

低品位萤石湿法制氟硅酸钠

詹梦雄 吴振奕 陈坚固 程大典 郑标练

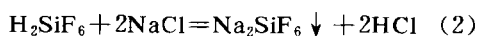
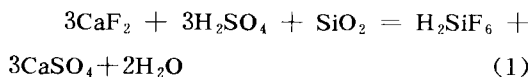
(厦门大学化学系, 厦门 361005)

摘要 在 60℃ 温度下, 用 30% 硫酸与二氧化硅作用于含氟化钙 85% 的低品位萤石矿, 反应持续 1 小时半, 在氯化钠过量的条件下第一次沉淀可得到合格品氟硅酸钠的产率达 75% 以上, 经后处理可使产率提高至 90%。

关键词 萤石 氟硅酸钠 湿法

1 前言

萤石是制备氟化物的主要矿物资源, 目前世界上通常是将萤石精矿(含氟化钙 97% 以上)以浓硫酸于高温下分解, 所得的氟化氢气体用水吸收获氢氟酸, 然后通过氢氟酸来合成各种氟化物^[1,2]。低品位的萤石矿由于含有相当多量的二氧化硅而不宜使用, 虽然瑞士 Buss 公司为适应低品位萤石矿而对生产工艺进行改进, 但也只能将含氟化钙 90% 以上的萤石用于生产氢氟酸。本研究希望找到用更低品位的萤石矿制备氟化物的途径, 以低品位萤石为原料制取氟硅酸钠的主要反应如下:



反应所需要的 SiO_2 可由萤石中含有的 SiO_2 部分提供。本实验使用的低品位萤石中 CaF_2 含量仅 85%, 其中 SiO_2 的含量高达 14%。为此使用此类萤石生产氟硅酸钠产品是合适的, 已制得的氟硅酸钠质量经分析完全符合国家标准(HB-211-65)中的二级品。

2 实验和结果

从反应式(1)与(2)可知, 萤石的分解是与硫酸的浓度密切相关, 同时也与反应温度、时间有关。为了选择最佳条件进行反应, 本实验按如下三个方面进行:

2.1 改变硫酸的浓度对 Na_2SiF_6 产量的影响

响

称取 10 克冶金三级品萤石(含 CaF_2 85%)与硅胶 2.5 克, 混匀后加入过量 10% 的某一种浓度的硫酸, 在 60℃ 温度下反应并维持 1.5 小时, 反应过程中保持溶液的总体积不变并不断搅拌, 向抽滤后所得溶液加入 5 克固本氯化钠, 静置后过滤, 产品在 130℃ 干燥, 得白色粉状晶体, 产率 η 用如下的公式计算:

$$\eta = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$$

选用硫酸的浓度依次为 20%、25%、30%、35%、40%、50% 和 60%, 共进行七种试验, 所得产品量的平均值和产率如表 1 所示。

表 1 硫酸浓度对产量的影响

硫酸浓度(%)	20	25	30	35	40	50	60
Na_2SiF_6 产量(克)	5.2	5.2	5.4	5.1	4.9	4.6	4.3
η	75	75	78	74	71	66	62

2.2 反应温度对 Na_2SiF_6 产品产量的影响

实验过程同 1, 所用硫酸的浓度固定为 30%, 反应时间为 1.5 小时, 反应温度依次选用 50、55、60、65、70 和 80℃, 所得的结果列于表 2。

表 2 反应温度对产量的影响

反应温度(℃)	50	55	60	65	70	80
Na_2SiF_6 产量(克)	4.3	4.6	5.5	5.2	4.9	4.9
η	62	66	79	75	71	71

2.3 反应时间对 Na_2SiF_6 产量的影响

实验过程同1,所用硫酸的浓度固定为30%,反应温度均为60℃,反应时间依次选用0.5、1、1.5、2、2.5和3小时,所得的结果如表3所示。

表3 反应时间对产量的影响

反应时间(小时)	0.5	1	1.5	2	2.5	3
Na ₂ SiF ₆ 产量(克)	4.0	5.1	5.4	5.3	4.6	4.3
η	58	74	78	76	66	62

3 问题讨论

(1)表1的结果表明,硫酸的浓度明显地影响萤石的分解效果和Na₂SiF₆的产量。若硫酸的浓度太低则反应不够完全;若硫酸的浓度太高则可能会在反应物颗粒表面形成一层保护膜,阻止反应的进一步进行。实验证明,硫酸的浓度以30%为宜。

(2)反应温度的高低将直接影响萤石的分解程度。由于氟化钙和硫酸、二氧化硅反应生成氟硅酸等物质是一个吸热反应,温度升高将有利于反应的进行,然而氟硅酸是有一定挥发性的,温度太高将会使一小部分氟硅酸挥发或分解而损失,结果导致最终产量的减少。从表2的数值看出,反应温度控制在60℃是合适的。

(3)由于萤石本身是一个难溶性物质,它在稀硫酸中分解需要一定的时间,反应时间太短则反应不完全,但反应时间太长则有可能使生成的氟硅酸挥发而损失,为此控制反应的最佳时间为1.5小时。

(4)已通过实验证明,在本实验最佳条件下萤石的分解较为完全,但由于Na₂SiF₆在水中有一定的溶解度^[1,3], (在0℃下溶解度

为4.3千克/升),为此当加入氯化钠时第一次沉淀所得的Na₂SiF₆产率仅稍高于75%,还有一部分Na₂SiF₆留在滤液中,将这些滤液集中起来处理可再获得一部分Na₂SiF₆,这将使总产率提高至90%,过量部分的氯化钠可循环使用。

(5)本方法较适合于小中型规模的生产,它是在较温和条件下实现了萤石的分解,对设备的要求不像在高温下用浓硫酸分解萤石那样苛刻,为此它简便易行,设备投资少,此外更低品位的萤石矿(含CaF₂少于85%)仍可适用于本方法,这些均为本法的优点。

(6)由于本法采用低品位的萤石矿,这就为萤石矿区的富矿和贫矿综合利用开辟一条途径,具有良好的社会效益,同时也有较好的经济效益。目前每吨Na₂SiF₆的售价为1700元,每吨产品所需的成本约1200元(包括购买低品位萤石矿1.4吨、工业硫酸1.7吨或化工厂的廉价稀硫酸、工业硅胶或较纯砂0.4吨、食盐0.7吨等费用,以及水电、工资奖金、设备折旧费等),若每年生产1000吨产品则有50万元利润。设备投资约需50万元或使用已有化工设备。

参考文献

- 1 旷昌平编著,《氟化盐工艺》,湖南省湘乡印刷厂(中国有色金属工业总公司内部发行),1986年
- 2 M. E. 波位等著,天津化工研究院译,《无机盐工艺学》(下册),化学工业出版社,1981年
- 3 R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 66th, Florida, 1986, B82, B143, B222

(收稿日期 1994-02-17)

高浓度过氧化氢的制法

在含有助催化剂的水溶液中,氢和氧与载持有二氧化锆和氧化钒的复合氧化物的铂族金属催化剂接触进行反应。由于不必要象以前方法那样的高浓度的酸存在,催化剂的溶出损失和反应器材质的腐蚀小,可以制造高浓度的过氧化氢。

摘译自特开平5-70107

聚酯复合物用硼酸锌

Alcan 化学品公司已将 Flamtard Z15 加到其无机阻燃剂系列中,以与氯或溴一起用。这种硼酸锌产品是由均匀研磨技术生产的。这种技术可得到平均粒度 0.6 μ m 的产品。Flamtard Z15 被推荐用于溴化不饱和聚酯复合物和其他热固树脂中。

摘自无机化工信息 1995年2期