

# 碱浸脱硅对氟化钠品质的影响研究

冯胜波<sup>1,2</sup>, 夏飞龙<sup>1,2\*</sup>

(1. 贵州瓮福蓝天氟化工股份有限公司, 贵州 福泉 550500;

2. 中低品位磷矿及其伴生资源高效利用国家重点实验室氟硅研究中心, 贵州 福泉 550500)

**摘要:**为解决含氟硅渣制备氟化钠时硅含量过高的问题,采用碱浸脱硅方式对氟化钠进行提纯。考察了脱硅反应温度、时间、固液比、氢氧化钠添加量对氟化钠产品纯度的影响,并采用热力学及晶体解析研究脱硅机理。结果表明,在反应温度为 85℃、反应时间为 90 min、固液比 1:2、氢氧化钠添加量为 10% 时,氟化钠产品纯度比氟化钠原料提高了 18.7%,达到了 97.56%。碱浸脱硅产物生成顺序为:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 > \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 。晶体结构研究表明二氧化硅在浸出反应过程中主要是晶面(0 0 3)与氢氧化钠反应生成  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

**关键词:**含氟二氧化硅;氟化钠;纯化;实验研究

中图分类号:TQ131

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0238-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.042

## Study on impact of alkali leaching de-silication on quality of sodium fluoride

FENG Sheng-bo<sup>1,2</sup>, XIA Fei-long<sup>1,2\*</sup>

(1. Guizhou Wengfu Lantian Fluorchem Co., Ltd., Fuquan 550500, China; 2. Fluorosilicone Research Center, State Key Laboratory for Efficient Utilization of Medium and Low Grade Phosphate Ore and Its Associated Resources, Fuquan 550500, China)

**Abstract:** In order to solve the problem that silicon content in sodium fluoride prepared from fluorosilicon slag is over high, the alkali leaching de-silication method is employed to purify this crude sodium fluoride. The impact of reaction temperature, time, solid/liquid ratio and sodium hydroxide dosage on the purity of sodium fluoride product is investigated, and the de-silication mechanism is studied by means of thermodynamics and crystal structure analysis. The results show that the purity of sodium fluoride product reaches 97.56%, a 18.7% higher than that of crude sodium fluoride when the reaction temperature is 85℃, the reaction time is 90 min, the solid/liquid ratio is 1:2, and sodium hydroxide dosage is 10%. The formation order of the silicon-containing chemicals produced in alkali leaching de-silication process is as follows:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 > \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ . It is found through crystal structure analysis that the reaction between crystal plane (0 0 3) of silica and sodium hydroxide to form  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  is the main reaction during the leaching process.

**Key words:** fluorine-containing silicon dioxide; sodium fluoride; purification; experimental study

氟化钠是一种白色粉末状无机氟盐,主要用于金属材料制备及表面处理、氟化物合成、医药杀菌和牙膏生产<sup>[1-7]</sup>。目前,工业化生产氟化钠的主要方法有熔浸法、中和法、氟硅酸钠纯碱法<sup>[8-12]</sup>。熔浸法以萤石、纯碱和石英为原料在 750~900℃ 煅烧,使用工艺水浸出高温烧结物,经过蒸发、浓缩、结晶、干燥后得到产品。熔浸法的主要问题是能耗高、收率低、耗水量大。中和法是以氢氟酸和纯碱为原料直接进行中和反应,由于氢氟酸腐蚀性较强导致设备腐蚀严重,生产成本过高。氟硅酸钠纯碱法以纯碱和氟硅酸钠为原料,副产物为二氧化硅,碱添加量控制不精准容易导致硅酸钠生成,影响氟化钠品质<sup>[13-15]</sup>。

近年来我国无水氟化氢行业快速扩张,副产了大量含氟硅渣<sup>[16-20]</sup>,其处理及应用迫在眉睫。以含氟硅渣为原料制备硅酸钠联产氟化钠,可以实现含氟硅渣的综合利用。但此法制备的氟化钠存在二氧化硅含量过高的问题,严重影响了氟化钠的品质及其在产业端的应用。只有解决这些问题,才能更好地推动含氟硅渣的综合利用和相关产业的发展。

基于上述工艺联产的氟化钠存在二氧化硅含量高的问题,本研究采取碱浸脱硅方式对氟化钠进行脱硅处理,探究碱浸脱硅反应条件对氟化钠产品品质的影响,并深层次揭示过程纯化的机理,为相关研究提供可参考的基础,以实现氟化钠产业可持续、绿

收稿日期:2024-02-17;修回日期:2025-07-14

基金项目:贵州省科技支撑计划项目资助(202566296001921022)

作者简介:冯胜波(1975-),男,本科,高级工程师,研究方向为磷矿伴生氟硅资源综合利用;夏飞龙(1993-),男,硕士,工程师,研究方向为磷矿伴生氟硅资源综合利用,通讯联系人,xiafeilong@chinagpc.com。

色生产。

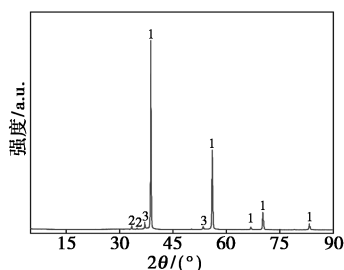
## 1 实验原料与方法

### 1.1 原料

氢氧化钠,分析纯,纯度大于 98%,阿拉丁化学试剂有限公司生产;去离子水,自制;氟化钠原料,瓮福蓝天氟化工股份有限公司以含氟硅渣制备硅酸钠联产的氟化钠样品,其化学成分如表 1,物相分析如图 1。从物相分析可知,氟化钠原料中硅主要以  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  形式存在。

表 1 氟化钠原料化学成分

成分	NaF	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	Cl	其他
含量/%	78.86	13.61	7.14	0.17	0.22



1—NaF; 2— $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ; 3— $\text{SiO}_2$

图 1 氟化钠原料的 XRD 物相分析

### 1.2 实验方法

取 50 g 氟化钠原料加入四氟反应瓶中,并加入一定量的氢氧化钠、去离子水混匀。将四氟反应瓶置于水浴锅中加热,开启智能磁力搅拌,设定水浴温度。待反应结束后取出四氟反应瓶,反应物过滤后将所得氟化钠置于干燥箱中在  $110^\circ\text{C}$  下干燥 3 h,取出进行分析检测。

反应温度分别设置为 25、75、85、95、 $105^\circ\text{C}$ ;反应时间设置为 30、50、70、80、90 min;氢氧化钠添加量分别为氟化钠原料质量分数的 0%、5%、7%、8%、10%;固液比 1:2、1:3、1:4、1:5(质量比)。

## 2 结果与分析

### 2.1 反应温度对氟化钠产品纯度的影响

固定实验条件:反应时间 80 min、氢氧化钠添加量 7%、固液比 1:5,实验结果如图 2 所示。由图可知,当反应温度在  $25^\circ\text{C}$  时,氟化钠产品的纯度由原料的 78.86% 提高到 92.35%。当反应温度处于 25~ $85^\circ\text{C}$  范围时,温度升高有利于氟化钠产品纯度的提高,在  $85^\circ\text{C}$  时纯度达到最高值 95.12%,继续升高温度到  $100^\circ\text{C}$  时氟化钠产品纯度下降为 94.55%。

这是由于升高温度有利于氢氧化钠反应及  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  及  $\text{SiO}_2$  溶出。当温度高于  $85^\circ\text{C}$  时,氟化钠进入水中的量增加,导致氟化钠损失增加,因此出现氟化钠纯度下降的情况。这是因为原料中的杂质(如  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  或  $\text{SiO}_2$ )在高温下的溶解度变化趋势与 NaF 不同,NaF 的溶解损失会相对更明显,导致产物中杂质比例上升。

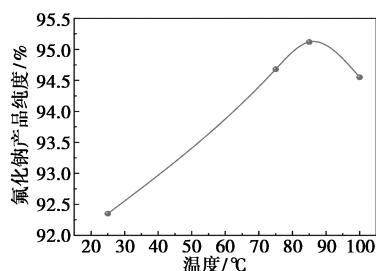


图 2 反应温度对氟化钠影响

### 2.2 反应时间对氟化钠产品纯度的影响

固定实验条件:反应温度  $80^\circ\text{C}$ 、氢氧化钠添加量 7%、固液比 1:5,实验结果如图 3 所示。

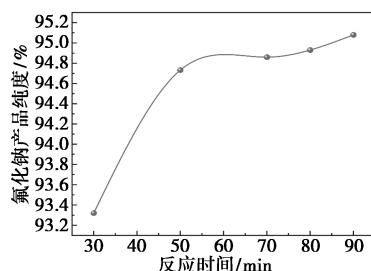


图 3 反应时间对氟化钠产品纯度的影响

由图可知,反应时间延长有利于氟化钠产品纯度的提高。当反应时间为 30 min 时,氟化钠纯度从 78.86% 提高到 93.32%,继续延长时间氟化钠纯度还会逐渐提高。由于  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  较易溶解,能够快速从氟化钠表面扩散进入水中,因而反应早期氟化钠纯度提升较快。而较难溶解的  $\text{SiO}_2$  需与氢氧化钠反应,才能通过扩散进入水溶液中,因此反应 30 min 后氟化钠纯度提高较慢,在 90 min 时达到 95.08%,比原料纯度提高了 16.22%。

### 2.3 固液比对氟化钠产品纯度的影响

固定实验条件:反应时间 80 min、反应温度  $85^\circ\text{C}$ 、氢氧化钠添加量 10%,结果如图 4。由图可知,固液比变小,所得氟化钠产品纯度降低。在固液比为 1:2 时氟化钠产品纯度为 96.82%,在固液比 1:5 时达到最低值为 94.83%。固液比下降,溶液量增大,有利于硅酸钠等物质的离子扩散,氟化钠容易进入溶液中,100 g 水可溶解 4.3 g 氟化钠,因此当溶解硅酸钠超过一定限度后氟化钠溶解量变大,出

现氟化钠产品纯度下降的情况。

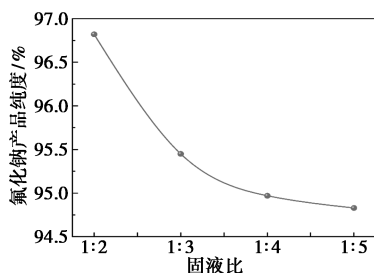


图 4 固液比对氟化钠影响

### 2.4 氢氧化钠添加量对氟化钠产品纯度的影响

固定实验条件:反应时间 80 min、反应温度 85℃、固液比 1:5。当氢氧化钠添加量为 0% 时,氟化钠产品纯度为 93.21%;继续增加氢氧化钠用量时,氟化钠产品纯度继续提高,在氢氧化钠添加量为 10% 时氟化钠产品纯度达到了 95.07% (图 5)。这是由于不添加氢氧化钠时,在上述条件下,只有  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶解进入水中。氢氧化钠加入后,会与二氧化硅反应生成  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,从而提高氟化钠产品纯度。

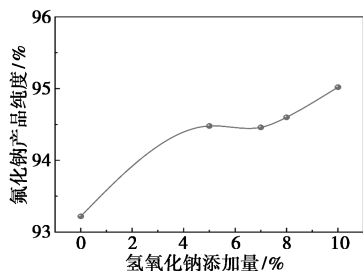


图 5 不同氢氧化钠添加量对氟化钠影响

### 2.5 优化实验条件及表征分析

综合反应温度、反应时间、固液比、氢氧化钠添加量的单一变量实验数据,得出最优实验条件为:反应温度为 85℃、反应时间为 90 min、固液比 1:2、氢氧化钠添加量为 10%。以此通过重复实验,验证这些条件的可操作性及实验效果复现性。3 次重复实验结果得出氟化钠产品纯度为 97.56%、97.47%、97.45%,表明最优实验条件可靠性、可复现性高。对最优条件下所得氟化钠产品样品与原料样品进行 XRD 衍射物相分析比较,如图 6 所示。

由图 6 可知,原料主要以氟化钠、硅酸钠、二氧化硅物相存在;经过脱硅处理后产品的物相仅存在氟化钠物相。碱浸脱硅后氟化钠产品的 XRD 物相中二氧化硅、硅酸钠的衍射峰消失,只有氟化钠物相,表明经过脱硅处理后氟化钠中的二氧化硅及硅酸钠被脱除。同时对 XRD 物相精修得到氟化钠晶格常数,实验中氟化钠原料晶格常数为  $a = b = c = 4.6373 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,脱硅处理后氟化钠产品的晶格常

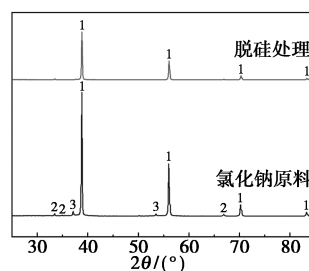
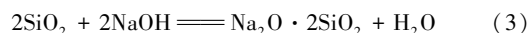
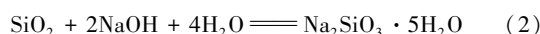
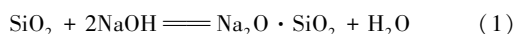


图 6 氟化钠原料和产品的 XRD 图谱

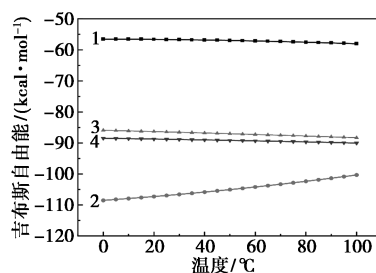
数为  $a = b = c = 4.6356 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。经过脱硅处理后氟化钠晶体发生变化,其晶格常数变小。

### 3 脱硅机理

为进一步研究碱浸脱硅的机理,首先对其进行热力学研究。碱浸脱硅过程发生了反应见式(1)~(4),吉布斯自由能计算结果如图 7 所示。



由图 7 可知,4 个反应优先顺序为 (2) > (4) > (3) > (1),产物生成的优先顺序为  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 > \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ,因此在碱浸脱硅过程中主要发生(2)反应并生成  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。当温度处于 0~100℃ 范围时,随着温度的升高,(2)反应吉布斯自由能变大,不利于其进行。



1—式(1)反应;2—式(2)反应;3—式(3)反应;4—式(4)反应

图 7 温度与各反应吉布斯自由能关系

为进一步研究  $\text{SiO}_2$  晶体性质,通过 X 射线衍射物相分析对  $\text{SiO}_2$  晶体进行结构精修,得到其晶体结构数据( $a = b = 4.7650 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,  $c = 5.2960 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ )。以精修后的晶体结构数据建立晶体模型,并通过建立模型精细相关第一性原理计算,从晶体结构角度揭示氟化钠原料碱浸脱硅原理及规律。通过计算得到  $\text{SiO}_2$  衍射图谱如图 8,晶体结构的态密度图如图 9。

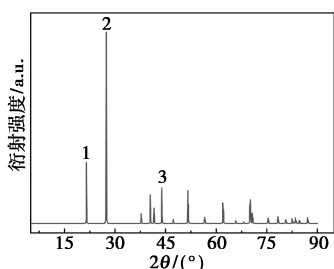
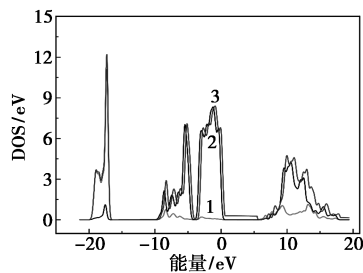


图 8 晶体衍射图谱

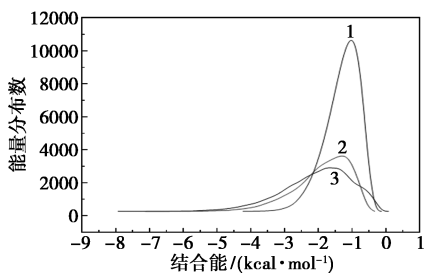


1—s;2—p;3—合计

图 9 态密度图

由图 8 可知,  $\text{SiO}_2$  衍射三强峰分别对应晶体结构的 3 个晶面(1 0 0)、(1 0 -1)、(0 0 3)。由图 9 可知,  $\text{SiO}_2$  主要由 s、p 轨道上的电子组成, 电子能量差别不大, 且大部分电子能量集中在 -10 eV 至 9.5 eV 范围内。在 -20 eV 到 -15 eV 范围的能量主要由 s 轨道电子贡献, 在 -10 eV 到 0 eV 范围的能量主要由 p 轨道电子贡献。结合硅原子的电子排布为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ 、氧原子的电子排布为  $1s^2 2s^2 2p^4$ , 二氧化硅中氧原子 2p 轨道提供 4 个价电子与硅形成共用电子对。因此在与氢氧化钠反应过程中, 主要是 p 轨道上的电子发生变化。

通过对  $\text{SiO}_2$  晶体进行晶体切面建模得到 3 个对应模型, 并计算 3 个晶面在与氢氧化钠反应过程中与氢氧化钠结合的情况, 结果如图 10。由图 10 可知, (1 0 0)、(1 0 -1)、(0 0 3) 晶面结合能分布于 -4 kcal/mol 至 0 kcal/mol 范围内, 其中 (0 0 3) 晶面的结合能分布数量相对较高, 为结合氢氧化钠的主要晶面, 其次才是 (1 0 0)、(1 0 -1) 晶面。结合能



1—(0 0 3);2—(1 0 0);3—(1 0 -1)

图 10 结合能

分布表明在二氧化硅与氢氧化钠反应过程主要是放热反应。

## 4 结论

以含氟硅渣生产硅酸钠联产的氟化钠为原料, 采用碱浸脱硅方式进行研究, 并采用热力学及晶体结构方法揭示脱硅原理, 得出如下结论。

(1) 最佳反应条件为反应温度 85℃、反应时间 90 min、固液比 1:2、氢氧化钠添加量 10%, 该条件下氟化钠产品纯度提高到 97.56%。

(2) 脱硅热力学研究表明脱硅产物优先生成的顺序为:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 > \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 。

(3) 晶体结构研究表明二氧化硅在浸出反应过程中主要是 p 轨道电子发生变化, 其三强峰中主要以晶面(0 0 3)与碱液结合反应。

## 参考文献

- [1] 张蕾, 于旭红, 姚丽萍. Er:YAG 激光-氟化钠联合法与亚甲基蓝-光动力学防龋效果及安全性的比较[J]. 华西口腔医学杂志, 2020, 38(6): 637-641.
- [2] 王璐, 蔡卫权, 吴选军. 沉淀剂对水热法制备分等级氧化铁纳米结构及其 Cr(VI) 吸附性能的影响[J]. 无机化学学报, 2014, 30(11): 2564-2570.
- [3] 张欣, 何涛, 李嘉慧, 等. 一种新型含稳定亚锡-氟化钠牙膏治疗牙龈炎患者的临床效果评价[J]. 实用口腔医学杂志, 2018, 34(2): 257-259.
- [4] 王艳, 王达彤, 刘友彬, 等. 电位滴定法测定氟化钠的含量[J]. 分析仪器, 2022, (2): 34-38.
- [5] 滕业方. 氟化钠/碳酸钾混合催化剂对肉桂酸合成的影响研究[J]. 石油化工应用, 2008, 27(3): 8-9.
- [6] 郭昌明, 吴君, 崔学民, 等. 用氟化钠脱除失效磷酸基抛光液中铝的研究[J]. 无机盐工业, 2017, 49(6): 56-58.
- [7] 王晶, 金彦章, 王振波. 氟化物掺入对稀土抛光粉性能的影响[J]. 无机盐工业, 2019, 51(4): 37-41.
- [8] 徐建国, 周贞锋, 应盛荣. 我国氟化钠生产技术的现状及发展趋势[J]. 化工生产与技术, 2011, 18(3): 18-21.
- [9] 邓国平, 伍勇, 段利中, 等. 含氟废液资源化制备氟化钠的工艺研究[J]. 无机盐工业, 2024, 56(6): 133-138.
- [10] 黄凤鸣. 氟硅酸钠热分解法生产氟化钠工艺技术[J]. 无机盐工业, 2013, 45(12): 31-33.
- [11] 何宏亮, 明大增, 李志祥. 纯碱法生产氟化钠的分离方法[J]. 无机盐工业, 2012, 44(1): 10-12.
- [12] 胡震. 回收磷化工废液中的氟制备氟化钠[J]. 无机盐工业, 2011, 43(6): 53-54.
- [13] 李津, 左广玲, 李入林. 天然卤水和氟硅酸钠制备氟化钠和白炭黑的实验研究[J]. 无机盐工业, 2010, 42(7): 52-54.
- [14] 郑典模, 刘巍巍, 温爱鹏, 等. 氟硅酸钠分步法制备白炭黑与氟化钠[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(3): 1003-1008.
- [15] 叶红勇, 田光飞, 李入林, 等. 氨水和氟硅酸钠制备氟化钠和白炭黑的实验研究[J]. 广州化工, 2016, 44(5): 87-88.
- [16] 刘玉强. 磷肥工业副产含氟硅渣的利用现状和建议[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2021, (5): 39-42.
- [17] 隋岩峰, 刘松林, 秦红. 氟化铵溶解含氟硅渣制备氟硅酸铵的实验研究[J]. 无机盐工业, 2020, 52(1): 76-78.
- [18] 刘旭, 杨俊. 含氟硅渣循环使用提高湿法磷酸氟回收的研究[J]. 广州化工, 2015, 43(19): 44-45.
- [19] 姜国庆, 陈宏坤. 氟硅酸法制备无水氟化氢工艺概述[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2025, 40(1): 69-73.
- [20] 常斐, 武少弟, 尚建壮. 我国无水氟化氢产业发展现状及趋势[J]. 化学工业, 2024, 42(4): 32-39. ■