

参 见 条

F

氟化氢

见氟化合物 1. 无机氟化合物

氟聚合物

见聚四氟乙烯和其它含氟聚合物

氟塑料

见聚四氟乙烯和其它含氟聚合物

浮选

见颗粒分离

复合肥料

见复混肥料

富马酸

见顺丁烯二酸、反丁烯二酸及其酸酐

富营养化

见环境污染

G

钙镁磷肥

见磷酸、磷酸盐和磷肥

干冰

甘露糖醇

甘露糖醇六

硝酸酯

甘油酯

感光材料

刚玉

钢渣磷肥

高碘酸和高

碘酸盐

高锰酸钾

高温电池

工程食品

工业炉

功能流体

见二氧化碳

见多元醇

见炸药

见干性油；脂肪和脂油

见摄影

见磨料；铝化合物

见磷酸、磷酸盐和磷肥

见碘化合物

见锰化合物

见电池

见非常规食品

见燃烧炉；废物焚烧

见液压流体

目 录

主 词 条

F

氟化合物 1. 无机氟化合物	1
氟化合物 2. 有机氟化合物	91
辐射交联	181
腐蚀和防腐蚀	195
复合材料 1. 纤维增强复合材料	219
复合材料 2. 非纤维增强复合材料	245
复混肥料	261
复印	289

G

钙和钙合金	329
钙化合物	339
干扰素	355
干洗和湿洗	381
干性油	391
干燥	405
干燥剂	435
甘油	457
感光性高分子	471

钢	511
高纯物质	591
高级烯烃	603
高级脂肪醇	623
高级脂肪酸	643
高温合金	675
高温结构陶瓷	715
高压技术	735
锆和锆合金	763
锆化合物	777
格利雅反应	789
隔热	807
镉和镉合金	815
镉化合物	825
铬和铬合金	849
铬化合物	857
工厂安全	881
工厂布置	897
工程塑料	911
工业防霉剂	929
工业溶剂	959

fuhuahewu 1. wuji fuhuahewu

氟化合物 1. 无机氟化合物 Fluorine Compounds 1. Inorganic

乐志强 化学工业部天津化工研究院(1., 2., 5. 4. 1. 2., 5. 4. 1. 3., 5. 5. 2. ~ 5. 5. 4.)

陈嘉甫 成都化工研究设计院(3. 1., 3. 2., 5. 4., 5. 5., 7.)

袁书玉 清华大学化学系(4., 6.)

郑学家 辽宁省化工研究院(5. 1. ~ 5. 3.)

胡长诚 化学工业部黎明化工研究院(8. ~ 10.)

郑长纬 化学工业部天津化工研究院(3. 3., 3. 4.)

1. 氟化氢.....	3	3. 2. 5. 经济概况	19
1. 1. 物理性质.....	3	3. 2. 6. 毒性与安全	19
1. 2. 化学性质.....	5	3. 2. 7. 用途	19
1. 3. 生产方法.....	7	3. 3. 氟化铋	20
1. 3. 1. 硫酸法.....	7	3. 4. 氟化钡	20
1. 3. 2. 回收法.....	8	4. 过渡金属氟化合物	21
1. 4. 防腐材料.....	8	4. 1. 钛的氟化合物	21
1. 5. 规格与分析方法.....	9	4. 2. 锆的氟化合物	21
1. 6. 经济概况	9	4. 3. 钽的氟化合物	22
1. 7. 包装与贮运	10	4. 4. 钼的氟化合物	22
1. 8. 毒性与安全	10	4. 5. 钨的氟化合物	22
1. 9. 用途	10	4. 6. 铁的氟化合物	23
2. 碱金属氟化合物	11	4. 7. 钴的氟化合物	23
2. 1. 锂的氟化合物	11	4. 8. 镍的氟化合物	24
2. 1. 1. 氟化锂	11	4. 9. 铜的氟化合物	24
2. 2. 钠的氟化合物	11	4. 9. 1. 氟化铜	24
2. 2. 1. 氟化钠	11	4. 9. 2. 氟化亚铜	25
2. 2. 2. 氟化氢钠	13	4. 10. 银的氟化合物	25
2. 3. 钾的氟化合物	13	4. 11. 锌的氟化合物	25
2. 3. 1. 氟化钾	13	4. 12. 汞的氟化合物	26
2. 3. 2. 氟化氢钾	15	4. 12. 1. 氟化汞	26
3. 碱土金属氟化合物	16	4. 12. 2. 氟化亚汞	26
3. 1. 镁的氟化合物	16	5. 硼族氟化合物	26
3. 1. 1. 氟化镁	16	5. 1. 三氟化硼	26
3. 1. 2. 氟硅酸镁	17	5. 1. 1. 物理性质	27
3. 2. 氟化钙和萤石	17	5. 1. 2. 化学性质	28
3. 2. 1. 性质	17	5. 1. 3. 生产方法	29
3. 2. 2. 萤石矿的富集和加工	17	5. 1. 4. 规格与分析方法	30
3. 2. 3. 人造氟化钙的生产方法	18	5. 1. 5. 经济概况	30
3. 2. 4. 规格与分析方法	19	5. 1. 6. 包装、贮运和设备材质	30

5.1.7.	毒性与安全	30	7.2.1.	三氟化磷	56
5.1.8.	用途	30	7.2.2.	五氟化磷	56
5.2.	氟硼酸	30	7.2.3.	氟氯化磷	57
5.2.1.	性质	31	7.2.4.	氟氧化磷及氟硫化磷	57
5.2.2.	生产方法	31	7.2.5.	氟磷酸及其盐类	57
5.2.3.	规格与分析方法	31	7.2.6.	氟磷酸盐玻璃	60
5.2.4.	毒性、安全与包装	31	7.3.	砷的氟化合物	60
5.2.5.	用途	31	7.3.1.	三氟化砷	60
5.3.	氟硼酸盐	32	7.3.2.	五氟化砷	60
5.3.1.	铵和碱金属氟硼酸盐	32	7.3.3.	六氟砷酸及其盐	61
5.3.2.	过渡金属和其它重金属的氟硼酸盐	35	7.4.	铈的氟化合物	61
5.3.3.	四氟硼酸亚硝酰	37	7.4.1.	三氟化铈	61
5.4.	铝的氟化物	38	7.4.2.	五氟化铈	61
5.4.1.	三氟化铝	38	7.4.3.	六氟铈酸及其盐	62
5.4.2.	一氟化铝和二氟化铝	41	7.5.	铋的氟化合物	62
5.5.	氟铝酸盐和冰晶石	41	8.	氟族氟化合物	62
5.5.1.	物理化学性质	42	8.1.	氧的氟化合物	62
5.5.2.	生产方法	43	8.1.1.	二氟化氧	62
5.5.3.	规格与分析方法	44	8.1.2.	二氟化二氧	63
5.5.4.	经济概况	44	8.1.3.	二氟化三氧	64
5.5.5.	毒性与安全	45	8.1.4.	二氟化四氧	64
5.5.6.	用途	45	8.1.5.	二氟化五氧和二氟化六氧	64
5.5.7.	其它氟铝酸盐	45	8.2.	硫的氟化合物	65
6.	碳族氟化合物	45	8.2.1.	六氟化硫	65
6.1.	氟化石墨	45	8.2.2.	硫的其它氟化合物	70
6.2.	硅的氟化合物	45	8.2.3.	氟磺酸	72
6.2.1.	四氟化硅	45	9.	卤族氟化合物	73
6.2.2.	氟硅酸	47	9.1.	品种	73
6.2.3.	氟硅酸盐	48	9.2.	物理性质	73
6.3.	锗的氟化合物	50	9.3.	化学性质	74
6.4.	锡的氟化合物	50	9.4.	制备方法	74
6.4.1.	氟化亚锡	50	9.4.1.	一氟化氟	74
6.4.2.	四氟化锡	50	9.4.2.	三氟化氟	74
6.4.3.	氟锡酸盐	51	9.4.3.	五氟化氟	74
6.5.	铅的氟化合物	51	9.4.4.	一氟化溴	75
7.	氮族氟化合物	51	9.4.5.	三氟化溴	75
7.1.	氮的氟化合物	51	9.4.6.	五氟化溴	75
7.1.1.	三氟化氮	51	9.4.7.	五氟化碘	75
7.1.2.	四氟化二氮	52	9.4.8.	七氟化碘	75
7.1.3.	氟化铵	53	9.5.	产品规格和分析方法	75
7.1.4.	氟化氢铵	54	9.6.	毒性与安全	75
7.1.5.	氟熔剂	55	9.7.	用途	75
7.1.6.	全氟铵盐	55	10.	稀有气体氟化合物	76
7.2.	磷的氟化合物	55	参考文献		77

fuhuahewu 1. wuji fuhuahewu

氟化合物 1. 无机氟化合物 Fluorine Compounds 1. Inorganic

乐志强 化学工业部天津化工研究院(1., 2., 5. 4. 1. 2., 5. 4. 1. 3., 5. 5. 2. ~ 5. 5. 4.)

陈嘉甫 成都化工研究设计院(3. 1., 3. 2., 5. 4., 5. 5., 7.)

袁书玉 清华大学化学系(4., 6.)

郑学家 辽宁省化工研究院(5. 1. ~ 5. 3.)

胡长诚 化学工业部黎明化工研究院(8. ~ 10.)

郑长纬 化学工业部天津化工研究院(3. 3., 3. 4.)

1. 氟化氢.....	3	3. 2. 5. 经济概况	19
1. 1. 物理性质.....	3	3. 2. 6. 毒性与安全	19
1. 2. 化学性质.....	5	3. 2. 7. 用途	19
1. 3. 生产方法.....	7	3. 3. 氟化铯	20
1. 3. 1. 硫酸法.....	7	3. 4. 氟化钡	20
1. 3. 2. 回收法.....	8	4. 过渡金属氟化合物	21
1. 4. 防腐材料.....	8	4. 1. 钛的氟化合物	21
1. 5. 规格与分析方法.....	9	4. 2. 锆的氟化合物	21
1. 6. 经济概况	9	4. 3. 钽的氟化合物	22
1. 7. 包装与贮运	10	4. 4. 钼的氟化合物	22
1. 8. 毒性与安全	10	4. 5. 钨的氟化合物	22
1. 9. 用途	10	4. 6. 铁的氟化合物	23
2. 碱金属氟化合物	11	4. 7. 钴的氟化合物	23
2. 1. 锂的氟化合物	11	4. 8. 镍的氟化合物	24
2. 1. 1. 氟化锂	11	4. 9. 铜的氟化合物	24
2. 2. 钠的氟化合物	11	4. 9. 1. 氟化铜	24
2. 2. 1. 氟化钠	11	4. 9. 2. 氟化亚铜	25
2. 2. 2. 氟化氢钠	13	4. 10. 银的氟化合物	25
2. 3. 钾的氟化合物	13	4. 11. 锌的氟化合物	25
2. 3. 1. 氟化钾	13	4. 12. 汞的氟化合物	26
2. 3. 2. 氟化氢钾	15	4. 12. 1. 氟化汞	26
3. 碱土金属氟化合物	16	4. 12. 2. 氟化亚汞	26
3. 1. 镁的氟化合物	16	5. 硼族氟化合物	26
3. 1. 1. 氟化镁	16	5. 1. 三氟化硼	26
3. 1. 2. 氟硅酸镁	17	5. 1. 1. 物理性质	27
3. 2. 氟化钙和萤石	17	5. 1. 2. 化学性质	28
3. 2. 1. 性质	17	5. 1. 3. 生产方法	29
3. 2. 2. 萤石矿的富集和加工	17	5. 1. 4. 规格与分析方法	30
3. 2. 3. 人造氟化钙的生产方法	18	5. 1. 5. 经济概况	30
3. 2. 4. 规格与分析方法	19	5. 1. 6. 包装、贮运和设备材质	30

5.1.7.	毒性与安全	30	7.2.1.	三氟化磷	56
5.1.8.	用途	30	7.2.2.	五氟化磷	56
5.2.	氟硼酸	30	7.2.3.	氟氯化磷	57
5.2.1.	性质	31	7.2.4.	氟氧化磷及氟硫化磷	57
5.2.2.	生产方法	31	7.2.5.	氟磷酸及其盐类	57
5.2.3.	规格与分析方法	31	7.2.6.	氟磷酸盐玻璃	60
5.2.4.	毒性、安全与包装	31	7.3.	砷的氟化合物	60
5.2.5.	用途	31	7.3.1.	三氟化砷	60
5.3.	氟硼酸盐	32	7.3.2.	五氟化砷	60
5.3.1.	铵和碱金属氟硼酸盐	32	7.3.3.	六氟砷酸及其盐	61
5.3.2.	过渡金属和其它重金属的氟硼酸盐	35	7.4.	铈的氟化合物	61
5.3.3.	四氟硼酸亚硝酰	37	7.4.1.	三氟化铈	61
5.4.	铝的氟化物	38	7.4.2.	五氟化铈	61
5.4.1.	三氟化铝	38	7.4.3.	六氟铈酸及其盐	62
5.4.2.	一氟化铝和二氟化铝	41	7.5.	铋的氟化合物	62
5.5.	氟铝酸盐和冰晶石	41	8.	氟族氟化合物	62
5.5.1.	物理化学性质	42	8.1.	氧的氟化合物	62
5.5.2.	生产方法	43	8.1.1.	二氟化氧	62
5.5.3.	规格与分析方法	44	8.1.2.	二氟化二氧	63
5.5.4.	经济概况	44	8.1.3.	二氟化三氧	64
5.5.5.	毒性与安全	45	8.1.4.	二氟化四氧	64
5.5.6.	用途	45	8.1.5.	二氟化五氧和二氟化六氧	64
5.5.7.	其它氟铝酸盐	45	8.2.	硫的氟化合物	65
6.	碳族氟化合物	45	8.2.1.	六氟化硫	65
6.1.	氟化石墨	45	8.2.2.	硫的其它氟化合物	70
6.2.	硅的氟化合物	45	8.2.3.	氟磺酸	72
6.2.1.	四氟化硅	45	9.	卤族氟化合物	73
6.2.2.	氟硅酸	47	9.1.	品种	73
6.2.3.	氟硅酸盐	48	9.2.	物理性质	73
6.3.	锗的氟化合物	50	9.3.	化学性质	74
6.4.	锡的氟化合物	50	9.4.	制备方法	74
6.4.1.	氟化亚锡	50	9.4.1.	一氟化氟	74
6.4.2.	四氟化锡	50	9.4.2.	三氟化氟	74
6.4.3.	氟锡酸盐	51	9.4.3.	五氟化氟	74
6.5.	铅的氟化合物	51	9.4.4.	一氟化溴	75
7.	氮族氟化合物	51	9.4.5.	三氟化溴	75
7.1.	氮的氟化合物	51	9.4.6.	五氟化溴	75
7.1.1.	三氟化氮	51	9.4.7.	五氟化碘	75
7.1.2.	四氟化二氮	52	9.4.8.	七氟化碘	75
7.1.3.	氟化铵	53	9.5.	产品规格和分析方法	75
7.1.4.	氟化氢铵	54	9.6.	毒性与安全	75
7.1.5.	氟熔剂	55	9.7.	用途	75
7.1.6.	全氟铵盐	55	10.	稀有气体氟化合物	76
7.2.	磷的氟化合物	55	参考文献		77

氟是VIIA族的第一个元素,其电负性最大,原子半径最小,因而几乎能与元素周期表中所有的其它元素化合,形成众多的二元化合物;由于其离子半径也很小,又可以多个离子围绕在某些离子电荷密度较大的正离子(如过渡金属及硼、铝、硅、锗、锡、锑等离子)的周围,生成许多络合物式的酸和盐。故无机氟化合物是无机化合物中的一个大家族,品种非常之多。

在本世纪30年代以前,仅少数无机氟化合物得到应用。如萤石(CaF_2)应用于炼钢,氢氟酸应用于玻璃加工。30年代以后由于炼铝工业发展和氟致冷剂的应用,特别是二次世界大战以后由于富集同位素的需要,促进了无机氟化合物的开发与生产。到目前为止,无机氟化合物已在化工、冶金、机械、光学仪器、电子、核工业甚至医疗等部门得到广泛应用,在国民经济中成为十分重要的一类化工产品。

在自然界天然存在的无机氟化合物资源主要有萤石(CaF_2)和氟磷灰石[近似分子式为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$],它们是制造其它氟化合物的原料。制造无机或有机氟化合物一般以萤石为原料,用硫酸分解,得到氢氟酸或无水氟化氢,然后再转变为其它氟化合物。在磷肥和湿法磷酸生产中加工氟磷灰石时副产的氟硅酸,也可作为生产无机氟化合物的原料。此外,天然冰晶石(Na_3AlF_6)也是一种可以直接使用的矿产资源。

无水氟化氢和氢氟酸对皮肤、眼睛、粘膜、呼吸器官都有强烈的刺激与腐蚀,能使这些器官发生永久损害甚至死亡。有些无机氟化合物也会水解产生氢氟酸,必须引起重视。虽然在牙科治疗及保健药物中用了极少量的无机氟化合物,但如果人体大量摄入氟化合物也能使骨骼及牙齿受到损害,不容忽视。

近年来,无机氟化合物的两个大吨位用户(氟致冷工业和炼铝工业)都因技术进步而逐步降低对氟化合物的单耗。其结果是使无机氟化合物生产总量和氟资源消耗总量徘徊不前,并呈下降趋势。另一方面,新兴工业对新品种氟化合物的需求,以及老品种新应用领域的开拓,都需要许多高纯度、高附加值的无机和有机氟化合物。这可能是今后一段时间氟化学工业的发展方向。

1. 氟化氢

氟化氢[7664-39-3]HF,分子量20.008。它的水溶液叫氢氟酸^[1,2]。氟化氢是氟化物中产量最大,最重要的品种。

1670年德国的尼恩贝格(Nürnberg)的Schwankhard地方用酸和萤石蚀刻玻璃时制得氟化氢,1764年Marggaf证明这种物质是一种气体,1771年Scheele证明并发现了氢氟酸,1809年Thénard和Gay-Lussac制备了高纯氢氟酸,Amperé在1810年、Davy在1813~1814年电解氟化氢时都证明氟化氢中含有一种新元素(氟)。

1856年Frémy将净化过的氟化氢钾加热制得无水氟化氢。美国在1931年开始生产无水氟化氢,中国于1959年开始工业化生产。

氢氟酸最初只用于玻璃蚀刻和抛光。到20世纪30年代由于炼铝工业的发展,对氟化铝、冰晶石的用量增加而促进了氢氟酸的发展。到20世纪40年代初期,无水氟化氢在氟里昂以及烷基化催化剂、铀加工中应用以后,需要量才大大增加,生产发展很快。到70年代中期,世界氢氟酸(以HF计)总生产能力已达1Mt^[1,2]。70年代后期由于环境保护限制和化学工程的发展,降低了氟化物的消耗,使无水氟化氢和氢氟酸发展缓慢,至今生产能力仍维持在70年代中期水平。预计炼铝用冰晶石的单耗量还会进一步下降,这就有可能导致世界氢氟酸生产量呈降低趋势。

1.1. 物理性质

常压下,氟化氢在温度高于19.51℃时为无色、带刺激性的气体,在空气中发烟,并有吸湿性。冷却后得无

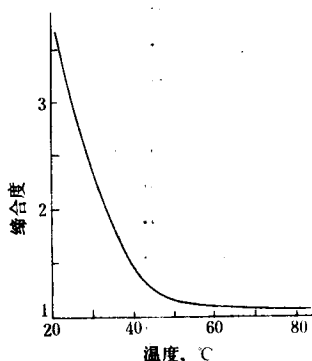


图 1.1 常压下气态氟化氢的分子缔合与温度的关系

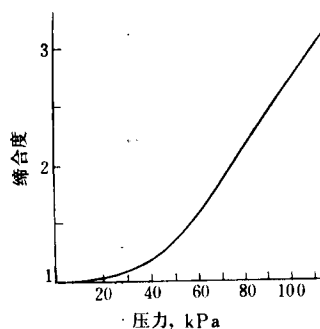


图 1.2 26℃时气态氟化氢的分子缔合与压力的关系

色流动性液体,进一步冷却得白色斜方结晶,在91K时晶格常数 $a=0.545\text{nm}$, $c=0.995\text{nm}$ 。

氟原子的电负性最大,半径很小,因而在HF分子间形成很强的氢键。 $\text{H}\cdots\text{F}$ 的键长约为 0.157nm ($1.57\text{\AA}$), $\text{F}-\text{H}$ 的键长约 0.092nm ($0.92\text{\AA}$), $\text{H}\cdots\text{F}-\text{H}$ 间键角 120.1° [1.3,1.4]。在HF的固体、液体以及 80°C 以下的气体中,均用氢键形成缔合分子。气体缔合程度与温度有关(见图1.1),也与压力有关(见图1.2)。

在固态中HF分子间由氢键连成图1.3所示的曲折链。虽然这些氢键($\text{H}\cdots\text{F}$)键能相当弱(25kJ/mol),但对物理性质有明显的影响,例如氟化氢沸点就比其它卤素氢化物都高(HF, 19.5°C ; HCl, -8.4°C ; HBr, -67°C ; HI, -35°C)。

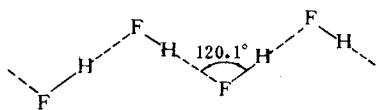


图1.3 固态氢键连成的曲折链

氟化氢的主要物理性质见表1.1。氢氟酸的密度随温度与浓度而变化,见表1.2。氢氟酸的沸点也随浓度而变化 [1.8], 见图1.4。氢氟酸的电导率见表1.3 [1.8]。氢氟酸液面上氟化氢与水的分压见表1.4。常压下, $\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 三元相图和三元蒸气组成见图1.5和图1.6 [1.6]。气体、液体氟化氢粘度随温度的变化图见文献 [1.11], 饱和蒸气和液态氟化氢热容随温度变化图和氢氟酸固液相图见文献 [1.8]。

表1.1 氟化氢的物理性质

项 目	数 值	参考 文献
平均分子量		
沸点时的饱和蒸气	78.24	[1.5]
100℃时的饱和蒸气	49.08	[1.5]
沸点(在101.3kPa时),℃	19.51	[1.6]
熔点,℃	-83.37	[1.6]
冰点降低常数(K_f), (mol/kg水),℃	1.52	[1.7]
沸点升高常数(K_b), (mol/kg水),℃	1.9	[1.4]
密度		
液体, g/cm ³		
0℃	1.003	[1.12]
25℃	0.9576	
饱和蒸气, mg/cm ³		
25℃	3.553	[1.5]
34℃	3.979	[1.5]
蒸气压(25℃时), kPa	122.9	
气化热(在沸点时, 101.3kPa), kJ/mol	7.493	
熔化热(在熔点时), kJ/mol	3.934	

续表

项 目	数 值	参考 文献
摩尔热容		
液体(16℃, 常压时), J/(mol·K)	50.6	
蒸气(22℃, 101.3kPa时), J/(mol·K)	456	
生成热(理想气体, 25℃), kJ/mol	-272.5	
生成焓		
液体(298.13K时), kJ/mol	-273.30	[1.8]
气体, kJ/mol	-303.54	[1.8]
生成自由能(理想气体), kJ/mol		
25℃时	-274.6	
37℃时	-282.1	[1.8]
熵(理想气体, 25℃时), J/(mol·K)	173.7	
临界状态		
压力, MPa	6.480	
温度,℃	188	[1.9]
密度, g/cm ³	0.29	[1.9]
粘度(25℃时), mPa·s	0.256	[1.9]
表面张力, mN/m		
0℃时	10.1×10^4	
19.5℃时	8.6×10^4	[1.6]
折射率		
液体(在25℃, 58930nm)	1.1574	
气体	1.90	[1.10]
介电常数(0℃时)	83.6	[1.6]
分子偶极矩, C·m	6.10×10^{-30}	
声速(292.15K时), m/s	443.2	[1.8]
电导率(0℃), S/cm	1×10^{-6}	

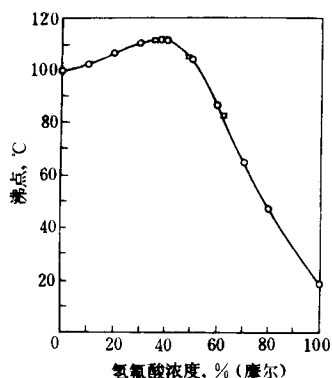


图1.4 氢氟酸的沸点与浓度的关系

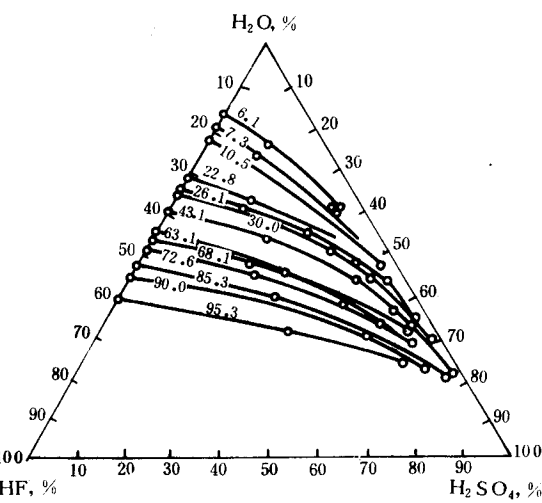


图 1.5 常压下 HF—H₂SO₄—H₂O 三元相图
(图中数字为气相中 HF 含量, %)

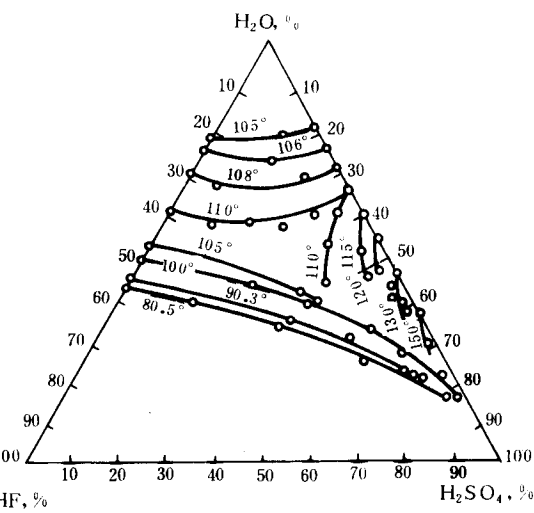


图 1.6 常压下 HF—H₂SO₄—H₂O 三元蒸气组成图
(图中数字为液体的沸点, °C)

表 1.2 氢氟酸的密度 (g/cm³) 随温度与浓度的变化

温度 ℃	氢氟酸浓度, % (重量)								
	20	40	60	65	70	75	80	85	90
0	1.080	1.159	1.235	1.248	1.258	1.262	1.259	1.240	1.178
20	1.070	1.135	1.210	1.225	1.230	1.230	1.220	1.180	1.105
40	1.055	1.120	1.180	1.190	1.195	1.195	1.180	1.135	1.060
60	1.035	1.100	1.150	1.160	1.160	1.155	1.135	1.110	1.040

表 1.3 氢氟酸的电导率, $\times 10^{-4} \text{S/cm}$

氢氟酸, % (重量)	20.8	39.8	55.0	64.3	73.7	81.8	86.0	91.4
电导率	1793	3338	4668	5290	5480	5027	4370	3015

表 1.4 氢氟酸液面上氟化氢与水的分压, Pa

氢氟酸浓度, % (重量)	分 压				
	项目	25℃	40℃	50℃	60℃
5	P_{HF}		14.66	26.66	65.32
	$P_{\text{H}_2\text{O}}$		6598.35	11290.51	17462.30
10	P_{HF}		70.65	113.31	202.62
	$P_{\text{H}_2\text{O}}$		6091.81	9997.50	15862.70
20	P_{HF}	81.31	179.95	413.23	693.16
	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	1866.20	5118.72	7331.50	12663.50
30	P_{HF}	313.23		1146.38	1706.24
	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	1346.33		5223.36	9504.29
40	P_{HF}	766.47		3199.20	
	$P_{\text{H}_2\text{O}}$			4425.26	

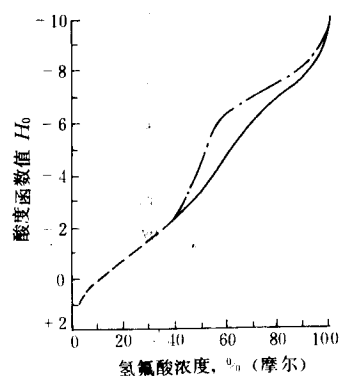
1.2. 化学性质

(1) 酸性^[1, 1.1, 4, 1.13] 稀氢氟酸呈弱酸性, 它部分离解成相当稳定的水合 HF_2^- 离子, 再进一步电离。离解常数为:

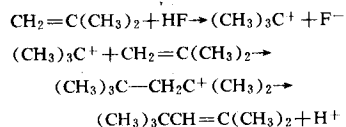
$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 2.4 \sim 7.2 \times 10^{-4}$$
$$K_2 = \frac{[\text{HF}_2^-]}{[\text{HF}][\text{F}^-]} = 5 \sim 25 \times 10^{-4}$$

K_1 表明氢氟酸仅比甲酸酸性略强。氢氟酸的弱酸性并不是由于氢键缔合而使离解能力降低。从氢氟酸热力学分析可以看出, 氢氟酸电离时焓变 (ΔH°) 的负数值较小, 而熵变 (ΔS°) 的负数值较大, 所以从 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ 计算出自由能 ΔG° 为正数, 这是对稀氢氟酸显弱酸性的一种分析。

稀氢氟酸虽然是弱酸, 但是随着浓度增加酸性逐渐增强。按布朗斯特德-劳莱 (Bronsted-Lowry) 质子理论, 液态无水氟化氢和高浓度氢氟酸给出质子的能力很强, 它们是很强的酸, 哈梅特 (Hammett) 酸度函数 H_0 值可达 -11。氢氟酸浓度与酸度函数值 H_0 关系见图 1.7^[1, 42]。图中三种曲线分别代表三批研究工作者提供的数据。

图 1.7 氢氟酸浓度与酸度函数值 H_0 关系

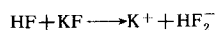
(2) 活性 因无水氟化氢的质子给与能力强而具有很强的催化活性，它在有机化学的烷基化、异构化、聚合反应中作活性催化剂。如异丁烯聚合：



由于氟化氢有很大的化学活性^[1-11]，因此氟化氢同许多金属氧化物、氢氧化物作用生成水与氟化物，如碱金属、碱土金属、银、铅、锌、汞以及铁等。同这些元素以及其它元素（如锑和砷）的氯化物、溴化物、碘化物作用猛烈，并放出卤化氢。同氰化物作用放出氰化氢，同硅酸盐作用放出四氟化硅，同磷、钨、钼、硫等氧化物作用生成氟代酸。氟化氢可以同任何氟元素以外的负元素或负基团结合、置换或反应，这主要取决于反应物或反应产物的性质。除与铅、铁、镍形成氟化物保护膜外，氟化氢可以同置换系列中氢以下的所有金属起作用。

(3) 溶剂性能 由于液态氟化氢具有高介电常数、高沸点、低粘度的特性，因此它是离子型氟化物的良好非水溶剂。表 1.5 列出金属氟化物在液态氟化氢中的溶解度。

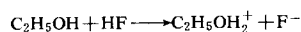
可溶性氟化物与液态氟化氢一般进行下述反应：



因此许多金属氟化物可以从氢氟酸中以 HF_2^- 阴离子盐析出。

有机氟化物在无水氟化氢中的溶解度比在水中的溶解度大得多^[1-11]，其溶解度常受质子接受能力的影响。通常含氧、氮与硫的有机化合物易溶于液态氟化氢中。在

多数情况下，溶液都是导电的。即使必须发生某些相互作用以提供导电的离子，其中仍有很多化合物能从溶液中回收并不起变化。在简单情况下，以离子形式存在，并且溶液导电。



这种性能是电化学氟化生产各种氟化合物产品的理论基础。

(4) 和水的亲合性 液态氟化氢具有很强的脱水能力，木材、纤维一旦与其接触立即碳化。但醇、醛、酮等有机化合物与之接触脱水后形成聚合物，说明它的脱水能力比硫酸、磷酸弱。

(5) 热稳定性 氟化氢的键能在卤化氢中是最大的，它在卤化氢中是最稳定的化合物。氟化氢即使在 1273K 的温度下几乎不分解。

表 1.5 金属氟化物在液态氟化氢中的溶解度^[1-15]

氟化物	温度, °C	溶解度, g/100g
LiF	12.2	10.3 ± 0.1
NaF	11.0	30.1 ± 0.1
KF	8.0	36.5
RbF	20.0	110.0
CsF	10.0	199.0
CuF ₂	12.4	0.010 ± 0.005
AgF	11.9	83.2 ± 0.8
AgF ₂	11.5	0.015 ± 0.006
BeF ₂	11.2	0.015 ± 0.004
MgF ₂	11.2	0.025 ± 0.003
CaF ₂	11.2	0.817 ± 0.015
SrF ₂	12.2	14.83 ± 0.09
BaF ₂	12.2	5.60 ± 0.12
ZnF ₂	14.2	0.024 ± 0.002
CdF ₂	14.2	0.201 ± 0.009
HgF ₂	11.9	0.54 ± 0.01
AlF ₃	11.2	≤ 0.002
TiF	11.9	580 ± 45
CeF ₄	11.9	≤ 0.043
ZrF ₄	12.4	0.009 ± 0.002
ThF ₄	11.8	≤ 0.006
PbF ₂	12.4	2.62 ± 0.09
SbF ₃	11.9	0.536 ± 0.005
BiF ₃	12.4	0.010 ± 0.002
CoF ₃	14.2	0.036 ± 0.002
NiF ₂	11.9	0.037 ± 0.002

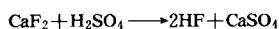
1.3. 生产方法

HF 的制造方法有两种，即硫酸法及回收法。

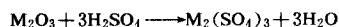
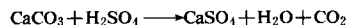
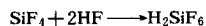
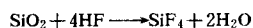
目前几乎所有工业化生产均用硫酸法。回收法尚未工业化,仍处于开发阶段。

1.3.1. 硫酸法

氟化钙（萤石）与浓硫酸反应，可制得氟化氢并副产硫酸钙。其主要反应如下：



萤石中往往含有 SiO_2 、 CaCO_3 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等有害杂质, 将产生以下副反应^[1, 8]:

 $(M = \text{Fe, Al})$

无水氟化氢和氢氟酸生产工艺流程见图 1.8^[1.11, 1.16~1.20]。

含 $\text{CaF}_2 > 97\%$ 、 $\text{SiO}_2 < 1\%$ 、 $\text{CaCO}_3 < 1\%$ 的制酸级萤石经干燥、筛分至粒度 $< 150\mu\text{m}$ 后与 98% 浓硫酸按 1:1.2~1.3 配比送入转窑内进行反应。转窑前段温度为 $160\sim 180^\circ\text{C}$ ，后段为 $220\sim 280^\circ\text{C}$ ，窑内气相温度控制

在 $280 \pm 10^\circ\text{C}$ 。反应生成的硫酸钙由窑尾排出。反应生成的气体含有少量水蒸气、硫酸雾、二氧化硫、四氯化硅、升华硫、二氧化碳气体以及未反应的萤石、硫酸钙粉尘等。它由窑头排出后，再进入粗馏塔，塔釜温度控制在 $100 \sim 110^\circ\text{C}$ ，塔顶温度控制在 $35 \sim 40^\circ\text{C}$ ，以除去大部分硫酸、水蒸气和硫酸钙、萤石粉尘等。然后氟化氢气体进入脱气塔，塔釜温度控制在 $20 \sim 23^\circ\text{C}$ ，塔顶温度为 $-7 \sim -9^\circ\text{C}$ ，未被冷凝的二氧化硫和四氯化硅等低沸点杂质由塔顶排出。粗氟化氢冷凝成液态，然后进入精馏塔，塔釜温度控制在 $30 \sim 40^\circ\text{C}$ ，塔顶温度控制在 $19.6 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ，以进一步除去残存的少量硫酸和水，经精馏净化后可制得 99.8% 或更高纯度的无水氟化氢。

若需制备某种浓度的氢氟酸，可用一定量的水吸收氟化氢，使其达到规定浓度即可。

可采用蒸馏法或氧化精制等方法制得高纯或超纯水氟化氢和氢氟酸产品^[1.15,1.21~1.23],以满足半导体、光学、微电子工业、精细化工的要求。

反应过程中副产的废渣——无水硫酸钙中含有游离酸,可用石灰中和后弃去,或送至水泥厂作水泥缓凝剂,也可用它制建筑材料^[1,24]或进一步处理^[1,25,1,26]。

排出的废酸可加浓硫酸和发烟硫酸配成 98.5% 的硫酸后送至转窑循环使用^[1,6], 或者作废硫酸处理。脱气塔排出的废气进入水洗塔, 以水吸收其中的四氟化硅成为 20~30% 的氟硅酸。

硫酸法生产的产品质量和收率除受萤石粒度、硫酸

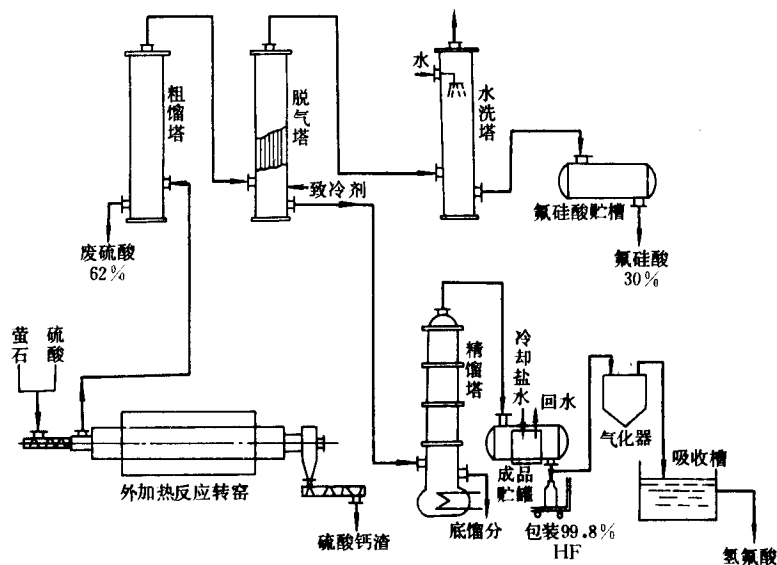


图 1.8 无水氟化氢和氢氟酸工艺流程示意图

浓度、硫酸与萤石液固比、反应温度影响外,萤石中杂质含量影响也很大。生产中所用的制酸级萤石化学组成如下^[1.27]:

$$\text{CaF}_2 > 93 \sim 98\%$$

$$\text{SiO}_2 < 0.8 \sim 1.5\%$$

$$\text{CaCO}_3 < 1 \sim 1.5\%$$

如二氧化硅含量过高,会和 HF 反应生成四氟化硅而降低 HF 的收率,从而增加硫酸消耗。如碳酸钙含量过高也会增加硫酸消耗,并在反应器内形成二氧化碳泡沫,降低 HF 的浓度。

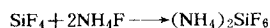
每吨无水氟化氢消耗 97%CaF₂ 2165kg,硫酸(100%) 2600kg。

目前硫酸法改进的方向是降低腐蚀,提高反应的热效率和原料的利用率。为此近年来做了以下一些工作:1. 采用特殊预混合器,可大大降低转窑腐蚀,并使生产能力提高 30% 以上^[1.17,1.92]; 2. 循环使用废酸^[1.6]; 3. 用发烟硫酸^[1.8]; 4. 用硫酸喷雾^[1.8]; 5. 采用三氧化硫和水蒸气代替硫酸^[1.8]; 6. 将稀硫酸或浆状石膏、稀氢氟酸加至萤石粉中进行造粒^[1.8]; 7. 用预热硫酸、萤石、发烟硫酸^[1.28~1.30]; 8. 采用硫酸蒸气与水蒸气沸腾床装置^[1.8]; 9. 采用改进的二级反应器^[1.31~1.33]; 10. 采用三级反应器^[1.34,1.51]。

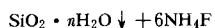
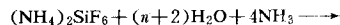
1.3.2. 回收法

在湿法磷酸和磷肥生产中,磷矿中所含的氟以四氟化硅气体的形式释放出来。为了避免污染环境,需将四氟化硅直接利用或水洗成 15~20% 氟硅酸加以利用。近年来,开发了许多新工艺,其中主要有以下四种。

(1) 氟硅酸铵法 首先将四氟化硅气体与循环的氟化铵溶液反应,形成氟硅酸铵:



其次用氨中和,生成二氧化硅沉淀和氟化铵:

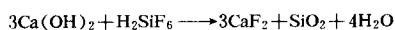


过滤除去沉淀的二氧化硅,得到氟化铵溶液。除留足循环用量外,多余部分在 140~150℃ 浓缩,然后用硫酸在 170~180℃ 加热分解得无水氟化氢和硫酸氢铵。

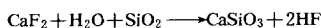
也可用上述副产的 20% 氟硅酸溶液与气体氨反应制取氟硅酸铵^[1.35]。也可将上述制得的氟化铵与氟化钾反应生成氟氢化钾后,再加入氟化钠使其转化成氟氢化钠,然后加热至 300℃ 分解得氟化钠和 99.9% 的无水氟化氢^[1.36,1.37]。也可用氟硅酸与碳酸钠等碱性溶液反应制得氟化钠和氟化氢^[1.38]。

(2) 石灰法 将上述副产的 20% 氟硅酸溶液与氢氧

化钙于 70~75℃ 进行中和反应,生成氟化钙:



产物经过滤、造粒后送入加热至 1050℃ 的转窑中通入蒸汽,按下述反应生成氟化氢:



氟化钙也可用碳酸钙悬浮物与氟硅酸直接反应生成^[1.8]。

(3) Buss 法(布什法) 将磷肥厂洗涤废气得到的氟硅酸浓缩并气化为 HF-SiF₄-H₂O 混合气,然后用多元醇的有机溶剂选择吸收氟化氢,经真空蒸发从溶剂中解析氟化氢后,液化,再经两级精馏提纯得无水氟化氢^[1.19]。

(4) 火焰水解法 四氟化硅用氢或烃火焰在 1100℃ 以上水解可得二氧化硅和氟化氢。气体中约有 70~85% (以元素氟计) 转化成氟化氢,用稀的氢氟酸吸收,经浓硫酸脱水可得无水氟化氢。稀硫酸溶液可用于磷矿加工^[1.8]。

1.4. 防腐材料^[1.8,1.15,1.39]

在无水氟化氢和氢氟酸工业生产和应用中选择防腐材料时,首先要考虑酸中硫化物、氟硅酸等杂质的含量以及氢氟酸浓度、流速、温度等影响因素。生产无水氟化氢和氢氟酸设备可按图 1.9 区分不同条件选择^[1.40]。最近报道的材料选择指南见文献 [1.41]。

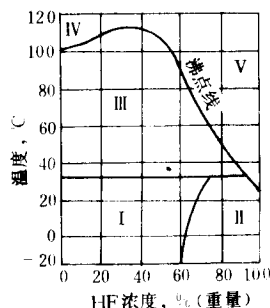


图 1.9 氢氟酸设备选材区域图

图中 I、II、III、IV、V 各区域可用以下材料:

在 I 区范围内的酸可采用铜、铅、镍(到 50% 氢氟酸)、哈氏合金(B、C)、银、氟塑料、压型石墨、聚氯乙烯、聚乙烯、橡胶;

在 II 区范围内的酸可采用 0Cr32Ni28Mo3Cu3Ti 钢、镁、Ni70Mo27 合金、哈氏合金、银、氟塑料;

在 III 区范围内的酸可采用铜、镁、镍(到 50% 氢氟酸)、哈氏合金、铅(到 60% 氢氟酸)、氟塑料、压型石墨、聚氯乙烯(到 60℃)、橡胶(到 70℃);

在Ⅳ区范围内的酸可采用银、铜、蒙乃尔合金、镍(到50%氢氟酸)；

在Ⅴ区范围内的酸可采用蒙乃尔合金。

(1) 金属 对于温度在100~150℃的液态或气态无水氟化氢，一般用碳钢材料。在室温下，当氢氟酸浓度≥70%时，其管道和输送设备也可用碳钢。碳钢之所以耐腐蚀是因为在设备内壁生成 FeF_3 保护层将碳钢钝化，但如出现点蚀则会增加腐蚀程度，因此氢氟酸流过碳钢表面流速应控制在1.5m/s以内。对于稀氢氟酸必须用铅、青铜、蒙乃尔合金(70%Ni, 30%Cu)以及镍、铜、镁、铝合金(含2%Mn)、镍铬铁合金(80%Ni, 14%Cr, 6%Fe)、镍铬铝铜合金等材料。此外在常温下镍铬铝(或钨)合金对氟化氢气体和氢氟酸有良好的耐腐蚀性能。蒙乃尔合金能耐600℃氟化氢气体的腐蚀，预混合器就需用蒙乃尔合金制造。在锅炉钢板制的转窑内衬蒙乃尔合金可大大提高转窑使用寿命。铜和铜合金对各种浓度的氢氟酸都有较好的耐腐蚀性能，即使在沸点和氢氟酸浓度>60%时，它也有很好的耐腐蚀性，所以有人用铜制氢氟酸溶液的蒸发设备和阀门。纯铝对无水氟化氢的耐腐蚀性好。钛和钽对各种浓度的氢氟酸均有很好的耐腐蚀性。当氢氟酸中氟硅酸含量>2~3%时，则不能用铅设备。铸铁对低浓度氢氟酸也耐腐蚀。

(2) 非金属 石墨和氧化铝对于浓度<60%的氢氟酸，即使在沸点温度下也有良好的防腐性能。合成的蓝宝石玻璃与氢氟酸接触可保持它的透明度。

在室温时，聚乙烯、聚丙烯和聚氯乙稀对浓度<50%的氢氟酸有很好的防腐性能。聚四氟乙稀在较高温度对氟化氢和氢氟酸也有很好的防腐性能，可用它制夹套、泵和阀门的填料。在沸点时，聚偏氟乙稀(PVDF)能耐浓度≤60%的氢氟酸腐蚀。一般合成橡胶和天然橡胶均会被氢氟酸腐蚀，但是在室温下和氢氟酸浓度≤50%时，可用某些硬质橡胶产品作设备的衬里。

1.5. 规格与分析方法

根据中国标准 GB 7746—87，凡用硫酸和萤石在高温下制得的氟化氢规格应符合表 1.6 的指标。

表 1.6 中国无水氟化氢规格

项 目	优 级	一 级
氟化氢, % ≥	99.95	99.87
水分, % ≤	0.030	0.060
氟硅酸, % ≤	0.01	0.03
二氧化硫, % ≤	0.007	0.015
不挥发酸, % ≤ (以 H_2SO_4 计)	0.005	0.03

氟化氢含量的测定用差减法；水分含量用电导法测定，见 ISO 3700—80；氟硅酸含量用还原硅钼酸盐光度法测定，见 ISO 3701—76；二氧化硫含量用碘量法测定，见 ISO 3702—76；不挥发酸含量用酸碱滴定法测定，见 ISO 3038—74。

根据中国标准 GB 7744—87，用硫酸和萤石制得的氢氟酸规格如表 1.7。

表 1.7 中国氢氟酸规格

项 目	优级品	一 级 品			二 级 品		
	F-40	F-40	F-55	F-60	F-40	F-55	F-60
氟化氢(HF) % ≥	40	40	55	60	40	55	60
氟硅酸 (H_2SiF_6) % ≤	0.02	0.2	0.4	0.5	0.6	1.0	
不挥发酸 (H_2SO_4) % ≤	0.02	0.05	0.08	0.1	0.6	0.8	
铁(Fe), % ≤	0.005	0.01					

不挥发酸含量用滴定法测定，见 ISO 3139—76；氟硅酸含量用分光光度法测定，见 ISO 3701—76；铁含量用分光光度法测定，见 ISO 6685—82，GB 3046—86；总酸度(含氟硅酸)用滴定法测定，氟化氢含量由下式计算求得：

$$\text{HF}\% = a - 0.8332b - 0.4084c$$

式中 a ——总酸度百分含量；

b ——氟硅酸(H_2SiF_6)百分含量；

c ——不挥发酸百分含量。

1.6. 经济概况

1988年若干主要国家年生产能力如表 1.8。

表 1.8 1988年一些国家氢氟酸生产能力(以 HF 计)

国 家	生产能力, 10kt/a	参考文献
美国	21.7	[1.43]
前苏联	11.0	[1.43]
墨西哥	10.1	[1.43]
法国	10.5	[1.43]
前联邦德国	9.4	[1.43]
加拿大	9.2	[1.43]
英国	7.0	[1.43]
意大利	7.0	[1.43]

续表

国 家	生产能力, 10kt/a	参考文献
中国	约 5.0	[1.44~1.46]
日本	4.9	[1.43]
西班牙	2.85	[1.43]
巴西	2.0	[1.43]
印度	1.8	[1.43]
合计	104.45	[1.43]

据估计,现在世界氢氟酸(以 HF 计)总产量不小于 1Mt^[1.43]。其中主要生产国家是美国、前苏联、墨西哥,其次是法国、加拿大、前联邦德国等国家。中国 1989 年氢氟酸总产量约 30kt^[1.44]。

近年来,世界氢氟酸生产的年增长速度逐年降低。一方面是受环境保护的限制,另一方面是由于炼铝工业用的氟化物消耗量下降,从而使氢氟酸需要量减少。

1.7. 包装与贮运^[1.47,1.48]

氢氟酸采用耐腐蚀材料衬里的钢制容器或塑料容器包装。包装容器要严密封口,每件净重不超过 25kg。每件包装上都应按《危险货物包装标志》规定办理,标明“有毒品标志”、“腐蚀性物品标志”和“怕热标志”字样和图形。

氢氟酸由铁路槽车、棚车、带棚汽车或船舶运输。氢氟酸应贮存于通风良好的库房中。

无水氟化氢装在清洁、干燥的专用槽罐或钢瓶内。包装容器具有气液相进出口,容器的充装系数为 0.83kg/L。钢瓶应有安全帽和防震胶圈,并应符合中国国家劳动总局《气瓶安全监察规程》中的有关规定。

无水氟化氢用钢瓶装运时,应符合《气瓶安全监察规程》和《危险货物运输规则》的规定。

无水氟化氢钢瓶应贮存在带棚的库房中,严禁曝晒以及与易燃、易爆物品混放。

1.8. 毒性与安全^[1.8,1.11,1.49]

接触无水氟化氢、各种浓度的氢氟酸均会对人体产生极大的危害,它对皮肤、眼睛、粘膜、肺都有强烈的腐蚀作用。

氢氟酸与皮肤接触引起灼烧,使皮肤逐渐坏死,导致永久性的细胞损坏。当轻度灼伤皮肤时,当时无明显症状,但经过数小时后能引起深度损伤。这主要是由于氢氟酸离解成 H⁺,降低了表层细胞的缓冲能力,氟离子则能通过细胞壁慢慢渗透到深层,从细胞中沉淀出钙离子造成的。

如皮肤沾染上氢氟酸,应立即用大量 3%的氢氧化钠或 10%的碳酸氢钠溶液冲洗;如手上沾上氢氟酸,应

在上述溶液中浸洗一些时间,然后涂上新配制的软膏(2%MgSO₄、6%MgO、18%甘油盐酸普鲁卡因,用蒸馏水配成)。

当皮肤与氢氟酸接触灼伤后,可向皮下注射 10%的葡萄糖酸钙溶液,然后涂上上述软膏中和。当被低浓度的氢氟酸灼伤时,可用氯化钡溶液代替葡萄糖酸钙治伤;也可用水立即冲洗皮肤灼烧处,再将受伤处在用冰冷却的酒精(70%)或用冰冷却的饱和硫酸镁溶液中浸泡 1.5 小时以上,灼烧处若无病理变化,可涂上述新制备的软膏。

眼中溅入少量氢氟酸能强烈刺激眼睑,使之发炎,直至溃疡。眼中溅入大量氢氟酸能立即失明。当眼中溅入氢氟酸时,必须立即就近用水冲洗,然后用蒸馏水至少冲洗 15 分钟。

空气中若含有 0.1mg/m³ 氟化氢,长期吸入会引起呼吸器官、脑、肠、胃和骨髓组织形态变化。但浓度 ≤ 0.03mg/m³ 时,就不会发生这种情况。当不慎吸入氟化氢后,应立即将受害人抬到没有被污染的地方,并输氧急救。

空气中氟化氢允许量因国家情况不同而有差异,一般在 10 小时以内的允许浓度都在 0.5~2.5mg/m³ 范围以内,中国允许浓度为 1mg/m³^[1.47]。

鼠致死剂量 LD=80mg/kg,半数致死浓度 LC₅₀=1276ppm^[1.6]。

1.9. 用途

在化学工业中,氢氟酸的主要用途是制造无机氟化合物^[1.50],其中氟化铝和冰晶石用量最大。氢氟酸还可用于制造氟化钠、氟化氢钠、三氟化硼、氟化亚锡等。在铀加工中,每吨 U₃O₈ 约需 0.43t 氢氟酸^[1.8]。

无水氟化氢是制造元素氟的唯一原料。

无水氟化氢的另一种主要用途是生产有机氟氟烃,工业上广泛应用氟置换卤代烃中的氯制取氟氟烃,其中最重要的是甲烷和乙烷的卤代物。如一氟三氯甲烷(F₁₁)、二氟二氯甲烷(F₁₂)、二氟一氯甲烷(F₂₂)、三氟三氯乙烷(F₁₁₃)、四氟二氯乙烷(F₁₁₄)、五氟一氯乙烷(F₁₁₅)。这些产品均可用于致冷剂、气雾剂,工业上还用作金属机件清洗剂和聚氨酯、聚苯乙烯、聚乙烯等泡沫塑料的发泡剂以及有机氟聚合物聚四氟乙烯等的原料。长链的碳氟化物还可生产表面活性剂,用于制造纺织品和皮革的防污剂^[1.15](另见氟化合物 2. 有机氟化合物)。

无水氟化氢在石油化工中最重要的用途是作芳烃、脂肪族化合物烷基化制高辛烷值汽油的液态催化剂^[1.8]。每 m³ 烷基化产品需 1.26~3.13kg 无水氟化氢。还以 BF₃-HF 作催化剂用于二甲苯异构化;以 HF-CrF₃ 作催化剂制六氟丙酮和三氟醋酸^[1.15];还可利用氟化氢和水的强亲合性作有机化合物的缩合催化剂。有机合成工业中

用作氟化剂^[1, 15]。

在其它工业方面，氢氟酸可作不锈钢的清洗剂，除去金属表面的氧化物，增加不锈钢的耐腐蚀能力。平均每吨不锈钢消耗 10kg 氢氟酸（以 100%HF 计）^[1, 8]。氢氟酸还用于玻璃蚀刻、金属抛光、稀有金属铌和钽的分离、湿法磷酸净化除铬铝等^[1, 14]。在石油钻井中还可用于修补砂岩地层的损坏处^[1, 53]。

高纯无水氟化氢用于电子工业和合金表面蚀刻^[1, 8, 1, 15]。最近随着电子工业和电子化学品的发展，对高纯无水氟化氢需要量在不断增加。

2. 碱金属氟化合物

2. 1. 锂的氟化合物

2. 1. 1. 氟化锂

2. 1. 1. 1. 性质 氟化锂 [7789-24-4] LiF，分子量 25.94。它是白色非吸潮立方结晶，晶格常数 $a = 0.402\text{nm}$ ，键长 0.201nm ^[2, 1]。它不能形成水合物，在碱金属氟化物中最难溶，既难溶于水，也难溶于醇和其它有机溶剂。在高温时 LiF 水解成氟化氢。LiF 与氢氟酸反

应生成不稳定的氟化氢锂 [12159-92-1] $\text{LiF} \cdot \text{HF}$ 。LiF 和氢氧化锂反应生成复盐 $(\text{LiF} \cdot \text{LiOH})$ 。氟化锂的主要物理性质如表 2. 1。

$\text{LiF} - \text{GdF}_3$ 二元相图见文献 [2, 6]，氟化锂在 HF 中的电导率图见文献 [2, 8]。

2. 1. 1. 2. 制法 氟化锂可由碳酸锂或氢氧化锂与氢氟酸反应，经过滤、干燥制得。高纯氟化锂可由其它锂盐如硝酸锂、氯化锂的水溶液与氢氟酸或氟化氢铵溶液反应制得，也可用氯化锂经溶剂萃取净化后与高纯氢氟酸反应制得^[2, 9]。

2. 1. 1. 3. 产品规格 湖南湘乡铝厂企业标准为：

氟化锂 (LiF)，% $\geq$	99
二氧化硅 (SiO_2)，% $\leq$	0. 05
铁 (Fe)，% $\leq$	0. 005
硫酸盐 (以 SO_4^{2-} 计)，% $\leq$	0. 05
氯 (Cl)，% $\leq$	0. 005
钙 (Ca)，% $\leq$	0. 1
铝 (Al)，% $\leq$	0. 01
镁 (Mg)，% $\leq$	0. 01

2. 1. 1. 4. 毒性 对猪试验，口服致死量 200 mg/kg。对人体最高允许摄入量 10mg/d^[2, 10]。

2. 1. 1. 5. 用途 在釉、玻璃、陶瓷生产中用作添加剂，以降低焙烧温度，并增强陶瓷制品耐热、耐磨、耐酸等性能。也可用作铝^[2, 11]和铝合金焊接助熔剂组分^[2, 12]。在铝生产中加入 1~2%LiF 到电解质中，可提高电导率和电流效率，从而提高金属铝生产能力和降低成本^[2, 13]。高纯氟化锂用作氟化玻璃组分^[2, 14]。熔融氟化锂用作高温蓄电池电解质的混合盐组分，在增殖反应堆中作载体。氟化锂也用作制造 Pr-Ni 合金^[2, 15]、Te-Gd-Ni 合金^[2, 16]的熔融盐组分。高纯大规模氟化锂晶体用于 X 光单射仪的折射元件。

2. 2. 钠的氟化合物

2. 2. 1. 氟化钠

2. 2. 1. 1. 性质 氟化钠 [7681-49-4] NaF，分子量 41.99。它是白色流砂状的结晶粉末，属四方晶系的正六面体或八面体结晶^[2, 1]。晶格常数 $a = 0.462\text{nm}$ ，键长 0.231nm ^[2, 3]。易溶于水，水溶液呈碱性^[2, 1]，在水中的溶解度见表 2. 2。微溶于醇。溶于氢氟酸形成氟化氢钠。氟化钠的主要物理性质如表 2. 3，氟化钠与无水氟化氢体系溶解度图见图 2. 1^[2, 18]，氟化钠与氢氧化钠固熔图见图 2. 2^[2, 18]。

表 2. 1 氟化锂的物理性质

项 目	数 值	参考文献
熔点，℃	846	[2. 2]
沸点，℃	1717	[2. 2]
溶解度，g/100g 溶剂		
在水中，25℃	0. 130	[2. 2]
在 HF 中，12. 2℃	10. 3	[2. 7]
在 HF 中，26℃	10. 9	[2. 7]
在醋酸中，25℃	0. 084	
在醋酸中，50℃	0. 152	
在四氢呋喃中，25℃	0. 6	
密度，g/cm ³	2. 640	[2. 1]
折射率	1. 3915	[2. 2]
晶格能，kJ/mol	1024. 5	[2. 3]
生成热 (25℃)，kJ/mol		
固体	-615. 37	[2. 4]
液体	-610. 53	[2. 4]
熵 (25℃)，J/(mol · K)		
固体	35. 61	[2. 4]
液体	4. 958	[2. 4]
热容，J/(mol · K)	41. 77	[2. 3]
熔化热，kJ/mol	27. 06	[2. 5]
气化热，kJ/mol	146. 63	[2. 5]
升华热，kJ/mol	275. 88	[2. 5]
水合热，kJ/mol	1. 023	

表 2.2 氟化钠在水中的溶解度

温度, °C	0	20	25	35	40	80	94
NaF, % (重量)	3.42	4.10	4.0	3.988	4.35	4.48	4.73

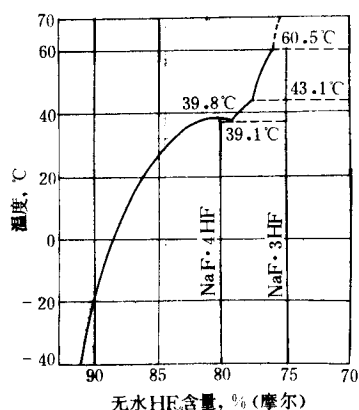


图 2.1 氟化钠与无水氟化氢体系溶解度

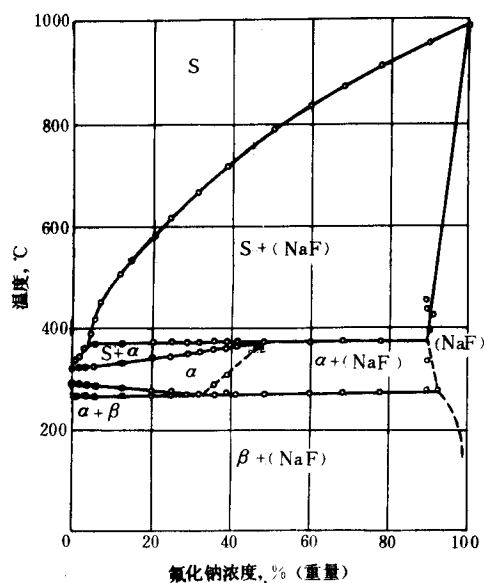


图 2.2 氟化钠与氢氧化钠固熔图

S—固熔物；

 α , β —以 α -NaOH 或以 β -NaOH 为主的混晶；

(NaF) —以 NaF 为主的混晶

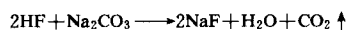
表 2.3 氟化钠主要物理性质

项 目	数 值	参考文献
熔点, °C	992	[2. 1]
沸点, °C	1705	[2. 1]
相对密度	2.79	[2. 1]
比热容, J/(kg · K)	1070	[2. 17]
熔化热, kJ/mol	32.6	[2. 3]
气化热, kJ/mol	209	[2. 3]
溶解热, kJ/mol	3.72	[2. 17]
生成热 (25°C), kJ/mol		
固体	-5070.73	[2. 17]
液体	-522.20	[2. 17]
自由能 (25°C), kJ/mol		
固体	-542.90	[2. 17]
液体	-540.18	[2. 17]
熵 (25°C), kJ/(mol · K)		
固体	51.41	[2. 17]
液体	45.144	[2. 17]
热容 (25°C), J/(mol · K)		
固体	46.816	[2. 17]
液体	45.14	[2. 17]

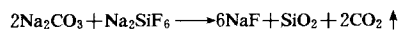
2.2.1.2. 生产方法 氟化钠的生产方法很多,有氢氟酸法、萤石法^[2.19]、氟硅酸法^[2.19~2.21]和氟化铵法^[2.22]。工业上主要采用氢氟酸法。

氢氟酸法^[2.23]是以氢氟酸或无水氟化氢为原料用纯碱或烧碱中和制得。

在内衬防腐材料的反应器中加入用循环母液溶解的纯碱,然后通入 30% 氢氟酸,待反应液 pH 值达 8~9 时停止加酸,继续搅拌使反应完全。若 pH 大于 8~9,再补加酸至无 CO₂ 气体逸出即为终点。其反应式如下:



氢氟酸中的氟硅酸杂质在中和过程中,生成氟硅酸钠,当温度升高至 90~95°C,并维持 30~60min,则按下式完全分解:



反应终点控制 pH 值在 8~9,是为了降低产品中二氧化硅杂质的含量。也可用氢氧化钠溶液洗涤氟化钠晶体,将二氧化硅变成可溶性硅酸钠 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \sim \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$),经过滤分离除去^[2.24]。

将反应料液在反应器中静置一小时,然后用圆盘真空过滤机过滤,所得晶体经转窑干燥后即成品。母液返回溶解纯碱。

每吨氟化钠消耗氢氟酸(以 100% 计) 0.503t,纯碱(以 100% 计) 1.350t。

设备材料选择与氟化氢相同。

2.2.1.3. 规格与分析方法 根据中国标准 GB 4293—84, 氟化钠的规格如表 2.4。

表 2.4 氟化钠规格

项 目	一级品	二级品	三级品
NaF, % $\geq$	98	95	84
SiO ₂ , % $\leq$	0.5	1.0	
Na ₂ CO ₃ , % $\leq$	0.5	1.0	2.0
硫酸盐 (以 SO ₄ ²⁻ 计), % $\leq$	0.3	0.5	2.0
酸度 (以 HF 计), % $\leq$	0.1	0.1	0.1
水不溶物, % $\leq$	0.7	3.0	10
H ₂ O, % $\leq$	0.5	1.0	1.5

氟化钠的分析方法为:

GB 8158.2—87 氟化钠中氟的测定用容量法

GB 8158.3—87 氟化钠中二氧化硅的测定用硅钼蓝光度法

GB 8158.6—87 氟化钠中碳酸盐测定用重量法

GB 8158.5—87 氟化钠中硫酸盐测定用浊度法

GB 8158.7—87 氟化钠中酸度测定用中和法

GB 8158.8—87 氟化钠中水不溶物测定用重量法

GB 8158.1—87 氟化钠中湿存水的测定用重量法

2.2.1.4. 包装、贮运 氟化钠用内衬塑料薄膜的编织袋包装, 每袋净重 50kg^[2.50]。每件包装袋上都应按《危险货物包装标志》的规定, 标明“有毒品标志”。

包装的氟化钠应贮存在干燥的仓库内, 避免破损、污染和受潮。产品必须分批堆放, 不可与硫酸及食用物品共贮混运。

2.2.1.5. 毒性与安全 氟化钠有毒, 对鼠的半致死量 LD₅₀ 为 180mg/kg^[2.24]。操作时应穿工作服, 戴口罩和手套, 避免吸入粉尘或与皮肤接触。

2.2.1.6. 用途 氟化钠用作制造沸腾钢板的脱氧剂、高碳钢脱气剂^[2.24]、不锈钢焊接助熔剂组分。在机械加工中还用于酸洗不锈钢^[2.25]、金属热处理盐组分。在饮用水氟化防龋齿中, 每升水加入 0.7~1.0mg 氟化钠。在牙膏生产中加入 2% 氟化钠溶液可制含氟牙膏。也可用作甜菜、亚麻、蔬菜等农作物的杀虫剂^[2.19] (氟化钠需染成蓝色), 还可作木材防腐剂的组分和酿造业的杀菌剂。还用于生产氟化物光学玻璃^[2.26]、酪蛋白胶及其它无机氟化合物。在元素氟生产中也用于除去产品中的氟化氢。

2.2.2. 氟化氢钠

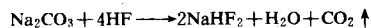
氟化氢钠 (酸式氟化钠) [1333-83-1] NaHF₂ 或 NaF·HF, 分子量 61.99。

1920 年首次由 Berzelius 在氢氟酸中溶解氟化钠, 然

后从溶液中结晶制得了氟化氢钠。

氟化氢钠系白色流砂状结晶粉末, 属菱形结晶, 晶格常数 $a=0.3476\text{nm}$, $c=1.376\text{nm}$ ^[2.27]。大约在 160℃ 以上温度分解成氟化钠和氟化氢。有强烈的酸味, 在潮湿空气中吸收水分并放出氟化氢。相对密度 2.08^[2.28]。标准生成热 -916.61kJ/mol^[2.29], 自由能 (25℃ 时) -807.05kJ/mol^[2.27], 溶解焓 (25℃ 时) 在 212mol 无水氟化氢中为 -20.24kJ/mol^[2.27]。在 100g 水中的溶解度 20℃ 时 3.7g, 80℃ 时 16.4g, 90℃ 时 7.5g^[2.30]。

氟化氢钠可由氢氟酸或无水氟化氢与纯碱或氢氧化钠中和制得^[2.23]。在反应器中, 加入计算量的 40% 浓度的氢氟酸, 在搅拌下, 以细流缓慢通入饱和碳酸钠溶液, 中和至 pH3~4 为止。其反应式为:



经冷却结晶后, 离心过滤, 并用极少量的清水洗涤除去游离酸, 其结晶于 80℃ 以下烘干, 粉碎、筛分即为成品。母液返回反应器循环使用。

反应过程中, 反应器用冷冻盐水冷却, 维持反应温度在 5℃ 以下, 以避免温度过高使氟化氢钠分解。

每吨氟化氢钠消耗氢氟酸 (40%) 1.83t, 纯碱 (98%) 0.88t。

以上反应中的碳酸钠也可改用硫酸钠。氟化氢钠还可由氟化钠与硫酸或者氟化铵与硝酸钠反应制得^[2.22]。

反应器用塑料或木材制造, 也可用钢制内衬铅、橡胶或石墨。

氟化氢钠产品含量 $\geq 98\%$, 游离酸 $\leq 0.2\%$, 水不溶物 $\leq 0.5\%$, 水分 $\leq 0.5\%$ 。

氟化氢钠有毒, 应避免吸入粉尘或与皮肤接触。

氟化氢钠用作动物标本、解剖标本的防腐剂, 也用于蚀刻玻璃和玻璃消光、锡板和马口铁的制造^[2.23]。在纺织品的处理中, 它是很好的酸性洗涤剂, 用它能维持 pH 值在 4.0 以上, 既不损伤纤维制品, 还可除去铁锈。它也用于皮革漂白, 建筑材料中贴面砖石的清洗。也可用于发生无水氟化氢^[2.30]、生产冰晶石^[2.31]和作钛、钛合金涂层液组分^[2.32]。

2.3. 钾的氟化合物

2.3.1. 氟化钾

2.3.1.1. 性质 氟化钾 [7789-23-3] KF, 分子量 58.10。它是无色立方晶体, 晶格常数 $a=0.534\text{nm}$ ^[2.33], 键长 0.267nm^[2.34]。潮解后形成两种水合盐 KF·2H₂O [12455-21-5] 和 KF·4H₂O [34341-58-7]。二水盐在室温稳定, 40℃ 以上失去水。四水盐仅在 17.7℃ 以下才存在。无水氟化钾在 1000℃ 以上高温也不分解, 对有机化合物有氟化活性^[2.37]。它溶于无水氟化氢、液氨, 不溶于