

氟硅酸钠制备白炭黑与氟化钠新工艺研究

郑典模 刘巍巍* 温爱鹏 彭玲萍

(南昌大学资源环境与化工学院,南昌 330031)

摘 要 研究氟硅酸钠制备白炭黑与氟化钠新工艺,在快速加入的碳酸钠溶液与总碳酸钠质量配合比为 1:0.3,氟硅酸钠和碳酸钠的摩尔配合比为 1:3,表面活性剂浓度为 0.3%,反应温度为 85℃,流态化分离装置母液流速为 24L/h 条件下,制得产物白炭黑的吸收值(DBP)为 2.98mL/g,平均粒径为 208nm,为无定型絮状结构;氟化钠晶体的平均粒径 170μm,为立方晶结构。两者的密度、粒径差使其能在流态化分离装置中高效分离,分离后白炭黑纯度 94.38%,氟化钠纯度 98.45%。

关键词 氟硅酸钠,碳酸钠,氟化钠,白炭黑

Study on new preparing technology of silica and sodium fluoride with sodium fluorosilicate system

Zheng Dianmo Liu Weiwei Wen Aipeng Peng Lingping

(School of Resources, Environment and Chemical Engineering, Nanchang University,
Nanchang 330031)

Abstract Experimental study of the new technology of preparing silica and sodium fluoride with sodium fluorosilicate system was carried. Sodium carbonate solution was quickly added, the total volume ratio of 1:0.3 for sodium carbonate. The molar ratio of sodium carbonate and sodium fluoride was 1:3, the surfactants concentration of 0.3%, the reaction temperature was 85℃, and the separation means liquor flow rate of 24L/h. The results showed that the silica DBP value was 2.98mL/g, median diameter was 208nm, the structure was amorphous flocculent. The average particle size of sodium fluoride crystal was 170μm, and had cubic crystal structure. Both the density and particle size can efficient separation in the fluidization separation device, after separation, the purity of silica was 94.38%, and the sodium fluoride was 98.45%.

Key words sodium fluorosilicate, sodium carbonate, sodium fluoride, silica

传统制备氟化钠工艺之一是将氟硅酸钠和碳酸钠进行反应同时生成白炭黑和氟化钠晶体。由于氟化钠溶于水,通过水流冲洗后^[1-2],氟化钠被水带走损失大,白炭黑无法利用^[3-6]。

本研究探讨以磷化工副产物氟硅酸钠和碳酸钠为主要原料,通过优化工艺,制备粒径和比重有较大差别的氟化钠和白炭黑^[7],再经流态化分离装置分离得到白炭黑、氟化钠两种产品,避免传统水流冲洗分离工艺的产品纯度低、废水量大、白炭黑无法利用和氟化钠损失大的弊端^[8-9]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氟硅酸钠(Na_2SiF_6 ,工业级),湖南广成化工有

限公司;碳酸钠(Na_2CO_3 ,分析纯),西陇化工股份有限公司;氢氧化钠(NaOH ,分析纯),天津市大茂化学试剂厂;硫酸(H_2SO_4 ,分析纯)、表面活性剂(分析纯),西陇化工股份有限公司。

傅里叶红外光谱仪(FT-IR, FT-IR 360 型), Nicolet 公司; X 射线衍射仪(XRD, D/max-2500 型),日本 Rigaku Thermo Plus 公司;激光粒度分布仪(380/ZLS 型),北京城驿恒仪科技有限公司;热重-差热分析仪(TG8210 型),日本 Rigaku Thermo Plus 公司;扫描电子显微镜(SEM, SSX-550 型),日本岛津公司。

1.2 样品制备

氟硅酸钠在恒温搅拌添加表面活性剂条件下分步加入碳酸钠溶液,反应后陈化一段时间,再采用饱

基金项目:江西省研究生创新专项资金项目(YC2016-S087)

作者简介:郑典模(1953-),男,教授,主要从事锂电材料、硅材料方面研究。

联系人:刘巍巍(1992-),男,硕士,主要从事锂电材料、硅材料方面研究。

和母液(自下而上)在流态化分离装置中和反应系统(自上而下)逆流接触,控制两者适当流速,经分离、酸化、洗涤过滤、干燥制得白炭黑产品。粒径大和比重大的氯化钠在分离器中沉淀,分离后经母液洗涤过滤,干燥制得氯化钠。

2 结果与讨论

2.1 碳酸钠与总碳酸钠质量配合比对白炭黑吸收值的影响

在氟硅酸钠与碳酸钠的摩尔配合比为 1:3,表面活性剂浓度为 0.3%,反应温度为 85℃条件下,改变快速加入的碳酸钠溶液与总碳酸钠的质量配合比,对白炭黑吸收值的影响见图 1。从图可以看出,随着快速加入的碳酸钠溶液用量的增加,白炭黑的吸收值呈先增大后减小的趋势,在质量配合比为 1:0.3 条件下,白炭黑的吸收值达到最大 2.98mL/g。原因是白炭黑的溶解度小于氯化钠,快速添加碳酸钠主要目的是形成大量的白炭黑晶核而不形成氯化钠晶核,有利于第二阶段长成小颗粒疏松的白炭黑结构。如快速加入的碳酸钠较少,形成的白炭黑晶核较少,第二阶段反应形成的硅酸粒子附着在单个晶核上的量较多,白炭黑粒径较大,吸收值就高。如快速加入的碳酸钠超过一定值,形成的晶核量过多,晶核相互碰撞形成大颗粒白炭黑,从而使白炭黑粒径增大,吸收值下降。且这时氯化钠超过饱和点出现结晶,很容易出现混晶,影响产物的纯度。实验结果表明碳酸钠与总碳酸钠质量配合比最佳为 1:0.3。

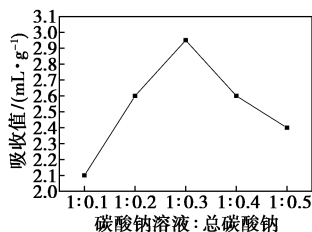


图1 碳酸钠与总碳酸钠质量配合比
对白炭黑吸收值的影响

2.2 氟硅酸钠与碳酸钠的摩尔配合比对白炭黑吸收值的影响

在快速加入的碳酸钠溶液与总碳酸钠质量配合比为 1:0.3,表面活性剂浓度为 0.3%,反应温度为 85℃条件下,氟硅酸钠与碳酸钠的摩尔配合比对白炭黑吸收值的影响见图 2。从图可以看出,随着氟硅酸钠与碳酸钠的摩尔配合比的增大,白炭黑的吸收值呈先上升后下降的趋势,在摩尔配合比为 1:3

时白炭黑的吸收值最大达到 2.98mL/g。这是因为随着氟硅酸钠与碳酸钠的摩尔配合比的增大,碳酸钠浓度相对上升,从而使白炭黑更易超过饱和点,成核速率提高,体系 pH 过高,产生大量硅酸,使白炭黑晶核迅速形成大颗粒,导致白炭黑的吸收值下降。实验结果表明氟硅酸钠与碳酸钠的摩尔配合比最佳为 1:3。

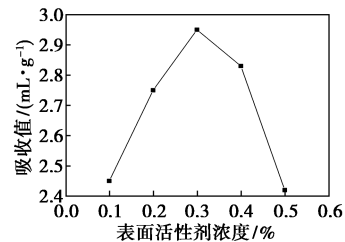


图2 氟硅酸钠与碳酸钠的摩尔配合比
对白炭黑吸收值的影响

2.3 表面活性剂浓度对白炭黑吸收值的影响

在快速加入的碳酸钠溶液与总碳酸钠的质量配合比为 1:0.3,氟硅酸钠与碳酸钠的摩尔配合比为 1:3,反应温度为 85℃条件下,表面活性剂浓度对白炭黑吸收值的影响见图 3。从图可以看出,在反应体系中加入表面活性剂使白炭黑的吸收值呈先上升后下降的趋势,在表面活性剂浓度为 0.3%条件下,白炭黑的吸收值最大达到 2.98mL/g。其原因是表面活性剂对白炭黑表面具有亲和性,会覆盖在白炭黑表面并隔离白炭黑颗粒之间的碰撞,从而使白炭黑粒径变小。当表面活性剂浓度太大时,表面活性剂会残留在白炭黑表面和介孔中,从而使白炭黑的吸收值下降。实验结果表明表面活性剂浓度最佳为 0.3%。

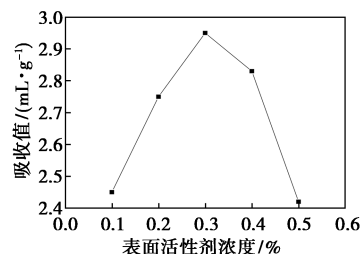


图3 表面活性剂浓度对白炭黑吸收值的影响

2.4 反应温度对白炭黑吸收值的影响

在快速加入的碳酸钠溶液与总碳酸钠质量配合比为 1:0.3,氟硅酸钠与碳酸钠的摩尔配合比为 1:3,表面活性剂浓度为 0.3%条件下,反应温度对白炭黑吸收值的影响见图 4。从图可以看出,白炭黑的吸收值随着反应温度的升高呈先增加后减小态

势,在反应温度为 85℃ 条件下,白炭黑的吸收值为 2.98mL/g。其原因是氟硅酸钠与碳酸钠反应为吸热反应,反应温度的升高加速了 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的水解,白炭黑的晶核形成速率随着反应温度的上升而加快,有利于长成小颗粒疏松的白炭黑结构,但当反应温度过高时,白炭黑晶体的布朗运动越来越剧烈,促使小颗粒碰撞形成大颗粒,导致白炭黑的吸收值下降。实验结果表明反应温度最佳为 85℃。

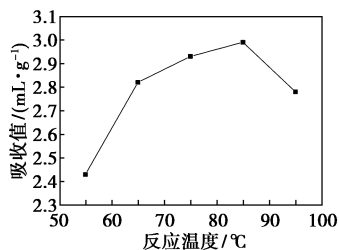


图 4 反应温度对白炭黑吸收值的影响

2.5 分离装置流速对样品分离效果的影响

流态化分离装置是利用白炭黑和氟化钠之间的比重、粒径和在母液中的沉降速度之间的明显差异,通过控制母液流速对白炭黑和氟化钠进行分离。在较佳工艺条件下,将得到的白炭黑、氟化钠混合沉淀液通过流态化分离装置进行分离,母液流速对分离效果影响见表 1。从表 1 可知,母液流速为 24L/h 时,白炭黑、氟化钠的各方面指标都较优。白炭黑、氟化钠中其他组分基本为结晶水和游离水。

表 1 母液流速对分离效果的影响

母液流速/ (L·h ⁻¹)	氟化钠纯度		白炭黑纯度		氟化钠 比重	白炭黑 比重
	氟化钠 纯度/%	白炭黑 纯度/%	白炭黑 纯度/%	氟化钠 纯度/%		
16	98.21	0.61	94.26	1.22	2.25	0.14
24	98.45	0.34	94.38	0.48	2.24	0.15
32	98.89	0.18	90.87	6.21	2.25	0.16
40	98.96	0.12	86.34	10.37	2.25	0.15

2.6 白炭黑加工后分析

2.6.1 FT-IR 分析

将优化工艺条件下制得的白炭黑在 110℃ 条件下烘干,白炭黑的 FT-IR 谱图见图 5。从图可以看出,在 3464cm⁻¹ 处的强吸收峰是白炭黑表面上 OH 键和化学结构水的伸缩振动的吸收峰;1632cm⁻¹ 处的吸收峰是白炭黑表面上的羟基和物理吸附水的弯曲振动的吸收峰;1103cm⁻¹ 处的吸收峰是 Si—O—Si 键的反对称伸缩振动吸收峰;956cm⁻¹ 处的吸收峰是 Si—OH 键的弯曲振动吸收峰;802cm⁻¹ 处的

吸收峰是硅氧键的特征吸收峰;472cm⁻¹ 处的吸收峰是 Si—O—Si 键的弯曲振动吸收峰。

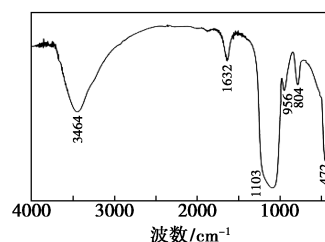


图 5 白炭黑的 FT-IR 谱图

2.6.2 XRD 分析

白炭黑的 XRD 谱图见图 6。从图可以看出,在 $2\theta=20\sim 27^\circ$ 的衍射角区域内出现一个非晶衍射强峰,说明白炭黑具有无定形结构。

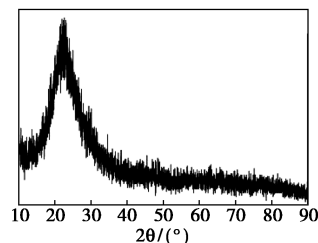


图 6 白炭黑的 XRD 谱图

2.6.3 粒度分析

白炭黑粒度检测结果见图 7。从图可以看出,制得的白炭黑粒径(d50)为 208nm,且粒度分布较均匀。

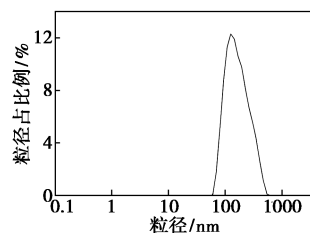


图 7 白炭黑粒径检测图

2.6.4 TEM 分析

白炭黑的 TEM 图见图 8。从图可以看出,制得的白炭黑分散性较好,粒度分布较为均匀。

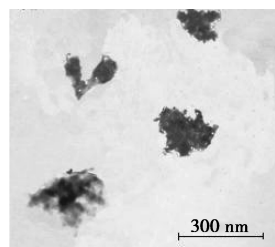


图 8 白炭黑的 TEM 图

2.6.5 热重分析

白炭黑的 TG 曲线见图 9。从图可以看出,白炭黑在 120℃之内有一个明显的热失重过程,主要由白炭黑表面吸附的自由水被蒸发所致;在 120~650℃之间,白炭黑失重缓慢,此时应为白炭黑所含结合水被蒸发所致;650~1000℃之间,白炭黑的 TG 曲线几乎无变化,说明 650℃之后,白炭黑所含自由水和结合水基本被全部蒸发。

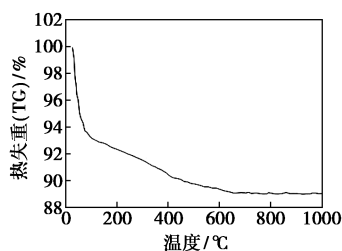


图9 白炭黑的 TG 曲线

2.7 氟化钠加工后分析

2.7.1 XRD 分析

氟化钠的 XRD 谱图见图 10。从图可以看出,氟化钠的衍射峰峰形尖锐,在 $2\theta = 39^\circ$ 、 56° 、 71° 三处特征峰明显,说明是纯相的氟化钠,且结晶度良好。

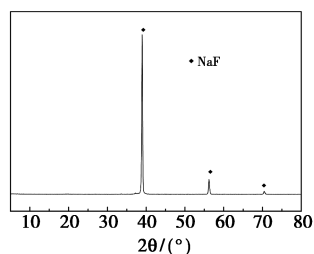


图10 氟化钠的 XRD 谱图

2.7.2 SEM 分析

氟化钠的 SEM 图见图 11。从图可以看出,氟化钠的晶体晶形完整,属立方晶体系,平均粒径 $170\mu\text{m}$ 。

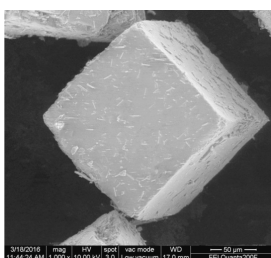


图11 氟化钠的 SEM 图

3 结论

研究氟硅酸钠制备白炭黑与氟化钠的新工艺,在快速加入的碳酸钠溶液与总碳酸钠质量配合比为 1:0.3,氟硅酸钠和碳酸钠的摩尔配合比为 1:3,表面活性剂浓度为 0.3%,反应温度为 85℃,流态化分离装置母液流速为 24L/h 条件下,制得白炭黑的吸收值为 2.98mL/g,平均粒径 208nm,为无定型絮状结构;氟化钠晶体的平均粒径 $170\mu\text{m}$,为立方晶结构,由于白炭黑与氟化钠两者的密度、粒径差使两者能在流态化分离装置高效分离,分离后白炭黑纯度达到 94.38%,氟化钠纯度达到 98.45%。

该工艺使氟硅酸钠中的硅源和氟源得到充分的运用,解决了传统水流冲洗分离工艺的产品纯度低、废水量大和氟化钠损失大的弊端。

参考文献

- [1] 戴元华.磷肥副产氟硅酸钠含氯废水的回收利用研究[D].昆明:昆明理工大学,2011.
- [2] 徐建国,周贞锋,应盛荣.我国氟化氢产品生产技术的现状及发展趋势[J].化工生产与技术,2010,17(6):8-14.
- [3] Meynen V, Cool P, Vansant E F. Verified syntheses of mesoporous materials [J]. Russian Chemical Reviews, 2001, 77(11):971-990.
- [4] 郭伟杰.由磷肥企业副产氟硅酸制备氟化钠的研究[J].中国资源综合利用,2007,25(11):4-6.
- [5] Central Glass Co Ltd. Process for producing sodium fluoride from sodium silicofluoride; GB, GB1520160[P]. 1978-08-02.
- [6] 卢芳仪,刘晓红,饶志刚,等.由氟硅酸制氟化钠和白炭黑的工艺研究[J].硫磷设计与粉体工程,2000(6):6-9.
- [7] 何凯,陈宏刚.表面改性剂在碳酸化法制备白炭黑过程中的作用[J].过程工程学报,2006(3):402-407.
- [8] Khavryutchenko A V, Khavryutchenko V D. Fumed silica synthesis. Influence of hydrogen chloride on the fumed silica particle formation process [J]. Macromolecular Symposia, 2003, 194:253-268.
- [9] Estevez M, Vargas S, Castano V M, et al. Silica nano-particles produced by worms through a bio-digestion process of rice husk[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2009, 355(14/15): 844-850.

收稿日期:2016-12-08

修稿日期:2018-02-19