

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99118676.1

[43] 公开日 2001 年 3 月 7 日

[11] 公开号 CN 1286217A

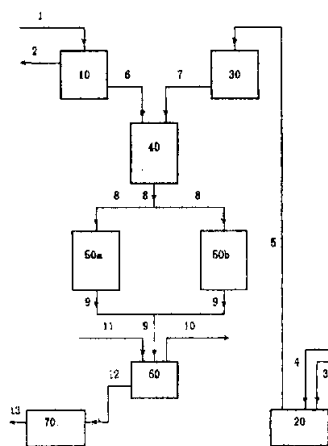
[22] 申请日 1999.8.30 [21] 申请号 99118676.1
 [71] 申请人 浙江衢化氟化学有限公司
 地址 324004 浙江省衢州衢化氟化学有限公司吴金亮
 [72] 发明人 吴金亮 汪逸萍 邹凤俐

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 以无水氟化氢副产氟硅酸为原料生产氟硅酸钠

[57] 摘要

本发明涉及无机化工产品氟硅酸钠的一种生产方法。其特征在于所用氟硅酸是以萤石和硫酸为原料生产无水氟化氢过程的副产物,所用氯化钠是就近采购的金属阳极隔膜电解槽用盐水。经化学反应、增稠、离心干燥等工艺过程获得副产品氟硅酸钠。该副产品适用于生产玻璃马赛克的辅助原料。实施本发明能使以萤石和硫酸为原料生产无水氟化氢过程中的副产物氟硅酸实现变废为利。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 本发明涉及无机化工产品氟硅酸钠的一种生产方法。原料经计量、化学反应、增稠、离心干燥等工艺过程获得副产品氟硅酸钠。其特征是原料氟硅酸是无水氟化氢副产氟硅酸；原料氯化钠采用氯化钠饱和溶液。

2. 根据权利要求1所述的原料氟硅酸，其特征是这种氟硅酸是以酸级萤石精矿粉和硫酸为原料生产无水氟化氢过程中，无水氟化氢精馏塔尾气用水吸收而得。无机械杂质、 H_2SiF_6 含量15~25%(wt), HF含量0.1~3%，其余是水。

3. 根据权利要求1所述的原料氯化钠，其特征是这种氯化钠饱和溶液是金属阳极隔膜电解槽用盐水，就近采购，含氯化钠 $\geq 315Kg/m^3$ 。

4. 根据权利要求1所述的副产品氟硅酸钠，其特征是 Na_2SiF_6 含量(以干基计) $\geq 95\%$ (wt), 游离酸含量(以HCl计) $\leq 1.0\%$ (wt), H_2O 含量 $\leq 15\%$ (wt), 适用于生产玻璃玛赛克的辅助原料。

5. 根据权利要求1所述的工艺过程，其特征是省略了化盐和盐水精制、产品回转干燥及粉碎。

6. 根据权利要求1所述的化学反应，其特征是间歇操作，反应压力：常压，反应温度： $\geq 25^\circ C$ ，氯化钠的实际投入量：理论值*1.05。

说明书

以无水氟化氢副产氟硅酸为原料生产氟硅酸钠

本发明涉及无机化工产品氟硅酸钠的一种生产方法。所用主要原料之一是以酸级萤石精矿粉和硫酸为原料生产无水氟化氢过程的副产物即氟硅酸。

经专利检索和文献查阅，未见以无水氟化氢副产氟硅酸为原料生产氟硅酸钠的工艺流程和工艺技术条件。

据中国专利信息网中国专利信息检索，在19950316，由云南省昆明市磷肥厂余世柏申请的（申请号95100688）发明专利，公告号1131124，“以萤石为原料生产氟硅酸钠”。该发明的原料路线和工艺流程与本发明截然不同。除此，未见与本发明相近的同类发明。

据查1993年10月，原化学工业部天津化工研究院等编化工产品手册《无机化工产品》（第二版）P424，叙述了过磷酸钙副产法生产氟硅酸钠，又1996年1月天津化工研究院等编《无机盐工业手册》（第二版）上册P883，叙述了磷肥副产法和中和法生产氟硅酸钠，均未见以无水氟化氢副产氟硅酸为原料生产氟硅酸钠的工艺流程和工艺技术条件。过磷酸钙副产法和磷肥副产法，属同一种方法的不同名称。该方法所用氟硅酸的来源与本发明不同。磷肥副产法的氟硅酸由磷矿粉与硫酸生产磷肥时产生的废气用水吸收而得。本发明的氟硅酸由萤石精矿粉与硫酸生产无水氟化氢过程中，由精馏尾气经水吸收而得。二种氟硅酸的组分、杂质含量亦不同。氟硅酸钠的生产工艺流程，亦因产品用途不同而不同。本发明的产品适用于生产玻璃马赛克的辅助原料。生产工艺过程与磷肥副产法相比有较大简化。本发明与中和法不同在于中和法用碳酸钠（或氢氧化钠），本发明用氯化钠饱和溶液。

本发明具有以下技术特点和技术进步：

经科学试验，开发了以无水氟化氢副产氟硅酸为原料生产副产品氟硅酸钠的工艺流程和工艺技术条件。

采用金属阳极隔膜电解槽用氯化钠饱和溶液，就近采购。该溶液纯净、无杂质。省略了化盐和盐水精制过程。

副产品氟硅酸钠与玻璃马赛克厂实行产销结合，根据用户的实际使用情况，产品经离心机脱水干燥后即可出厂。免却了产品的回转干燥和粉碎过程。

说明书

本发明能实现变废为利。1992年本发明开发成功。93年，本发明在浙江衢化氟化学有限公司实施，投资30万元建成与10000t/a引进技术的无水氟化氢装置相配套的氟硅酸钠装置。94年试生产，95年至今一直正常运行。获效益如下：

节约废水处理设施基建投资费用：547万元

节约废水处理设施运行费用：430万元/年

回收副产品氟硅酸钠效益：26.6万元/年

本发明的目的是变废为利。无水氟化氢生产装置的副产氟硅酸因浓度偏低，数量不大，销售无主。若稀释作为含氟酸性废水处理，处理量约为二十万 m^3/a 。不但需耗资建设含氟酸性废水处理设施和支付日常处理费用，且造成资源流失。本发明旨在消除这些弊端，并获得一定经济效益。

生产原理所依据的化学反应式如下：



根据反应式[I]，所需的原料为氟硅酸和氯化钠二种。

氟硅酸是以酸级萤石精矿粉和硫酸为原料生产无水氟化氢过程中，无水氟化氢精馏塔尾气用水吸收而得，化学反应式如下：

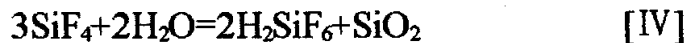
酸级萤石精矿粉与硫酸反应，生成氟化氢和石膏：



酸级萤石精矿粉中的杂质二氧化硅与氟化氢反应，生成四氟化硅和水：



无水氟化氢精馏塔尾气中的 SiF_4 ，用水吸收生成氟硅酸，并析出部分二氧化硅：



为防止部分二氧化硅析出，加入氢氟酸，使二氧化硅生成四氟化硅，反应式同[III]。

这种副产氟硅酸溶液，无机械杂质， H_2SiF_6 含量15~25% (wt)，HF含量0.1~3%(wt)，其余是水。

氯化钠采用氯化钠饱和溶液，是金属阳极隔膜电解槽用盐水，就近采购，含氯化钠 $\geq 315Kg/m^3$ 。

说 明 书

附图示出了本发明的工艺过程（见附图）。(10)是氟硅酸计量槽，(20)盐水电解槽，(30)盐水计量槽，(40)反应釜，(50a、b)增稠槽，(60)离心机，(70)沉淀池。氟硅酸在无水氟化氢装置氟硅酸日槽经化学检验通过泵送（未示出）经管道(1)加入(10)计量。(2)是(10)的溢流管，去氟硅酸日槽。氟硅酸经(6)进入(40)。氯化钠饱和溶液由槽车运输（未示出），经管道(3)自流卸入(20)。压缩空气由(4)进入(20)。盐水经(5)加入(30)计量，经(7)加入(40)。开启反应釜搅拌器，使氟硅酸与盐水充分反应。反应产物经(8)卸入(50a、b)增稠后，经(9)进入(60)脱水干燥。用工业水(11)洗涤，再脱水干燥。副产品(10)计量包装出厂（未示出）。废液经(12)自流入(70)，经沉淀，废液经(13)去废水处理站（未示出）。

间歇操作，工艺技术参数如下：

反应压力：常压。

反应温度： $\geq 25^{\circ}\text{C}$ 。即化盐装置精制盐水贮槽和无水氟化氢装置氟硅酸日槽的操作温度。

氯化钠实际投入量：理论值 * 1.05。

原料、公用工程的规格及单耗：

类别	名称	规格	单耗(t/t)*	备注
原料	a)氟硅酸	H ₂ SiF ₆ :15~25%(wt) HF:0.1~3%(wt) 水:余量	4.12	按H ₂ SiF ₆ 20%计 按HF1.5%计
	b)盐水	氯化钠饱和溶液 NaCl $\geq 315\text{Kg/m}^3$	2.83m ³ /t	按315克/升计
公用工程	a)压缩空气	$\leq 40^{\circ}\text{C}$, 0.3~0.4MPa G	11.0Nm ³ /t	
	b)电	380/220V	12Kwh/t	
	c)工业用水	0.2MPa G	1	

* 单耗中，产品以100%Na₂SiF₆计。

搅拌、反应时间：30分钟。

反应产物静置、增稠时间：16小时。

副产品氟硅酸钠质量按企业标准Q/JHGS 108-1998控制。氟硅酸是无水氟化氢装置的副产物，又氟硅酸钠产品主要用于生产玻璃马赛克的辅助原料，且与

说明书

玻璃玛赛克厂实行产销结合，因此，根据生产、消费双方的实际条件，本发明的氟硅酸钠产品，作为无水氟化氢装置的副产品。该副产品的部分质量指标与ZBG 12017-89相比有如下调整（均为wt%）。

氟硅酸钠(以干基计)含量由一级品 $\geq 98.5\%$ ，合格品 $\geq 97.0\%$ ，调整为 $\geq 95\%$ 。

105℃干燥失重，由一级品 $\leq 0.40\%$ ，合格品 $\leq 0.60\%$ ，调整为产品水分 $\leq 15\%$ 。以折干基计销售额。

游离酸(以HCl计)含量由一级品 $\leq 0.15\%$ ，合格品 $\leq 0.20\%$ ，调整为 $\leq 1.0\%$ 。

生产过程中，不产生废气、废渣。每吨产品(100%Na₂SiF₆计)，生成含HCl8%(wt)左右的废水约6m³，作中和处理即可。

因为生产过程是液相反应、液固分离等化工单元操作。无有毒有害气体和粉尘排出。且反应在常温常压下进行，因此劳动安全和工业卫生条件较好。但生产过程中仍需注意氟硅酸、酸性废水有腐蚀性，氟硅酸钠有毒，操作人员须穿戴劳动保护用品，避免直接接触。

本发明与磷酸副产法相比，省略了化盐及盐水精制、产品回转干燥及粉碎，因此，具有流程短、设备少、占地小、投资省、易操作控制和环境保护、劳动安全、工业卫生条件较好、能耗低等特点。实施本发明能使以萤石和硫酸为原料生产无水氟化氢过程的副产物氟硅酸变废为利，获取一定经济效益。

使用如附图相同的工艺过程、与10000t/a无水氟化氢装置配套的氟硅酸钠装置，说明本发明。

- (10) 氟硅酸计量槽 $\phi 1200 \times 1360$ $V=1.54\text{m}^3$ P.V.C
- (20) 盐水扬液槽 $\phi 1200 \times 3150$ $V=3.34\text{m}^3$ 钢衬橡胶
- (30) 盐水计量槽 $\phi 900 \times 1320$ $V=0.839\text{m}^3$ Q235
- (40) 反应釜 $\phi 1400 \times 2350$ $V=2.88\text{m}^3$ 钢衬橡胶
- (50a、b) 增稠槽 $\phi 1600 \times 2900$ $V=4.5\text{m}^3$ 钢衬橡胶
- (60) 离心机 SS-800B 钢衬橡胶
- (70) 沉淀槽 长*宽*深 = 2000*1500*1500 $V=4.5\text{m}^3$ P.V.C

该装置一天开一班，白天班运行，日处理副产氟硅酸6.7吨。其组分为H₂Si

说 明 书

F₆含量15%，HF含量0.5%，其余是水。氟硅酸经计量加入反应釜(40)。氯化钠饱和溶液含NaCl 317Kg/m³，每天3.03m³，经计量加入(40)。边加入盐水边搅拌。每釜料的盐水15分钟加完，搅拌、反应30分钟结束。尔后卸入增稠槽(50a、b)，待次日上班后，开启离心机脱水、洗涤脱水、产品计量包装。待增稠槽卸空，即可重复上述操作。获得副产品氟硅酸钠1.41t/d(包装量)。Na₂SiF₆含量98.5%(wt)，水分12%(wt)，酸度(以HCl计)0.5%(wt)，另排出含HCl 5.9%(wt)的废水9m³。

说明书附图

