

# 炼铝氟化盐的酸法制造

冶金工业出版社 編

冶金工业出版社

# 中国现代化学的诞生

王德明 著

化学工业出版社

## 目 录

第一章	氟化盐的性质与用途	1
第二章	氟氢酸的性质	4
第三章	氟化氢的制造	7
第四章	廻轉爐与給料机的构造	14
第五章	氟化氢的吸收及塔系构造	23
第六章	制造氟化盐的原料	30
第七章	冰晶石的制造	37
第八章	氟化鋁的制造	44
第九章	氟化鈉的制造	49
第十章	氟化盐的干燥	55

## 第一章 氟化盐的性质与用途

氟化盐是化学工业上一种重要的产品，它广泛地应用于各个工业和农业部门中。

**冰晶石** 冰晶石 ( $\text{Na}_2\text{AlF}_6$ ) 是铝和钠的复氟化物。冰晶石有天然的矿床，也有人造的冰晶石；除上述的钠冰晶石以外，还有钾冰晶石 ( $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ) 和锂冰晶石 ( $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ )，但这两种冰晶石在目前还没有什么实用价值，因而，我们一般所谓冰晶石是指钠冰晶石而言。

天然冰晶石在自然界分布极有限，其矿床通常与石英、菱铁矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、氟石等混在一起，因而开采出来的天然冰晶石只含冰晶石80%左右，必须经过选矿才能应用。

**天然冰晶石** 通常是单斜晶系结晶，也有正方晶系的。普通多为致密状和粒状，其比重为2.9~3，硬度视其结晶系统不同而有2.5~3和3.5~4二种。

**人造冰晶石** 为白色粉末，比重2.95~3，硬度2~3，熔点约1000℃。

冰晶石是电冶铝的熔剂，电冶铝工业对于冰晶石的要求非常严格，一方面要求其品质纯粹，另一方面要求其物理性质合乎电解的需要，其中特别注意的是冰晶石中的砷、铁等杂质，因为它会降低铝的纯度；其次是水份和硫酸根，前者在电解过程中可使冰晶石分解，后者易分解成硫的氧化物而妨害工人健康。

人造冰晶石有K1、K2、K3三种品号，这三种品号的成

份如表 1。

表 1

冰晶石的技术规范

组 成 物	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>
	在干物质中的百分量		
氟 不少于	53	51	42.0
铝 不少于	13	1215	11.0
钠 不少于	31	32	不规定
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> 不多于	0.45	0.6	—
氧化铁 不多于	—	0.3	1.0
氧化矽 不多于	—	0.4	3.0
硫酸根 不多于	1.5	1.5	5.0
水份 不多于	1.0	1.5	3.0

其中, K<sub>1</sub>和K<sub>2</sub>可用于电解铝工业, K<sub>3</sub>只能用于搪瓷工业和玻璃工业。

氟化铝是白色粉末, 在固体时比重 2.83; 易挥发, 在 1260°C 时其蒸汽压达到一大气压。

氟化铝主要用途是在电解氧化铝制铝工业上校正电解质成分之用, 由于氟化铝在电解过程中不断挥发和机械损失, 所以在电解槽正常的工作期中要不断补充氟化铝到槽子里去。

制铝工业对氟化铝要求成份如下:

表 2

氟化铝的技术规范

成 份	在干物质中百分含量	成 份	在干物质中的百分含量
氟 不少于	61	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub> 不多于	0.5
铝 不少于	30	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 不多于	1.6
钠 不多于	5		
水份 不多于	7.5		

氟化鈉 系白色粉末，易溶于水，固态时比重为2.73，熔点 992℃。

氟化鈉在电冶鋁上主要用于电解槽的起动。此外也广泛的充做木材的防腐劑。

用于电解鋁工业上的氟化鈉，一般都系工业氟化鈉的高级品，其中氟化鈉含量不少于 94%，而用于木材的防腐劑和杀虫剂上，則一級品和二級品均可。

酸法的产品氟化鈉，可分为特級品、一級品和二級品三种，其成份如表 3。

表 3

氟化鈉的技术规范

成 份	特 級 品*	一 級 品	二 級 品
NaF 含量 不少于	94%	84%	80%
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 含量 不多于	未定	2%	未定
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 不多于	未定	3%	3%
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	—	—	—
水中不溶物 不多于	—	10%	未定
水 份 不多于	1%	3%	4%

\* 特級品的总杂质含量不能超过 5%

矽氟化鈉是氟化盐工厂（酸法）中的一种副产品，除可利用作为合成氟化鈉的原料外，还可用作农业上的杀虫剂和搪瓷玻璃工业上的乳油剂。

## 第二章 氟化酸的性質

### 1. 一般性質

氟化氢是无色而具有强烈臭味的物质。对人的呼吸器官有很大毒害，引起伤害后很久才能痊愈。

在温度高于 $19.4^{\circ}\text{C}$ 时，氟化氢是气体，低于 $12.4^{\circ}\text{C}$ 时为液体，这种液体在空气中容易散失。当温度在 $-83^{\circ}\text{C}$ 时成固体。

氟化氢易溶于水，其水溶液称为氟氢酸。工业上制造氟化盐所用的氟氢酸，要求含氟化氢 $24\% \sim 28\%$ ，如果温度在 $19.4^{\circ}\text{C}$ 以下，氟氢酸中的氟化氢含量可以达到任何浓度；温度在 $19.4^{\circ}\text{C}$ 以上时，在一定的温度下则有一定的浓度，超过这个浓度就会放出过剩的氟化氢。 $100\%$ 的液体氟化氢的沸点是 $19.4^{\circ}\text{C}$ 。

在氟氢酸的液面上有着 $\text{HF}$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 组成的蒸气。 $\text{HF}$ 气体有毒，它扩散到车间里会污染室内空气，必须采取适当措施才能防止，特别是在制造热浓氟氢酸时，应该特别注意。

某些工厂把氟氢贮藏在露天的贮槽里，所以必须知道氟氢酸冻结温度，表5载有各种不同组成氟氢酸冻结温度。

氟化氢很易和氧化矽( $\text{SiO}_2$ )作用生成四氟化矽，这就是氟氢酸能够腐蚀玻璃的原因。萤石中因有杂质氧化矽，所以四氟化矽( $\text{SiF}_4$ )经常和氟化氢同时得到。在工业用的氟氢酸中，经常有矽氟氢酸( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ )。

表 5

氟氢酸冻结温度

№	酸的組成, %			冰点 °C	№	酸的組成, %			冰点 °C
	HF	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			HF	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
1	5.64	—	—	-6.3	9	29.74	0.57	—	-64.7
2	8.09	—	—	-9.8	10	36.89	0.82	—	-57.3
3	15.65	—	—	-23.0	11	5.18	—	2.52	-5.7
4	21.60	—	—	-41.4	12	10.12	—	2.17	-13.7
5	32.20	—	—	-59.4	13	15.6	—	2.53	-23.8
6	37.10	—	—	-43.9	14	15.0	10.0	2.5	-40.5
7	40.30	—	—	-43.9	15	15.0	15.0	2.5	-54.1
8	20.05	0.33	—	-31.8					

氟氢酸能腐蝕鉑和金以外的其他各种金屬，氟化氢和青銅、銀、黃銅作用甚慢，而鋁則甚易溶于氟氢酸中并放出大量的热，鋁在 80~100°C 下能很快的被氟氢酸腐蝕。

其他如木材（如棕树、針叶树）比較耐氟氢酸的腐蝕，有的氟化盐工厂合成冰晶石的搅拌槽就是用木做的。工作一年后除了槽底部 5 毫米深的木質疏松外，其他几乎没有什么损坏。

处理氟氢酸时必须非常小心，在工作时必须注意不使氟氢酸滴在身上，碰到指甲和牙齿，因为它能使牙和指甲受伤而在很長時間而不能痊癒。

輸送氟氢酸时必须穿上劳动保护服，戴上眼鏡和胶手套，还須穿上胶皮靴子。被氟氢酸烧伤后应立即用冷水冲洗，再用 3% 的稀碳酸鈉 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 溶液洗滌伤处，然后用浸有 20% MgO 甘油悬乳液的紗布盖敷。

从事氟化氢制造的工人每天应酌服牛奶（乳酸鈣）或是



葡萄糖鈣數片，這樣可以使吸入人體內的氟化氫沉淀，而通過排洩器官排出。

## 2. 其他耐氟氫酸材料

除上面講過的不受氟氫酸腐蝕的金屬，如鉑、金；以及受腐蝕作用較慢的青銅、銅、黃銅、銀、鉛等和木材等非金屬以外，塑料、碳塊、橡膠等也是耐氟氫酸腐蝕的材料。

**塑料** 近年來在蘇聯的化學工廠中已廣泛應用塑料管路、塑料泵和其他塑料設備。塑料的優點是質輕、價廉，物理性能和機械性能良好，而且在腐蝕性極強的酸、鹼中，都具有高度安全性。塑料一般的缺點是：僅能在相當狹窄的溫度範圍內保持其機械強度，逾此範圍即易損壞。一般常用的塑料均以酚甲醛樹脂為原料。

**石墨碳塊** 能抗任何腐蝕劑的破壞，且容易加工。可用於合成槽、位置槽等各式槽的襯里。

**橡皮** 由於含硫多少不同又有軟橡皮和硬橡皮之分。

軟橡皮和硬橡皮對矽氟氫酸、氟氫酸、鹽酸等都有很好的耐蝕性，但對濃硫酸的耐蝕性差。在化學耐蝕性上來講，軟橡皮較硬橡皮為差，但是硬橡皮的機械性不及軟橡皮。

軟硬橡皮都可用作位置槽、貯槽等襯里。橡皮襯里的方法是先將金屬表面的鐵銹和其他污穢用噴砂機清淨，再用汽油洗滌，待洗滌汽油揮發後，在金屬表面塗上一層橡膠，待橡膠乾燥後再鋪放橡皮，用木滾子輾壓驅除空氣，然後加熱使橡膠硫化。再經過檢查修補即成。

## 第三章 氟化氢的制造

### 1. 氟化氢的制造原料

萤石 是一种结晶矿石，呈正方形及八面体结晶，其主要成份为氟化钙  $\text{CaF}_2$ ，氟化钙的分子量是 78.07。

萤石有灰色、绿色、玫瑰色、紫色、黄色和无色的。纯粹萤石在自然界中几乎不存在，因其矿床常与方铅矿、闪锌矿、方解石、重晶石等相接。天然萤石中常含有其他杂质，氧化矽是萤石中最坏的杂质，在制造氟氢酸的过程中，氧化矽在炉内遇到氟化氢生成四氟化矽 ( $\text{SiF}_4$ )，使得部分氟化氢消耗在四氟化矽的生成上，从而减少了氟氢酸的产量，以后由这一部份四氟化矽再与氟化氢结合，形成生产上不须要的矽氟化氢，进而生成矽氟化钠。萤石中存在的氧化铝、氧化铁、碳酸钙等杂质，均对生产不利，萤石中的杂质愈少愈好。

我国的浙江、河南、山东、辽宁、湖南、福建等地均有萤石矿产。

在氟化氢制造过程中，用的是精选萤石，要求如下：

氟化钙，大于95%	氧化矽，小于1.5%
碳酸钙，小于2%	水份，小于1%

硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 浓硫酸在正常的情况下是无色透明液体。硫酸的物理和化学性质决定于浓度。浓硫酸对钢铁几乎不起作用，所以能贮藏在钢铁槽里；稀硫酸能强烈地腐蚀钢铁。表 6 是各种不同浓度硫酸的沸点：

表 6

各种浓度硫酸的沸点

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	比 重	沸 点 °0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	比 重	沸 点 °0
78	1.710	199.0	90	1.818	262.5
80	1.733	207.0	91	1.824	268.0
82	1.758	218.5	92	1.830	274.5
84	1.773	227.0	93	1.834	281.5
86	1.791	238.6	94	1.837	288.5
88	1.807	251.5	95	1.840	295.0

硫酸的冰点在实践中具有重要意义，因为硫酸的浓度对其冰点影响很大。保存硫酸时没有注意其浓度往往会使酸管冻结，表 7 是各种不同浓度硫酸的冰点。

表 7

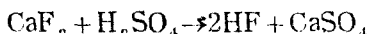
各种浓度硫酸的冰点

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	冰 点 °C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	冰 点 °C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	冰 点 °C
74.7	-20	81.5	-0.2	90.4	-20.0
76.4	-20	83.5	+1.6	92.1	-35.0
78.1	-20	84.3	+8.5	95.6	-20.0
79.5	-7.5	85.7	+4.6		
80.1	-85	87.9	-9.0		

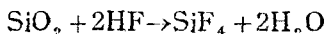
在处理硫酸时应特别注意，因为它能腐蚀织物，掉在皮肤上就要烧焦皮肤；当硫酸和水混合时，放出大量的热量而使硫酸温度迅速升高，一般情况下不能把水倒在硫酸中，这样会使硫酸很强烈地溅出，要稀释酸时应把酸加到水中。在处理硫酸时应带保护眼镜和胶皮手套，有硫酸溅在衣服和皮肤上时，应立即用碳酸钠或氢氧化铵溶液洗净。

## 2. 氟化氢制造的化学反应

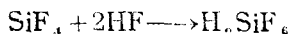
萤石和硫酸起化学反应是在反应爐内进行。爐内的主要反应是生成氟化氢气体：



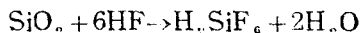
得到的是石膏固体和氟化氢气体。实际上萤石和硫酸的反应不是充分反应完全的，还存留有未分解的萤石和硫酸。在反应过程中应该尽量减少剩余的萤石和硫酸。石膏是生产中的副产品，自爐内排出来的含硫酸的石膏，用石灰乳中和，得碱性石膏泥浆（含  $\text{CaO}$  3~7 克/升，比重约 1.5），过滤后，可用于水泥工业做缓凝剂。在反应爐内生成氟化氢气体的同时，萤石中所含氧化矽（ $\text{SiO}_2$ ）与氟化氢互相作用，生成四氟化矽（ $\text{SiF}_4$ ）其反应式如下：



四氟化矽在吸收塔内又与二分子氟化氢作用，生成矽氟化氢：



因而可知，在萤石中氧化矽的含量增加就会减少氟化氢的产量。每 60 公斤氧化矽要消耗 120 公斤氟化氢，产生 144 公斤矽氟化氢。



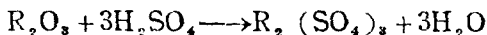
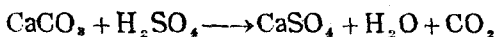
从 8 表可以看出萤石中氧化矽含量对氟氢酸组成的影响。表 8 列举了每 100 公斤萤石中含有不同量氟化钙和氧化矽（此 100 公斤萤石中除了氟化钙和氧化矽外，无其他物质）所得氟化氢和矽氟化氢的数量。

螢石中氧化矽的含量对氟氢酸組成的影响

螢石的組成		氟氢酸的組成		說 明
CaF	SiO <sub>2</sub>	HF	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	
95.0	3.5	41.7	8.4	在一般生产条件里, SiO <sub>2</sub> 和HF的反应要比螢石的分解充分得多, 所以HF和H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 的对比要比表上的数值为低
92.0	5.0	37.1	12.0	
90.0	7.0	32.1	16.8	
88.0	8.0	29.1	19.2	
86.0	10.0	24.1	24.0	
84.0	12.0	19.0	28.8	
82.0	14.0	14.0	33.6	
80.0	15.0	11.0	36.0	

表 8 的数值說明, 当螢石为 80%CaF<sub>2</sub> 和 15%SiO<sub>2</sub> 时, 所得到的氟氢酸中含氟化氢甚少, 以致不能用来制造冰晶石或氟化鋁。

此外, 硫酸与碳酸鈣和 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的反应如下:



这两个反应在整个制造氟化氢过程中, 不仅消耗硫酸, 还给操作上带来某些困难。如螢石中的碳酸鈣含量增加, 在給料机中与硫酸作用放出大量二氧化碳, 使劳动条件恶化。

### 3. 影响氟化氢反应的主要因素

**温度** 正确控制反应温度是保证正常生产的主要条件。氟化鈣和硫酸作用是一个吸热反应, 提高温度将有利于硫酸分解螢石的作用。若在反应中不加热, 则反应过程进行得很慢而不完全。

但也不能无限制地提高温度，因为随着温度的升高，爐内硫酸蒸发量亦随之加大，使得氟氢酸中的硫酸含量亦增加。試驗观察的结果已证明了这一点，所以反应过程的进行，应该是在使螢石尽可能地分解并且成品酸中硫酸的含量最小的条件下进行。一般衬鉛焦炭塔前温度可为 160~190°C，如衬炭块温度可达 220°C。

为了正确调节爐内温度，須要經常：1. 測定爐头处燃气温度；2. 測定爐尾处燃气温度；3. 在进焦炭塔前的导管内气体温度。前两项温度之测定是用热电偶进行，而第 3 项是用装在鉛套内的温度计进行。第 2、3 两项的温度测定更为重要。

**配料** 整个爐子最主要的工作是正确的配料，須知道螢石和硫酸加入搅拌器（給料机的附件）内的适当比例。根据化学反应，一定数量的硫酸能够分解一定数量的螢石，如果不符合螢石与硫酸間应有的比例，硫酸过多則有部份硫酸不能和螢石作用而損失，此外硫酸过剩要引起爐子操作上的很多麻煩；硫酸不足又会使部分螢石不能参加反应，同样受到損失。由此可见，正确的計算配料是具有重要意义的。

根据硫酸分解螢石的化学反应，螢石中 1 分子氟化鈣就要 1 分子硫酸，氟化鈣的分子量是 78，硫酸是 98，因此每 78 公斤 100% 的螢石就要求 98 公斤 100% 的硫酸，而 1 公斤 100% 的螢石要求 100% 硫酸为：

$$98/78 = 1.256 \text{ 公斤}$$

通常工业用硫酸浓度是 90%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，因此 1 公斤 100% 的螢石所要求的硫酸量为：

$$1.256 \times \frac{100}{90} = 1.396 \text{ 公斤}$$

如果螢石中含  $\text{CaF}_2$  98%，那末 1 公斤螢石要求的硫酸数为：

$$1.396 \times \frac{98}{100} = 1.370 \text{ 公斤}$$

为了計量上的方便，硫酸往往以容量表示，即：

$$\frac{1.256 \times 98}{90 \times 1.820} = 0.75 \text{ 升}$$

由于螢石中的  $\text{Ca}_2\text{F}_2$  和硫酸中的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的含量总是不固定的，所以用字母表示式子較為方便，假定螢石中  $\text{CaF}_2$  含量为  $a\%$ ，硫酸中的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  含量是  $6\%$ ，硫酸比重是  $B$ ，1 公斤螢石要求硫酸的升数用  $m$  表示，得到下列式子：

$$m = \frac{1.256 \times a}{6 \times B}$$

**配料比測定法** 用一个小箱放在星状器的下面（星状器是給料机供螢石的一种设备），測一斗螢石的重量。硫酸的測定是将測量小桶放到給料机的量槽旁，槽內有一专供測配料用的迴轉小勺，轉动小勺把手，就可以使酸不进入爐內而从小勺流到外面的桶里来，測完一斗后，放开把手，小勺自然地轉回去而使硫酸繼續流往爐內。取出的硫酸放在秤上秤量。

上面所述的配料数仅是理論数量，而在实际操作时为了更好地利用螢石，常常加入过量的硫酸，一般过量  $10 \sim 30\%$ 。

**螢石粒度** 螢石的粒度大小对反应頗有影响，因为物质的反应接触面积越大，則反应越快（其他条件固定）。因而减小螢石的粒度，能使反应进行得較快而安全；反之，螢石

粒度过大，則有部份螢石不能分解，增加了石膏残渣中的氟化鈣含量。但是太細的螢石容易在攪拌器內就被硫酸分解，這將引起大量氟化氫氣體損失于空中，惡化了勞動環境。此外，這部分起反應的螢石，在攪拌器里生成石膏，容易粘在攪拌漿上，因而降低攪拌漿的工作效力，使螢石和硫酸沒有很好的混合就進入爐內。螢石最好的粒度的通過 200 篩孔為 80~85% 的粉料。

---



## 第四章 迴轉爐与給料机的构造

### 1. 迴轉爐

大规模的氟氢酸制造工业都采用内热式迴轉爐，这种结构的爐子在热量上的利用远較外热式迴轉爐来得合算。

内热式迴轉爐的构造 爐身系用鋼板铆成的圓筒，傾斜度可視整个爐子长度来决定，在爐身上装有一个大齿輪，依靠联结的減速齿輪来轉动，使爐身不停的迴轉，爐子的重量系依靠二个支重带輪（装在爐身上的）由装在地基上的托輪来支持，这二个带輪的位置，分別装在大齿輪的两端。

爐內的砖衬有两种：一种是耐火砖，另一种是碳砖。耐火砖衬在溫度較高处，即在爐子的出料口一端，而碳砖衬在爐的下料口一端，因为爐的出料口处溫度較高（ $800^{\circ}\text{C}$ 左右），在这样高溫下碳砖容易氧化。而在近下料口处衬碳砖的目的是防止 HF 气体的侵蝕。爐內碳砖和耐火砖的长度是一半碳砖一半耐火砖。根据我們的实际情况来看，爐子使用一年后，耐火砖部分的損坏較碳砖利害。

爐子下料口，系用灰口鑄鉄制成的一个異形三通管，此三通管并不随爐身一起轉动。在爐的固定部分与轉动部联结的地方，应注意其密閉性。爐內发生的氟化氢气体由导气口排出。由給料机下来的混合料，系經異形三通管插入的斜管加入，此斜管一头与給料机相連，另一头在爐膛內。

爐子的出料口和煤气燃烧室相連，燃烧室內衬用耐火砖砌成，耐火砖外围再衬矽藻土砖，防止燃烧室的热量散失。