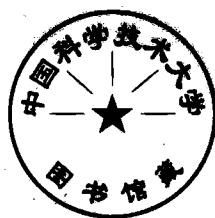


碱法生产冰晶石

国营氧化铝厂中心实验室 著

冶金工业出版社



碱法生产冰晶石

国营氧化铝厂中心实验室著

編輯：王適彰 設計：周广、童照菴

—*—

冶金工业出版社出版（北京市灯市口甲45号）

北京市書刊出版業營業許可證出字第793号

冶金工业出版社印刷厂印：新华书店发行

—*—

1959年7月第一版

1959年7月北京第一次印刷

印数 2,530 册

開本 787×1092·1/32·40,000字·印張2·

—*—

統一書号15062·1737 定价 0.24 元

碱法生产冰晶石

国营氧化铝厂中心实验室 著

冶金工业出版社

出版者的話

氟化盐（冰晶石、氟化鋁、氟化鈉）是鋁电解生产中所用电解質的主要原材料之一。过去在工业上多用酸法生产，但酸法有許多缺点。本書所介紹的碱法冰晶石生产与酸法相比則具有許多优点，例如在生产过程中不像酸法那样放出有害的氟化氢气体，因此劳动条件好；不需要耐酸的設備；对螢石原料的要求不太严格；碱的再生比較簡單等。它的缺点則是由于氟化鈉的溶解度低，因而在生产过程中要处理相当大量的溶液；消耗热量及动力較多等。同时由于所生产出的冰晶石的分子比低，相应地要多消耗氟化鋁，而碱法冰晶石生产过程中又不能同时生产氟化鋁，所以各地鋁厂在采用此法时应估計到这一点。

本書是由国营氧化鋁厂中心實驗室錢历华同志所整理，書中簡明地介紹了干碱法生产冰晶石的工艺流程、技术条件和操作方法，对于各种生产冰晶石的方法做了比較，最后还比較詳尽地介紹了制造冰晶石所用的原材料、半成品及成品的生产控制方法。本書可供鋁厂和农葯厂等之氟化盐生产車間技术人员参考。

本書因編写与出版都很仓促，書中缺点、錯誤一定不少，尙希讀者指正。

目 录

前言	4
第一章 氟化鈉和冰晶石的性質与用途	6
第一节 氟化鈉	6
第二节 冰晶石	7
第二章 氟化鈉、冰晶石制造方法簡述	9
第一节 酸法	9
第二节 碱法	11
第三节 盐法	12
第三章 干碱法生产氟化鈉、冰晶石	14
第一节 使用的原料	14
第二节 原理和流程	17
第三节 工艺技术条件	21
第四章 应用的化学分析方法	36
第一节 鋁酸鈉溶液之总碱及氧化鋁分析	36
第二节 碱液中的碳酸鈉分析	37
第三节 螢石分析	39
第四节 混料分析	45
第五节 熟料分析	52
第六节 溶出残渣分析	52
第七节 溶液分析	53
第八节 冰晶石分析	53

前 言

自从党中央提出了伟大的社会主义建設总路綫以后，全国無論在工业战綫、农业战綫、或者其他各战綫上，都呈现出史无前例的跃进局面。

在全民大搞鋼鉄的新形势要求下，銅鋁生产必需得到相应的发展，否則就将影响經濟建設的速度，这一点在一九五八年九月二十四日党中央和国务院的“关于大力发展銅鋁工业的决定”中有了明确的指示。預期在今后短时期內，我国的銅鋁工业也必将出现一个飞跃发展的嶄新局面，在充分发挥全民智慧的基础上，新的冶炼技术将如雨后春筍般地被大量提出。

目前鋁冶金工业是采用电解氧化铝、冰晶石熔融体以获得金屬鋁，因而冰晶石与氟化鈉遂成为电冶鋁工业上不可或缺原料。此外它也被广泛应用于其他冶金工业及陶瓷、搪瓷、玻璃等硅酸盐工业上。

在农业方面氟化鈉和冰晶石也都是有效的地面杀虫剂，在防治病虫害上具有效力大而药害小之特点。

氟化鈉、冰晶石工业的遍地开花，無論是在滿足工业需要方面或是在支援农业生产方面，都具有其重要的意义。

碱法生产氟化鈉、冰晶石从生产技术条件及使用的原料和设备来講，不仅可以应用于大规模生产，并且也都能适应于“小土群”的生产。为了滿足在这方面的迫切的需要，我們把在这方面所进行的一些工作进行了总结和整理，并参考了现有的一些有关資料，編写成了这本小冊子，以期提供給

从事这方面工作的同志作参考，倘能对工作微有帮助，这便是我們所切望的了。

由于我們参加这项工作的一些同志的水平所限，加之在時間要求上又很紧迫，仓促完稿，錯誤之处一定很多，尙希讀者提出宝贵意见，給予指教。

第一章 氟化鈉和冰晶石的 性質与用途

第一节 氟化鈉

一、性質

氟化鈉的化学分子式是 NaF ，分子量为 41.997，是屬於立方晶体的白色粉末結晶物質。它的比重为 2.77，熔点 990°C，沸点 1693°C，能溶解在水里，溶液呈碱性反应。在不同溫度下的飽和溶解度如表 1 所示：

表 1

NaF 在不同溫度下的溶解度

溫度 (°C)	溶解度 (%)
15	3.85
18	4.22
21	4.00
25	4.03
100	4.11

二、用途

氟化鈉在农业上可用作杀虫剂，配制成毒餌以毒杀螻蛄、大蟋蟀、蜚蠊等害虫。也常被应用于防除畜蝨、禽蝨、衣魚等。2% 的 NaF 溶液可保护紙粕不生白蚁，因此也被应用于木材防蛀。在化学工业上

(像玻璃工业、搪瓷工业等) 和冶金工业 (像铝冶金工业) 上，它也是不可少的原料。此外它也常被应用于化学分析方面，当作分析試葯。

三、产品规格 (表 2)

NaF产品技术规范

	特级	一级	二级
NaF 不少于 (%)	94	84	80
Na ₂ CO ₃ 不多于 (%)	未定	2.0	未定
Na ₂ SO ₄ 不多于 (%)	未定	3.0	3.0
水不溶物不多于 (%)	—	10.0	未定
水份不多于 (%)	1.0	3.0	4.0

第二节 冰 晶 石

一、性质

冰晶石是氟化钠和氟化铝 (AlF_3) 的复盐, 它的化学分子式是 Na_3AlF_6 (或 $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$), 是白色结晶状粉末, 结晶属于单斜晶系。它的比重是 3.0, 硬度 2.5, 熔点 1011°C , 在水中的溶解度比氟化钠小得多, 在 16°C 温度下只有 0.35%。

氟化钠和氟化铝所成的复盐, 还有一种组成为 $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ 的, 为了与前一种区别开, 因而把前一种 ($3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$) 的叫做正冰晶石, 把后一种 ($5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$) 叫做亚冰晶石。

冰晶石具有一种特殊的物理性质, 就是它的折射率与水相近, 置于水中时, 外观和冰相似, 冰晶石的名称也就是由此得来。

冰晶石在自然界有天然的矿产, 著名的产地如在格陵兰及苏联的乌拉尔、明斯克等地。通常把自然界产出的叫做天然冰晶石。由于天然冰晶石含有杂质, 需要经过选矿, 才能

达到合乎使用的规格，同时天然冰晶石矿藏又不够普遍，不能满足需要，于是才又采用人工合成的办法来制得。通常把这种人工合成的冰晶石叫做人造冰晶石。

二、用途

冰晶石主要应用于电冶铝工业上，用它作为电解氧化铝 (Al_2O_3) 的熔剂。在玻璃和搪瓷工业中也有应用。此外在农业上应用它作杀虫剂，据资料记载 270~140 倍的水悬液可以防治菜青虫、跳蚱、豆瓣虫或苹果蠹虫、粘虫、蝗虫等。因为它溶解度小，所以对植物极为安全，已成为现代的重要杀虫剂之一。

三、产品规格

根据全苏标准 (22—4307) 对人造冰晶石的技术规范要求如表 3：

表 3

人造冰晶石技术规范

	K _I	K _{II}	K _{III}
氟 (不少于) %	53.0	51.0	42.0
铝 (不少于) %	14.8	12.8	12.0
钠 (不多于) %	31.0	31.0	不规定
Fe ₂ O ₃ +SiO ₂ (不多于) %	0.45	—	—
Fe ₂ O ₃ (不多于) %	—	0.3	1.0
SiO ₂ (不多于) %	—	0.4	3.0
SO ₄ (不多于) %	1.0	1.5	5.0
水份 (不多于) %	1.0	1.5	1.5

第二章 氟化鈉、冰晶石 制造方法簡述

氟化鈉之制造与冰晶石合成是有連帶关系的，为免于重复故合併在一起来談。

人造冰晶石的制造方法，从使用的原料不同来划分，可归納为如下三类。

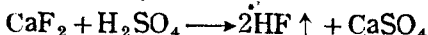
- (一) 酸法：包括氢氟酸法、硼氟酸法、硅氟酸法。
- (二) 碱法：包括干法、湿法、及与氧化铝联合生产法。
- (三) 盐法：包括硫酸鈉法、硫酸鉀法、硫酸鈹法。

茲将各法情况簡述于后。

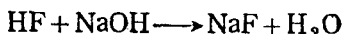
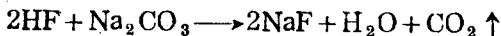
第一节 酸 法

一、氢氟酸法

用这种方法制造人造冰晶石是在工业上被采用得最早，并且是較成熟的方法。此法是将螢石（氟化鈣）与硫酸（ H_2SO_4 ）混合以后，置于反应爐中加温，起如下的反应而生成氟化氢：

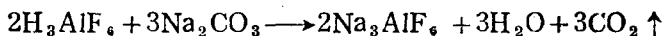
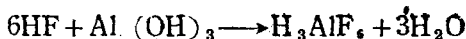


再經水吸收成氢氟酸；氢氟酸用碳酸鈉（ Na_2CO_3 ）或苛性鈉（ $NaOH$ ）中和，即得氟化鈉。

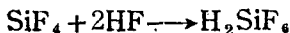


如果先加入氢氧化鋁（ $Al(OH)_3$ ），再加碳酸鈉，就

得出冰晶石。



由于螢石中含有二氧化硅 (SiO_2)，与 HF 作用生成四氟化硅，在 HF 过量存在时，最后生成硅氟酸。



氟硅酸的生成，一方面要消耗一部分氢氟酸，造成氢氟酸的生产率降低；一方面若不设法除去它，将使 SiO_2 成杂质混入于冰晶石产品中而影响到产品纯度。因此在工业生产上除去要选用高品位含二氧化硅少的螢石外，同时在加氢氧化铝中和氢氟酸制取氟铝酸之前，须先经过一道脱硅的工序，即先加入适量的碳酸钠，使生成溶解度很小的硅氟酸钠，而分离除去之。



此法之优点在于：

- 1) 所得到的冰晶石纯度较高。
- 2) 冰晶石的组成中， NaF/AlF_3 分子比数值低，也就是亚冰晶石成分较多。

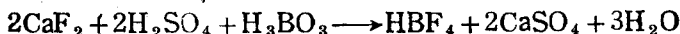
本法之缺点：

- 1) 生产过程中生成有剧毒的氟化氢气，使劳动条件恶化。
- 2) 必需使用耐酸与耐氢氟酸的设备，因而材料及设备费较大。
- 3) 对原料（螢石）要求严格，生产过程消耗大量贵重原料（硫酸），不能回收。

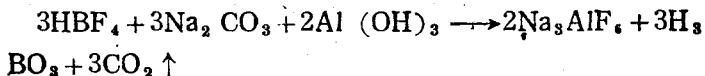
二、硼氟酸和硅氟酸法

这两种方法实际是氢氟酸法的改良方法，主要是为避免有毒的氟化氢气产生，达到改善劳动条件之目的，仍不能将氢氟酸法之缺点完全克服，加之所用的原料（如硼酸）不是普通常用的化工原料，制造手續又繁杂，因此均不能认为是理想的生产方法。兹将这两种方法之原理简述之。

1. 硼氟酸法：是使螢石和硫酸，在有硼酸（ H_3BO_3 ）存在的条件下起反应，生成不具挥发性的硼氟酸（ HBF_4 ），

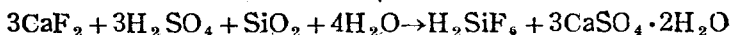


然后再使硼氟酸与氢氧化铝及碳酸钠反应，以合成冰晶石，

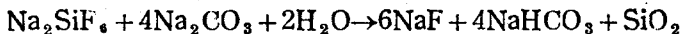
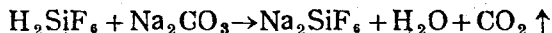


H_3BO_3 再返回应用。

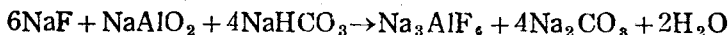
2. 硅氟酸法：是使螢石和硫酸，在有二氧化硅存在下起反应，生成硅氟酸，其反应式如下：



硅氟酸与碳酸钠作用，生成氟化钠，



最后由氟化钠与铝酸钠（ $NaAlO_2$ ）及碳酸氢钠（ $NaHCO_3$ ）作用合成冰晶石，



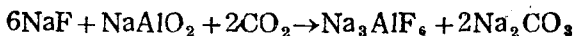
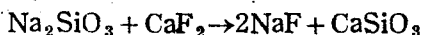
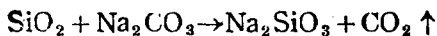
此法使用磷肥工业副产之硅氟酸钠为原料，较为经济。

第二节 碱 法

一、干法：也就是本书中将要重点介绍的方法，兹先作

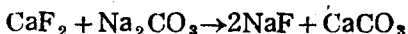
一簡略介紹，后当詳述。

本法是以螢石、碳酸鈉、和二氧化硅（石英或硅藻土）为原料，首先是二氧化硅和碳酸鈉在高溫下反应，生成硅酸鈉（ Na_2SiO_3 ），其次硅酸鈉与螢石反应生成氟化鈉，最后由氟化鈉与鋁酸鈉及二氧化碳合成冰晶石，主要化学反应为：



本法优点在于完全克服了氢氟酸法所具有之缺点，但也有其不够理想之处，就是由于氟化鈉的溶解度低，在生产过程中要处理相当大数量的溶液，消耗热及动力較多，是其缺点。

二、湿法：本法是使碳酸鈉与螢石在高压釜内直接反应生成氟化鈉，其反应式如下：



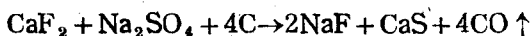
关于此法，我們只是在資料上看到有这方法，至于其是否已用于工业生产及效果如何，則不詳，但可以断言处理大量溶液之弊在本法也是不可避免的。

三、与氧化鋁生产联合法：此法实际就是干法，只不过是作为单独的流程进行生产，而是結合在碱石灰法的氧化鋁生产流程中，同时制取冰晶石而已，故不再詳述。

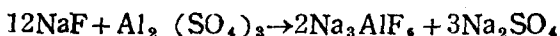
第三节 盐 法

盐法生产冰晶石，虽然可以避免氟化氢的产生及无需使用特殊的耐酸设备，但多因生产过程繁杂及产品純度不高，致在工业上很少采用。

一、硫酸鈉法：使螢石与硫酸鈉 (Na_2SO_4) 在有碳存在的条件下起反应，制成氟化鈉。

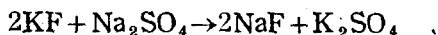
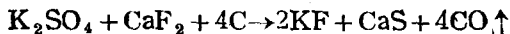


氟化鈉再和硫酸鋁反应，合成冰晶石。



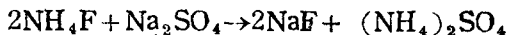
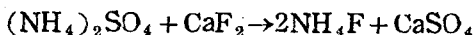
硫酸鈉可返回再与 CaF_2 反应，反复使用。

二、硫酸鉀法：此法与硫酸鈉法相似，是用硫酸鉀 (K_2SO_4) 和螢石反应，使生成溶解度較大的氟化鉀，然后加入硫酸鈉去置換氟化鉀而成为氟化鈉。



冰晶石合成部份，与硫酸鈉法相同，不再重述。

三、硫酸銨法：系使螢石与硫酸銨 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 反应，生成氟化銨，然后用和硫酸鉀法相同的方法，制出氟化鈉。



盐法制冰晶石除上列三种方法外，尚有硫酸鋁法（先制成氟硫酸鋁 $\text{Al}_2\text{SO}_4\text{F}_4$ ）与硫酸氢鈉 (NaHSO_4) 法等，茲从略。

第三章 干碱法生产

氟化鈉、冰晶石

第一节 使用的原料

一、螢石：又名氟石，它的主成份是氟化鈣，其中尚含有碳酸鈣 (CaCO_3)、二氧化硅、氧化鉄和氧化铝等杂质。

天然产出的螢石是呈现各种不同颜色的透明六面体或八面体，常见的有白、綠、紫、褐等颜色。它的比重是 3.1~3.25，硬度是 4。

螢石在地壳中的蕴藏量相当大，在我国有极为丰富的矿藏。

表 4

螢石成份分析

产地	成份 (%)		
	CaF_2	SiO_2	CaCO_3
A	89.85	1.10	0.70
B	90.82	—	0.85
C	95.94	0.65	—
D	88.98	2.00	0.83

低品位的矿石，经过水洗及浮选处理后，可以获得含氟化鈣达 96% 的精矿。

二、硅藻土和石英：

1. 硅藻土：是由微細的硅藻遺骸堆积而成，多见于第

三紀及洪积期之地层中；是由二氧化硅和一些化合水（2~10%）所組成，通常也含有有机物（从微量到30%以上）。硅藻土多呈块状或层状，质脆而多孔，气孔率有达90%以上者。它能吸收相当于自身重1.5~4.0倍的水，它的假比重很小，外观像白堊，颜色有白、灰、茶、棕等色，硬度1.0~1.5，比重1.9~2.35，熔点1400~1650°C，不溶于酸而能溶于强碱。

我国吉林省和山东省均有此种矿石。

表 5

硅藻土成份分析举例

产 地	成 份 (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	灼减量
A	82.61	3.96	4.03	1.61	0.92	0.80	0.39	5.95
B	64.20	18.06	2.72	—	—	—	—	8.59
C	72.33	9.75	4.20	0.98	0.13	—	—	11.75

2. 石英：化学名称为二氧化硅或硅酐。在自然界存在得极为普遍，水成岩和火成岩中均含有石英。最純的二氧化硅是无色透明的晶体，通常叫它为水晶，硬度为7，比重2.65，熔点1400°C。除去氢氟酸以外其他酸类均不能侵蚀它，它与强碱作用则成硅酸盐。

三、碱粉：工业名称为碱灰或苏打，[化学名称叫碳酸钠，乃是常用的化工原料之一。不含结晶水的碳酸钠是白色粉状物，熔点849°C，含十个结晶水的碳酸钠，是无色透明结晶，属于单斜晶系，在空气中放置能失水风化而变成粉状的一水结晶，含水碳酸钠的转变情况为：

