

# 磷矿硅渣合成NaA型分子筛及应用于湿法磷酸脱氟的研究

梁豫丹<sup>1,2</sup>, 汪喜敏<sup>1</sup>, 吴桂英<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉

<sup>2</sup>国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 湖北 武汉

收稿日期: 2024年4月9日; 录用日期: 2024年6月26日; 发布日期: 2024年7月8日

## 摘要

湿法磷酸中氟的存在会影响磷酸的品质, 需要将其脱除。而磷矿硅渣如果不加以处理, 会造成严重污染。采用磷矿硅渣为原料合成NaA型分子筛, 探究硅源溶液pH对分子筛合成的影响, 通过X射线粉末衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)对NaA型分子筛进行表征, 对NaA型分子筛的晶型结构和表面形貌进行了讨论分析; 以分子筛为脱氟剂, 对湿法磷酸脱氟, 考察了分子筛颗粒大小、过柱时间和次数对脱氟效果的影响。结果表明, 将磷矿硅渣制成硅源溶液和铝源溶液后, 添加铝酸钠使凝胶混合物组成为Si:Na:Al:F = 1:5.1~7.4:1~2.3:4.27水热晶化合成NaA型分子筛, 硅源溶液的pH降低时会得到冰晶石( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )。使用NaA型分子筛对湿法磷酸脱氟, 分子筛颗粒大小为1~1.6 mm, 过柱时间为30 min, 过柱3次时脱氟率最高达到47.21%。

## 关键词

NaA型分子筛, 湿法磷酸, 脱氟

# Synthesis of NaA-Type Molecular Sieves from Silica Slag of Phosphate Ore and Its Application to Defluorination of Wet Process Phosphoric Acid

Yudan Liang<sup>1,2</sup>, Ximin Wang<sup>1</sup>, Guiying Wu<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

<sup>2</sup>National Engineering and Technology Research Center for Development & Utilization of Phosphorous Resources, Wuhan Hubei

Received: Apr. 9<sup>th</sup>, 2024; accepted: Jun. 26<sup>th</sup>, 2024; published: Jul. 8<sup>th</sup>, 2024

文章引用: 梁豫丹, 汪喜敏, 吴桂英. 磷矿硅渣合成 NaA 型分子筛及应用于湿法磷酸脱氟的研究[J]. 化学工程与技术, 2024, 14(4): 223-230. DOI: 10.12677/hjct.2024.144024

## Abstract

The presence of fluorine in wet process phosphoric acid affects the quality of phosphoric acid and needs to be removed. Phosphate silica residue can cause serious pollution if not treated. The NaA-type molecular sieves were synthesized from phosphate silica dregs, and the effect of pH of silica source solution on the synthesis of molecular sieves was investigated. The NaA-type molecular sieves were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), and the crystalline structure and surface morphology of the NaA-type molecular sieves were discussed and analyzed; the molecular sieves were used as a defluorinating agent for defluorination of wet process phosphoric acid, and the effects of the sieves' particle size, time and frequency on the effect of defluorination were examined. The effects of molecular sieve particle size, time and number of times on the defluorination effect were investigated. The results showed that after the silicon and aluminum source solutions were made from phosphate silica residue, sodium aluminate was added to make the gel mixture composed of Si:Na:Al:F = 1:5.1~7.4:1~2.3:4.27 NaA-type molecular sieves were synthesized by hydrothermal crystallization, and cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) was obtained when the pH of the silicon source solution was lowered. The defluorination of wet process phosphoric acid was carried out using NaA-type molecular sieves with the particle size of 1~1.6 mm, the column passing time was 30 min, and the highest defluorination rate of 47.21% was achieved when the column was passed for three times.

## Keywords

NaA-Type Molecular Sieve, Wet Process Phosphoric Acid, Defluorination

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

在磷化工行业中，氟的存在给行业带来额外经济效益的同时也带来了极大的风险，据统计，在磷酸生产过程中，磷矿中大部分氟最终都会以氟离子的形式留在反应液中，这些氟离子如果不分离出来，就会对下游产品的质量产生严重影响[1]。此外，如果氟离子分离的不彻底，就会分配到废液中，如果直接排放就会导致水土的污染，而使用氟超标的磷肥产品必然会导致农作物或动物的氟中毒[2]。因此，湿法磷酸过程中氟的分离环节显得尤为重要[3]。

我国对于湿法磷酸的净化研究起步于 20 世纪 80 年代，经过近 40 年的发展，已经取得较大的突破，部分技术已经实现工业化。目前，国内外比较常用的氟分离方法有：化学沉淀法、真空浓缩法、溶剂萃取法、离子交换法、离子吸附法等。离子吸附法主要包括骨炭法、活性氧化铝法、活性氧化镁法和沸石法。分子筛是通过  $\text{SiO}_4$  和  $\text{AlO}_4$  四面体共享桥氧原子构成规则的孔道并具备平均孔径的硅铝酸盐水合物，具有优良的吸附和催化性能，目前已被广泛应用于化工、环保和食品工业等多个领域[4] [5]。随着分子筛吸附剂的不断开发，一些具有选择吸附特性的改性分子筛也开始用于除氟研究[6]，含氟的离子被分子筛以离子吸附的机理除去，这些分子筛吸附剂与天然沸石相比有着更大的吸附容量与吸附选择性，在湿法磷酸除氟领域有着很大的应用前景。

目前工业上制备分子筛使用的化学试剂成本高且工艺复杂，阻碍了分子筛的应用空间，降低原材料

的成本已成为分子筛发展的主要目的[4]。磷矿硅渣是一种待回收的利用氟硅酸生产氟化铝过程中产生的矿渣，由于本身的溶解性很差，回收利用十分困难，但富含丰富的 Si、F 和 Al，是制备分子筛的天然原材料。

本文采用磷矿硅渣为原料，添加适量的铝源，通过水热法制备 NaA 型分子筛，探究合成分子筛的最佳条件，将分子筛作为脱氟剂，对湿法磷酸脱氟，优化脱氟的实验条件，使得湿法磷酸中氟的浓度达到国家排放标准，在解决氟危害问题的同时降低分子筛生产成本，是一种兼具节约经济和绿色环保双重效益的技术。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂与仪器

磷矿硅渣和湿法磷酸来自某化工企业，其余化学试剂氟化钠、溴甲酚绿、氢氧化钠、盐酸、一水合柠檬酸、二水合柠檬酸三钠、氢氟酸、铝酸钠、硝酸均为分析纯，购于国药集团化学试剂有限公司。

PFS-80 精密氟度计，日本理学 D-MAX2500/PCX 射线衍射仪，日本 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜 - 能谱分析仪，上海一恒 DHG-9070A 鼓风式干燥箱。

### 2.2. NaA 型分子筛的制备

使用氢氧化钠溶液溶解磷矿硅渣，过滤得到母液为硅源溶液，滤饼干燥后溶于氢氟酸溶液后作为铝源溶液；将硅源溶液加入三口烧瓶后加入适量的铝酸钠，搅拌均匀后缓慢加入铝源溶液，制成凝胶之后水热晶化一段时间，凝胶中各组分组成为 Si:Na:Al:F = 1:5.1~7.4:1~2.3:4.27，得到 NaA 型分子筛。

### 2.3. 分子筛的表征

SEM 以观察分子筛晶粒尺寸和形貌，仪器的放大倍数为 18~300,000 倍，加速电压 0.5 kV~30 kV。XRD 用于测定分子筛的晶型及结晶度，工作电流和电压分别为 40 mA 和 40 kV，Cu-K $\alpha$  辐射( $k = 0.154$  nm)，扫描范围为 5°~80°，扫描速率为 2°/min。

### 2.4. 湿法磷酸脱氟实验

将分子筛填充进自制的层析柱，随后将湿法磷酸(含氟量 10.000 g/L)倒入层析柱中进行脱氟，分子筛材料可进行多次脱氟或者同一批磷酸多次经过层析柱进行脱氟。

氟离子浓度的测定参照国标 GB/T 1872-1995 [7]使用氟离子选择电极法，具体测试方法如下：

取 1 mL 湿法磷酸，蒸馏水定容至 100 mL，取 10 mL 稀释液于 50 mL 容量瓶中，滴加 5 滴柠檬酸 - 柠檬酸钠缓冲溶液和 2 滴溴甲酚绿指示液，用氢氧化钠溶液滴定至溶液恰好呈蓝色，再用硝酸溶液返滴至恰好呈黄色，加 20 mL 柠檬酸 - 柠檬酸钠缓冲溶液，蒸馏水定容，转移至烧杯中；将氟离子选择性电极与甘汞参比电极插入烧杯中，测量平衡时的 pF、电位值。将所得电位值代入标准工作曲线中，就可以计算出磷酸中氟的浓度，其中氟标准曲线的绘制方法为：

Table 1. Fluorine standard solutions and corresponding potentials

表 1. 氟标准溶液与对应电位

pF	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
E/mv	31.5	90	148.6	202	255.9

使用 pF = 1 氟化钠标准溶液进行梯度稀释，取 5 mL 稀释定容至 50 mL 得到 pF = 2 的氟标准溶液。

通过同样的方法得到 pF 为 3、4、5 的氟标准溶液。将氟标准溶液依照氟浓度由低到高的顺序，用氟离子电极依次读取电位 E (mV)。由电位 E 与 pF 绘制氟标准曲线，如表 1 所示：

根据表中数据绘制出标准曲线图，如图 1 所示，拟合方程为  $pF = 0.01782 E + 0.40508$ ， $R^2 = 0.99947$ 。

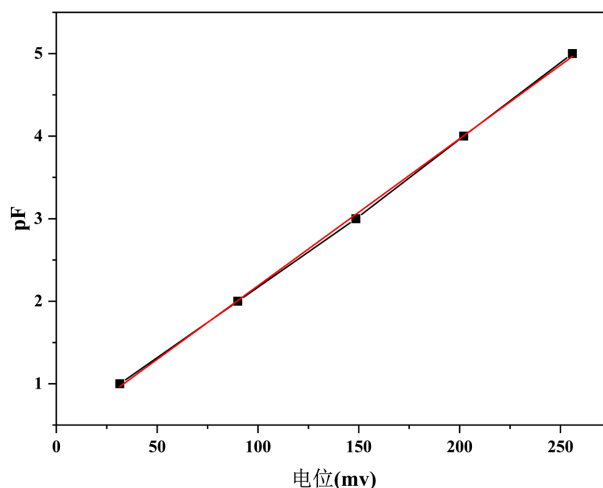


Figure 1. Potential E versus pF standardized curve

图 1. 电位 E 与 pF 标准曲线图

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. NaA 型分子筛的表征结果

##### 3.1.1. NaA 型分子筛的 XRD 分析结果

对合成的样品进行 XRD 表征，确定其晶体结构。如图 2 所示，该样品的 XRD 谱图与 NaA 分子筛的标准谱图(PDF 卡片#39-0222)特征峰一致，分别为  $2\theta = 10.158^\circ$ 、 $12.45^\circ$ 、 $16.093^\circ$ 、 $21.647^\circ$ 、 $23.966^\circ$ 、 $27.089^\circ$ 、 $29.919^\circ$  及  $34.155^\circ$ ，对应 d 值分别为 8.701、7.104、5.503、4.102、3.710、3.289、2.984、2.623 等，并无其他杂峰，表明该样品为无杂质的 NaA 型分子筛。

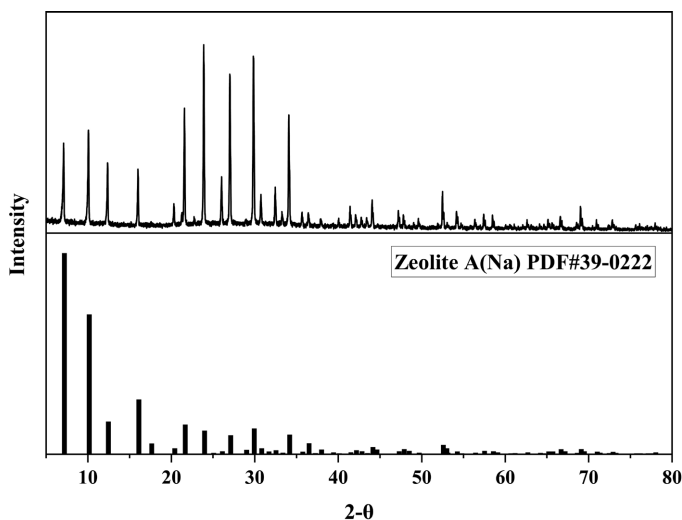


Figure 2. XRD spectra of NaA type molecular sieves

图 2. NaA 型分子筛的 XRD 谱图

### 3.1.2. NaA 型分子筛的 SEM 分析结果

如图 3 所示, 对 NaA 型分子筛进行 SEM 表征, 通过观察可以发现 NaA 型分子筛是具有斜切边的立方晶体结构, 晶体的横截面尺寸为 1.831 nm, 此斜切边结构显著影响了 NaA 型分子筛的性质, 再加上 NaA 型分子筛本身优异的阳离子交换性能, 因此具有出色的吸附性能和稳定性[8]。

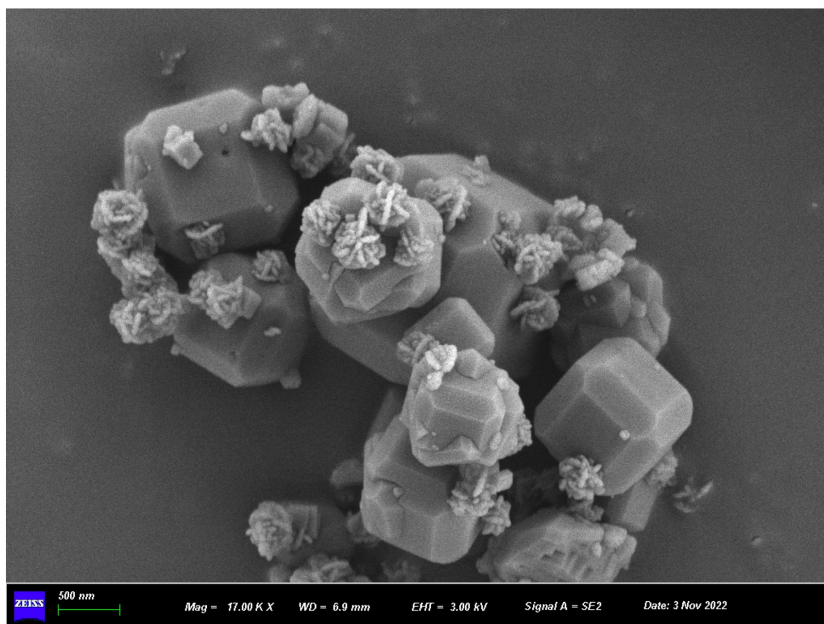


Figure 3. SEM spectra of NaA-type molecular sieves

图 3. NaA 型分子筛的 SEM 谱图

### 3.1.3. 硅源溶液 pH 对分子筛的影响

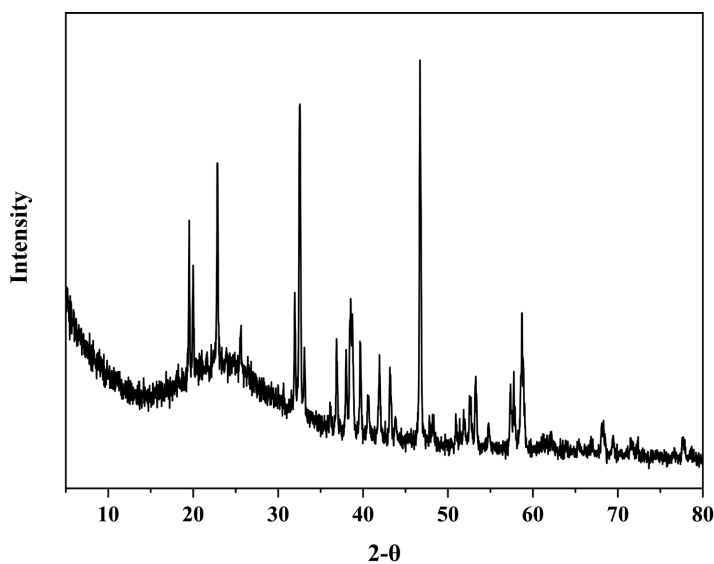


Figure 4. XRD spectrum of Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> synthesized by changing solution pH

图 4. 改变溶液 pH 合成的 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> 的 XRD 谱图

为了探究硅源溶液 pH 对结果的影响, 使用氢氟酸溶液将硅源溶液的 pH 调至 12 左右, 再将其和铝

源溶液制成凝胶水热合成得到样品,对样品进行 XRD 表征,经检索  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  的标准谱图(PDF 卡片 #25-0772)的特征峰分别为  $2\theta = 19.537^\circ$ 、 $19.981^\circ$ 、 $22.866^\circ$ 、 $25.584^\circ$ 、 $31.971^\circ$ 、 $32.557^\circ$ 、 $33.114^\circ$  及  $36.115^\circ$  等,对应  $d$  值分别为 4.540、4.440、3.886、3.479、2.797、2.748、2.703 及 2.485 等。如图 4 所示,该样品 XRD 谱图与  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  的标准谱图的特征峰一致,同时带有不定型  $\text{SiO}_2$  杂峰。因此硅源溶液的 pH 与 NaA 型分子筛能否合成关系重大,硅源溶液 pH = 14 时可以得到纯净的 NaA 型分子筛,否则会导致实验失败。改变硅源溶液的 pH 虽未成功合成 NaA 型分子筛,但是最终得到  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  晶体,也扩展了磷矿硅渣的应用场景。

## 3.2. 湿法磷酸脱氟结果

### 3.2.1. 分子筛颗粒大小的影响

根据表 2 的数据显示,分子筛颗粒尺寸越小,脱氟效果越显著。具体而言,NaA 型分子筛的脱氟效果按颗粒大小依次为:  $1\sim 1.6\text{ mm} > 1.7\sim 2\text{ mm} > 3\sim 5\text{ mm}$ 。相应地,脱氟率分别为 36.00%、34.79% 和 22.43%。因为相同质量下,NaA 型分子筛的内表面积大于球状分子筛,孔隙率更高,吸附性更强,其脱氟效果也更明显。

Table 2. Defluorination results for different molecular sieve particle sizes

表 2. 不同分子筛颗粒大小的脱氟结果

分子筛大小(mm)	脱氟后氟浓度(g/L)	脱氟率(%)
3~5	7.757	22.43
1.7~2	6.521	34.79
1~1.6	6.400	36.00

### 3.2.2. 过柱时间的影响

从表 3 中可以看出,当过柱时间从 5 min 增加到 30 min 时,脱氟率从 14.15% 提高到 34.79%,过柱时间越长,脱氟率越高,过柱时间变为 40 min 时,脱氟率为 36.00%,对比 30 min 没有明显变化,这种现象可能由是磷酸与分子筛的接触时间增长能更多地吸附磷酸中的氟所导致,而最后脱氟效果增幅不明显可能有两种原因,一种是分子筛的吸附量达到饱和,一种是氟与磷酸中残留的金属杂质结合形成络合物而不能被吸附[9]。综合考虑,使用 NaA 型分子筛脱氟时过柱时间 30 min 时效果最好。

Table 3. Defluorination results with different column times

表 3. 不同过柱时间的脱氟结果

过柱时间(min)	脱氟后氟浓度(g/L)	脱氟率(%)
5	8.585	14.15
10	7.370	26.30
20	7.021	29.79
30	6.521	34.79
40	6.400	36.00

### 3.2.3. 过柱次数的影响

如表 4 所示,增加过柱次数可以提高脱氟效果,将脱氟率从 36.00% 提高到了 47.21%,由此可见,随着过柱次数的增加,湿法磷酸中的氟离子浓度可以进一步去除,但是脱氟效率会依次降低,经过 3 次过

柱后, 湿法磷酸中的氟离子浓度基本保持稳定, 经检测可知磷酸中仍有约 50% 的氟离子无法被分子筛吸附, 分析可能存在两个原因: 一个是 NaA 型分子筛的吸附量达到饱和, 分子筛吸附的可能是全部都是氟离子, 也有可能是其他阴离子与氟离子竞争吸附导致吸附量达到饱和; 另一个原因可能是剩余的氟离子的存在形式过于紧密(与湿法磷酸中的金属离子形成络合物等)无法被分子筛吸附剂吸附。综合考虑, 使用 NaA 型分子筛脱氟 3 次时效果最好。

**Table 4.** Defluorination results with different number of column passes  
**表 4.** 不同过柱次数的脱氟结果

过柱次数(次)	脱氟后氟浓度(g/L)	脱氟率(%)
1	6.400	36.00
2	5.704	42.96
3	5.359	46.41
4	5.279	47.21
5	5.279	47.21

### 3.2.4. 分子筛脱氟的机理

氟是通过离子吸附机理被 NaA 型分子筛从湿法磷酸中除去的。Naskar 等[10]在研究氟在吸附时与溶液 pH 的关系时, 推测氟的吸附发生在分子筛(胶体水合氧化铝改性)的表面羟基上, 分子筛颗粒具有表面羟基(-OH), 含氟的负离子通过氢键与 NaA 型分子筛相互作用, NaA 型分子筛在溶液 pH 值低于分子筛的零电荷点( $pH_{pzc}$ )时其表面羟基会发生质子化( $pH < pH_{pzc}$ ), 此时, 具有质子化表面羟基(-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>)的 NaA 型分子筛会通过静电吸引与含氟的负离子结合; 当然, 当溶液 pH 值高于 NaA 型分子筛材料的零电荷点时( $pH > pH_{pzc}$ ), 溶液中的羟基离子和含氟的负离子会发生竞争吸附, 从而降低 NaA 型分子筛对含氟的氟离子的吸附效率。综上所述, 氟是通过离子吸附机理被分子筛材料从湿法磷酸中除去的, 含氟负离子通过静电作用与 NaA 型分子筛的表面羟基结合。大多数含铝吸附剂在 pH 比较低的环境下具有吸附能力, 也可以解释该离子吸附的机理。

## 4. 结论

本文以磷矿硅渣为原料合成 NaA 型分子筛, 并将其应用于湿法磷酸脱氟, 考察了分子筛颗粒大小、过柱时间和次数对脱氟效果的影响, 得到如下结论: 当各组分组成为 Si:Na:Al:F = 1:5.1~7.4:1~2.3:4.27 时水热可得到 NaA 型分子筛, 硅源溶液的 pH 降低则会得到 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>; 分子筛颗粒大小为 1~1.6 mm、过柱时间为 30 min、过柱 3 次时脱氟率最高达到 47.21%。

## 参考文献

- [1] 徐明成, 张存康, 母云冲, 等. 湿法磷酸氟回收系统技术改造[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(7): 39-40.
- [2] 王欣新. 氟化物污染的危害及其治理[J]. 农家参谋, 2019(16): 191-220.
- [3] 袁鹏鹏, 彭朝凯, 刘成龙, 等. 湿法磷酸脱氟工艺的研究现状与发展方向[J]. 湿法冶金, 2024, 43(1): 9-14.
- [4] 张博超, 张洲朋, 赵文豪, 等. 利用煤矸石合成沸石分子筛的应用进展[J]. 煤炭技术, 2023, 42(11): 252-255.
- [5] Liu, T., Jin, F., Wang, X., et al. (2017) Synthesis of Titanium Containing MCM-41 from Industrial Hexafluorosilicic Acid as Epoxidation Catalyst. *Catalysis Today*, **297**, 316-323. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.011>
- [6] 严远志, 吴桂英, 金放. 湿法磷酸副产氟硅酸合成的硅铝 MCM-41 分子筛作为磷酸吸附脱氟剂的研究[J]. 山东化工, 2019, 48(12): 19-21.

- [7] 国家技术监督局. GB/T 1872-1995. 磷矿石和磷精矿中氟含量的测定离子选择性电极法[S]. 北京: 标准出版社, 1995.
- [8] 徐如人, 庞文琴, 霍启升. 分子筛与多孔材料化学[M]. 第2版. 北京: 科学出版社, 2015: 529-557.
- [9] Zhang, J., Tian, C. and Xu, Y. (2023) Effective Removal of Fluorine Ions in Phosphoric Acid by Silicate Molecular Sieve Synthesized by Hexafluorosilicic Acid. *Separation and Purification Technology*, **305**, 122395-122405. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122395>
- [10] Naskar, M.K. (2020) Preparation of Colloidal Hydrated Alumina Modified NaA Zeolite Derived from Rice Husk Ash for Effective Removal of Fluoride Ions from Water Medium. *Journal of Asian Ceramic Societies*, **8**, 437-447. <https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1749375>