含氟二氧化硅粉体中游离氟的固定研究

赵　盈[1,2]，刘松林[1,2]，王凤霞[1,2]，李白玉[1,2]，吴京兴[1,2]，翟　耀[3]，石劲鹏[1,2]，刘　飞[1,2]，黄　鸿[1,2]

（1. 瓮福（集团）有限责任公司，贵州 贵阳　550000；
2. 中低品位磷矿及共伴生资源高效利用国家重点实验室，贵州 贵阳　550016；
3. 贵州佳润天泽新材料有限公司，贵州 贵阳　550016）

［摘　要］含氟二氧化硅粉体废弃物处置不当会存在潜在的环境污染风险，同时造成硅资源的浪费。对含氟二氧化硅粉体中游离氟的固定进行研究，主要探究去离子水、钙离子交换剂用量对含氟二氧化硅粉体悬浮液pH及游离氟固定效果的影响。实验结果表明，在温度75 ℃、搅拌转速200 r/min、反应时间30 min、去离子水加入量200 mL、钙离子交换剂用量12 g时，含氟二氧化硅粉体悬浮液pH可达6.16；加入钙离子交换剂改性后含氟二氧化硅粉体中游离氟占比明显减少，在白炭黑与防锈颜料体系有着巨大的应用潜力。

［关键词］含氟二氧化硅粉体；固体废弃物；氟固定；钙离子交换剂
［中图分类号］X781　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2024）06-0068-03

Fixation of free-fluorine in fluorine-containing silicon dioxide powder

ZHAO Ying[1,2], LIU Songlin[1,2], WANG Fengxia[1,2], LI Baiyu[1,2], WU Jingxing[1,2], ZHAI Yao[3], SHI Jinpeng[1,2], LIU Fei[1,2], HUANG Hong[1,2]

(1. *Wengfu (Group) Co., Ltd., Guiyang* 550000, *China*; 2. *National Key Laboratory for Efficient and Comprehensive Utilization of Medium and Low Grade Phosphate Rock and Its Associated Resources, Guiyang* 550016, *China*; 3. *Guizhou Jiaruntianze New Material (Group) Co., Ltd., Guiyang* 550016, *China*)

Abstract: Improper disposal of fluorine-containing silicon dioxide powder will lead to potential environmental pollution risk and waste of silicon resources. The fixation of free-fluorine in fluorine-containing silicon dioxide powder is studied, and the effect of water and calcium ion exchanger amount on the pH value and fixation effect of fluorine in fluorine-containing silicon dioxide powder solution is mainly investigated. The experimental results show that the pH of the fluorine-containing silicon dioxide powder solution can reach 6.16 when the temperature is 75 ℃, the stirring speed is 200 r/min, the reaction time is 30 min, and the amount of water and calcium ion exchanger are 200 mL and 12 g. The proportion of free-fluorine in the modified fluorine-containing silicon dioxide powder are 200 mL and significantly reduced, which has great application potential in the white carbon black and anti-rust pigment system.

Key words: fluorine-containing silicon dioxide powder; solid waste; fluorine fixation; calcium ion exchanger

含氟二氧化硅粉体是氟硅酸法生产无水氟化氢过程产生的一种固体废弃物[1-4]，其主要成分为SiO_2。贵州某化工企业利用磷矿伴生资源建设20 kt/a无水氟化氢装置，每年副产10 kt干基含氟二氧化硅粉体[5]。由于存在少部分氟硅酸和游离氟，含氟二氧化硅粉体直接排放和堆存不仅会造成地下水氟污染[6-9]，引起严重生态污染，而且也是一种资源浪费。据统计，全球至少28个国家出现过饮用高氟水造成氟中毒事件[10-11]，高氟水严重危害人的身体健康和生命安全，地下水氟污染引起了国际社会高度关注。因此，对含氟二氧化硅粉体中游离氟进行固定，使其可回收利用是十分必要的。向含氟二氧化硅粉体中加入钙离子交换剂对其进行改性达到固定粉体中游离氟的作用，有利于氟污染的治理，改性后的粉体在白炭黑与防锈颜料中有着很大的应用前景[12-13]。含氟二氧化硅粉体资源化高附加值利用，支撑磷矿伴生氟资源利用产业形成环境友好的高附加值全过程闭合产业链。

［收稿日期］2023-12-21
［作者简介］赵　盈（1998-），女，贵州毕节人，助理工程师，主要从事氟硅新材料研发。E-mail:3485429706@qq.com
［基金项目］贵州省科技计划项目“磷矿伴生资源高效回收及利用技术创新研究”（黔科中引地[2022]4010）；贵州省科技计划项目“利用含氟二氧化硅生产涂料改性材料的关键技术研究”（黔科合支撑[2023]一般407）

1　实验部分

1.1　原料

含氟二氧化硅粉体（$w(SiO_2)$为39.26%，$w(F_{总})$为11.77%，$w(F_{游离})$为4.18%，$w(F_{晶格})$为7.59%）、钙离子交换剂，均来源于贵州某化工企业；去离子水。

1.2　主要仪器和设备

EVO-MA15场发射扫描电子显微镜（FESEM）；能谱仪（EDS）；JJ-1型精密增力电动搅拌器（100 kW，50 ~ 300 r/min，上海浦东物理光学仪器厂）；调温电热套（北京市永光明医疗仪器有限公司）；PHS – 3C型酸度计（上海仪电科学仪器股份有限公司）；烧杯。

1.3　实验方法

1.3.1　实验工艺流程

向100 g含氟二氧化硅粉体中加入去离子水，加热至75 ℃，搅拌转速为200 r/min，加入钙离子交换剂调节pH，反应30 min后压滤、干燥，得到改性含氟二氧化硅粉体，实验工艺流程见图1。

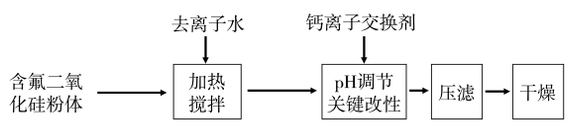


图1　含氟二氧化硅粉体改性工艺流程

1.3.2　正交实验设计

以去离子水、钙离子交换剂加入量为变量，所设计的正交实验因素水平如表1所示。

表1　正交实验因素水平

水平	A(加水量/mL)	B(钙离子交换剂加入量/g)
1	150	6
2	200	8
3	250	10
4	300	12

1.3.3　产品表征

改性后的含氟二氧化硅粉体的形貌与结构通过FESEM和EDS来分析。将导电胶粘在样品台上，再用牙签蘸取少部分粉末样品均匀撒在导电胶上，随后用耳球吹去没有粘住的样品，最后对所制备的样品进行喷金处理。最终由FESEM、EDS表征。

2　结果与分析

2.1　正交实验结果分析

在二氧化硅粉体质量为100 g、反应时间为30 min、反应温度为75 ℃、搅拌转速为200 r/min时，不同加水量和钙离子交换剂加入量对含氟二氧化硅悬浮液pH的影响见表2。从表2可知，悬浮液pH随钙离子交换剂加入量增加而升高，一方面是因为无钙离子交换剂时，粉体表面的氟离子会与水电离出的氢离子结合形成氟化氢，另一方面是氟硅酸不稳定会分解成氟化氢，氟化氢溶于水后形成氢氟酸，使得悬浮液pH较低，钙离子交换剂加入后会与溶液中氢氟酸反应（$Ca^{2+}+F^{-}\longrightarrow CaF_2\downarrow$），起到固定含氟二氧化硅粉体表面游离氟的作用；当钙离子交换剂加入量较少时，只有部分氟离子参与反应，悬浮液pH较低。只有当钙离子交换剂过量时，粉体表面的氟离子全部参与反应，悬浮液pH显著增加。

表2　含氟二氧化硅粉体中游离氟的固定正交实验结果

实验编号	A	B	悬浮液pH	实验编号	A	B	悬浮液pH
1	150	6	1.13	9	250	6	1.49
2	150	8	1.28	10	250	8	1.74
3	150	10	1.40	11	250	10	3.19
4	150	12	4.73	12	250	12	4.68
5	200	6	1.67	13	300	6	1.61
6	200	8	1.82	14	300	8	1.64
7	200	10	5.74	15	300	10	2.02
8	200	12	6.16	16	300	12	3.68

与其他组实验相比，当去离子水加入量为200 mL、钙离子交换剂加入量为10 g时，悬浮液的pH变化最为明显，这主要是因为当水量较少时，在相同的时间里，钙离子交换剂不能与含氟二氧化硅粉体充分接触，悬浮液pH较低；当加水量较多时，溶于水的钙离子交换剂量增多，参与反应的钙离子交换剂减少，悬浮液pH降低。

对表2中的数据进行处理，得到每一组的平均值与极差值（见表3），对极差进行分析可以得出：钙离子交换剂添加量对悬浮液pH影响较大，去离子水的加入量次之。同时，可以得到调节含氟二氧化硅粉体pH的最优工艺条件即为：含氟二氧化硅粉体100 g，反应时间30 min，反应温度75 ℃，去离子水加入量200 mL，钙离子交换剂加入量12 g。

表3　正交实验结果极差分析

因素	悬浮液pH				
	K_1	K_2	K_3	K_4	R
A	2.15	3.85	2.78	2.24	1.70
B	1.48	1.62	3.09	4.81	3.33

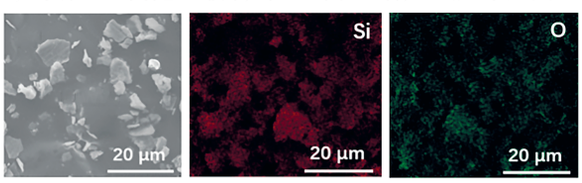
钙离子交换剂加入量（0 ~ 12 g）对含氟二氧化硅粉体中总氟和游离氟的影响如表4所示。从表4可以看出，含氟二氧化硅粉体中的游离氟随钙离子交换剂加入量增加而减少，表明钙离子交换剂有很好的固氟作用。

表 4　改性后含氟二氧化硅粉体中总氟和游离氟质量分数

钙离子交换剂加入量/g	$w(F_{总})$/%	$w(F_{游离})$/%
0	11.77	4.18
6	11.74	1.39
8	11.15	1.19
10	10.74	0.66
12	11.43	0.48

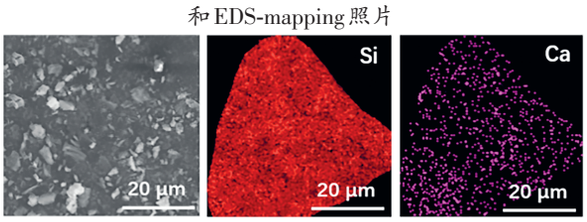
2.2　改性含氟二氧化硅粉体表征

通过 SEM 图像可以看到，含氟二氧化硅粉体粒径较小，呈微米级；粉末 SEM 和 EDS 分析结果证实了钙离子交换剂被成功加入含氟二氧化硅粉体中（见图 2 至图 4），且随着钙离子交换剂加入量增大，改性二氧化硅粉体中 Ca 占比增大（见表 5）。



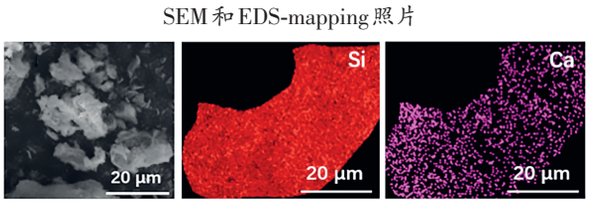
a. SEM　b. Si 的 EDS-mapping 图　c. O 的 EDS-mapping 照片

图 2　钙离子交换剂加入量为 0 时改性二氧化硅粉体的 SEM 和 EDS-mapping 照片



a. SEM　b. Si 的 EDS-mapping 图　c. Ca 的 EDS-mapping 图

图 3　钙离子交换剂加入量为 5% 时改性二氧化硅粉体的 SEM 和 EDS-mapping 照片



a. SEM　b. Si 的 EDS-mapping 图　c. Ca 的 EDS-mapping 图

图 4　钙离子交换剂加入量为 8% 时改性二氧化硅粉体的 SEM 和 EDS-mapping 照片

表 5　改性二氧化硅粉体 EDS 分析结果

元素	不同钙离子交换剂加入量下原子数占比/%			不同钙离子交换剂加入量下 w/%		
	0	5%	8%	0	5%	8%
O	58.47	58.70	58.16	46.47	48.80	48.23
F	19.06	19.62	20.00	20.17	19.37	19.70
Si	22.48	21.33	21.38	33.36	31.13	31.12
Cl		0.11	0.07		0.20	0.13
Ca		0.24	0.40		0.50	0.82

3　结论

实验探究了反应温度、反应时间以及搅拌转速一定时，钙离子交换剂与去离子水加入量对含氟二氧化硅悬浮液 pH 的影响。实验结果表明，钙离子交换剂加入量对 pH 影响最大，去离子水次之，这主要是因为钙离子交换剂会与粉体中游离 F^- 反应，从而达到固氟的作用；同时，还可以得到调节含氟二氧化硅粉体悬浮液 pH 的最优工艺条件为：含氟二氧化硅粉体 100 g，反应时间 30 min，反应温度 75 ℃，去离子水加入量 200 mL，钙离子交换剂加入量 12 g。这项工作不仅有利于氟污染的治理，同时为含氟二氧化硅粉体中游离氟的固定提供一种新的方法，对氟化工企业的可持续发展有着一定的积极意义，改性二氧化硅在白炭黑以及防锈颜料的应用中有着广阔的应用潜力和开发价值。

［参考文献］

［1］ 隋岩峰，刘松林，秦红.氟化铵溶解含氟硅渣制备氟硅酸铵的实验研究[J].无机盐工业，2020，52(1)：76-78.

［2］ 杨三可，李白玉，汤仁恒.利用废弃物含氟硅渣生产白炭黑产品[J].河北化工，2012，35(11)：68-71.

［3］ 刘玉强.磷肥工业副产含氟硅渣的利用现状和建议[J].硫磷设计与粉体工程，2021(5)：39-42.

［4］ 刘旭，杨俊.含氟硅渣循环使用提高湿法磷酸氟回收的研究[J].广州化工，2015，43(19)：44-45.

［5］ 何川，李白玉，刘松林.利用废弃物含氟硅渣制白炭黑实验研究[J].硫磷设计与粉体工程，2013(4)：10-13.

［6］ KOUNBACH S，EMBAREK B M，MAHI L，et al. Simultaneous determination of H_2SiF_6，HF and total fluoride in fluorosilicic acid recovered from wet phosphoric acid production by potentiometric titration[J]. Microchemical Journal，2022，175：107152.

［7］ HE B B，ZHU Y Z，ZU Y，et al. Designing an efficient fluorine recovery strategy for wet-process phosphoric acid purification by disclosing competitive complexation behavior between fluorine species and metal cations [J]. Sep Purif Technol，2023，320：124219.

［8］ HE B B，ZU Y，NIE Y X，et al. Investigation on the fluorine recovery mechanism by air stripping for synthetic and industrial wet process phosphoric acid[J]. Carbon Letters，2023，33(7)：2313-2325.

［9］ 胡玉江.兰州地区环境中氟(F)的污染[J].甘肃科技，2006(3)：15-16.

［10］ 张宇琦，徐惠风，文波龙，等.环境中的氟及其环境效应与污染治理[J].农业资源与环境学报，2024，41(1)：164-174.

［11］ 李祥志，曹文庚，李英，等.含氟地下水的危害、治理技术现状与进展[J].中国地质，2024，51(2)：457-482.

［12］ 尹康，雷德华.离子交换型防锈颜料在水性环氧酯涂料中的应用[J].涂层与防护，2023，44(7)：41-44.

［13］ 尹康，喻宁亚.钙离子交换防锈颜料的研究进展[J].广东化工，2022，49(20)：95-97.