

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02112659.3

[51] Int. Cl.

*C01B 9/08 (2006.01)*  
*C01B 33/12 (2006.01)*  
*C01D 3/02 (2006.01)*  
*C01C 1/16 (2006.01)*  
*C01F 7/54 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1234596C

[22] 申请日 2002.2.8 [21] 申请号 02112659.3

[71] 专利权人 夏克立

地址 210048 江苏省南京市大厂新华三村 6  
栋 104 室

[72] 发明人 夏克立

审查员 周 荃

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

以氟硅酸钠为原料制取氟化合物和二氧化硅  
的生产方法

[57] 摘要

以氟硅酸钠为原料制取氟化合物和二氧化硅的生产方法是将氟硅酸钠与氟化铵反应并氨化，得到含有氟化钠、二氧化硅和氟化铵溶液的料浆，然后利用重力沉降和过滤分离的方法将三者分离，制得高纯度的氟化钠，比表面积大于  $100\text{m}^2/\text{g}$  的沉淀二氧化硅——白炭黑以及浓度高达  $35 \sim 45\% \text{NH}_4\text{F}$  溶液，并以该溶液为起点制取含氟化合物，如氟化铵、氟化钠、氟化钾、冰晶石等。本发明能充分地利用氟硅酸钠中的每一种元素，经济、有效地生产氟的化合物和有着高比表面积的二氧化硅——白炭黑。其中，氟的化合物包括氟化钠、氟化铵、氟化钾、冰晶石等，具有较高经济效益。

1. 以氟硅酸钠为原料制取氟化合物和二氧化硅的生产方法，主要包括四个步骤：第一步是氟硅酸钠和氟化铵溶液反应；第二步是反应物的氟化处理；第三步是氟化钠、二氧化硅和氟化铵溶液的分离；第四步是氟化铵溶液的进一步加工；其特征为第一步反应时氟化铵的浓度为 25~40% $\text{NH}_4\text{F}$ ，用量为理论量的 100~300%，反应温度 50~90 $^{\circ}\text{C}$ ，时间 20 分钟以上，反应生成物为氟硅酸铵和氟化铵组成的七氟化合物结晶、氟化钠结晶以及氟硅酸铵溶液；将上述反应物以液氨、气氨或含有水蒸汽的气氨在温度 40~90 $^{\circ}\text{C}$  条件下，以二段氨化的方法进行氨化，第一段控制液相 PH 值为 7.2~7.5，第二段控制液相 PH 值在 8 以上，然后利用重力沉降分离的方法，首先将氟化钠结晶从氨化后的物料中分离出来，经洗涤、干燥后制得氟化钠产品；分离出来的二氧化硅和氟化铵溶液经陈化 1 小时以上后，采用过滤分离的方法将二氧化硅分离出来，经洗涤、干燥制得比表面积为 100 $\text{m}^2/\text{g}$  以上的沉淀白炭黑产品；滤液即为 35~45% $\text{NH}_4\text{F}$  的高浓度氟化铵溶液；部分滤液和二氧化硅的洗液配成氟化铵反应液返回第一步工序和氟硅酸钠反应；剩余部分的氟化铵溶液则进一步加工制取多种氟化合物；上述过程的实现采用连续的生产方法，或者采用间断的生产方法。

2. 根据权利要求 1 所述的制取氟化合物和二氧化硅的生产方法，采用重力沉降分离氟化钠结晶方法中所用的洗涤分离液为饱和氟化钠的稀氟化铵溶液，其来自于过滤二氧化硅后的洗涤液和过滤氟化钠后的洗涤液。

3. 根据权利要求 1 所述的制取氟化合物和二氧化硅的生产方法，其特征在于所述多种氟化合物为氟化钠和氟化铵。

4. 根据权利要求 1 所述的制取氟化合物和二氧化硅的生产方法，其特征在于所述多种氟化合物为氟化钾。

5. 根据权利要求 1 所述的制取氟化合物和二氧化硅的生产方法，其特征在于所述多种氟化合物为冰晶石。其特征还在于将氨化后的物料中分离出来的氟化钠料浆或滤饼和过滤分离掉二氧化硅后的氟化铵溶液混合后去制取冰晶石。

## 以氟硅酸钠为原料制取氟化合物和二氧化硅的生产方法

氟化合物和二氧化硅的生产方法属无机化工领域，具体涉及到以氟硅酸钠为原料生产氟的化合物和有着高比表面积沉淀二氧化硅（白炭黑）的方法。

在磷肥生产中，为了消除含氟废气的污染，绝大多数厂家都是以水吸收含氟废气制取氟硅酸溶液，然后进一步加工成为氟硅酸钠产品。这是一个低价值且市场容量又有限的产品，特别是众多磷肥厂家都跻身于生产氟硅酸钠这一产品时更是如此。因此，将其转化为更具经济价值、市场容量更为宽广的产品是一件值得关注的事情。

国内已有以氟硅酸钠为原料生产氟化钠的方法，其方法是以纯碱分解氟硅酸钠。国外也有将氟硅酸钠作为原料进行转化的方法。如美国专利 US3656894，将氟硅酸钠氨化，除去可过滤的二氧化硅，得到氟化钠和氟化铵的混合溶液，然后和铝酸钠溶液反应，制得高质量的冰晶石。美国专利 US4057614，采用两步分解的方法制取氟化钠，第一步是将氟硅酸钠加到氟化铵溶液中，得到含有氟化钠结晶和溶解状态的氟硅酸铵；第二步为在分离氟化钠结晶后的母液中加入氨，分解氟硅酸铵为二氧化硅和氟化铵，分离二氧化硅后的氟化铵溶液，一部分返回分解氟硅酸钠，一部分加入钠盐制取氟化钠。

以上方法虽然可行但均存在着某些不足。如以纯碱为原料者，消耗大量价位较高的纯碱。经济效益受到影响；美国专利 US3656894，为能分离氨化生成的二氧化硅，得到的氟化铵和氟化钠的混合氟溶液中，氟的浓度仅为 $\sim 3\%F$ 。如此低浓度的含氟溶液的加工，需要较大的加工设备，较多的能量消耗，而大量的母液所导致的溶解损失，则较大幅度地降低了产品得率。美国专利 US4057614 中，第一步以氟化铵溶液分解氟硅酸钠，由于氟化铵的反应能力较弱，氟硅酸钠的分解率仅 $\sim 80\%$ 左右，虽然在第二步分离氟化钠后的溶液进行氨化处理时，剩余的氟硅酸钠能够全部分解，但此步反应生成的氟化钠以固相存在，基本上都随着二氧化硅固相的分离损失掉了。上述所有的氟硅酸钠转化的方法，均只重视了其中的氟、钠元素的利用，而忽略了硅元素的利用，以致硅元素以较少利用价值的二氧化硅形态出现，大多予以废弃。很显然，氟硅酸钠转化的理想方法莫过于能够有效地利用其中的每一种元素，并将它们转化为有较高经济价值的产品。

因此，本发明的目的是提供一种经济、有效、能充分利用氟硅酸钠中的每一元素生产氟的化合物和有着高比表面积沉淀二氧化硅——白炭黑的方法。其中氟的化合物可以是氟化钠、氟化铵、氟化钾、冰晶

石等。

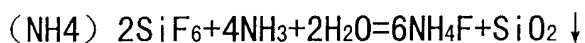
本发明的实施包括四个步骤：第一步是氟硅酸钠和氟化铵溶液反应；第二步是反应物的氨化处理；第三步是氟化钠、二氧化硅和氟化铵溶液的分离；第四步是氟化铵溶液的进一步加工。其特征为第一步反应时氟化铵的浓度为 25~40% $\text{NH}_4\text{F}$ ，用量为理论量的 100~300%，反应温度 50~90° C，时间 20 分钟以上，反应生成物为氟化钠结晶、氟硅酸铵溶液、氟硅酸铵和氟化铵组成的七氟化合物  $\text{NH}_4\text{F} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  结晶，将上述反应物以液氨、气氨或含有水蒸气的气氨在温度 40~90° C 条件下，以二段氨化的方法进行氨化。第一段控制液相 PH 值为 7.2~7.5，第二段控制液相 PH 值在 8 以上，然后利用重力沉降分离的方法，首先将氟化钠结晶从氨化后的物料中分离出来，经洗涤、干燥后制得氟化钠产品，分离出来的二氧化硅和氟化铵溶液经陈化 1 小时以上后，采用过滤分离的方法将二氧化硅分离出来，经洗涤干燥制得比表面积为 100 $\text{m}^2/\text{g}$  以上的沉淀白炭黑产品。滤液即为 35~45% $\text{NH}_4\text{F}$  的高浓度氟化铵溶液。部分滤液和二氧化硅的洗液配成氟化铵反应液返回第一步工序和氟硅酸钠反应，剩余部分的氟化铵溶液则进一步加工，制取多种氟化合物。上述过程的实现采用连续的生产方法或者采用间断和生产方法。

本发明方法的第一步为氟化铵溶液和氟硅酸钠的反应，其反应式为：

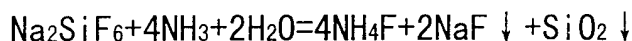


本步反应的特征在于采用高浓度、高用量的氟化铵溶液与氟硅酸钠反应，以至生成的氟硅酸铵除了以溶液形态出现外尚有部分和氟化铵结合，以七氟化合物  $\text{NH}_4\text{F} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  的固体形态出现。

紧接着的是氨化反应，将第一步反应生成的料浆进行氨化。这时，其中的氟硅酸铵转化为氟化铵和二氧化硅，其反应式为：



由于氟化铵的反应能力较强，在第一步反应中，氟硅酸钠很难做到全部分解，在氨化反应的条件下，未分解的氟硅酸钠则可完全分解，其反应式为：

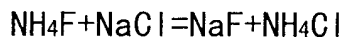


为了得到高浓度的氟化铵溶液和适用于橡胶补强用的沉淀白炭黑，本发明采用液氨、气氨或含有水蒸气的气氨作为氨化剂，分二阶段进行氨化，第一阶段控制液相 PH 值为 7.2~7.5，第二阶段控制液相 PH 值在 8 以上，且氨化过程的温度控制在 50~70° C 为宜。温度过高，氨的损失将加大。

第三步是将上述氨化反应后含有氟化钠、二氧化硅和氟化铵溶液的料浆进行有效的分离，这是本发明的关键。于是，利用氟化钠和二氧化硅在液相中沉降速度的不同，采用重力分离的方法，首先将沉降速度较快的氟化钠分离出来，经过滤、洗涤、干燥即制得氟化钠产品。悬浮在氟化铵溶液中的二氧化硅则陈化1小时以上后，采用过滤分离的方法分离出来，经洗涤、干燥后即为沉淀二氧化硅——白炭黑产品。其比表面积可达100m<sup>2</sup>/g以上。过滤得到的滤液即为高浓度的氟化铵溶液，浓度可达35~45%NH<sub>4</sub>F，一部分和洗液混合后返回第一步供分解氟硅酸钠应用。

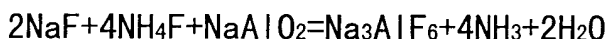
第四步为对所得高浓度氟化铵溶液的加工，为制取氟化铵、氟化钠、氟化钾、冰晶石等。

当加入钠盐时，则可制取氟化钠。钠盐的加入量通常为理论量的120%以上，反应温度在40~90°C。以加入氯化钠为例，反应式为：

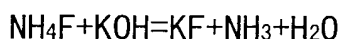


由于氟化铵的浓度比较高，为从分离氟化钠以后的母液中采用热法分离和回收氟化钠、氯化铵创造了条件，分离出来的氯化钠可以返回参与和氟化铵溶液的反应，分离出来的氯化铵则可作为副产品出售。

制取冰晶石的方法则显得较为特别，为了制取冰晶石，将从氨化处理后的料浆中沉降分离出来的氟化钠料浆或滤饼和过滤分离掉二氧化硅后的氟化铵溶液，混合后成为不含二氧化硅的氟化钠、氟化铵料浆，和铝酸钠反应，制取冰晶石，其反应式为：



当氟化铵溶液和氢氧化钾或是碳酸钾反应时，则可制得氟化钾，与氢氧化钾的反应式为：



#### 实施例

准备好700克32%NH<sub>4</sub>F溶液和200克99%Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>。在一装有搅拌器的反应器中先加入~150克32%NH<sub>4</sub>F溶液，然后在保持65°C的温度下慢慢加入~43克氟硅酸钠，再将剩余的氟化铵溶液和氟硅酸钠按比例、均匀加入，整个加料时间为1小时，加毕后继续搅拌反应半小时。控制一定速率将反应料浆放入一预先入有少量32%NH<sub>4</sub>F溶液的带有搅拌的氨化器内，并通入气氨保持氨化器内液相PH值为PH7.2~7.5，当反应料浆加完后，继续通氨使液相PH值升高并保持在PH8以上，同时控制料浆温度在50~70°C范围。氨化结束后停止搅拌，自然沉降，将上部悬浮液放出，然后加入饱和氟化钠的稀氟化铵溶液（过滤二氧化硅后的洗涤液和过滤氟化钠后的洗涤液），搅拌、沉降将上部悬浮液放出，如是者三次，将氟化钠沉淀洗涤、105°C

干燥，得到 85.2 克纯度为 99.2%的氟化钠，第一次沉降后放出的悬浮液静置 1 小时以后过滤，二氧化硅滤饼经逆流洗涤，最后以清水洗涤到洗出液接近中性，120° C 烘干，得到 62.5 克比表面积为 110m<sup>2</sup>/g 的沉淀二氧化硅产品，滤液为浓度 42.3%NH<sub>4</sub>F 的氟化铵溶液。

在一带有搅拌器的反应器中，加入 500 克 42.3%NH<sub>4</sub>F 溶液，升温并稳定温度于 70° C 左右，慢慢加入 1336 克 25.5%NaCl 溶液和 100 克固体食盐，加毕后继续反应 30 分钟，生成物趁热过滤，并以饱和氟化钠的水溶液洗涤、干燥，得到 226 克纯度为 99.2%的氟化钠。滤液则采用热法分离的方法，分离出氯化铵和氯化钠，氯化钠返回参与制取氟化钠的反应。

本发明方法充分地利用氟硅酸钠中的每一种元素，经济、有效地生产氟的化合物和有着高比表面积的沉淀二氧化硅——白炭黑，其中氟的化合物包括氟化钠、氟化铵、氟化钾、冰晶石等，具有较高的经济效益。