

# 高纯二氧化硅副产氟化氢铵新工艺的研究

刘 焯, 安 涛, 徐 欢, 李国庭

(河北科技大学 化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050080)

**摘要:**以磷肥生产过程中排放的含氟废气经吸收获得的氟硅酸为原料, 开发了一条高纯二氧化硅副产氟化氢铵新工艺。通过实验得出最佳的工艺条件: $n(\text{氟硅酸}):n(\text{氨水})=1:3$ , 氨水滴加速度为  $6 \text{ mL/min}$ , 反应温度为  $40^\circ\text{C}$ , 陈化时间为  $0.5 \text{ h}$ 。由此得到的二氧化硅的纯度达到了  $99\%$ , 且氟化氢铵符合优等品行业标准。

**关键词:**高纯二氧化硅; 氟化氢铵; 氟硅酸; 氨水; 新工艺

**中图分类号:**TQ127.2

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2014)02-0065-03

## New process for joint production of high-purity silica and ammonium hydrogen fluoride

LIU Ye, AN Tao, XU Huan, LI Guo-ting

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050080, China)

**Abstract:** A new process to jointly produce high-purity silica and ammonium hydrogen fluoride is introduced by using fluosilicic acid which absorbs the fluoride waste gas from the process of phosphate fertilizer production. The optimum process conditions are:  $1:3$  molar ratio of fluosilicic acid and ammonia water,  $6 \text{ mL/L}$  of dropping speed for ammonia water,  $40^\circ\text{C}$  of reaction temperature,  $0.5$  hour of aging time. The purity of silica reaches  $99\%$  and ammonium hydrogen fluoride meets industrial standard content of superior product, reaching  $98\%$ .

**Key words:** high-purity silica; ammonium hydrogen fluoride; fluosilicic acid; ammonia water; new process

高纯  $\text{SiO}_2$  是一种耐酸碱、耐高温、电绝缘性良好的精细化工品。随着电子工业、大型和超大型集成电路、光纤通信、太阳能电池、激光磁盘等高科技领域的发展, 对高纯  $\text{SiO}_2$  需求量增大<sup>[1]</sup>。以硅的卤化物或硅醇为原料并通过气相合成的高纯二氧化硅产品的性能好, 但原料价格贵, 对设备要求严格。目前, 高纯度的二氧化硅主要依赖于进口<sup>[2-3]</sup>。笔者以磷肥生产过程中排放的含氟废气经吸收获得的氟硅酸为原料, 开发了一条高纯二氧化硅副产氟化氢铵新工艺。

## 1 实验部分

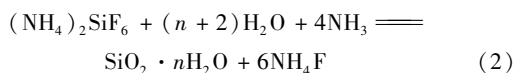
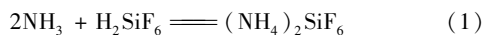
### 1.1 实验仪器与原料

SHD-型循环水式多用真空泵, JJ-1 精密定时电动搅拌机, HHS-11 电热恒温水浴锅, 电子天平, 101-2AB 型电热鼓风干燥箱, SX-5-12 箱式电阻炉, Nano-S90 纳米粒度分析仪, PW4400X 荧光光谱仪, JJW-3KVA 红外, S-4800-I 扫描电镜。

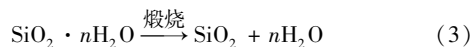
氟硅酸 ( $\omega = 15\%$ , 磷肥副产, 山东鲁西化工集团股份有限公司生产), 氨水 ( $\omega = 25\% \sim 28\%$ ), 氢氟酸。

### 1.2 实验原理

氟硅酸和氨水反应:



二氧化硅的煅烧:



氟化铵的热解和酸化:



### 1.3 工艺流程

取一定量的氟硅酸于四口烧瓶中, 在一定的水浴温度、搅拌速度下, 将氨水按一定的摩尔比、速率连续加入四口瓶中进行反应。反应完毕调节 pH, 使反应产物在一定的 pH 范围内进行陈化。最后由布氏漏斗抽滤, 滤饼经烘箱干燥、马弗炉煅烧制得高纯二氧化硅, 同时滤液经氢氟酸酸化、浓缩、结晶制得无水氟化氢铵, 其流程如图 1 所示。

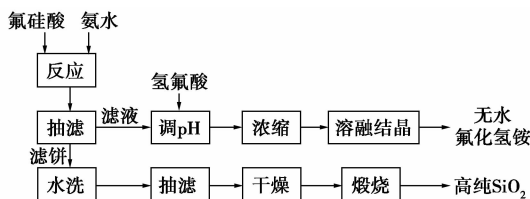


图 1 实验工艺流程

### 1.4 产品的分析和检测<sup>[4-5]</sup>

二氧化硅: ①氢氟酸法测定二氧化硅含量; ②用

红外对其进行表征,用扫描电镜分析其粒径;③用荧光分析其元素组成。

氟化氢铵:按照标准 HG/T 3586—1999 分析产品含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 最佳工艺条件的确定

为了得到高收率、高纯度的二氧化硅,从原料摩尔比、氨水滴加速率、反应温度、陈化时间 4 个方面进行单因素实验。

#### 2.1.1 原料比对二氧化硅收率的影响

在反应温度为 60℃,陈化时间为 0.5 h,氟硅酸用量为 50 mL 的条件下,氟硅酸与氨水的摩尔比对二氧化硅收率的影响如图 2 所示。

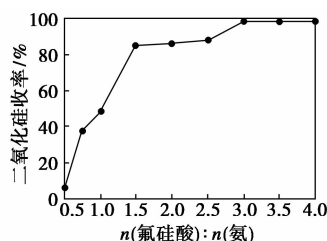


图 2 原料摩尔比对二氧化硅收率的影响

pH 过低不能使氟硅酸充分反应,pH 过高说明氨水过量,碱性太大不适宜白炭黑的生成。为了使 pH 达到最适宜的 8~9,选择氟硅酸与氨水的摩尔比为 1:3,此时,收率比较高且原料消耗也合适。

#### 2.1.2 氨水滴加速率对二氧化硅纯度的影响

选取原料摩尔比为 1:3,其他条件保持不变,氨水的滴加速率对二氧化硅纯度的影响如图 3 所示。

氨水滴加太慢达不到反应所需要的环境,故二氧化硅的纯度低;滴加太快粒子生成速度大于增长速度,形成的粒子较细,杂质不易洗出,二氧

化硅纯度就会较低。故选取最佳氨水滴加速率为 6 mL/min。

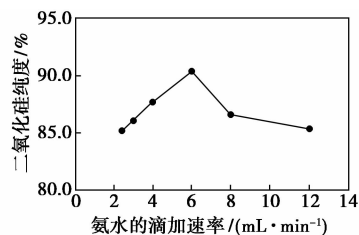


图 3 氨水的滴加速率对二氧化硅纯度的影响

#### 2.1.3 反应温度对二氧化硅纯度的影响

选取原料摩尔比为 1:3,氨水滴加速率为 6 mL/min,其他条件保持不变,反应温度对二氧化硅纯度的影响如图 4 所示。

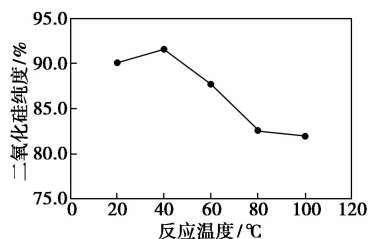


图 4 反应温度对二氧化硅纯度的影响

反应温度对二氧化硅的纯度有较大的影响,随着反应温度的升高,二氧化硅纯度大致呈下降趋势。反应温度对二氧化硅的成核和生长有很大作用,反应温度越低越利于二氧化硅的成核,温度越低粒径越大,杂质越易洗出,得到纯度较高的二氧化硅。故选取最佳反应温度为 40℃。

#### 2.1.4 陈化时间对二氧化硅纯度的影响

选取原料摩尔比为 1:3,氨水滴加速率为 6 mL/min,反应温度为 40℃,其他条件保持不变,陈化时间对二氧化硅纯度的影响如图 5 所示。

(上接第 64 页)

[4] 于召洋,李振虎,郭锴,等.超重力技术在脱硫液再生中的探索性研究[J].化学工业与工程技术,2007,28(2):12-14.

[5] 于召洋.旋转填充床在天然气脱水与脱硫液再生中的研究[D].北京:北京化工大学,2007.

[6] 谷磊,刘有智,申红艳.无机陶瓷膜澄清食醋中试实验研究[J].现代化工,2006,26(22):258-260.

[7] 张进.陶瓷膜分离技术用于工业废水处理及膜污染研究[D].合肥:中国科学技术大学,2005.

[8] Nooijen W M, Mulwijk F. Paint/water separation by ceramic microfiltration[J]. Filtration and Separation, 1994, 31: 227-229.

[9] Sommer S, Melin T. Performance evaluation of microporous inorganic membranes in the dehydration of industrial solvents[J]. Chem Eng Process, 2005, 44: 1138-1156.

[10] 刘有智,谷磊,申红艳,等.无机陶瓷膜澄清食醋工艺研究[J].化学工程,2007,35(7):34-37.

[11] Fernandez E, Benito, J M, Pazos C, et al. Ceramic membrane ultrafiltration of anionic and nonionic surfactant solutions[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 246(1): 1-6.

[12] Zuo J, Wang Y, Chung T S. Novel organic-inorganic thin film composite membranes with separation performance surpassing ceramic membranes for isopropanol dehydration[J]. Journal of Membrane Science, 2013, 433: 60-71. ■

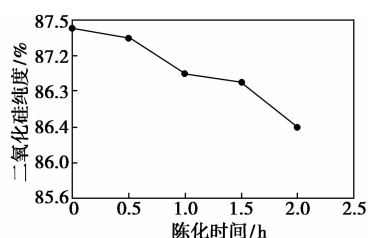


图5 陈化时间对二氧化硅纯度的影响

从图5可以看出,随着陈化时间的增长,二氧化硅的纯度降低,陈化时间越长,粒子生长快且易团聚,杂质包藏其中不易洗出,故二氧化硅纯度降低。从生产操作与二氧化硅纯度考虑,最终选取陈化时间0.5 h。

### 2.1.5 验证实验

在最佳条件下进行重复性实验,抽取2组产品进行X射线荧光光谱分析,二氧化硅元素质量分数如表1所示。

表1 最佳条件下荧光分析元素质量分数数据表 %

序号	硅	铝	镁	钙	铁
1	98.714	0.112	0.299	0.391	0.137
2	98.374	0.199	0.472	0.516	0.141

序号	锶	镉	氯	磷	硫
1	0.003	0.002	0.229	0.013	0.1
2	0.003	0.003	0.143	0.059	0.091

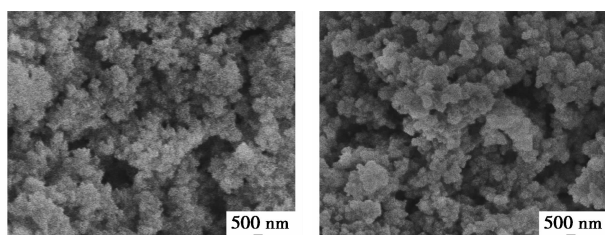
## 2.2 二氧化硅的表征

### 2.2.1 红外图谱表征分析

未煅烧白炭黑红外光谱在波数 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 左右出现了H—O—H的弯曲振动峰。在 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 左右出现了结构水—OH反对称伸缩振动峰。但是经煅烧后二氧化硅图谱中上述2峰消失,说明经煅烧后二氧化硅里不含水。

### 2.2.2 扫描电镜分析

二氧化硅的扫描电镜分析如图6所示。由图6



(a)一般条件

(b)最佳条件

图6 不同条件下制备的二氧化硅的电镜分析

可以看出,一般条件所得产品外观不清晰且易团聚,所得产品的外观呈云团状,单粒当量粒径大约为30 nm,产品不是太理想。最佳条件下制得的产品有很大改观,产品外观相对清晰,且团聚程度大大减少,类似圆形,粒径大约50~60 nm。

## 2.3 氟化氢铵的制备<sup>[6]</sup>

采用酸化法在pH大约为1~3的条件下制备氟化氢铵,所得的产品中氟化氢铵质量分数达到98%(优等品),对应的产率在90%以上,制得的氟化氢铵的各项指标如表2所示。

表2 氟化氢铵样品所得指标

项目	指标	
	优等品(要求)	样品测得
氟化氢铵质量分数(以干重计)/%	≥97.0	≥98.0
干燥减量	≤3.0	≤2.5
灼烧残渣质量分数/%	≤0.2	≤0.2
硫酸盐(以 $\text{SO}_4^{2-}$ 计)质量分数/%	≤0.1	≤0.1
氟硅酸氨质量分数/%	≤2.0	≤2.0

## 3 结论

(1)通过单因素实验确定了最佳工艺条件: $n(\text{氟硅酸}):n(\text{氨水})=1:3$ ,氨水滴加速度为 $6\ \text{mL}/\text{min}$ ,反应温度为 $40\ ^\circ\text{C}$ ,陈化时间为0.5 h。

(2)通过荧光分析、红外测试与扫描电镜测样,对二氧化硅的结构与外观粒子进行了表征。

(3)通过氢氟酸酸化法制得的氟化氢铵符合优等品行业标准,质量分数高达98%。

## 参考文献

- [1] 朱玉菀,孙志斌.我国白炭黑生产应用现状及前景预测[J].橡胶科技市场,2010,(14):3-8.
- [2] 张咏春,田明,张立群,等.二氧化硅制备、改进、应用进展[J].现代化工,1998,18(5):10-11.
- [3] Chattopadhyay P, Gupta R B. Supercritical  $\text{CO}_2$ -based formation of silica nanoparticles using water-in-oil microemulsions[J]. Ind Eng Chem Res,2003,42:465-472.
- [4] 黄永炎.沉淀法白炭黑的制法、特性和性能鉴定[J].广州化工,1997,25(2):33-38.
- [5] 李国庭,王金阁.硫酸沉淀法制取高补强白炭黑[J].非金属矿,2000,23(2):24-25.
- [6] 刘海霞.氟硅酸生产氟化氢铵联产白炭黑新工艺[J].无机盐工业,2008,40(10):41-42. ■