

用氟硅酸制备白炭黑及氢氟酸的工艺

柳惠平,周帼红,徐旺生*

(武汉工程大学 理学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:介绍了利用磷肥副产氟硅酸为原料,采用氨水作为氨解剂制备白炭黑和无水氢氟酸的一种工艺,并研究了氟硅酸中硅的浓度、反应温度、氨水滴加速率、陈化时间、洗涤次数与白炭黑比表面积的关系. 该方法所得白炭黑比表面积大,产品质量符合 HG 3061-1999 行业标准.

关键词:氟硅酸;白炭黑;氨解;比表面积

中图分类号:TQ127.2

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.06.007

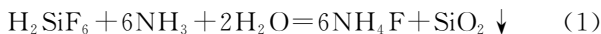
0 引 言

氟硅酸通常是生产湿法磷酸和普钙的副产品,中国每年的排放量非常大,这部分氟硅酸含硅胶少,浓度高^[1],若能进行有效利用,将极大地改善对环境的污染,还可以充分利用氟资源和硅资源. 通过实验证实利用氟硅酸为原料,采用氨水作为氨解剂制备白炭黑,可取得很好的效果,其主要产物优质白炭黑可广泛应用于催化剂,催化剂载体,石油化工,脱色剂,各种橡胶的补强剂,牙膏摩擦剂,涂料和不饱和树脂增稠剂,涂料消光剂,塑料薄膜开口剂等^[2];其副产物是高浓度的氟化铵溶液,可以用来吸收磷化工厂产生的含氟废气物^[3],还可以根据市场需求用于制备各种高附加值的氟化物^[4](无水氢氟酸,氟化铵,氟化钠,氟化钙,三氟化铝等),其中,无水氢氟酸以前通常由萤石制取,但萤石矿蕴藏量有限,已经面临枯竭^[5],必须要寻求新的氟资源. 我国磷矿石蕴藏量非常巨大,虽然含氟量仅为 3%~4%,但每生产磷肥 100 万吨(折 100%P₂O₅),可副产氟硅酸超过 5 万吨(折 100%H₂SiF₆)^[6]. 可以预见,萤石矿枯竭之时,磷肥工业的副产物氟硅酸将成为生产无机氟化物的唯一资源. 这样企业不仅可以有效地利用副产物氟硅酸,还可以有效吸收含氟废气,将其中的氟、硅元素转化为有较高经济价值的氟盐、白炭黑等产品,一方面有利于环保,一方面有效解决了萤石矿藏面临枯竭的难题,有效提高了经济效益,将现有磷肥产业发展的副产物氟硅酸的利用提高到了一个新水平.

1 实验部分

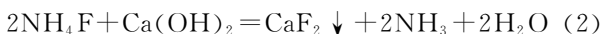
1.1 工艺原理

首先将磷肥副产氟硅酸和氨水反应生成白炭黑产品和氟化铵溶液,其反应方程式如下



过程是酸碱中和反应,比较容易进行,有二氧化硅沉淀析出. 将反应中得到的二氧化硅进行过滤,洗涤,干燥等工序后转化为白炭黑产品,氟化铵母液可加工成高附加值无水氢氟酸.

然后,氟化铵母液中加入熟石灰,生成氟化钙沉淀出来,释放出的氨返回系统循环使用



最后通过分离干燥,得到的氟化钙就是天然萤石的主要成分,可以按传统方法生产高附加值的无水氢氟酸,有效解决萤石矿藏面临枯竭的难题,反应如下:



无水氢氟酸是一种非常有价值的无机精细化工产品,广泛应用于化工、电子、冶金、原子能等工业中^[7];硫酸钙是白色固体,可用作磨光粉、纸张填充物、气体干燥剂以及医疗上的石膏绷带,也用于冶金和农业等方面,还可以调节水泥的凝固时间.

1.2 原料及仪器

主要原料:氟硅酸,工业级;氨水;熟石灰;浓硫酸.

仪器:精密电子天平、恒速电动搅拌器、恒温水浴锅、PH 试纸、循环水式真空泵、恒温干燥箱、超声波清洗器、比表面积测定仪(BET).

收稿日期:2011-04-09

作者简介:柳惠平(1976-),女,湖北武汉人,硕士研究生. 研究方向:无机精细化工.

指导老师:徐旺生,男,教授,硕士研究生导师. 研究方向:无机精细化工. * 通信联系人

1.3 工艺流程

将氟硅酸溶液加入反应器中,向反应器中滴加质量分数为 13%~18% 的氨水溶液,边滴加边恒速搅拌,待溶液 PH 值达到 8 时不再继续滴加氨水,将反应后的溶液陈化一段时间以后,将得到的二氧化硅沉淀进行过滤洗涤干燥,并进行比表面积的测定;回收的氟化铵母液可以进一步加工成附加值极高的氢氟酸,如图 1.

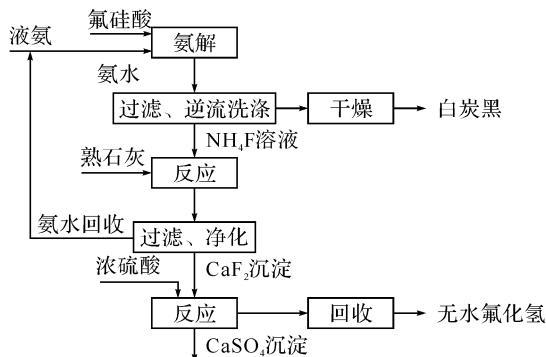


图 1 工艺流程图

Fig. 1 Technological process

2 结果与讨论

2.1 氟硅酸中硅的含量与白炭黑比表面积的关系

由图 2 可知,当氟硅酸中硅的含量低于 1.5% 时,随着氟硅酸中硅含量的提高,所得白炭黑比表面积增大;而当氟硅酸中硅的含量高于 1.5% 时,随着氟硅酸中硅含量的提高,所得白炭黑比表面积反而减少. 这是因为氟硅酸中硅含量在 1.5% 时,二氧化硅的生长速率和白炭黑的晶核成核速率刚好达到平衡,此时产生的白炭黑晶体质量最为理想,考虑到工程制造中允许出现的误差、氟化铵母液的加工能耗和成本,氟硅酸中硅的含量不宜过低;而当含量超过 1.5% 以后,随着含量的不但升高,二氧化硅的生长速率大于白炭黑晶核的成核速率,颗粒粒径不断增大,使比表面积下降. 综合以上因素,将硅的含量控制在 1.5% 左右较好.

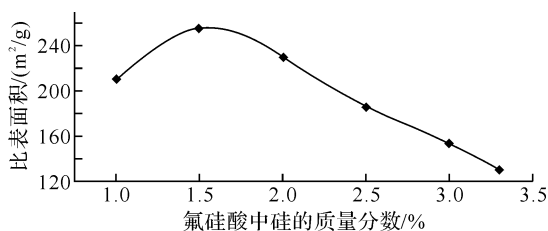


图 2 氟硅酸中硅的质量分数与白炭黑比表面积的关系

Fig. 2 Concentration of fluorosilicic acid and surface of nanometer silica relationship

2.2 反应温度与白炭黑比表面积的关系

由图 3 可知,反应温度越高所生成的白炭黑

的比表面积反而越小. 经深入分析,最主要的原因是氟硅酸和氨水首先进行的是酸碱中和反应,反应为强放热反应,反应很容易进行;第二步为氟硅酸铵的氨解反应,此过程也是放热反应;升温反而对这两步反应起制约作用,对反应极为不利;温度升高后,二氧化硅的生长速率超过成核速率,直接导致胶粒粒径增大,比表面积下降. 但温度低于常温以下,必然增加能源消耗,不符合节能减排降耗的大政方针,所以控制反应温度在 40 °C 以下的常温状态较符合实际.

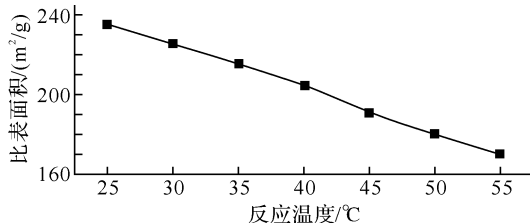


图 3 反应温度与白炭黑比表面积的关系

Fig. 3 Reaction temperature and surface of nanometer silica relationship

2.3 氨水滴加速率与白炭黑比表面积的关系

由图 4 可知,当氨水滴加速率小于 4 mL/s 时,随着氨水滴加速率的增加,所得白炭黑比表面积先增大;当氨水滴加速率大于 4 mL/s 时,随着氨水滴加速率的增加,所得白炭黑比表面积反而减小. 分析原因认为:当氨水滴加速率小于 4 mL/s 时,二氧化硅的生长速率大于成核速率,随着氨水滴加速率不断增大,成核速率不但增加,使生成二氧化硅团聚体粒径逐步变小,比表面积随之增大;当氨水滴加速率大于 4 mL/s 时,因为滴加速率过高,造成氨水局部浓度过高,二氧化硅的生长不够充分,进而导致比表面积下降. 故氨水滴加速率取 4 mL/s 最好.

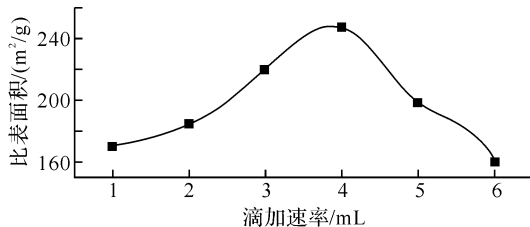


图 4 氨水滴加速率与白炭黑比表面积的关系

Fig. 4 Neutralization speed of ammonia and surface of nanometer silica relationship

2.4 陈化时间与白炭黑比表面积的关系

由图 5 可知,陈化时间越长,所得白炭黑的比表面积反而而越小. 分析原因认为,陈化有利于形成更多的白炭黑晶核,但在陈化过程中,白炭黑粒子还在不停长大,时间太长会导致生成的二氧化硅团聚体粒子相互之间不停聚合,形成更大二氧化硅团聚体,使其比表面积下降. 同时由相关资料

及实验可知,随着陈化时间的延长,后续试验中白炭黑产品的过滤洗涤和研磨难度都会随之增大,故取陈化时间取 0.5 h 为宜。

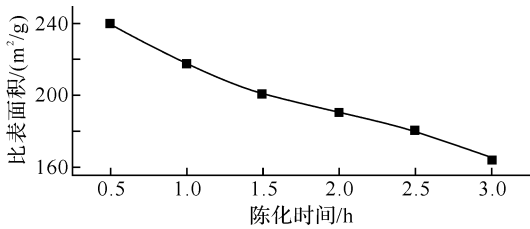


图 5 陈化时间与白炭黑比表面积的关系

Fig. 5 Ageing time and surface of nanometer silica relationship

2.5 涤次数与白炭黑比表面积的关系

由图 6 可知,未经洗涤的白炭黑不可避免含有氨水,呈碱性,需用水洗涤直至白炭黑 pH 值呈中性.洗涤次数越多,白炭黑内的杂质应该更少,质量更好;但洗涤 2 次以上,白炭黑的比表面积已经变化不大,而洗涤会消耗更多水与时间,也会有更多污水排放,不利于环保;同时,洗涤次数越多,白炭黑的颗粒质量越高,使抽滤变得困难,抽滤时间明显增加,时间和能源的消耗变大.通过对比,故取 2 次洗涤为宜,这无论是从生产实际还是从实验本身讲,都是有利的。

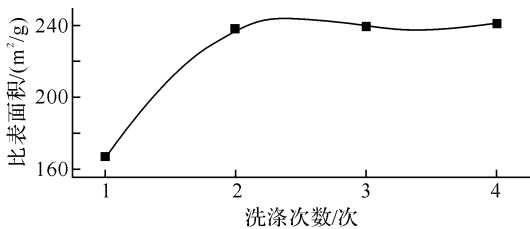


图 6 洗涤次数与白炭黑比表面积的关系

Fig. 6 Washing time and surface of nanometer silica relationship

3 结 语

本方法利用磷肥工业的副产物氟硅酸为原料,用氨水作为氨解剂,所得的白炭黑,经 BET 比表面积测定仪测得其比表面积为 150~250 m²/g,达到了行业标准 HG 3061—1999 的关于比表面积指标要求.同时所得氟化铵母液可以有效用来吸收磷肥工业生产所排放的主要污染物含氟废气,还可以根据市场的需求加工成多种高附加值含氟化合物,如:无水氢氟酸,氟化铵,氟化钠,氟化钙,三氟化铝等.且该方法工艺简单,反应条件温和,整个工艺过程无废物排放,经济效益和环境效益明显,充分体现了节能、环保、减排的大政方针,符合绿色化工的要求,为磷肥副产氟硅酸的有效利用开辟了一条广阔的新航路。

参考文献:

[1] 薛河南,明大增,李志祥,等.磷肥副产氟硅酸制白炭黑技术[J].无机盐工业,2007,39(5):8-9.

[2] 王惠,舒琼,龙文露,等.白炭黑制备新工艺研究[J].武汉工程大学学报,2009,31(1):29-31.

[3] 刘晓红,王贺云,李建敏,等.由氟硅酸、碳酸氢铵制备高分子比冰晶石[J].无机盐工业,2006,38(2):36-39.

[4] 宁延生,徐世增,马慧斌,等.利用氟硅酸制备氟化钠和白炭黑[J].磷肥与复肥,1997,12(4):52-54.

[5] 闵蒋兴,周翔.氟硅酸的综合利用[J].化学工业与工程技术,1999,20(4):30-33.

[6] 王贺云,李建敏,刘晓红,等.磷肥副产氟硅酸的发展现状和展望[J].江西化工,2005(1):27-29.

[7] Cullum B M, Griffin G D, Miller G H, et al. Intracellular meseurements in mammary carcinoma cells using fiber-optic nanosensors [J]. Anal Biochem,2000,277:25-32.

Technological research of preparation of silica and AHF from fluorosilicic acid

LIU Hui - ping ,ZHOU Guo-hong ,XU Wang - sheng

(School of Science, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: This paper introduced one technology of the preparation of nanometer silica and AHF from fluosilicic acid, and discussed the silica preparation principle. The authors also did some research the relationship of fluoride concentrations of silicate, reaction temperature, neutralization speed of ammonia, and ageing time with surface of nanometer silica. Silica has high specific surface by this method. The product quality can get HG 3061-1999 industry standard requirement.

Key words: fluorosilicic acid;silica;ammonia solution;specific surface area