

文章编号:1674-2869(2015)06-0005-05

二氧化硅对湿法磷酸中液相氟的脱除

丁一刚^{1,2,3}, 张 奇^{1,2,3}, 龙秉文^{1,2,3}, 邓伏礼^{1,2,3}, 居 丽⁴, 余 莹⁴

1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;

2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074;

3. 新型反应器与绿色化学工艺重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074;

4. 湖北祥云(集团)化工股份有限公司, 湖北 武汉 435405

摘 要:为充分回收利用湿法磷酸液相中的氟资源,以硫酸钾为脱氟剂,采用氟硅酸钾沉淀法回收利用湿法磷酸液相中的氟.首先比较了 I、II、III、IV 型四种不同二氧化硅的脱氟性能, I、II 型二氧化硅脱氟效果较差, III、IV 型二氧化硅活性较好,能有效提高脱氟率.然后实验采用 IV 型二氧化硅,研究二氧化硅和硫酸钾用量对反应的脱氟率、氟硅酸钾收率及反应选择性的影响,结果表明具有活性的二氧化硅具有良好的脱氟效果;二氧化硅和硫酸钾用量会显著影响反应的脱氟率和选择性,二氧化硅与氢氟酸的反应属于连串反应,反应先生成四氟化硅,然后生成氟硅酸.在二氧化硅和硫酸钾用量足够的情况下,氢氟酸几乎可以完全转化成氟硅酸钾沉淀,脱氟率可达 79.59%.

关键词:湿法磷酸;脱氟;氟硅酸钾;二氧化硅

中图分类号:TD985

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.06.002

0 引 言

湿法磷酸中主要脱氟方法有化学沉淀法、SiO₂存在下的磷酸浓缩脱氟法、转窑薄膜脱氟法、吹气法^[1],但能经济有效并回收利用湿法磷酸中氟资源的脱氟方法仅化学沉淀法^[2].化学沉淀法脱氟常用脱氟剂为碱金属或碱土金属盐,从技术、经济角度和实际情况来讲,常用脱氟沉淀剂以钾盐、钠盐居多,相关研究已有很多,如武汉工程大学研究了 K₂CO₃、KCl 的脱氟方法^[3]、昆明理工大学研究了 Na₂CO₃、Na₂SO₄ 和 Na₃PO₄ 三种盐的脱氟性能^[4]、云南云天化进行了纯碱或烧碱的脱氟试验^[5],其它方法还包括使用钾、钠盐的混盐脱氟或是化学沉淀法与其他方法联用进行多级脱氟,但都侧重于氟硅酸的脱除.为提高脱氟率,往往还加入其他物质作为脱氟助剂,如含钛化合物、氢氧化铝^[6]和二氧化硅,其中最常用的脱氟助剂是二氧化硅.

本研究实验原料为硫酸法制湿法磷酸,在不引入新杂质条件下,选择硫酸钾作为脱氟剂,二氧化硅为助剂,使用氟硅酸钾沉淀法回收利用湿法磷酸液相中的氟,探讨了二氧化硅参与的脱氟实验结果以及对脱氟的影响分析.

1 实验部分

1.1 实验用品及仪器

样品:湿法磷酸由湖北祥云(集团)化工股份有限公司提供,氟质量分数为 0.95%.

药剂:湿法磷酸由湖北某磷化工企业提供;硫酸钾、磷酸、氢氟酸、氟硅酸和相关分析所用药品皆为分析纯,硅酸钾为化学纯.二氧化硅四种,分别用 I、II、III、IV 表示, I 型是为粒径 0.850~2.00 mm 颗粒状试剂二氧化硅, II 型是粉末状试剂二氧化硅, III 型是实验室自主合成, IV 型是某反应副产品.

仪器:精密酸度计(SH2601 型),氟离子选择性电极,精密电子天平(AL204 型),恒温磁力加热搅拌器(DF-101S 型),电热鼓风干燥箱(101-1EBS 型)等.

1.2 分析方法

氟含量的测定使用氟离子选择性电极,参照 GB3149-2004 测定.

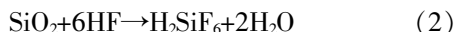
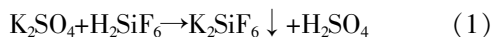
1.3 实验原理与方法

称取 500 mL 湿法磷酸加入到 1 000 mL 三口烧瓶中,然后加入计量的硫酸钾和二氧化硅,在一定的温度下发生如下反应:

收稿日期:2015-05-22

基金项目:国家科技支撑计划(2013BAB07B02)

作者简介:丁一刚(1963-),男,湖北黄冈人,教授,博士,博士研究生导师.研究方向:化学工程与技术.



反应完成后,测定脱氟率并称重产品质量,脱氟率计算如下:

脱氟率 $= (x_1 - x_2) / x_1$, 其中 x_1 和 x_2 分别表示脱氟前和脱氟后磷酸中的氟含量。

2 结果和讨论

2.1 I 型二氧化硅用量对实验的影响

为保证实验严谨性,以产物氟硅酸钾质量和脱氟率来共同衡量相关因素对实验的影响。当反应温度为 30 ℃, K_2SO_4 加入量为理论用量 1.2 倍时,考察 SiO_2 加入量对实验的影响,结果见图 1。由图 1 可知,当二氧化硅的加入量从 0 g 增加到 3.5 g 时,氟硅酸钾质量和脱氟率都无显著变化。为验证 SiO_2 是否参与了反应,需进一步验证。

2.2 I 型二氧化硅使用次数对实验的影响

SiO_2 初始加入量为 2.5 g,每次反应结束后,回收未反应完的 SiO_2 进行下一次实验,保持其它实验条件不变,考察二氧化硅重复使用次数对实验的影响,结果见图 2。

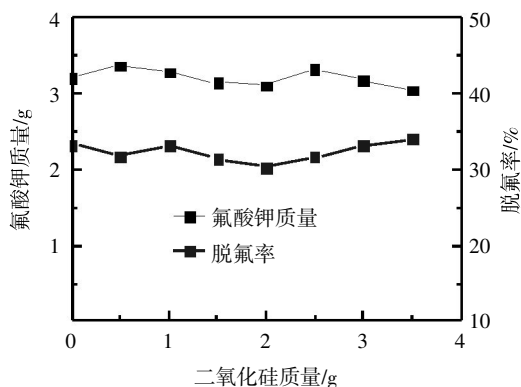


图 1 二氧化硅用量对实验的影响

Fig.1 Effect of silica dosage on the experiment

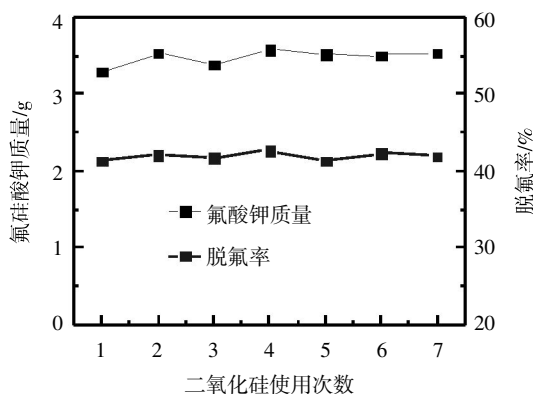


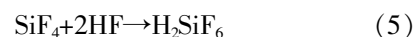
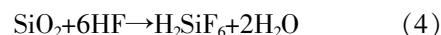
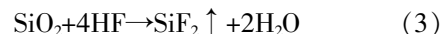
图 2 二氧化硅使用次数对实验的影响

Fig.2 Effect of silica using times on the experiment

在重复反应 7 次后, SiO_2 的质量只减少了约 5.2%, 在操作误差范围之类, 无法判断 SiO_2 是否参与了反应, 而且随着二氧化硅使用次数的增加, 氟硅酸钾质量和脱氟率也无明显的变化。

2.3 反应热力学分析

在湿法磷酸中, SiO_2 与 HF 可能会发生如下反应:



为判断上述反应进行趋势和限度, 需对上述反应热力学性质进行分析, 参与反应的相关物质热力学性质见表 1。

表 1 标准状态下相关物质的热力学数据

Table 1 Correlate thermodynamic data at standard state

热力学函数	$\Delta_f H_m^\theta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f G_m^\theta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\theta / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
HF(g)	-273.3	-275.4	173.8
$\text{H}_2\text{SiF}_6(\text{l})$	-2 331.3	-2 190.4	122.2
$\text{SiO}_2(\text{s})$	-910.7	-856.3	41.5
$\text{SiF}_4(\text{g})$	-1 614.9	-2 798.6	282.4
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.8	-237.2	69.9

本实验的反应温度变化范围较小 $\Delta_f H_m^\theta$ 、 $\Delta_f S_m^\theta$ 可近似认为不变。以下将分别计算上述反应在不同温度下反应的吉布斯函数, 从热力学角度分析反应进行的趋势和温度的影响。

以反应(3), 温度为 30 ℃时, 即 $T=303 \text{ K}$ 为例, 计算过程如下:

$T=298 \text{ K}$ 的标准摩尔反应焓为:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\theta &= \Delta_f H_m^\theta(\text{SiF}_4(\text{g})) + 2\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \\ &\quad \Delta_f H_m^\theta(\text{SiO}_2(\text{s})) - 4\Delta_f H_m^\theta(\text{HF}(\text{g})) = \\ &\quad -182.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

同理可得摩尔反应熵:

$$\Delta_r S_m^\theta = -314.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

由 $\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta$ 得:

$T=303 \text{ K}$ 时的吉布斯函数为:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\theta &= -182.6 + 303 \times 314.5 \times 10^{-3} = \\ &\quad -87.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

同理计算出反应(3)和(4)的吉布斯函数, 反应(5)的吉布斯函数由反应(4)和反应(3)相减而得, 结果见下表 2。

由表 2 可知, 从 30 ℃到 70 ℃, 反应(3)和反应(4)的吉布斯函数负值都很大, 正向进行的趋势很大; 反应(5)受温度影响较大, 表现为可逆反应, 低温时正向进行, 在高温时会逆向进行。根据热力学

计算结果和相关文献分析^[7-8],实验中使用二氧化硅影响较小,可能与使用的二氧化硅的活性有关.一般认为,非晶型的 SiO₂ 活性较强.

表 2 反应吉布斯函数

Table 2 Gibbs function of the reactions

温度/K	反应(3) $\Delta_r G_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	反应(4) $\Delta_r G_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	反应(5) $\Delta_r G_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
303	-87.3	-103.2	-15.9
313	-84.2	-95.0	-10.9
323	-81.0	-86.8	-5.8
333	-77.9	-78.6	-0.7
343	-74.7	-70.4	4.4

2.4 活性二氧化硅种类对实验影响

为证实上述猜想,选择含有活性二氧化硅成分的钾盐 K₂SiO₃ 作为脱氟剂进行下一步实验,反应方程式如下:



在配制的质量分数 1%HF 的湿法磷酸中,加入计量的硅酸钾,30 ℃下充分反应,考察硅酸钾用量对反应的影响,实验结果见下表 3.

表 3 硅酸钾脱氟反应

Table 3 Defluorination experiment of potassium silicate

实际用量/ 理论用量	脱氟率 X/%	氟硅酸钾收率 Y/%	选择性 S/%
0.6	39.58	22.18	56.04
0.8	51.47	42.71	82.97
1	66.42	58.84	88.58

由表 3 可知,由于活性二氧化硅的引入,反应中生成了氟硅酸钾,说明活性二氧化硅的引入也有利于脱氟,反应脱氟率也显著提高,但反应选择性 S 不等于 1,表明除了生成氟硅酸钾,还可能生成了 SiF₄ 从体系中逸出.随着硅酸钾用量的增加,脱氟率、氟硅酸钾收率和选择性都逐渐增加,在硅酸钾用量接近理论用量时,反应选择性 S 明显增加,表明溶液中硅钾比对反应也有一定影响.

由于硅酸钾脱氟成本较高,需要开发活性较好的二氧化硅进行脱氟.实验选取 4 种不同类型的二氧化硅,分别利用 4 种二氧化硅进行脱氟反应,比较其反应活性,在配制的质量分数 1%HF 的湿法磷酸中加入理论量 1.2 倍的硫酸钾和 1 倍的二氧化硅充分反应,实验结果见下表 4.

由表 4 可知,Ⅰ、Ⅱ型二氧化硅脱氟率很低,反应中未检测到目标产物氟硅酸钾的生成,活性

很低.Ⅲ、Ⅳ型二氧化硅活性很高,脱氟率和氟硅酸钾收率明显高于Ⅰ、Ⅱ型二氧化硅,Ⅲ、Ⅳ型二氧化硅同Ⅰ、Ⅱ型二氧化硅相比,具有致密、低比重、比表面积大等显著特点,实验说明了具有活性的二氧化硅可与 HF 反应再进一步生成氟硅酸钾,与相关文献研究较符合^[9-10].

表 4 活性二氧化硅选择

Table 4 Selection of activated silica

类型	脱氟率 X/%	氟硅酸钾收率 Y/%
Ⅰ	6.21	—
Ⅱ	9.36	—
Ⅲ	73.39	68.11
Ⅳ	74.51	72.72

根据表 4 结果,选择Ⅰ、Ⅲ、Ⅳ型二氧化硅对湖北某企业的湿法磷酸进行脱氟,并比较反应结果,实验结果见下表 5:

表 5 二氧化硅实际脱氟效果对比

Table 5 The actual defluorination comparison of the different silicas

类型	脱氟率 X/%	氟硅酸钾质量/g
Ⅰ	30.49	3.58
Ⅲ	47.56	5.45
Ⅳ	45.82	5.52

由表 5 可知,Ⅲ、Ⅳ型二氧化硅能显著提高脱氟率和氟硅酸钾产率,与原来使用Ⅰ型二氧化硅相比,脱氟率和氟硅酸钾质量约提高了 50%,进行重复实验时,也得到了相同的结果.

2.5 硅钾比对反应选择性影响

在配制的质量分数 1%HF 的湿法磷酸中加入计量的Ⅲ型二氧化硅和硫酸钾,30 ℃下充分反应,考察硅钾比对实验影响,结果见表 6.实验组 1、3、4 的脱氟率和氟硅酸钾收率相对较低,这是因为硫酸钾和二氧化硅有一种或者两种都低于理论用量,对比实验组 1 和组 2 及实验组 3 和组 4 结果可知,二氧化硅用量增加时,反应选择性 S 明显变大,表明在实验条件下,增加二氧化硅用量提高反应的选择性,对比实验组 2 和组 3 结果可知,增加硫酸钾用量的也提高了反应选择性 S.在实验组 2 中,在二氧化硅和硫酸钾都足量的情况下,反应选择性 S 约等于 1,表明参与反应的 HF 几乎全部转化成了氟硅酸钾.

综上所述,根据热力学结果和实验结果分析,湿法磷酸中二氧化硅与 HF 反应属于连串反应,反

应按方程式(3)、方程式(5)进行. 根据反应方程式分析, 二氧化硅过量时有利于 SiF_4 的生成, 反应倾向于按照反应(3)进行, 但根据实验结果, 过量二氧化硅存在有利于氟硅酸钾的生成, 说明反应(3)和反应(4)非平行反应, 更有可能是连串反应, 即先按反应(3)生成 SiF_4 , 再按反应(5)生成 H_2SiF_6 , 总反应方程式如反应(4).

当二氧化硅过量时, 一方面提高了固液接触面积, 使得二氧化硅与 HF 的反应更容易发生; 另一

方面由于二氧化硅颗粒致密轻盈, 反应溶液黏度大, 生成的 SiF_4 难以从体系中逸出, 进一步与 HF 反应生成 H_2SiF_6 . 在有钾盐存在的条件下, 生成的 H_2SiF_6 与钾盐反应生成氟硅酸钾, 从而使得反应(5)平衡不断向右移动, 如果钾盐足量, HF 最终完全以氟硅酸钾形式沉淀, 在二氧化硅或钾盐不足量时, 部分 SiF_4 从反应体系中逸出, 不能转变成氟硅酸沉淀, 从而导致生成氟硅酸钾的量偏低.

表 6 硅钾比对选择性的影响

Table 6 Effect of mole ratio of the silica to potassium on the selectivity

编号	实验条件	脱氟率 $X/\%$	氟硅酸钾收率 $Y/\%$	选择性 $S/\%$
1	0.5 倍 SiO_2 和 1 倍 K_2SO_4	49.83	36.08	72.40
2	2 倍 SiO_2 和 1 倍 K_2SO_4	79.59	79.48	99.86
3	2 倍 SiO_2 和 0.5 倍 K_2SO_4	45.88	39.75	86.63
4	0.5 倍 SiO_2 和 0.5 倍 K_2SO_4	45.53	30.99	68.07

3 结 语

实验研究了湿法磷酸脱氟中二氧化硅的反应特性, 结论如下:

a. 具有反应活性的二氧化硅才具有良好脱氟作用, 不具备反应活性的二氧化硅脱氟能力很差;

b. SiO_2 与 HF 的反应属于连串反应, 反应先生成 SiF_4 , 然后生成 H_2SiF_6 , 在 SiO_2 和 K_2SO_4 足量的情况下, 可使 HF 几乎全部转化成氟硅酸钾沉淀, 在一种或者都不足量的情况下, 反应会生成的 SiF_4 从体系中逸出, 从而降低反应选择性. 本实验最终选用 IV 型二氧化硅进行脱氟, 既减少了固体废物排放量又降低了脱氟成本.

致 谢

感谢湖北祥云(集团)化工股份有限公司和国家基金委的资助!

参考文献:

- [1] 丁得承, 王畅. 湿法磷酸的脱氟技术[J]. 磷肥与复肥, 2010, 25(6): 29-32.
DING De-cheng, WANG Chang. The fluorine removal of WPA[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2010, 25(6): 29-32. (in Chinese)
- [2] 汤德元, 傅亚男, 高枫. 湿法磷酸化学法脱氟的脱氟剂研究[J]. 贵州工业大学学报: 自然科学版, 2002, 31(2): 35-39.
TANG De-yuan, FU Ya-nan, GAO Feng. On fluorine remover for defluorination of wet process phosphoric

acid by chemical method [J]. Journal of Guizhou University of Technology: Natural Science Edition, 2002, 31(2): 35-39. (in Chinese)

- [3] 王超, 丁一刚, 戴惠东, 等. 湿法磷酸中液相氟的回收及利用[J]. 矿物与加工, 2013(1): 17-19.
WANG Chao, DING Yi-gang, DAI Hui-dong, et al. Recycling of liquid fluoride in wet-process phosphoric acid[J]. Industrial Minerals & Processing, 2013(1): 17-19. (in Chinese)
- [4] 董占能, 张皓东, 张召述. 云南湿法磷酸化学沉淀法脱氟研究[J]. 昆明理工大学学报: 理工版, 2003, 28(6): 96-98.
DONG Zhan-neng, ZHANG Hao-dong, ZHANG Shao-shu. Research on the defluorination of wet-process phosphoric acid in Yunnan by Chemical Precipitation [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology: Science and Technology, 2003, 28(6): 96-98. (in Chinese)
- [5] 钟英, 李志祥. 湿法稀磷酸加入纯碱或烧碱脱氟的试验研究[J]. 磷肥与复肥, 2008, 23(6): 25-27.
ZHONG Ying, LI Zhi-xiang. Experimental study on defluorination of dilute wet-process phosphoric acid by addition of soda ash or caustic soda [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2008, 23(6): 25-27. (in Chinese)
- [6] 陈雪萍. 湿法磷酸脱氟净化研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007.
CHEN Xue-ping. Research on the defluorination of wet-process phosphoric acid [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2007. (in Chinese)
- [7] 张若愚, 李顺芬. 活性硅对湿法磷酸工艺的影响[J]. 化

- 肥工业,2003,31(2):13-14,36.
- ZHANG Ruo-yu, LI Shun-fen. Effect of activated silica on wet-process phosphoric acid technology [J]. Chemical Fertilizer Industry, 2003, 31(2): 13-14, 36. (in Chinese)
- [8] 赵淑贤,张利,谭伟,等.磷酸浓缩过程中的脱氟研究[J].磷肥与复肥,2012,27(2):15-17
- ZHAO Shu-xian, ZHANG Li, TAN Wei, et al. Study on the defluorination in phosphoric acid concentration process [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2012, 27(2): 15-17. (in Chinese)
- [9] 蒲江涛,周贵云.浓缩湿法磷酸空气气提脱氟的研究[J].磷肥与复肥,2013,28(4):24-25.
- PU Jiang-tao, ZHOU Gui-yun. Study on the defluorination in phosphoric acid concentration process [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2013, 28(4): 24-25. (in Chinese)
- [10] 黄平,李军,尤彩霞.真空汽提法脱氟净化湿法磷酸的研究[J].磷肥与复肥,2009,24(3):17-18.
- HUANG Ping, LI Jun, YOU Cai-xia. Study on defluorination for purifying phosphoric acid by vacuum steam stripping [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2009, 24(3): 17-18. (in Chinese)

Effect of silica on defluorination of wet process phosphoric acid

DING Yi-gang^{1,2,3}, ZHANG Qi^{1,2,3}, LONG Bing-wen^{1,2,3}, DENG Fu-li^{1,2,3}, JU Li⁴, YU Ying⁴

1. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430074, China;
3. Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor & Green Chemical Technology (Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430074, China; 4. Hubei Xiangyun(Group) Chemical Co., Ltd., Wuxue 435405, China

Abstract: To recover the fluorine effectively in the aqueous phase of wet-process phosphoric acid, the potassium sulfate was used as defluorination agent to transform the fluoride into potassium fluosilicate by the precipitation method. Firstly, by comparing the defluorination performance of four kinds of silicas, labeled as I, II, III and IV, the defluorination efficiency of I and II silica was poor, while III and IV had better activity and improved the defluorination performance effectively. Secondly, IV was chosen to study the effect of the dosage of silica and potassium sulfate on the defluorination efficiency, the yield of potassium fluorosilicate and the reaction selectivity. The results display that the activated silica obtains better defluorination efficiency, the dosage of silica and potassium sulfate clearly affects the defluorination efficiency and the selectivity, and the reaction between silica and hydrofluoric acid belongs to the consecutive reaction, in which tetrafluoride firstly forms and successively changes into hydrofluorosilicic acid. In the case of sufficient silica and potassium sulfate, the hydrofluoric acid is nearly transformed into potassium hexafluorosilicate and its defluorination efficiency reaches 79.59%.

Keywords: wet-process phosphoric acid; defluorination; potassium hexafluorosilicate; silica

本文编辑:张 瑞