

生产氟化铝法酸

工人教材

国营铝厂 编

冶金工业出版社

酸法氟化鹽生产工人教材

国营铝厂編

編輯：王迺彬 設計：魯芝芳 莫哲 校對：吳研琪

—— * ——

冶金工業出版社出版(北京市灯市口甲45號)

北京市書刊出版業營業登記證出字第093號

通州区印刷厂印 新华書店發行

—— * ——

1959年8月第1版

1959年8月北京第一次印刷

印數2,520册

开本 787×1092·1/32·15,000字·环排印·插頁2

—— * ——

統一書号 15062·1708 定价 0.11 元

酸法氟化鹽生产工人教材

· 国营鋁厂 編

冶金工業出版社

目 录

出版者的話	3
第一节 氟化鹽的性質和用途	4
一、冰晶石	4
二、氟化鋁	6
三、氟化鈉	6
第二节 氟化鹽的制造及原料	7
一、原料	7
二、原料准备及輸送	9
三、冰晶石的制造	10
四、氟化鋁的制造	12
五、氟化鈉的制造	14
第三节 氟化氫及精氟酸的制造	16
1. 生产氟氫酸所需要的原料	16
2. 生产氟化氫的化学反应	16
3. 生产氟化氫的生产过程	17
4. 影响反应的一些因素	18
5. 精氟酸的制造	19
第四节 生产中易發生事故的原因及防止方法	20
1. 煤气	20
2. 煤气管路檢修	21
3. 反应爐的操作注意事項	22
4. 合成冰晶石氟化鋁、氟化鈉时的注意事項	23

出版者的話

自从党中央和毛主席向全党和全国人民提出了技术革命的偉大号召后，广大工人、农民、机关干部、学生都掀起了学习技术的高潮。全国各地大量兴办中小型鋁厂，要培訓大批的技术工人，这些企业的领导干部和一般工作人员也迫切要求学习和掌握技术知識，以便在工作中做出更大的貢獻，为了适应这方面的迫切需要，我們整理了国营鋁厂技工学校的培訓教材，陸續出版，以供做各有关企业的工人技术学校或訓練班之教材。这些企业的一般工作人员也可以用做自学参考讀物。

本书中通俗簡明地講述了煉鋁工業中所用冰晶石的酸法生产；氟化氫及精氟酸的制造方法以及生产中易發生事故的原因及防止方法等。

本书因出版时间倉促，一定会有不少的缺点和錯誤，希讀者指正。

第一节 氟化鹽的性質和用途

氟化鹽是化学工業上一种很重要的产品，它广泛地被应用在各种工業部門及農業上。

一、冰晶石

冰晶石，是氟鋁鈉的化合物，其分子式是 Na_3AlF_6 ，冰晶石有天然的；有人造的。

除鈉冰晶石之外，还有鉀冰晶石 (K_3AlF_6) 和鋰冰晶石 (Li_3AlF_6)。

但后两种冰晶石在实用上价值不大，因而我們一般所說的冰晶石是指鈉冰晶石而言。

天然冰晶石盛产于格陵蘭，但采出来的一般只含冰晶石 80% 左右，必須經過选矿方能应用。

选矿后得到冰晶石，其成份如下：

Al	13.08%	Na	32~42%
F	54%	Si	0.15%
Fe	0.05%		

天然冰晶石的結晶通常是單斜晶系，也有正方晶系，普通多为致密的粒狀，其比重为 2.9~3。硬度視其結晶系統不同，而有 2.5~3 和 3.5~4 二种。其性質易熔化，可与濃硫酸作用而分解出氟化氫(HF)。

人造冰晶石为白色粉末，比重为 2.95~3。硬度 2~3，熔点近 1000°C，其他化学性質与天然冰晶石相同。

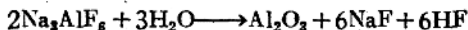
冰晶石的主要用途，用于电解氧化鋁制鋁，作为熔解氧

化鋁的溶劑，因而電解鋁工業對於冰晶石的要求是相當嚴格的。一方面要求其質量好，另一方面要求其物理性質合於電解的需要。

所以用於制鋁工業上的冰晶石，必須具備下列三個條件：

(1) 冰晶石中矽、鐵含量愈少愈好，因為這些元素，在電解時首先還元成矽、鐵而混在鋁液中，降低了鋁的純度。

(2) 冰晶石含水份應盡量減少，因為，如含水份在電解時能分解冰晶石。



(3) 冰晶石中硫酸鹽的含量也不宜太多，因為硫酸鹽在電解時能生成二氧化硫氣體，這種氣體對人體健康有害，因而降低勞動條件。

制鋁工業對冰晶石的要求如下：

(按蘇聯的標準，人造冰晶石分 K_1 、 K_2 、 K_3 三種品號)

冰晶石的質量規範

組 成 物	K_1	K_2	K_3
氟 (不少於)	53%	51%	42%
鋁 (不少於)	14.8%	12.8%	12%
鈉 (不少於)	31.0%	31.0%	不規定
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ (不多於)	0.45%	—	—
Fe_2O_3 (不多於)	—	0.3%	1.0%
SiO_2 (不多於)	—	0.4%	3.0%
SO_4^{--} (不多於)	1.0%	1.5%	5.0%
H_2O (不多於)	1.0%	1.5%	1.5%

其中 K_1 、 K_2 品可用於制鋁工業， K_3 品只用於搪瓷工業和玻璃工業。

二、氟化鋁

制鋁工業中需另一个氟化鹽，叫氟化鋁。氟化鋁是白色粉末，在固体时比重为2.88，氟化鋁是易揮發的，在1260°C时，其蒸汽压可达——大气压，氟化鋁含有多种結晶水形态。最普通的含有三个結晶水和 $\frac{1}{4}$ 个結晶水。

即 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{AlF}_3 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$

氟化鋁主要用途是用于制鋁工業，作为校正电解質的成份用。氟化鋁，在电解过程中消耗于揮發，尤其是当电解过热行程中揮發尤为利害，所以在电解过程中要不断添加氟化鋁。

在制鋁工業中对氟化鋁的質量要求：

氟化鋁的質量规范

成 份	成 份
氟 (不少于) 60%	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ (不多于) 0.5%
鋁 (不少于) 28%	SO_4^{--} (不多于) 2.0%
鈉 (不多于) 5.5%	H_2O (不多于) 7.0~3%

三、氟化鈉

氟化鈉系白色粉末，極易溶于水。固体状态时比重为2.73。氟化鈉的熔点为992°C，沸点为1695°C。

氟化鈉除用于电解鋁工業作为电解質校正而外，还广泛地应用于木材防腐及杀虫剂。

用于电解的氟化鈉一般都系高級品，其中含氟化鈉不少于94%。

氟化鈉的質量规范

成 份	高級品	一級品	二級品
NaF 含量 (不少于)	94%	84%	80%

Na_2CO_3 含量 (不多于)	未定	2%	未定
SO_4^{--} (以 Na_2SO_4 計) (不多于)	未定	3%	3%
水中不溶物 (不多于)	未定	10%	未定
H_2O (不多于)	1%	3%	4%

註：高級品的总雜質不能超過 5%。

第二节 氟化鹽的制造及原料

本章只叙述酸法生产氟化鹽的一般过程。

一、原 料

1. 精氟酸

这是制造冰晶石主要原料之一。

其成份一般为：

总酸度	H_2SiF_6	H_2SO_4	HF
25~30%	0.5~1%	0.5~1.5%	23~27%

因为制造冰晶石要求質量很严，所以，所用的原料的質量也要有严格的要求。

精氟酸中 H_2SiF_6 的含量是决定冰晶石中含矽量多少的主要关键之一。所以精氟酸中 H_2SiF_6 的含量一般都不超过 1%。

2. 曹达

在化学工业中，曹达常制成無水状态 (Na_2CO_3)，或者含有 10 个結晶水 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，后者也称結晶曹达，后者在空气中容易風化而变成白色粉末。

在低溫時無水曹达又能与空气中的水份生成 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的結晶体，因而在貯藏時时常造成結塊。

曹达是由弱酸和弱鹽基所生成的鹽。

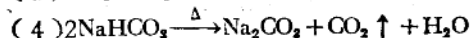
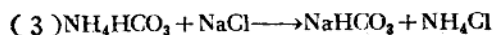
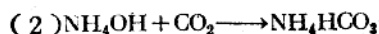
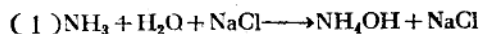
因而在水溶液中是呈碱性，可用一般酚酞石蕊試紙甲基橙指示剂檢驗之。

曹达極易溶于水而成溶液。

工業上的曹达制造方法一般都采用苏尔維法。

即首先將氨气通入食鹽溶液中使其成飽合状态，然后再加压通入 CO_2 使其成为 NaHCO_3 (碳酸氫鈉) 与氯化銨 (NH_4Cl)，因碳酸氫鈉溶解度很小，故沉淀出来。將沉淀出来的碳酸氫鈉再加热焙燒而成碳酸鈉 (曹达)。

其化学反应式如下



对曹达成份要求如下

Na_2CO_3 不少于 98%

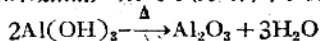
NaCl 不大于 1%

Na_2SO_4 不大于 0.1%

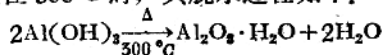
3. 氢氧化鋁

氢氧化鋁的分子式是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，它是氧化鋁的水化物 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。

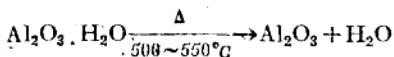
氢氧化鋁如果加热，則可以分解出水份。



但氢氧化鋁加热并不是一下子就能把含的水份全部分解出来，当溫度在 300°C 时，其脱水过程如下：

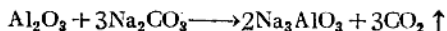


如果溫度再逐漸升高到 500~550°C 時，含水氧化鋁就失去最後一個分子的化合水：

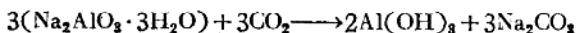


當氫氧化鋁加熱脫水的同時，它的性質也隨着改變。氫氧化鋁很容易溶解於氫氟酸中。當脫水時溶解度逐漸減少，最後，在 900~1000°C 煅燒出來的氧化鋁，在氫氟酸中溶解度就很少。

工業上製造氫氧化鋁的方法是用鋁礬土（氧化鋁與氧化鐵之混合物所成的礦石），將其研碎與曹達加熱而熔融，使其中氧化鐵不變，而氧化鋁變成鋁酸鈉：



用水將鋁酸鈉溶解抽出後，通入 CO_2 於其溶液中即生成氫氧化鋁之沉淀。



氫氧化鋁的質量規範

SiO_2	不大於 0.3%	NaO	不大於 0.6%
Fe_2O_3	不大於 0.1%	H_2O	不大於 20% (自由水)
CaO	不大於 0.15%		

二、原料準備及輸送

為了便於輸送及反應，我們常把曹達和氫氧化鋁製成溶液和泥漿來輸送。由於曹達在水中的溶解度很大，因此將曹達配成濃度為 300~350 克/升的濃度溶液去製造冰晶石氟化鈉。

并把合成後的曹達溶液保持在 80°C 的溫度，以利于反應，並且能防止曹達液冷卻結晶出來堵塞管路。

氫氧化鋁不溶于水中，因此他配成的不是溶液而是泥漿，其比重保持 1.42~1.45。氫氧化鋁泥漿溫度保持在冬天不少於 50°C，夏天不少於 30°C。

原料輸送所用主要的設備是離心泵。

三、冰晶石之製造

1. 冰晶石合成的反應方程式

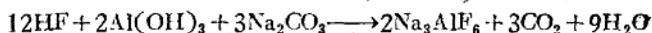
製造冰晶石用精氟酸和曹達溶液及氫氧化鋁泥漿，其反應過程如下：



然後再進一步加入曹達，則

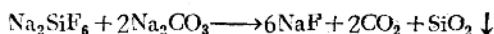


製造過程總的化學反應式為：



其他如精氟酸中所含的 H_2SO_4 在反應過程中可以說是不起作用，但實際上有時也有一部分硫酸與曹達作用生成一部分 Na_2SO_4 ，所以冰晶中有少許的 SO_4^{--} 存在。精酸中所含的 Na_2SiF_6 ，如在反應過程中，反應始終保持酸性時，可以看作不起反應。

如果反應過程中出現過鹼性（即曹達加過量時），則 Na_2SiF_6 能按下式反應：

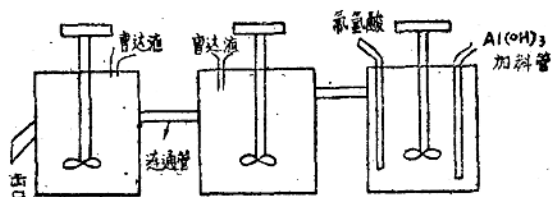


從這個反應式可以看出，在反應過程中要時刻保持酸性，如出現鹼性，則會有 SiO_2 沉淀出來，從而會降低冰晶石的質量。冰晶石在水中是溶解度極小的鹽。在 16°C 時，100 份水中只能溶解 0.325 份，所以極易沉淀而出。

2. 冰晶石的生产过程

冰晶石的制造是連續生产，它是在三个容积相等，裝有攪拌机的槽內合成。在槽与槽之間有連通管相联，在第一槽上有氟氫酸和氫氧化鋁的加料管。

二、三槽上都安有曹达加料管



生产过程是：先將第一槽內加入 $\frac{2}{3}$ 容积的精氟酸然后用蒸汽直接加热至 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。

再慢慢加入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 泥漿。第一槽酸度一般保持在 $80\sim 90$ 克/升。这时即可同时連續往第一槽中加入氟氫酸及氫氧化鋁泥漿，使第一槽的酸度始終保持 $80\sim 90$ 克/升範圍內。当第一槽滿，則流入第二槽。在第二槽內則慢慢加入曹达液，使第二槽的酸度保持 $10\sim 15$ 克/升。当第二槽滿，慢慢流入第三槽，在第三槽中也慢慢加入曹达溶液，使三槽酸度保持在 $1\sim 2$ 克/升。

另外合成过程溫度也要严格控制：

溫度	第一槽	第二槽	第三槽
	$85\sim 90^{\circ}\text{C}$	$90\sim 95^{\circ}\text{C}$	$90\sim 95^{\circ}\text{C}$
酸度	$80\sim 90$ 克/升	$10\sim 15$ 克/升	$1\sim 2$ 克/升

从第三槽流出的就是冰晶石泥漿。再經過過濾將泥漿中水份過濾掉，經干燥后將過濾所得的冰晶石軟膏中的水份干

燥掉，即成冰晶石成品。

在合成过程中控制温度的意义：

在刚开始合成时，将酸加温是为了加速氢氧化铝和精氟酸的反应。当反应正常进行时，第一槽一般不用蒸汽加温，因生成氟铝酸的反应是一个放热反应，所以不用加热，该槽也可维持 80~90°C 的温度。

第二、三槽内为氟铝酸与曹达的反应，是一个吸热反应，所以始终要加热。

第二、三槽保持较高的温度是为了利于冰晶石的结晶和沉淀并且利于过滤，如温度太低，则过滤非常慢，影响生产。

在合成过程中控制酸度的意义

在合成时第三槽保持 1~2 克/升的酸度。目的是保持冰晶石合成过程中不呈碱性，从而可以保证冰晶石的质量，以免有 SiO_2 沉淀生成，混于冰晶石中。

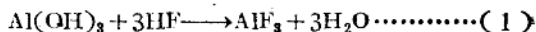
第一槽的酸度主要是为了控制一定的分子比，如要求生产较高分子比的冰晶石，则第一槽的酸度就要保持较高一些，否则则相反。

四、氟化铝的制造

1. 氟化铝制造的反应方程式

氟化铝是精氟酸与氢氧化铝合成而得。

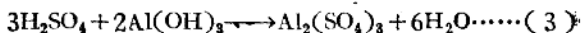
其主要的化学反应如下：



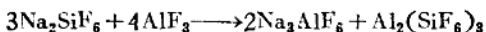
与此，反应的同时尚有另外的化学反应，就是在精氟酸中所溶解的一部分，氟化钠(NaF)与氟化铝反应生成冰晶石。



精氟酸中所含的 H_2SO_4 起下面反应:

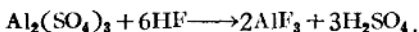


溶解于精酸中的 Na_2SiF_6 按下式反应:



生成冰晶石与矽氟化铝。

但在合成时生成的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 还可进行下面的反应:



生成的 $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$ 还可有下列反应:



很明显精氟酸中所含的 $(\text{Na}_2\text{SiF}_6 - \text{NaF})$ 在制造 AlF_3 过程中都生成冰晶石而沉淀, 并生成相当数量的矽氟氢酸 (H_2SiF_6) 而大部分的 H_2SO_4 则不起作用, 留在母液中。

2. 氟化铝的合成过程

氟化铝是间断合成, 在搅拌槽中进行。

首先在搅拌槽中加入一定数量的精氟酸后, 用蒸汽加热至 70°C , 然后加入氢氧化铝泥浆。一般要求加氢氧化铝泥浆时间不超过 15 分钟。

原因是氢氧化铝加的快, 使溶液呈沸腾状态, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在精氟酸中溶解完全, 如果下料时间过长加下去的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 有一部分没有溶解好, 而做了 AlF_3 结晶的晶种, 因而使结晶不好, 不易过滤。

另外氟化铝合成时所用的氟酸还不应过精, 一般都在 $1 \sim 1.5\% \text{H}_2\text{SiF}_6$ 。

因为如所用的氟酸过精, 则其中含有大量的 NaF , 在合成过程中会生成溶解度很小的冰晶石。这样生成的冰晶石充当晶种, 会使 AlF_3 结晶不好。

另外合成氟化鋁用氫氧化鋁時，合成槽內溫度逐漸增高，這是因為合成時放出大量的反應熱之故。一般合成好之後，溫度可上升到 $90\sim 95^{\circ}\text{C}$ 左右。

合成完之後，母液中應保持酸度為 $3\sim 7$ 克/升。这样可以保證 AlF_3 的質量，另外根據實際經驗，剩餘酸度保持 $3\sim 7$ 克/升 AlF_3 的結晶最好。

合成完之後，應待合成槽溫度慢慢降低到 80°C （須經二小時），也就是必須等 AlF_3 結晶完全之後方允過濾。

如 AlF_3 結晶不完全，提早過濾，則在過濾時有大量 AlF_3 析出，不但會損失大量的 AlF_3 ，而且過濾布也會有很大損失，因為 AlF_3 在微酸溶液中溶解度很小，所以，能很好的從母液中沉淀而出。

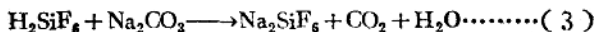
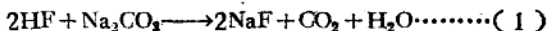
合成好、沉淀完的 AlF_3 經過過濾，得到 AlF_3 軟膏，再經干燥即可得 AlF_3 成品。

五、氟化鈉的製造

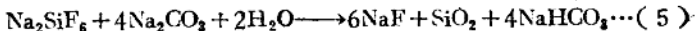
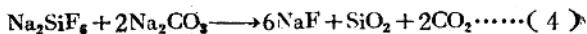
生產氟化鈉的方法按其品級分類，可分為二類：

一種是生產高級品氟化鈉，是用氟氫酸直接和曹達中和。另一種是生產一級品、二級品的氟化鈉，是用矽氟化鈉泥漿和曹達作用而制得的。

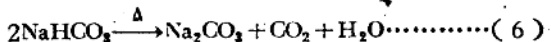
1. 生產氟化鈉反應式



當所有的酸都和曹達中和後，才發生曹達分解矽氟化鈉的反應。



所生成的碳酸氢钠，由于温度升高而发生分解。



在用矽氟化钠泥浆中和曹达时，因矽氟化钠泥浆中含有氟氢酸，所以在反应时也是先把氟氢酸(HF)和曹达中和完之后，再和矽氟化钠反应。

2. 氟化钠的制造过程

要使氟化钠合成过程顺利进行，主要是要保持一定的温度，温度的升高可使矽氟化钠分解速度加快并能加速 NaHCO_3 变成 Na_2CO_3 的反应温度对矽氟化钠分解的影响，第二个条件是合成时溶液中维持一定的碱度，如果反应在酸性溶液中进行，则 Na_2SiF_6 分解不完全，所以合成 NaF 时溶液都必须保持碱性。

矽氟化钠被曹达分解同时生成 SiO_2 。

分解出来的 SiO_2 则在其他尚未分解的 Na_2SiF_6 表面形成一层薄膜，这样能阻碍 Na_2SiF_6 的继续分解，所以合成 NaF 时要不断地搅拌，以便增强反应。

在氟化钠生产时，如是小规模生产，则用间歇操作，如系大规模生产，则采取连续生产。

其设备与冰晶石连续合成相同。

当进行合成时，先在第一槽中加入曹达液，加热到 $75 \sim 85^\circ\text{C}$ ，然后慢慢加入矽氟化钠。第一槽内碱度维持在 $30 \sim 50$ 克/升，然后就开始连续加入曹达及矽氟化钠泥浆。

第二槽再继续加入矽氟化钠，使其碱度保持为 $2 \sim 7$ 克/升，所有槽温度都保持在 $75 \sim 90^\circ\text{C}$ 的范围内，温度不能过低。