系数（ Na_2O 与 SiO_2 分子量之比）。

图4-2示出模数与 SiO_2 及 Na_2O 含量的关系。

(1) 模数与固体无水硅酸钠密度的关系 无水固体硅酸钠密度的经验计算式可表为：

$$A = P_1 \cdot K_1 + P_2 \cdot K_2 + \dots + P_n \cdot K_n$$

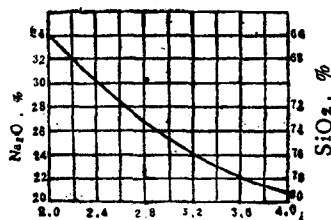
式中，

$P_1; P_2; P_n$ ，为固体硅酸钠中，各种氧化物的质量百分含量。

$K_1; K_2; K_n$ ，为实验测得各种氧化物的计算系数。测得 Na_2O ， K_2O ， SiO_2 的 K 值分别为：0.026，0.026，0.0233。

表4-1示出模数与密度的关系，一般随模数的降低而密度增大。

(2) 模数与溶解速度的关系 见表4-2。



模数： M
图4-2 固体硅酸钠模数与 SiO_2 及 Na_2O 含量的关系

表4-1 硅酸钠的密度与模数的关系

模数 (M)	密度 (A)	模数 (M)	密度 (A)
3.33	2.413	1.42	2.535
2.50	2.475	1.25	2.544
2.00	2.495	1.11	2.555
1.67	2.521	1.00	2.560

表4-2 模数与溶解速度常数的关系

模数 (M)	溶解速度常数 (K)
2.0	$K=0.0360+0.043P$
2.5	$K=0.0020+0.012P$
3.0	$K=0.0035+0.0047P$

*P为溶解时的压力，一般为0.3~0.6MPa

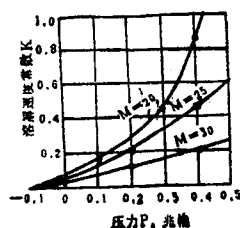
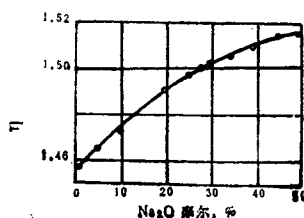


图4-3 不同模数玻璃状硅酸钠溶解速度与压力的关系

图4-4 Na₂O—SiO₂系硅酸钠折射率与含氧化钠摩尔百分数的关系曲线

由图4-3及表4-2，可看出玻璃状固体硅酸钠的溶解速度，是随其模数的减小而增大的。但受压力的影响。

(3) 模数与固体硅酸钠折射率关系 见表4-3及图4-4。

表4-3 固体玻璃状硅酸钠模数和折射率的关系

模数 (M)	3.30	2.50	2.00	1.67	1.43	1.25	1.11	1.00
折射率 (η)	1.4952	1.5015	1.5056	1.5090	1.5118	1.5139	1.5155	1.5168

表4-3示出折射率随模数减小而增大的关系。工业上为迅速得到玻璃状固体硅酸钠中二氧化硅与氧化钠的含量的估算值，可运用图4-4的变化曲线。

(4) 模数与比热关系 玻璃状固体硅酸钠的比热约为：0.836千焦/℃·千克。通常比热值，随温度的升高而增大，随模数的增高而降低。

(5) 模数与导电率关系 固体硅酸钠的导电率不大，但随温度的上升可逐渐增大。特别是熔融的硅酸钠导电率最大，这是因为当温度上升时，钠离子的迁移率有了显著的提高。导电率又随模数的增大而降低。硅酸钠导电率的这些特征，对于使用电炉熔制硅酸钠很有意义。

(6) 模数与热膨胀关系 固体硅酸钠的热膨胀系数，随模数的增高而减小。模数为1.31时，热膨胀系数最大，模数2.0的热膨胀系数为 13.46×10^{-7} ，模数3.3的热膨胀系数又小一些。

4. 软化温度 固体硅酸钠，不同于结晶态固体物质，它没有一个从固态突变成液态的固定温度（即熔点）：由固态转变成液态，是在一个较广温度范围内进行的，这个温度范围称为软化温度范围。其软化点一般高于1000℃。

5. 溶解性 固体玻璃状硅酸钠，难溶于冷水，常压下能溶于热水。压力增加，水温升高，固体硅酸钠的溶解速度可加快，故大生产中采用直接蒸汽加压溶解工艺。

表4-4 不同模数硅酸钠的最大工作浓度

模数 (M)	含量(%)		17℃		极限粘度 (Pa·S)
	SiO ₂	Na ₂ O	相对密度 (d)	Be ₁	
2.50	30.88	12.35	1.515	49.0	1.0~1.2
2.75	30.13	11.85	1.492	47.5	0.95~0.10
3.00	29.91	9.99	1.469	46.0	0.8~0.9
3.43	28.97	8.40	1.397	41.0	0.6~0.65
3.66	26.61	6.70	1.320	35.0	0.6~0.7
3.90	25.39	6.50	1.290	32.5	0.7

在工业生产中，一般水溶解后的含固量(指Na₂O+SiO₂)在31~42%。溶解量再增加，会变成流动性很差的粘稠物。含水20%时，近似固体。所以固体硅酸钠在水中的溶解度，又受工作浓度的限制。表4-4，指出了不同模数的最大工作浓度。

固体硅酸钠中的杂质，尤其是碱土金属氧化物CaO、MgO(RO)和金属氧化物Al₂O₃、Fe₂O₃(R₂O₃)对溶解度的影响

颇大。当固体硅酸钠中，RO+R₂O₃的含量超过5%时，溶解就处于停止状态。故这类杂质，在固体硅酸钠中的含量不应大于2%。工业生产中，正常情况下这类杂质的含量是小于1%的。

6. 碳酸化与结块 粒状、块状的固体玻璃状硅酸钠，在露天放置时，会与大气中的CO₂、水，进行碳酸化反应，使表面形成一层白色的碳酸盐薄膜。模数越低，形成膜越快。此白色薄膜，可用冷水冲洗除去。如以酸润湿此膜，会有气泡产生。

这层白色碳酸盐膜，有防止结块的作用，但需固体干燥；同时周围环境的湿度不能太大，否则反会加快结块。这层膜，有时很厚，尤其是以芒硝为原料时更显著。它会影响水溶后液体的色泽及质量。

水淬形成的粒状固体硅酸钠，表面积大，表面水合度高，化学活性强，加之物料本身又带水，使其外表面有溶解了的硅酸钠和水解析出的二氧化硅凝胶；随表面水分的蒸发，使粒、块粘结在一起，形成难以破碎的硬块。模数越低，越易结块；水淬时，水温高或水合度高，也易结块；料温越高，越易结块。颗粒状的玻璃体，在热水中约15分钟，就粘结在一起很难粉碎。在堆放的过程中如发现结块，切忌用水冲刷，因为即使用冷水，也会使已溶解的硅酸钠分散得更均匀，从而使水解更强烈，二氧化硅凝胶生成更多。给生产、应用、贮存、运输带来极大的不便。

7. 固体无水硅酸钠的化学性质 无论块状或粉状固体无水硅酸钠，对酸都很难起作用。但易被氢氟酸分解，生成挥发性的SiF₄和碱金属氟化物。苛性碱能溶解固体硅酸钠，特别对细粉状物的反应更快。

Cl₂在低于100℃时，即能相当剧烈地分解固体硅酸钠。生成NaCl、SiO₂、并放出氧气。

H_2O_2 能与固体硅酸钠起反应，生成含氧气泡的二氧化硅凝胶。模数高的硅酸钠活性差；浓的 H_2O_2 比稀的 H_2O_2 反应强烈。

二、液体硅酸钠的性质

1. 色泽 玻璃状硅酸钠在水中溶解时，不会改变化学组成。水溶液呈淡黄色、青灰色或微红色。经过滤或长时间的自然沉降，可以获得完全透明的液体硅酸钠。这种溶液经观察有不同程度的乳光。这种乳光是在溶解时的 SiO_2 悬浮体中形成的。这种悬浮体一般很难用过滤的方法除去。

2. 粘度 液体硅酸钠的粘度很大，且随模数与浓度不同而变化。在正确贮存条件下，液体硅酸钠的粘度是不大变化；但温度对粘度的影响很显著；可溶性盐、水不溶物对粘度亦有影响。

由图4-5可见模数愈高，粘度愈大。

从图4-6中的粘度曲线可以看出，模数在2.0左右，粘度值最小。

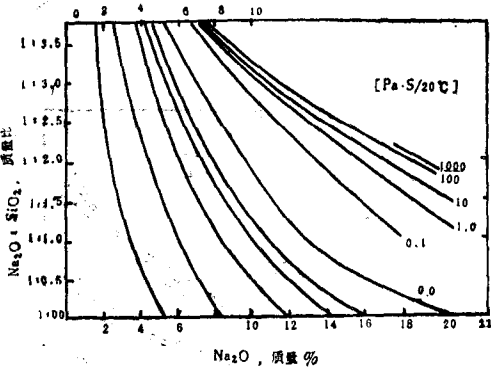


图4-5 模数对粘度的影响

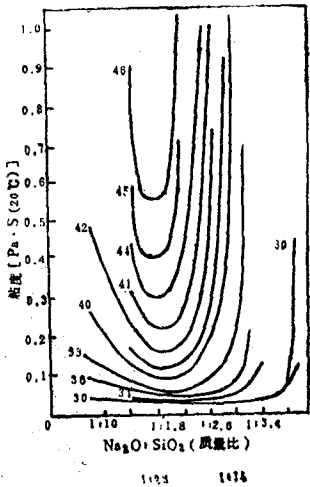


图4-6 含固量恒定的硅酸钠溶液中，粘度与模数的关系

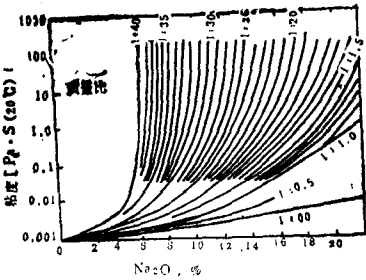


图4-7 浓度对粘度的影响

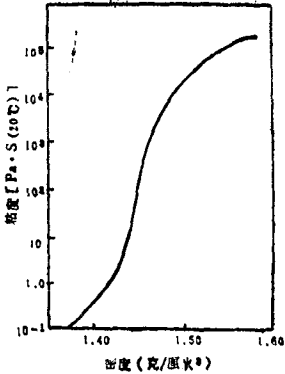


图4-8 模数3.3硅酸钠溶液的粘度曲线

在模数恒定的情况下, 浓度愈高, 粘度愈大, 特别是在高模数和高浓度的液体中, 浓度微小的变化, 会使粘度有较大的变化。如图4-7所示, 浓度提高粘度上升, 但高模数液体比低模数的液体粘度上升要快得多。

如图4-8所示, 模数3.3硅酸钠液体的粘度, 随含固量的增加, 迅速上升。当含 Na_2O 为10.4%, 密度为1.48时, 粘度达 $4000 \text{ Pa} \cdot \text{S}$, 溶液开始出现贝壳状裂痕。

如图4-9所示, 各种模数的硅酸钠溶液, 如充分加热, 其粘度均小于 $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ 。

由图4-10、图4-11可以看出, 加入各种可溶性盐类, 可使硅酸钠溶液粘度增大。其增大值与溶液原始粘度、模数及加入可溶性盐的性质有关。同一种可溶性盐对不同模数原始液粘度的影响, 高模数比低模数显著。

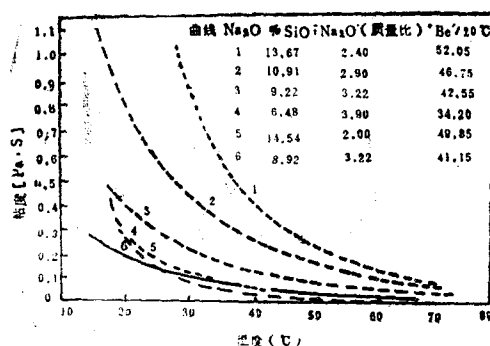


图4-9 温度对粘度的影响

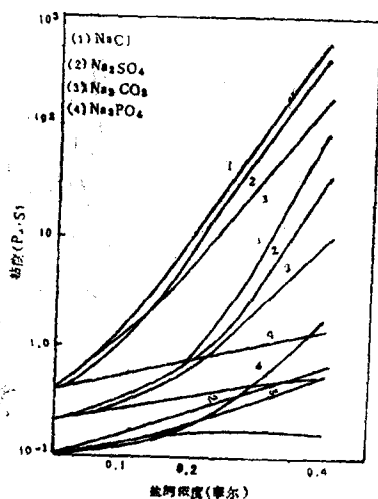


图4-10 可溶性盐对模数3.3溶液粘度的影响

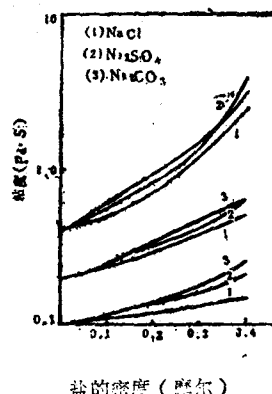


图4-11 可溶性盐对模数3.0溶液粘度的影响

液体硅酸钠中, 增多水不溶物, 也会使粘度增高。并影响了产品的质量与外观。

粘度与粘结力相互间有一定影响, 对于液体硅酸钠而言, 在一定条件和范围内粘度大, 粘结力也高。在条件异常时, 粘度大, 但粘结力不一定大, 有的反而会小。

在硅酸钠溶液中, 加入尿素, 可以提高粘结力25%左右, 这在应用上, 有着重要的意义。

硅酸钠溶液粘度, 一般用 NDI-1 旋转式粘度计进行测定。表4-5是实验所测的数据。