

氟硅酸钠生产中合成工序各因素对氟、钠收率的影响研究

张恒, 杨先, 舒艺周, 黄照昊

(云南云天化以化磷业研究技术有限公司, 云南 昆明 650228)

[摘要] 为提升磷肥副产氟硅酸法生产氟硅酸钠时的氟收率, 以减少氟资源浪费, 针对氟硅酸钠生产中合成工序中的各个影响因素进行正交实验和单因素实验研究。结合生产实际得出较优的实验条件为: 氟硅酸质量分数12.0%, 硫酸钠溶液质量分数25.5%, 盐过量率113%, 反应温度45 °C, 反应时间45 min。在最佳条件下所得产品满足GB/T 23938—2018中优等品要求, 氟收率提升至86%以上。

[关键词] 氟硅酸钠; 合成工序; 影响因素; 氟收率; 钠收率

[中图分类号] TQ124.3 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 08-0075-06

The influence of various factors in the synthesis process of sodium fluosilicate production on the recovery rates of fluorine and sodium

ZHANG Heng, YANG Xian, SHU Yizhou, HUANG Zhaohao

(Yunnan Yuntianhua Yihua Phosphorus Research and Technology Co., Ltd., Kunming 650228, China)

Abstract: In order to improve the production rate of sodium fluosilicate by the fluorosilicic acid method, a by-product of phosphate fertilizer, and reduce the waste of fluoride resources, conduct research on various influencing factors in the synthesis process of sodium fluosilicate production is carried out. Based on actual production, the optimal experimental conditions are as follows: the concentration of fluosilicic acid is 12%, the concentration of sodium sulfate solution is 28.5%, the salt excess rate is 113%, the reaction temperature is 45 °C, and the reaction time is 45 minutes. The products obtained under the best conditions meet the requirements of superior products in GB/T 23938—2018, and the recovery rates of fluorine are increased to over 86%.

Key words: sodium fluosilicate; synthesis process; influencing factors; fluorine recovery rate; sodium recovery rate; sodium recovery rate

0 引言

在现代化工产业的庞大体系中, 氟硅酸钠作为一种关键的无机化合物, 正发挥着愈发重要且多元的作用。氟硅酸钠 (Na_2SiF_6), 外观为白色结晶性粉末, 其独特的化学结构赋予了它一系列优异的物化性质^[1]。

从工业应用视角来看, 氟硅酸钠在玻璃制造行业扮演着不可或缺的角色。它作为助熔剂^[2], 能够显著降低玻璃的熔化温度, 有效提升生产效率并降低能耗。在搪瓷生产过程中, 氟硅酸钠的加入可改善瓷釉的性能, 使搪瓷制品表面更为光滑、耐磨且具有良好的耐腐蚀性^[3]。此外, 在农业领域, 氟硅酸钠还可作为杀虫剂的原料, 凭借其特殊的化学性质对特定害虫展现出高效的毒杀效果, 为农作物的

健康生长保驾护航^[4]。

氟硅酸钠的生产方法主要有中和法^[5]、磷肥副产氟硅酸法^[6]、氟化氢副产法^[7]。现今多数使用的方法是磷肥副产法, 将磷肥生产过程中副产的四氟化硅 (SiF_4) 气体用水吸收生成氟硅酸, 再与硫酸钠 (或氯化钠) 反应, 得到氟硅酸钠产品^[8]。

尽管氟硅酸钠已在诸多领域得到广泛应用, 但目前关于基础研究与应用拓展仍存在诸多亟待解决的问题。尤其是采用磷肥副产氟硅酸为原料进行生产时^[9], 氟收率基本维持在75%左右^[10], 有大量的氟资源被浪费。针对此现象进行了磷肥副产氟硅酸

[收稿日期] 2025-06-23

[作者简介] 张恒 (1996-), 男, 云南施甸人, 硕士, 助理工程师, 研究方向为磷化工、磷肥材料相关。

法生产氟硅酸钠工艺中合成工序影响因素研究，希望通过此研究将氟收率提升至85%以上。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂：氟硅酸（质量分数12.0%，云南某化工企业）、硫酸钠（质量分数≥99.9%）。

仪器：DTB结晶器、水浴锅、搅拌器、蠕动泵等。

1.2 实验原理

硫酸钠和氟硅酸制备氟硅酸钠的实验原理基于复分解反应，具体反应方程式如下：



硫酸钠和氟硅酸都是强电解质，在水溶液中完全电离。 Na_2SO_4 电离出 Na^+ 和 SO_4^{2-} ， H_2SiF_6 电离出 H^+ 和 SiF_6^{2-} 。当 Na_2SO_4 溶液与 H_2SiF_6 溶液混合时， Na^+ 和 SiF_6^{2-} 结合生成 Na_2SiF_6 。由于氟硅酸钠在水中的溶解度较小，会从溶液中沉淀析出，从而实现氟硅酸钠的制备。而反应生成的硫酸仍留在溶液中。

1.3 实验部分

对工厂现今的生产工艺及生产数据进行调研，选取对氟收率影响较大的因素进行正交实验，探究各因素的影响大小，再进行单因素条件优化。此反应后续沉降洗涤参考了云天化氟硅酸钠生产的条件，一级增稠温度为45℃，耙子转速为1 r/min，增稠时间26 min；洗涤时间20 min；二级增稠温度为40℃，耙子转速为1 r/min，增稠时间40 min。值得注意的是，为保证实验结果的准确性，需要确保实验体系中的总水量维持不变。

1.3.1 正交实验

正交实验中采用的氟硅酸质量分数为12.0%， $w(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 为28.5%，其余条件见表1。

表1 合成工序正交实验条件

Table 1 Orthogonal test conditions for the synthesis process

编号	因素1(Na_2SO_4 过量率/%)	因素2(合成温度/℃)	因素3(合成时间/min)	因素4(合成搅拌转速/($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$))
1	1(105)	1(35)	1(30)	1(150)
2	1(105)	2(45)	3(90)	2(300)
3	1(105)	3(55)	2(60)	3(450)
4	2(110)	1(35)	3(90)	3(450)
5	2(110)	2(45)	2(60)	1(150)
6	2(110)	3(55)	1(30)	2(300)
7	3(115)	1(35)	2(60)	2(300)
8	3(115)	2(45)	1(30)	3(450)
9	3(115)	3(55)	3(90)	1(150)

1.3.2 单因素实验

1) Na_2SO_4 过量率的影响

合成工序中，以 Na_2SO_4 过量率为变量，其他实验条件固定，氟硅酸溶液质量分数为12.0%， $w(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 为28.5%，合成反应时间90 min，合成温度35℃，合成搅拌转速为450 r/min。设计实验如表2所示。

表2 Na_2SO_4 过量率对合成工序的影响实验设计

Table 2 Experimental design on influence of salt excess rate on the synthesis process

编号	Na_2SO_4 过量率/%	编号	Na_2SO_4 过量率/%	编号	Na_2SO_4 过量率/%
1	103	5	113	9	125
2	107	6	115	10	130
3	109	7	117	11	135
4	111	8	119	12	140

2) 反应温度的影响

以反应温度为单因素实验变量，氟硅酸溶液质量分数12.0%，硫酸溶液 $w(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 28.5%， Na_2SO_4 过量率选取113%，合成反应时间90 min，合成搅拌转速为450 r/min，实验设计见表3。

表3 反应温度对合成工序的影响实验设计

Table 3 Experimental design on influence of reaction temperature on the synthesis process

编号	反应温度/℃	编号	反应温度/℃	编号	反应温度/℃
1	常温	5	50	9	70
2	35	6	55	10	75
3	40	7	60		
4	45	8	65		

3) 反应时间的影响

设定反应时间单因素实验，氟硅酸溶液质量分数选取为12.0%， Na_2SO_4 过量率为113%， Na_2SO_4 溶液质量分数为28.5%，合成温度选取45℃，合成搅拌转速为450 r/min，实验设计见表4。

表4 反应时间对合成工序的影响实验设计

Table 4 Experimental design on influence of reaction time on the synthesis process

编号	反应时间/min	编号	反应时间/min
1	30	5	90
2	45	6	105
3	60	7	120
4	75	8	135

4) Na_2SO_4 溶液质量分数的影响

Na_2SO_4 溶液质量分数不同，引入体系的水量不同，因此在保证整个体系的水量相同的情况下，

调整Na₂SO₄溶液的浓度，并进行因素探索，同时选用氟硅酸质量分数为12.0%，Na₂SO₄过量率113%，合成温度45℃，反应时间45 min，合成搅拌转速为450 r/min，实验设计见表5。

表5 Na₂SO₄溶液质量分数对合成工序的影响实验设计
Table 5 Experimental design on influence of Na₂SO₄ concentration on the synthesis process

编号	w(Na ₂ SO ₄)/%	编号	w(Na ₂ SO ₄)/%	编号	w(Na ₂ SO ₄)/%
1	18.0	5	24.0	9	30.0
2	19.5	6	25.5	10	31.5
3	21.0	7	27.0	11	33.0
4	22.5	8	28.5	12	100.0

5) 氟硅酸浓度的影响

在保证体系总水量固定的情况下，进行氟硅酸浓度调整实验，选取Na₂SO₄过量率为113%，Na₂SO₄溶液w(Na₂SO₄)为25.5%，合成温度为45℃，合成搅拌转速为450 r/min，合成时间为45 min。实验安排见表6。

表6 氟硅酸浓度对合成工序的影响实验设计
Table 6 Experimental design on influence of fluorosilicic acid concentration on the synthesis process

编号	w(H ₂ SiF ₆)/%	编号	w(H ₂ SiF ₆)/%	编号	w(H ₂ SiF ₆)/%
1	6	5	12	9	16
2	8	6	13	10	17
3	10	7	14	11	18
4	11	8	15		

6) 合成搅拌转速的影响

以搅拌转速为单因素变量，其他实验条件固定，氟硅酸溶液质量分数为12.0%，硫酸钠溶液质量分数为28.5%，硫酸钠过量率为105%，合成反应时间90 min，合成温度40℃，实验设计见表7。

表7 搅拌转速对合成工序的影响实验设计
Table 7 Experimental design on influence of stirring speed on the synthesis process

编号	搅拌转速/(r·min ⁻¹)	编号	搅拌转速/(r·min ⁻¹)
1	150	5	550
2	250	6	650
3	350	7	750
4	450	8	850

7) 添加晶种

在合成工序添加晶种，以观测是否可以提升氟收率。设定晶种添加量分别为0%、8%和12%，其余实验条件不变，氟硅酸溶液质量分数为12.0%，硫酸钠溶液质量分数为28.5%，硫酸钠过量率为

105%，合成搅拌反应时间90 min，合成温度40℃，合成搅拌转速350 r/min。

8) 母液溶盐

为了尽可能回收废水中的钠资源，设计了母液溶盐实验，选取氟硅酸质量分数为12.0%，硫酸钠过量率为113%，硫酸钠溶液质量分数为25.5%，合成温度为45℃，合成搅拌转速为450 r/min，合成时间为45 min。实验设计为溶盐水采用全工艺水，母液和工艺水各50%，全母液。

由于氟硅酸钠的生产是较为成熟的工艺，结合多年生产实际及经验，这组正交实验虽优选出了一个最优组合，但正交实验所选范围较窄，因此补充单因素实验选取更优的综合实验条件。

2 实验结果

2.1 正交实验

正交实验分析结果见表8。氟收率作为响应值时，极差见表9。从4个影响因素来看，因素1(Na₂SO₄过量率)影响最大，其次是因素4(合成搅拌转速)，再次是因素2(合成温度)，最后是因素3(合成反应时间)。具体结合各因子的最佳水平可知，因素1以第3个水平即115%时最优；因素4以第3个水平即450 r/min时最优；因素2以第2个水平即45℃时最优；因素3以第3个水平即90 min时最优。综上所述，影响最大因素为Na₂SO₄过量率。最优组合为Na₂SO₄过量率115%，合成搅拌转速450 r/min，合成温度45℃，合成反应时间90 min。

表8 正交实验结果分析表

Table 8 Analysis table of orthogonal experiment results

编号	氟收率/%	钠收率/%	编号	氟收率/%	钠收率/%	编号	氟收率/%	钠收率/%
1	77.83	77.83	4	4	84.05	7	7	83.56
2	77.24	77.24	5	80.05	5	8	75.96	8
3	79.58	79.58	6	78.80	75.05	9	84.65	76.95

表9 氟收率的极差

Table 9 Range calculation of fluorine recovery rate

氟收率	盐过量率/%	合成温度/℃	合成时间/min	合成搅拌转速/(r·min ⁻¹)
K ₁	234.65	240.69	241.9	238.25
K ₂	242.27	245.44	241.94	240.22
K ₃	249.83	240.62	242.91	248.28
K _{1avg}	78.22	80.23	80.63	79.42
K _{2avg}	80.76	81.81	80.65	80.07
K _{3avg}	83.28	80.21	80.97	82.76
最佳水平	3	2	3	3
极差	5.06	1.60	0.34	3.34

2.2 单因素实验

2.2.1 Na₂SO₄过量率的影响

硫酸钠过量率对氟、钠收率的影响见图1。结合图1可以看出，Na₂SO₄过量率对氟、钠收率有较大影响，Na₂SO₄过量率越高，氟收率也越高，这是因为硫酸钠中的钠离子过量，突破了溶解平衡的限制，推动反应平衡向形成氟硅酸钠沉淀的方向移动。但是由于钠离子增多，且有越来越多的钠离子无法形成氟硅酸钠沉淀，因此钠收率会随着Na₂SO₄过量率的升高而降低。结合生产实际和经济性考虑，盐过量率选取113%较为合适。

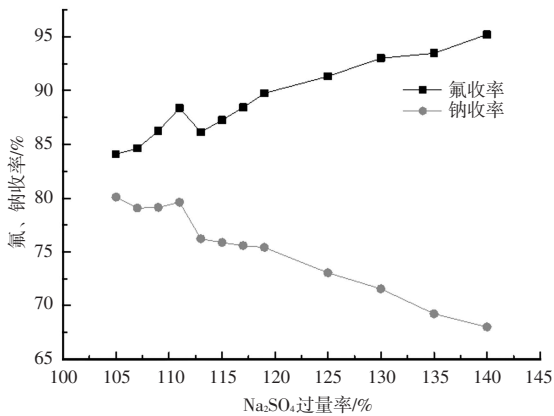


图1 Na₂SO₄过量率对产品氟、钠收率的影响

Fig. 1 Influence of Na₂SO₄ excess rate on fluorine and sodium recovery rates of the product

2.2.2 反应温度

反应温度对产品氟、钠收率的影响见图2。

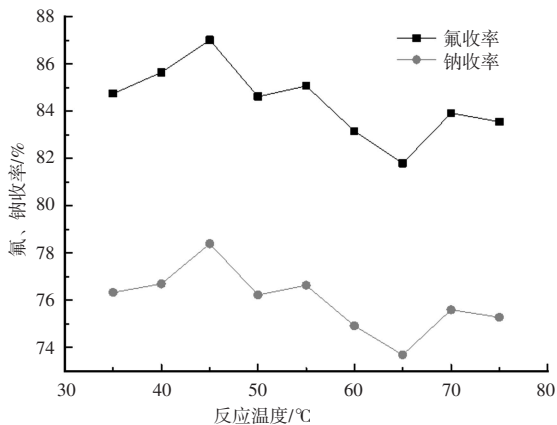


图2 反应温度对产品氟、钠收率的影响

Fig. 2 Influence of reaction temperature on fluorine and sodium recovery rates of the product

由图2可知，反应温度对产品中的氟、钠收率有一定的影响，随着温度升高，整体收率呈下降趋势，这是因为升高温度会抑制放热反应的进行，推

动平衡向逆反应方向（反应物方向）移动，导致氟硅酸钠生成量减少，并且升高温度增加了氟硅酸钠的溶解损失，氟收率降低。结合生产的实际情况和经济性考虑，选取反应温度为45 °C较为合适。

2.2.3 反应时间

反应时间对产品氟、钠收率的影响见图3。根据图3来看，反应时间越长则产品的氟、钠收率越高，但是收率提升的程度并不高。由于反应初期快速生成沉淀，反应中期则是沉淀的生长及平衡的建立，结合生产实际情况，采用较长的反应时间，会导致产物的纯度下降，成本增加且设备的产能降低，因此选取反应时间45 min较为合适。

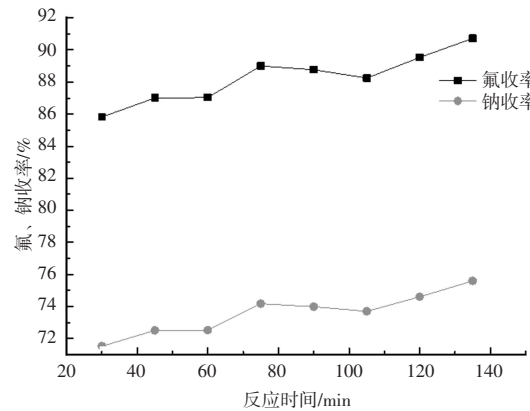


图3 反应时间对产品氟、钠收率的影响

Fig. 3 Influence of reaction time on fluorine and sodium recovery rates of the product

2.2.4 Na₂SO₄溶液浓度的影响

Na₂SO₄溶液浓度对产品氟、钠收率的影响见图4。

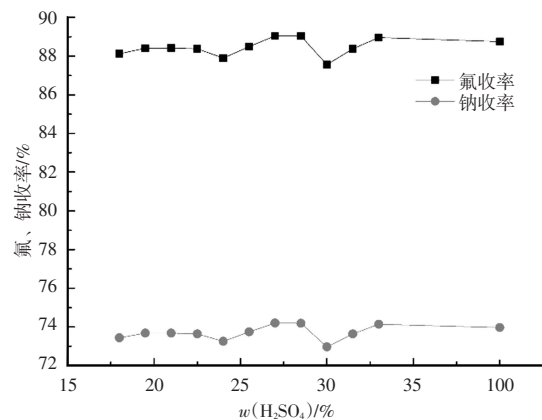


图4 Na₂SO₄对产品氟、钠收率的影响

Fig. 4 Influence of Na₂SO₄ concentration on fluorine and sodium recovery rates of the product

结合图4可以看出，Na₂SO₄溶液浓度对氟、钠收率影响并不大，主要影响的是整个体系的用水量，但是为了降低实验变量，总用水量是固定的，

因此用水前置可能会导致后续洗涤工序水量不够,导致产品的检测指标出现偏差。经过分析并结合实际生产情况来看,硫酸钠溶液 $w(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 为25.5%时,盐不容易析出结晶,后续实验选取硫酸钠溶液 $w(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 为25.5%较为合适。

2.2.5 氟硅酸浓度的影响

氟硅酸浓度对产品氟、钠收率的影响见图5。

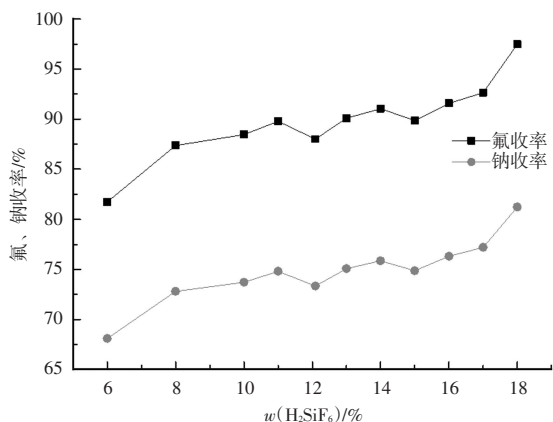


图5 氟硅酸浓度对产品氟、钠收率的影响

Fig. 5 Influence of fluorosilicic acid concentration on fluorine and sodium recovery rates of the product

由图5可知,氟硅酸浓度对于产品中氟、钠收率影响较大,溶液中 SiF_6^{2-} 浓度越高,与 Na_2SO_4 解离出的 Na^+ 碰撞概率增大,反应速率加快。但是过高的氟硅酸质量分数会增加分解损失,结合工厂的实际生产情况和成本经济性考虑,建议选取氟硅酸质量分数为12%较为适宜。

2.2.6 合成搅拌转速的影响

搅拌转速对产品氟、钠收率的影响见图6。合成工序中搅拌可加速离子的扩散速度,缩短成核诱

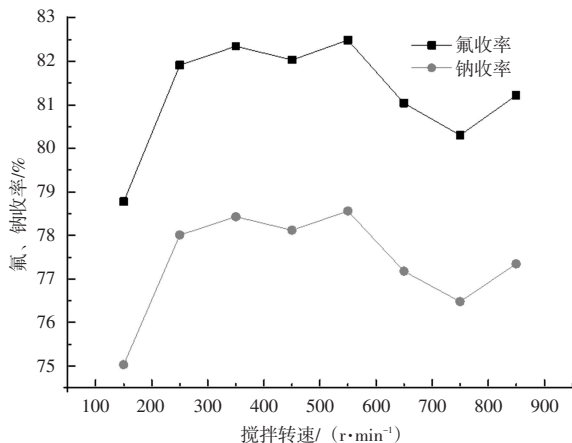


图6 搅拌转速对产品氟、钠收率的影响

Fig. 6 Effect of stirring speed on the yields of fluorine and sodium in products

导期,降低成核过饱和浓度,加快结晶的线生长速度。产品氟、钠收率随搅拌转速增大呈现先上升后下降的情况,整体较有规律,因此搅拌转速的选取考虑250~550 r/min均可,可以根据实验具体情况进行分析选取。

2.2.7 添加晶种的影响

在合成工序中添加晶种对产品氟、钠收率的影响见图7。由图7可知,添加晶种后产品氟、钠收率并未见明显提升反而略有下降,且实验过程中,添加晶种后产品抽滤困难,产品的粒径也较小。因此不添加晶种。

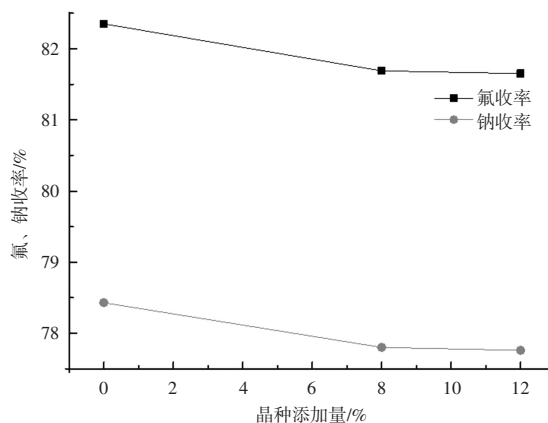


图7 添加晶种对氟、钠收率的影响

Fig. 7 Effect of seed crystal addition on the yields of fluorine and sodium

2.2.8 母液溶盐

母液溶盐对产品氟、钠收率的影响见图8。由图8可知,母液溶盐会略提升一些收率,但是母液溶盐得到的产品结晶较为细小,液固分离困难,过滤时间长,湿物料含水量高,且母液中的硅胶对产品影响大。因此采用工艺水溶盐。

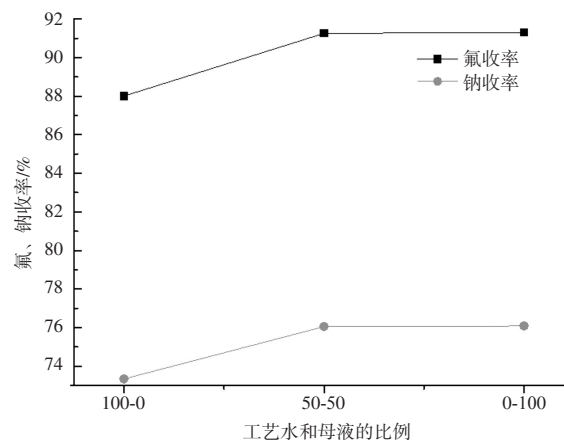


图8 母液溶盐对产品氟、钠收率的影响

Fig. 8 Effect of dissolution salt with mother liquor on the yield of fluorine and sodium in products

2.3 样品观测和粒径检测

对最佳条件所得样品进行成分分析、显微镜观测以及粒径分析(表10、图9),样品的氟硅酸钠质量分数达到了99.0%以上,符合《工业氟硅酸钠》(GB/T 23936—2018)中优等品的要求。显微镜观测发现(见图9),产品出现块状聚晶,粒径 $\geq 200 \mu\text{m}$ 的样品占据总量的30%以上(见表10)。

表10 粒度分布

Table 10 Particle size distribution

粒径/ μm	占比/%	粒径/ μm	占比/%	粒径/ μm	占比/%
≤ 10.00	0.41	$> 75.00 \sim 100.00$	17.44	$> 400.00 \sim 500.00$	2.19
$> 10.00 \sim 20.00$	2.74	$> 100.00 \sim 200.00$	18.88	$> 500.00 \sim 600.00$	0.32
$> 20.00 \sim 45.00$	2.90	$> 200.00 \sim 300.00$	33.03		
$> 45.00 \sim 75.00$	12.50	$> 300.00 \sim 400.00$	9.59		

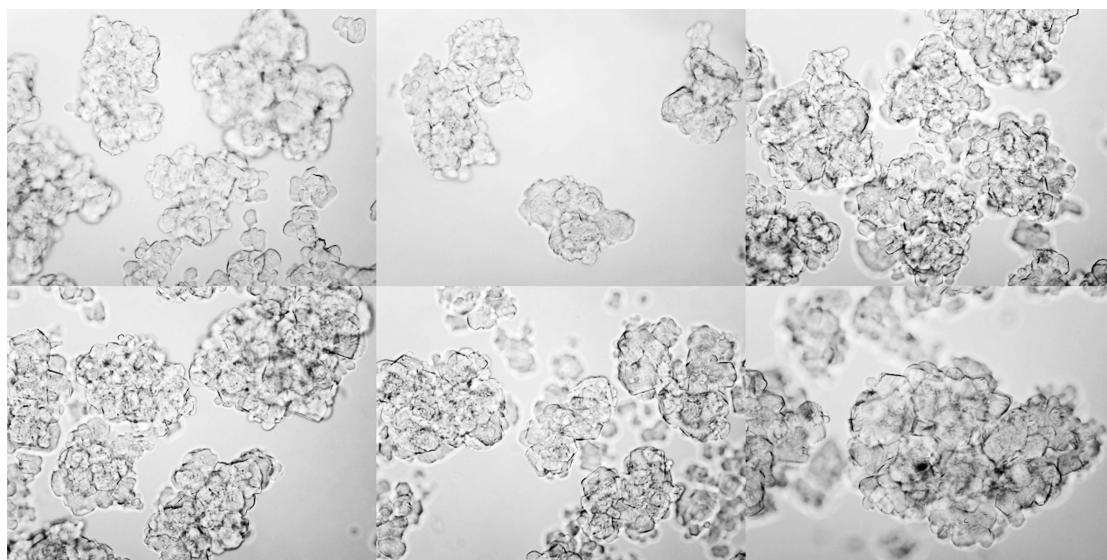


图9 部分样品的显微镜观测

Fig. 9 Microscopic observation of partial samples

3 结论

通过各实验以及结果,结合企业的生产实际,得出较优的条件为:氟硅酸质量分数为12.0%, Na_2SO_4 溶液 $w(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 选取28.5%, Na_2SO_4 过量率为113%,反应温度 $45 \text{ }^\circ\text{C}$,合成反应时间45 min。在最佳条件下得到可满足要求的较优产品,氟收率被提升至86%以上。

[参考文献]

- [1] 曹劲松,姚瑞清,陈开勋,等.硫酸钠法生产氟硅酸钠的工艺:CN101284669B[P].2010-09-08.
- [2] 李志祥,杜璐杉,明大增.助熔剂法制备单氟磷酸钠的研究[J].无机盐工业,2011,43(8):42-44.
LI Z X, DU L S, MING D Z. Study on flux method of preparation sodium monofluorophosphate. [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2011, 43(8): 42-44.
- [3] CHU S H, KWAN A K H. A new bond model for reinforcing bars in steel fibre reinforced concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 2019, 104: 103405.
- [4] 陈晓.一种具有推广价值的农业杀虫剂:CN110269070A [P].2019-09-24.
- [5] KEITT T E. The DeRoode-Perchloric Acid Method for Determining Potash [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 1920, 12(3): 276-277.
- [6] SYRANIDOU E, CHRISTOFILOPOULOS S, POLITI M, et al. Bisphenol-A removal by the halophyte *Juncus acutus* in a phytoremediation pilot: Characterization and potential role of the endophytic community [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 323(PA): 350-358.
- [7] 吴金亮,汪逸萍,邹凤俐.以无水氟化氢副产氟硅酸为原料生产氟硅酸钠:CN1286217[P].2001-03-07.
- [8] 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):68-69,98.
PENG X Y, DAI Y H, TIAN G Y, et al. Design and Optimization of Preparing Sodium Fluorosilicate from Fluorine Exhaust Gas. [J]. Guangdong Chemicals Industry, 2024, 51(10): 68-69, 98.
- [9] 作亚妮,汤建伟,化全县,等.磷肥副产氟资源的综合利用[J].化工进展,2011,30(S1):332-335.
WU Y N, TANG J W, HUA Q X, et al. Comprehensive utilization of fluorine resources of the byproduct of phosphatic fertilizer [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30 (S1): 332-335.
- [10] 周秀梅.氟硅酸钠生产工艺控制及改造[J].无机盐工业,2009,41(10):39-41.
ZHOU X M. Control and transformation for sodium fluosilicate production process [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2009, 41 (10): 39-41.