

以磷肥副产氟化钠制备氟化锂的研究

张海燕¹, 余正兴¹, 明大增², 李志祥², 杨 劲^{1*}

(1. 昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650500;

2. 云南云天化国际化工股份有限公司, 云南 昆明 650113)

摘要:探索了一条以磷肥副产氟化钠为原料制备工业级氟化锂的新工艺路线。研究了氢氟酸加入比例、反应液固比、反应时间、反应温度等因素对氟化锂纯度、收率的影响。获得磷肥副产氟化钠合成氟化锂的最优工艺条件, $n(\text{HF})/n(\text{F}) = 15\%$, 液固比 = 9 ~ 10, $T = 75 \sim 85^\circ\text{C}$, $t = 5 \sim 6 \text{ h}$, $n(\text{Li})/n(\text{F}) = 1.05$ 。在此条件下制得的氟化锂产品质量符合工业级氟化锂国标要求, 氟化锂收率达到 90%。

关键词:氟化锂; 氟化钠; 磷肥副产; 氢氟酸

中图分类号: TQ124.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)01-0084-03

Preparation of lithium fluoride from a phosphate fertilizer by-product sodium fluoride

ZHANG Hai-yan¹, YU Zheng-xing¹, MING Da-zeng², LI Zhi-xiang², YANG Jin^{1*}

(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;

2. Yunnan Yuntianhua International Chemical Co., Ltd., Kunming 650113, China)

Abstract: A new process for synthesis of industrial grade lithium fluoride from a phosphate fertilizer by-product sodium fluoride is developed in this study. The influence of reaction factors on product purity and yield is explored. The optimum experimental condition is shown as follows: 15% of $n(\text{HF})/n(\text{NaF})$, 9-10 ratio of liquid-solid, 75-85°C of temperature, 5-6 hours of reaction time and 1.05 of $n(\text{Li})/n(\text{F})$. Under the optimal condition, the yield of lithium fluoride is 90% and its quality could meet the requirement of national standard of P. R. C.

Key words: lithium fluoride; sodium fluoride; phosphate fertilizer by-product; hydrofluoric acid

氟化锂在核工业、搪瓷工业、光学玻璃制造、干燥剂、助熔剂等领域都有广泛的应用, 此外, 作为一种优良的光学导体, LiF 可用于制造飞秒脉冲激光器和近红外可调谐激光器^[1-3], 具有较高的附加值。目前, 氟化锂的制备主要是以氢氟酸为氟源, 而氢氟酸主要来源于萤石。虽然我国萤石储备丰富, 但近几十年来萤石的泛滥开采及大量出口, 已经对资源环境造成严重破坏, 再加上近年来氟化工迅速崛起, 萤石消耗猛增, 国家开始对萤石的开采及出口进行限制, 将萤石列为战略性资源。而磷矿中含有 2.5% ~ 4.0% 的氟, 这些氟在湿法磷酸的生产过程中, 部分会以四氟化硅气体的形式逸出, 用水吸收后, 就得到质量分数为 8% ~ 25% 的氟硅酸溶液。目前国内大多磷复肥企业(除贵州瓮福建有 2 万 t/a 氢氟酸装置外)都是利用回收的氟硅酸溶液来生产氟硅酸钠、氟化钠, 但由于氟硅酸钠、氟化钠产品用途窄, 售价低, 市场容量小, 致使其常常滞销。

关于磷肥副产氟化钠制备氟化锂的研究, 国内外均鲜有报道^[4-7]。笔者以磷肥副产氟化钠为氟

源, 单水氢氧化锂为原料, 以氟化锂的纯度和收率为指标, 探讨了在氢氟酸溶液中用磷肥副产氟化钠合成氟化锂的工艺条件, 并将最优条件下所制备氟化锂的各项指标与国标进行对比分析。

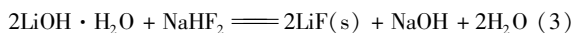
1 实验

1.1 实验试剂及仪器

单水氢氧化锂(工业级)、氟化钠(磷肥副产)、氢氟酸(分析纯); 水浴锅、聚四氟反应釜、铂金坩埚、马沸炉、火焰原子吸收光谱仪、可见分光光度计。

1.2 实验原理

以氢氟酸为溶剂, 磷肥副产氟化钠为氟源制备氟化锂的反应式如下:



由于氟化钠在水中的溶解度较小(3 ~ 5 g/L), 加入氢氟酸溶剂可以使尚未溶解的氟化钠与氢氟酸溶液形成 NaHF_2 , 从而加大了氟化钠的溶解度, 如反

收稿日期: 2014-7-18; 修回日期: 2014-11-15

基金项目: 云南省云天化国际氟硅资源项目(YF2011-009)

作者简介: 张海燕(1989-), 女, 在读研究生, jiayou814776439@126.com; 杨劲(1968-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为化工工艺, 通讯联系人, yangjin621@163.com。

应式(1)所示;加入氢氧化锂溶液后,反应按反应式(2)、式(3)进行,析出氟化锂沉淀(溶解度为2.7 g/L),沉淀的析出加大了反应向正方向进行,反应将进行得更彻底。

1.3 实验步骤

按 $n(\text{NaOH})/n(\text{SiO}_2) = 4$ 的比例向氟化钠中加入 1 mol/L 的氢氧化钠溶液,于内衬聚四氟反应釜中混合,加热至沸腾状态,搅拌 10 h,将氟化钠中混杂的二氧化硅转化为低模数的水玻璃,二氧化硅随即溶解转移到液相中,经过滤、洗涤、烘干,得到二氧化硅质量分数很低的氟化钠。

向提纯过的氟化钠中加入一定量的蒸馏水及氢氟酸溶液,放入聚四氟反应釜中加热,待温度升至 60 ~ 90℃ 时,在搅拌的条件下向反应釜中加入已预热的氢氧化锂,等反应完成后将其过滤得沉淀物,用蒸馏水洗涤至洗涤液为中性,然后对沉淀进行干燥得到产品,最后检测产品的纯度并计算收率。

将前面步骤的滤液及洗涤液合并搜集起来,加入一定比例氟硅酸钠,即可生产氟化钠,实现废液的循环利用。

1.4 分析测试方法

利用氟离子选择性电极测定氟化锂中的锂质量分数^[8],再根据锂与氟化锂的转化系数计算得到氟化锂的纯度 W :

$$W_{\text{LiF}} = \left[\frac{(0.05 \times 50 \times C_{\text{Li}}^+) / 15 m_{\text{样}}}{25.94 / 6.94} \right] \times 100\% \quad (4)$$

式中, W_{LiF} 为产品中氟化锂的质量分数; C_{Li}^+ 为所测电位 E 在标准曲线上对应的锂离子质量浓度, g/L; $m_{\text{样}}$ 为样品质量, g。

实验所得氟化锂质量与理论量(按化学方程式计算)的比值就是氟化锂产品的收率 Y :

$$Y_{\text{收率}} = (m_{\text{实验}} \times W_{\text{LiF}}) / m_{\text{理论}} \quad (5)$$

式中, $Y_{\text{收率}}$ 为氟化锂的收率,以锂计; $m_{\text{实验}}$ 为实验所得氟化锂成品质量, g; m_{LiF} 为氟化锂的理论产量, g。

2 结果与讨论

按照实验步骤 1.3,首先提纯氟化钠,然后进行氟化锂的合成实验,分别对氢氟酸加入比例、反应液固比、反应时间、反应温度等因素对氟化锂产品纯度、收率的影响进行考察。

2.1 氟化氢溶剂加入比例对氟化锂纯度、收率的影响

实验条件:液固比 = 6.8,即 $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{NaF}) + m(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 6.8$, $T = 70^\circ\text{C}$, $t = 3.5$ h, NaF 质量

为 21 g, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 质量为 21 g 即 $n(\text{Li})/n(\text{F}) = 1.01$, $r = 100$ r/min, 洗涤用水量 $L = 200$ mL, 考察 $n(\text{HF})/n(\text{F})$ 对 LiF 产品纯度、收率的影响,结果如图 1 所示,其中 $n(\text{F}) = n(\text{NaF}) + n(\text{HF})$ 。

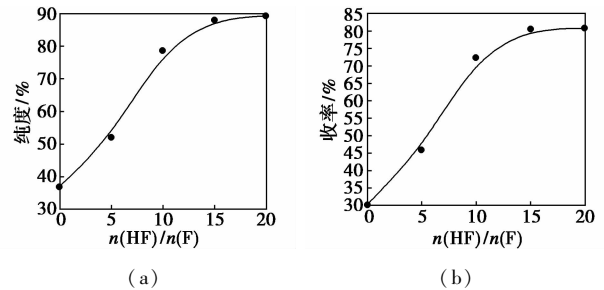


图 1 氢氟酸溶剂加入比例对氟化锂产品纯度、收率的影响

由图 1 可知,随着 $n(\text{HF})/n(\text{F})$ 的增大,氟化锂的纯度及收率均呈明显升高的变化趋势。这主要是因为氟化钠在水中的溶解度较小(3 ~ 5 g/L),该反应属于固-液反应,随着氢氟酸加入比例的增大,溶液中氢氟酸的浓度升高,加入的氢氟酸溶剂可以使未溶解的氟化钠与氢氟酸溶液形成 NaHF_2 ,氟化钠的溶解度变大,从而使固液反应的接触面增大,反应更彻底;当 $n(\text{HF})/n(\text{F}) \geq 15\%$ 后,氟化锂的纯度、收率随 $n(\text{HF})/n(\text{F})$ 变化缓慢,此时,氟化钠在氢氟酸溶液中已基本溶解。若继续加大 $n(\text{HF})/n(\text{F})$,氢氟酸浓度太高则会加大复盐 LiHF_2 (HF 与 LiF 结合)的形成,从而使氟化锂纯度与收率略有降低。综合考虑产品 LiF 的质量及生产成本,选择 $n(\text{HF})/n(\text{F}) = 15\%$ 左右为该反应较优条件。

2.2 反应时间对氟化锂纯度、收率的影响

固定实验条件不变,氢氟酸加入比例 $n(\text{HF})/n(\text{F}) = 15\%$,考察反应时间对 LiF 产品纯度、收率的影响,结果如图 2 所示。

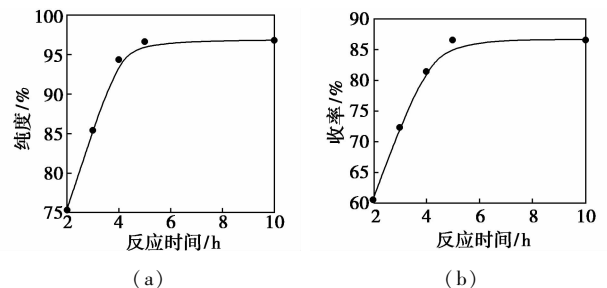


图 2 反应时间对氟化锂产品纯度、收率的影响

从图 2 可以看出,反应时间低于 5 h 时, LiF 纯度、收率随时间的增加迅速上升, $t \geq 5$ h 后,反应基本完成, LiF 纯度、收率随反应时间的增加无明显变化。反应时间过短,反应不完全,使产品 LiF 混有较

多的 NaF, 给 LiF 的后续提纯带来很大困难; 反应时间过长, 使 LiF 生产周期拉长, 能耗增加。综合考虑产品质量、生产能耗和生产周期等因素, 确定较优反应时间为 5~6 h。

2.3 反应温度对氟化锂纯度、收率的影响

固定其他实验条件不变, 考察反应温度对 LiF 产品纯度、收率的影响, 结果如图 3 所示。

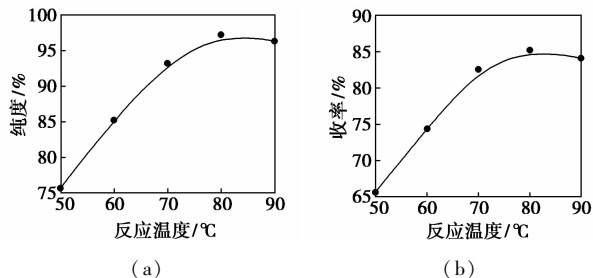


图 3 反应温度对氟化锂产品纯度、收率的影响

由图 3 可知, LiF 的纯度、收率随温度的升高几乎呈直线上升。由 $(\partial\gamma/\partial T) < 0$ 可知^[9], 随着温度的升高, 液-固两相的表面张力下降, 溶液的黏度降低, 有利于反应的发生。此外, 该反应是吸热反应, 升高温度, 有利于反应的进行, 所以 LiF 的纯度、收率均增大。当 T 高于 80°C 后, LiF 的纯度、收率随温度升高反而有所下降, 主要是因为温度过高使溶液中 HF 挥发加快, 从而影响到氟化锂的收率。因此从 LiF 产品的质量、生产能耗等因素考虑, 选择 $T = 75 \sim 85^\circ\text{C}$ 为该反应的较优条件。

2.4 液固比对氟化锂纯度、收率的影响

固定其他实验条件不变, 考察液固比即 $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{NaF}) + m(\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O})$ 对 LiF 产品纯度、收率的影响, 结果如图 5 所示。

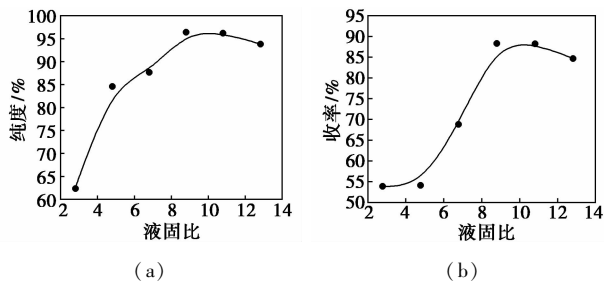


图 4 液固比对氟化锂产品纯度、收率的影响

从图 4 可以看出, 随着液固比增大(即溶液中水加入量的增大), 氟化钠在溶液中的溶解度增大, 有利于反应进行, 所以 LiF 的纯度、收率均增大; 当反应的液固比达到 8.8 后, 随着液固比的增加, LiF 的纯度、收率略有下降, 主要是因为继续加大液固比, 使溶液中 Li^+ 的初始浓度下降, 即反应物 Li^+ 的

活度下降, 从而使反应的转化率降低。此外, 液固比的增大使更多的 LiF 在溶液中溶解, 从而使 LiF 的收率下降。综合考虑 LiF 纯度、收率等因素, 选择液固比 9~10 左右为反应较优条件。

2.5 $n(\text{Li})/n(\text{F})$ 对氟化锂纯度、收率的影响

固定其他实验条件不变, 液固比 = 8.8, 考察 $n(\text{Li})/n(\text{F})$ 对 LiF 产品纯度、收率的影响, 结果如图 5 所示。

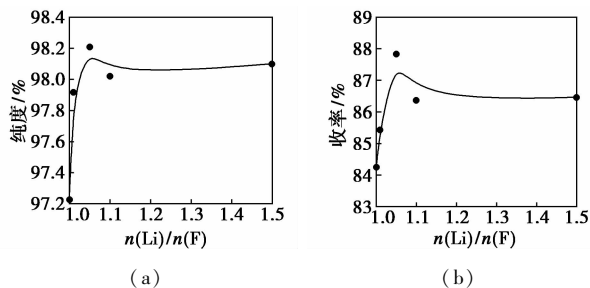


图 5 $n(\text{Li})/n(\text{F})$ 对氟化锂产品纯度、收率的影响

从图 5 中可以看出, 当 $n(\text{Li})/n(\text{F}) < 1.05$ 时, 氟化锂的纯度、收率随 $n(\text{Li})/n(\text{F})$ 的升高而升高, 因为随着 $n(\text{Li})/n(\text{F})$ 的升高, 溶液中 Li^+ 初始浓度增大, Li^+ 的活性增大, 使反应更彻底; 当 $n(\text{Li})/n(\text{F}) \geq 1.05$ 时, LiF 的纯度、收率反而降低, 这是由于过量的 LiOH 与产品中的 LiF 形成 $\text{LiOH}\cdot\text{LiF}$ 复盐使产品中 LiF 含量降低的缘故。因此, $n(\text{Li})/n(\text{F})$ 较优条件为 1.05 附近。

3 优化实验结果分析

从以上考察结果可知, 以氢氟酸为溶剂, 用磷肥副产氟化钠制备工业级氟化锂的最佳工艺条件为: $n(\text{HF})/n(\text{F}) = 15\%$, 液固比 = 8~10, $T = 75 \sim 85^\circ\text{C}$, $t = 5 \sim 6 \text{ h}$, $n(\text{Li})/n(\text{F}) = 1.05$ 。在此条件下制得的 LiF 样品送昆明理工大学分析测试中心做检测分析, 结果如表 1 所示,

表 1 优化工艺条件下所制备氟化锂各项指标与国标的比较

	LiF 化学成分(质量分数)/%						
	LiF	Mg	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	Ca	H ₂ O
LiF 样品	98.85	0.05	0.19	0.06	0.31	0.09	0.10
LiF 国标	≥98.0	<0.08	<0.20	<0.08	<0.40	<0.15	<0.20

从表 1 可知, 所制备的氟化锂达到 GB/T 22666—2008^[11] 的标准, 经计算 LiF 的收率达到 90%; 此外, 滤液及洗涤液(废碱)合并收集于反应(下转第 88 页)

覆一层,待其自然风干,再涂覆一层,如此反复 10 次而制得;测定样品的 TG 与 DSC 曲线表征其热性能,将纳米银胶干燥成粉末后刮出制样,使用氮气作为保护气,流量为 30 mL/min,以 10°C/min 的升温速率将样品从室温加热至 600°C;使用透明胶带纸在聚酰亚胺(PET)薄膜上贴上下 2 排共 12 个面积为 2 cm×2 cm 的方块,分别滴加 1 mL 适量样品,之后用洗耳球将涂膜吹均匀,300°C 下在管式马弗炉中烧结 1 h,测试膜的导电性。

2 结果与讨论

2.1 纳米银制备工艺

2.1.1 温度对纳米银性能的影响

在制备纳米银的氧化还原反应中,温度是一个重要的因素。随着温度的升高,反应物的热力学运动速率增加,在同一时间段内,更多的银离子遇到还原剂被还原,加快反应速率会形成更多的晶核。因此要寻找一个平衡温度,使得较多的晶核形成,同时将晶核的长大控制在一定的范围内。在基本工艺参数基础上,考察 10、20、40、70°C 时所还原出的银颗粒粒径形貌的变化,如图 1 所示。

由图 1 可以看出,随着温度的升高,银颗粒的大小形貌发生了很大的改变。原因是水合肼还原性很强,在很短的时间内就将银离子还原出来,不需要比

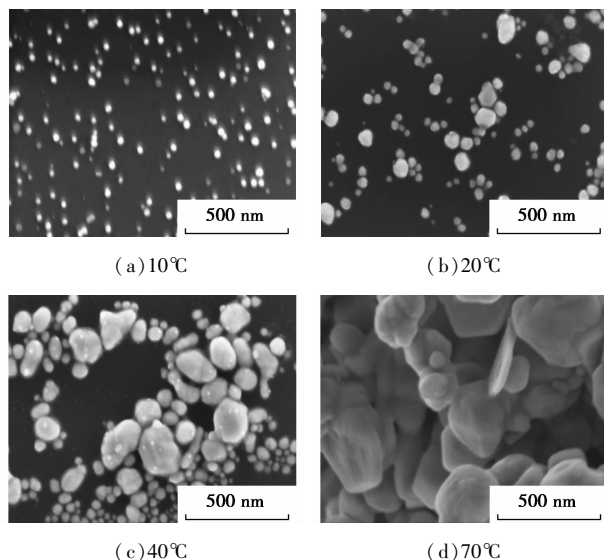


图 1 温度对银颗粒形貌的影响

较高的温度为其提供驱动力,甚至在 10°C 时形核速度就足够大,此时取得的结果较理想,如图 1(a) 所示,形成的粒子为规则的球形,且粒子粒度分布很窄,在 15~30 nm 之间。随着温度的升高,核长大的速度超过了形核速度,导致粒子长大,且粒径分布变宽,并且温度越高,这一现象就越明显,到 70°C 时粒子大小已经达到了微米级别。但是,若要提供给体系低于常温的反应温度需要额外的设备,在实际生产中不易达到要求,而常温下制备的纳米银,虽然其

(上接第 86 页)

釜中,再加入氟硅酸钠制得氟化钠,经化学分析,所制氟化钠符合 YS/T 517—2006^[10] 要求,实现了废碱氢氧化钠的循环利用,利用率达到 78% 以上。

4 结论

以磷肥副产氟化钠为原料,系统考察了氢氟酸加入比例、反应液固比、反应时间、反应温度等因素对氟化锂产品纯度、收率的影响,获得制备工业级氟化锂的较优工艺条件为: $n(\text{HF})/n(\text{F}) = 15\%$,液固比 = 8~10, $T = 75 \sim 85^\circ\text{C}$, $t = 5 \sim 6 \text{ h}$, $n(\text{Li})/n(\text{F}) = 1.05$,在此条件下可制备出符合国标 GB/T 22666—2008 要求的氟化锂产品,并把反应产生的废碱氢氧化钠用于生产氟化钠,废碱利用率可达到 78% 以上。

参考文献

[1] Alfons P, Oliver L, Taiju T. Emissions pectroscopic characterization of F-2 colour centres in a LiF crystal[J]. Optics Communications,

2002, 214:305.

- [2] Rosa M M, Antonella M, Giancarlo C R, et al. Active stripe-waveguides produced by electron beam lithography in LiF single crystals[J]. Optics Communications, 1998, 153:223.
- [3] Basieva T T, Konyushkina V A, Kuznetsov S V. Thermal conductivity of γ -irradiated LiF single crystals[J]. Technical Physics Letters, 2008, 34(8):702.
- [4] 刘海霞. 氟化锂生产工艺研究进展[J]. 轻金属, 2011, (3): 11-13.
- [5] Robert D Goodenough. Lithium fluoride production; US, 3179495 [P]. 1965-04-20.
- [6] Robert D Goodenough. Lithium fluoride production; US, 3241914 [P]. 1966-03-22.
- [7] Robert D Goodenough, Thomas G Cook. Lithium fluoride production; US, 3132922 [P]. 1964-05-12.
- [8] 罗丽,程温莹,杨建元. 利用氟离子选择性电极测定锂[J]. 分析化学, 1996, 24(12):1473-1474.
- [9] 付献彩,沈文霞,姚天扬,等. 物理化学(下,第四版)[M]. 北京:高等教育出版社,1998.
- [10] 国家发展和改革委员会. YS/T 517—2006, 中国标准书号[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [11] 中国国家标准化管理委员会、中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 22666—2008 中国标准书号[S]. 北京:中国标准出版社,2009. ■