

氟硅酸钠生产工艺研究

黄照昊, 杨先, 舒艺周, 张恒

(云南云天化以化磷业研究技术有限公司, 云南昆明 650228)

[摘要] 针对磷酸企业合成氟硅酸钠过程氟收率低的问题, 在实验室模拟合成结晶过程, 通过对一级沉降、洗涤、二级沉降过程工艺条件进行优化, 得出最佳工艺条件为: 一级沉降底流 $w(\text{固})$ 20%, 一级沉降设备高径比1.14, 一级沉降停留时间20 min; 洗涤温度40 °C, 洗水量1.5 m³/t, 洗涤转速350 r/min, 停留时间25 min, 桨叶直径与设备直径比0.44; 二级沉降时间20 min, 反应器高径比0.53。优化条件后, 氟硅酸钠生产过程中氟收率从73%提升至92%以上, 粒径 $\geq 100 \mu\text{m}$ 占比由35%提升到83%以上, 粒度分布集中, 易于离心分离。该工艺具有一定的社会效益和经济效益。

[关键词] 氟硅酸钠; 生产; 氟收率; 工艺优化

[中图分类号] TQ124.3 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 07-0095-05

Research on production process of sodium fluorosilicate

HUANG Zhaohao, YANG Xian, SHU Yizhou, ZHANG Heng

(Yunnan ICL YTH Phosphate Research and Technology Center Co., Ltd., Kunming 650228, China)

Abstract: In response to the problem of low fluorine recovery rate in the synthesis of sodium fluorosilicate by phosphoric acid enterprises, the crystallization process is simulated in the laboratory. By optimizing the process conditions of the first-stage sedimentation, washing process, and the second-stage sedimentation processes, the optimal process conditions are obtained as follows: The solid content of the underflow in the first-stage sedimentation is 20%, the height-to-diameter ratio of the first-stage sedimentation plant is 1.14, and the residence time in the first-stage sedimentation is 20 min; The washing temperature is 40 °C, the washing water volume is 1.5 m³/t, the washing rotation speed is 450 r/min, the residence time is 25 min, and the ratio of the paddle diameter to the equipment diameter is 0.44; The second-stage sedimentation time is 20 min, and the height-to-diameter ratio of the second-stage sedimentation plant is 0.53. After optimizing the conditions, the yield of F in the sodium fluorosilicate production process is increased from 73% to over 92%, and the proportion of particles with a particle size of $\geq 100 \mu\text{m}$ is increased from 35% to over 83%. The particle size distribution is concentrated and easy to separate by centrifugation. The process has certain social and economic benefits.

Key words: sodium fluorosilicate; production; fluorine yield; process optimization

由于氟的特殊化学性质, 氟化学在化学发展史上具有重要的地位。目前, 我国氟化工产品产量达450万 t/a, 广泛应用于家电、汽车、轨道交通、航空航天、电子信息、新能源等工业部门和高新技术领域^[1]。大自然中可工业化利用的氟资源主要从萤石和磷矿石中回收提取。随着氟化工行业的崛起以及战略性新兴产业的快速发展, 受萤石开采过度以及政策监管加码的影响, 磷矿石伴生的氟资源成为氟化工行业原料的重要来源, 也是磷化工行业治理环境污染的重要途径。按照磷矿中 $w(\text{F})$ 3%计算, 磷矿中伴生的氟资源量为0.96亿 t, 占自然界

中氟资源总量的87.3%^[2]。因此, 合理开发利用磷矿中伴生氟资源, 对含氟废气进行利用, 优化氟硅酸钠生产工艺, 可以减少废物产生, 降低环境污染风险, 符合现代社会对可持续发展的要求^[3]。

在氟硅酸钠生产流程中, 氟硅酸钠合成工序已经历了大量深入的研究^[4]。通过前期众多实验研究^[5]和分析, 已确定了最佳反应条件, 氟收率、钠收率以及氟硅酸钠产品质量都能达到一定的

[收稿日期] 2025-05-22

[作者简介] 黄照昊(1991-), 男, 云南昆明人, 工程师, 研究方向为磷化工、新型材料开发。

指标。然而，合成之后的洗涤和沉降环节同样对氟硅酸钠最终产品的质量和生产效益有着关键影响。笔者针对云南某磷化工企业生产氟硅酸钠时氟收率低的问题，通过对沉降和洗涤工艺优化，更有效地利用氟硅酸，减少资源浪费，从而提高生产的经济性和可持续性^[6]。

1 实验过程

1.1 主要原料及设备

主要原料：云南某磷化工企业湿法磷酸装置副产氟硅酸， $w(\text{H}_2\text{SiF}_6)$ 12.09%；硫酸钠，符合GB/T 6009—2014《工业无水硫酸钠》中规定的II型标准（合格品）要求。

主要设备：DTB结晶器（自制）^[7]、悬臂搅拌机、恒温水浴锅、蠕动泵、恒温干燥箱、循环水真空泵、离心机、一级沉降反应器、二级沉降反应器等。

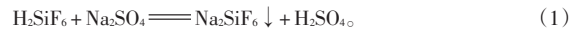
1.2 实验方法及原理

氟硅酸钠的生产工艺是用氟硅酸与含钠离子的盐进行反应，制得氟硅酸钠结晶及其母液的混合物，经过一级沉降、洗涤、二级沉降，之后再进一步液固分离，得到氟硅酸钠。按反应原理区分，目前氟硅酸钠的生产方法可分为中和法和复分解法两种。

氟硅酸钠生产技术绝大多数都采用复分解法的工艺路线^[8]。实验采用氟硅酸与硫酸钠进行复分解反应，制得氟硅酸钠结晶及其母液的混合物，之后沉降、洗涤、二次沉降再进行液固分离，得到氟硅酸钠产品^[9]。实验流程见图1。其中离心母液未返回洗涤系统，与母液循环洗涤相比，该工艺洗涤液

杂质少，传质效率高，可有效去除晶体表面的游离酸和可溶性盐（如 Na_2SO_4 ），可用于高纯度氟硅酸钠的生产；另外，在优化工艺条件下二级沉降固含量控制较高，离心母液相对较少，氟损失低。

反应方程式：



1.3 分析方法

氟硅酸分析方法参照HG/T 2832—2020《工业氟硅酸》执行；硫酸钠分析方法参照GB/T 6009—2014《工业无水硫酸钠》执行；氟硅酸钠的分析参照GB/T 23936—2018中方法；粒度分析用Bettersize 2600激光粒度分析仪（湿法）。

2 氟硅酸钠制备工艺研究

通过模拟生产装置的合成结晶过程搭建实验装置，在前期实验基础上主要针对一级沉降、洗涤、二级沉降过程进行优化。

2.1 一级沉降底流固含量、设备高径比、停留时间对氟收率的影响

固定条件为：硫酸钠过量率120%，硫酸钠溶液质量分数27%，硫酸钠匀速加料时间为30 min，盐水平浴锅温度32℃，合成温度45℃，合成搅拌转速350 r/min，合成时间45 min，洗涤水加入量3.2 m³/t，洗涤温度40℃，洗涤转速和时间分别为250 r/min洗涤10 min→150 r/min洗涤12 min，一级沉降、二级沉降转速为5 r/min，二级沉降时间29 min。一级沉降3因素3水平正交实验条件及结果见表1，极差分析结果见表2。

表1 一级沉降3因素3水平正交实验条件及结果

Table 1 Orthogonal experiment conditions and results of 3-factors-3-level in the first-stage sedimentation

编号	一级沉降底流固含量 $w(\text{固})/\%$	设备高径比	停留时间/min	氟收率/%	钠收率/%	产品 $w(\text{氟硅酸钠})/\%$	粒径 $\geq 100 \mu\text{m}$ 占比/%
1	20	0.53	20	89.52	74.20	99.33	50.28
2	20	0.94	40	88.32	73.60	99.86	63.09
3	20	1.14	30	88.73	73.94	99.63	20.32
4	35	0.53	40	87.72	73.10	99.93	40.15
5	35	0.94	30	88.44	73.70	99.47	26.16
6	35	1.14	20	87.96	73.30	99.59	32.52
7	50	0.53	30	86.33	71.94	99.63	25.30
8	50	0.94	20	87.93	73.27	99.11	32.48
9	50	1.14	40	88.99	74.16	99.16	18.71

从表2分析结果可知，一级沉降底流固含量的极差最大，是影响氟收率的主要因素。在一定范围内，随着底流固含量增加，颗粒沉降不充分，母液

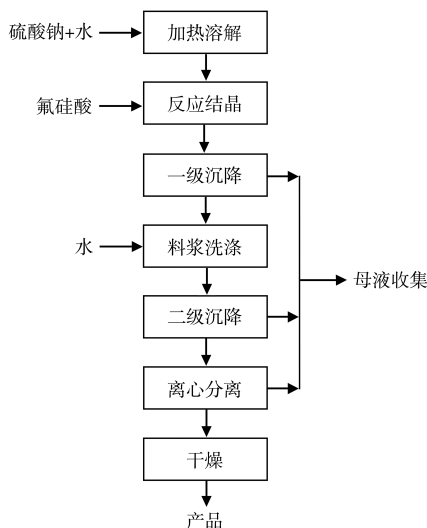


图1 实验流程

Fig. 1 Flowchart of the experimental process

表2 主要指标极差分析结果

Table 2 Results of extreme value for key indicators

因素	氟收率/%			R/%
	k_1	k_2	k_3	
一级沉降底流 w (固)	88.86	88.04	87.75	1.11
设备高径比	87.76	88.23	88.56	0.80
停留时间	88.47	87.83	88.34	0.64

夹带悬浮态氟硅酸钠颗粒或溶解态 F^- ，氟流失进而导致洗涤过程需水量大，溶解损失增加。同时沉淀层浓密较高会导致包裹水增加，母液分离不彻底，液相氟残留较多，高黏度料液沉降阻力大，分离效率下降，导致氟收率下降。高径比对氟收率也有一定影响，一定条件下，高径比越大，上层液越清澈，氟流失越小。停留时间对氟收率影响较小。优化的最佳条件：一级沉降底流 w (固) 20%、设备高径比 1.14、停留时间 20 min。

对一级沉降最佳条件进行验证实验，实验结果见表3。由表3可知，1#、2#实验氟收率分别为89.72%、89.59%，可见最佳条件组合下的氟收率

有所提高（平均89.66%），且重现性好。

表3 验证实验结果

Table 3 Results of verification experiment

编号	一级沉降底流 w (固)/%	设备高径比	停留时间/min	氟收率/%	钠收率/%	w (氟硅酸钠)/%	粒径 $\geq 100 \mu\text{m}$ 占比/%
1	20	1.14	20	89.72	74.50	99.43	51.38
2	20	1.14	20	89.59	73.10	99.56	51.27
平均				89.66	73.80	99.50	51.33

2.2 洗涤过程桨叶直径与设备直径比、搅拌转速、洗水量、停留时间对氟收率的影响

固定条件为：硫酸钠过量率120%，硫酸钠溶液质量分数27%，硫酸钠匀速加料时间30 min，盐水平浴锅温度32℃，合成温度45℃，合成搅拌转速350 r/min，合成时间45 min，一级沉降底流 w (固) 20%，一级沉降设备高径比0.53，一级沉降停留时间20 min，洗涤温度40℃，一级沉降、二级沉降转速为5 r/min，二级沉降时间29 min。洗涤过程4因素3水平正交实验条件及结果见表4，主要指标极差分析结果见表5。

表4 洗涤过程4因素3水平正交实验条件及结果

Table 4 Orthogonal experiment conditions and results of 4 factors-3 levels in washing process

编号	桨叶直径与设备直径比	搅拌转速/($r \cdot \text{min}^{-1}$)	洗水量/($\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$)	停留时间/min	氟收率/%	钠收率/%	产品 w (氟硅酸钠)/%	粒径 $\geq 100 \mu\text{m}$ 占比/%
1	0.44	450	1.5	5	89.49	74.58	99.35	23.93
2	0.44	350	3.0	15	87.56	72.96	99.88	29.10
3	0.44	150	2.2	25	89.84	74.86	99.53	43.60
4	0.59	450	3.0	25	88.56	74.05	99.05	49.52
5	0.59	350	2.2	5	88.00	73.33	99.41	73.01
6	0.59	150	1.5	15	89.45	74.54	99.59	1.86
7	0.88	450	2.2	15	88.75	73.96	99.90	54.34
8	0.88	350	1.5	25	90.70	75.58	99.69	55.17
9	0.88	150	3.0	5	85.87	71.56	99.70	5.94

表5 主要指标极差分析结果

Table 5 Results of extreme value for key indicators

因素	氟收率/%			R/%
	k_1	k_2	k_3	
桨叶直径与设备直径比	88.96	88.67	88.44	0.52
搅拌转速	88.93	88.75	88.39	0.54
洗水量	89.88	87.33	88.86	2.55
停留时间	87.79	88.59	89.70	1.91

由表5极差分析结果可知，在洗涤过程中，洗水量是影响氟收率的主要因素。一定范围内，随着洗水量增加，氟硅酸钠溶解损失增加（尤其酸性条

件下溶解度升高），且增大后续沉降负荷，可能导致细颗粒流失，氟收率降低。其次为停留时间，时间过短会导致洗液与固相接触时间不足， F^- 置换不充分，产品纯度不高。时间过长容易造成颗粒长时间浸泡导致溶解损失增加，且可能形成胶体状体系，后续沉降困难。桨叶直径与设备直径比和搅拌转速影响最小，在一定范围内，桨叶直径与设备直径比越小和搅拌转速越大，洗涤越充分，越有利于后续氟回收。优化后最佳条件：桨叶直径与设备直径比0.44，搅拌转速450 r/min，洗水量1.5 m^3/t ，停留时间25 min。

对洗涤过程的最佳条件进行验证, 实验结果见表6。由表6可知, 1#、2#实验氟收率分别为

91.9%、91.5%, 可见最佳条件组合下的氟收率有所提高(平均91.7%), 且重现性好。

表6 验证实验结果

Table 6 Results of verification experiment

编号	桨叶直径与设备直径比	搅拌转速/(r·min ⁻¹)	洗水量/(m ³ ·t ⁻¹)	停留时间/min	氟收率/%	钠收率/%	产品w(氟硅酸钠)/%	粒径≥100 μm占比/%
1	0.44	450	1.5	25	91.9	73.58	99.55	30.93
2	0.44	450	1.5	25	91.5	73.96	99.48	32.10
平均					91.7	73.77	99.51	31.51

2.3 二级沉降时间、沉降设备高径比对氟收率的影响

固定条件: 硫酸钠过量率120%, 硫酸钠溶液质量分数27%, 硫酸钠匀速加料时间30 min, 盐水水浴锅温度32 ℃, 合成温度45 ℃, 合成搅拌转速350 r/min, 合成时间45 min; 一级沉降底流w(固)20%, 一级沉降设备高径比0.53, 一级沉降停留时间20 min; 洗涤温度40 ℃, 洗水量1.5 m³/t, 洗涤转速350 r/min, 停留时间25 min, 桨叶直径与设备直径比0.88; 一级沉降、二级沉降转速为5 r/min。在上述固定条件下进行二级沉降优化实验。

在沉降设备高径比为0.94时沉降时间对氟收率、钠收率、氟硅酸钠纯度及粒径指标的影响见图2。

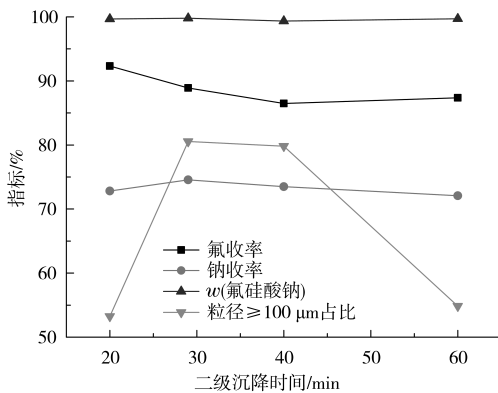


图2 二级沉降时间对氟收率、钠收率、氟硅酸钠纯度及粒径指标的影响

Fig. 2 The impact of secondary settling time on fluorine yield, sodium yield, purity of sodium fluorosilicate and particle size index

从图2中可以看出, 随着沉降时间增加, 氟收率呈缓慢下降的趋势; 钠收率和氟硅酸钠纯度基本维持不变; 沉降时间对粒径分布影响较大, 粒径≥100 μm占比随沉降时间延长先上升后下降, 沉降时间为29 min时粒径≥100 μm占比最高, 为80.56%。

在二级沉降停留时间为29 min时, 二级沉降设备高径比对氟收率、粒度大小的影响见图3。

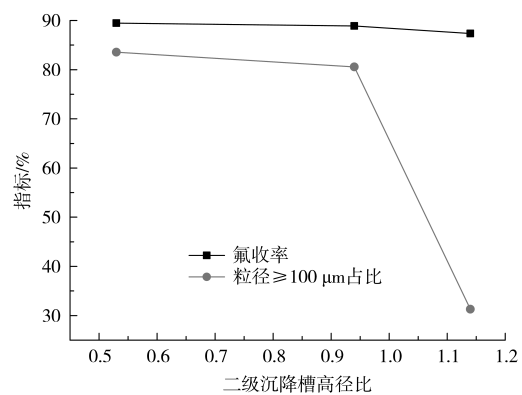


图3 二级沉降槽高径比对氟收率、产品粒度大小的影响
Fig. 3 The impact of height-to-diameter ratio of the secondary settling tank on fluorine recovery rate and product particle size

从图3中可以看出, 氟收率随着二级沉降槽高径比的增加呈缓慢下降的趋势, 与理论设想有所不同, 这是结晶粒度大小、溢流的清澈程度等综合因素影响的结果; 粒度大小随着二级沉降槽高径比的增加呈急剧下降的趋势, 二级沉降槽高径比从0.53增加到1.14, 粒度≥100 μm占比从83.56%急剧下降到31.30%。综上, 在实验范围内二级沉降槽高径比优先0.53。

按照最优条件进行氟硅酸钠制备, 优化前后所得产品粒度分布分别见图4、图5。

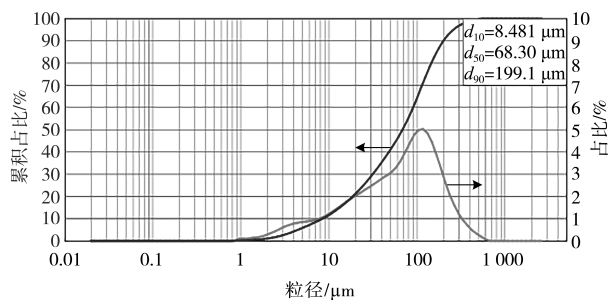


图4 优化前产品粒度分布

Fig. 4 The particle size distribution of the product before optimization

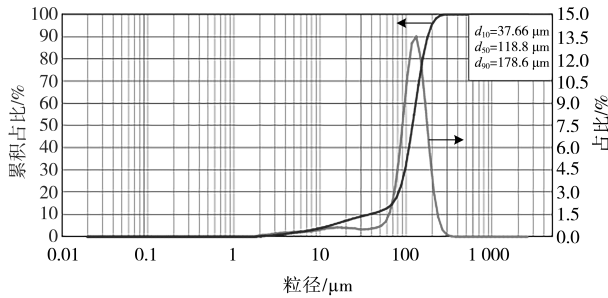


图5 优化后产品粒度分布

Fig. 5 The particle size distribution of the product after optimization

由图4、图5可知，按照最优条件生产时，所得产品粒径 $\geq 100 \mu\text{m}$ 占比由35%提升到83%以上，且分布集中，易于离心分离。

3 结论

通过对沉降、洗涤过程的条件优化，预计将氟硅酸钠生产过程中氟的收率从73%提升至92%以上，粒径 $\geq 100 \mu\text{m}$ 占比由35%提升到83%以上，且粒度分布集中，易于离心分离，使得洗水量降低，不仅节约成本，还能减小后期污水排放压力，具有一定的社会效益和经济效益。

[参考文献]

[1] 何宾宾,杨文娟.磷矿湿法加工过程中氟回收技术研究及其利用进展[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(2):71-80.
HE B B, YANG W J. Research of fluorine recovery and utilization technology in phosphate rock wet processing [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(2): 71-80.

[2] 段思勤,蔡杰,姜威,等.湿法磷酸装置提高氟收率技术改造[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(3):73-77.
DUAN S Q, CAI J, JIANG W, et al. Technical transformation of

wet-process phosphoric acid plant to increase fluorine yield [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(3): 73-77.

[3] 彭星运,代应会,田光雨,等.含氟废气制备氟硅酸钠工艺设计与优化[J].广东化工,2024,51(10):68-69.
PENG X Y, DAI Y H, TIAN G Y, et al. Design and Optimization of Preparing Sodium Fluorosilicate from Fluorine Exhaust Gas [J]. Guangdong Chemical Industry, 2024, 51(10): 68-69.

[4] 陈虹,白保生.氟硅酸钠合成槽改进及应用[J].磷肥与复肥,2021,36(12):46-47.
CHEN H, BAI B S. Improvement and application of sodium fluosilicate synthesis tank [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2021, 36(12): 46-47.

[5] 张自学.连续生产氟硅酸钠的工艺改进试验研究[D].昆明:云南大学,2016.
ZHANG Z X. The improvement process of continuous production of sodium fluoride[D]. Kunming: Yunnan University, 2016.

[6] 唐波,陈文兴,田娟,等.氟硅酸制取氟盐的主要工艺技术[J].山东化工,2015,44(15):92-94.
TANG B, CHEN W X, TIAN J, et al. The Main Technology for Preparing Fluorine Fluosilicic Acid Salt [J]. Shandong Chemical Industry, 2015, 44(15): 92-94.

[7] 翁贤芬.制备大颗粒氟硅酸钠结晶的研究[D].成都:四川大学,2006.
WENG X F. Study on the preparation of large of sodium Fluorosilicate Crystal[D]. Chengdu: Sichuan University, 2006.

[8] 马海生,席四川.氟硅酸钠生产工艺技术改造[J].化学世界,2019,60(11):829-832.
MA H S, XI S C. The Technical Transformation of Sodium Fluorosilicate Production Process [J]. Chemical World, 2019, 60(11): 829-832.

[9] 周秀梅.硫酸钠代替氯化钠生产氟硅酸钠的技改及效益分析[J].磷肥与复肥,2012,27(3):65-66.
ZHOU X M. Technical modification and benefits analysis for production of sodium fluosilicate from sodium sulfate instead of sodium chloride [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2012, 27(3): 65-66.