

有色金属工人技术理论教材

# 氟化盐工艺

(试 用)

中国有色金属工业总公司职工教育教材编审办公室

有色金属工人技术理论教材

# 氟化盐工艺

旷昌平 编著

江苏工业学院图书馆  
藏书章

中国有色金属工业总公司职工教育教材编审办公室

一九八六年三月

## 前 言

为进一步贯彻落实中共中央、国务院《关于加强职工教育工作的决定》，适应当前工人技术补课和开展中级技术理论教育的需要，我们组织编写了有色金属工业二十九个专业（工种）技术工人的技术理论教材，供有色金属工业企业职工培训试用，内部发行。

这套教材的内容是以一九八三年中国有色金属工业总公司组织编印的有关专业（工种）的工人初级、中级技术理论教学计划、教学大纲所规定的范围和深度为依据的。教材的主要读者是具有初中以上文化程度的青壮年工人。以这些教材为课本，通过有组织的讲授和自学，丰富他们的专业基础知识和技术理论，把已有的实践经验和基础技术理论结合起来，以提高操作水平，提高产品质量和劳动生产率。

各专业（工种）的初级工和中级工教材都分别合编为一本，深度以中级工大纲为准，但包括了初级工大纲所要求的内容。在讲授时，要根据不同对象，按初、中级工人大纲的不同要求合理取舍；同时必须注意结合本单位的生产实际，在不降低培训要求的前提下，对教学内容和教学课时可做适当调整。培训所需的文化课和专业基础课教材，可借用有关技校或中专教材，适当增删，也可自编讲义。

编写这套教材，得到各地区公司、有关企业、学校、科研单位的领导、工程技术人员和教师的支持、指导和帮助，在此致以衷心的感谢。

本书是根据《氟化盐生产工人初、中级技术理论教学计划和教学大纲》编写的，内容着重介绍氟化盐生产的主要原料——萤石，氢氟酸的性质、生产原理、不同的工艺过程，冰晶石、氟化铝和氟化镁等的性质、生产原理、工艺过程，干法氟化铝的理论基础、工艺过程，各种湿法氟化铝的脱水工艺，“三废”治理、设备防腐，氟对环境的影响等等，是氟化盐生产工人的技术理论培训教材，并可供工程技术人员和管理人员参考。

本书由湘乡铝厂旷昌平编著，设备图由袁京民设计。陆正华、袁京民、杨俊绿、彭顺堂等审稿。

由于编写时间仓促，调查研究不够，加之编写经验不足，书中缺点错误在所难免，我们恳切地希望各单位在试用过程中注意总结经验，提出意见，以便再版时修正。

中国有色金属工业总公司职工教育教材编审办公室

一九八六年三月

# 目 录

章四第

( 88 )	.....	3-1	
( 78 )	.....	3-3	
( 98 )	.....	3-3	
( 120 )	.....		
( 121 )	.....	1-1	
( 121 )	.....	4-1	
<b>( 82 ) 第一章 氟化学工业的主要原料——萤石</b>			<b>( 1 )</b>
( 82 ) 1-1	概 述		( 1 )
( 121 ) 1-2	萤石的性质		( 1 )
( 134 ) 1-3	世界萤石资源		( 4 )
( 119 ) 1-4	全世界萤石的生产概况		( 6 )
( 121 ) 1-5	世界萤石消费状况		( 9 )
( 121 ) 1-6	萤石的国际贸易		( 11 )
( 174 ) 1-7	萤石工业的展望		( 14 )
<b>( 82 ) 第二章 氢氟酸和 HF 的性质及用途</b>			<b>( 16 )</b>
( 171 ) 2-1	氢氟酸的物理性质		( 16 )
( 176 ) 2-2	氢氟酸的化学性质		( 29 )
( 171 ) 2-3	氟化氢的物理性质		( 31 )
( 171 ) 2-4	HF 的化学性质		( 38 )
( 181 ) 2-5	氟化氢的缩合作用		( 40 )
( 181 ) 2-6	氢氟酸的用途		( 41 )
<b>( 181 ) 第三章 燃料与燃烧基本概念</b>			<b>( 43 )</b>
( 182 ) 3-1	燃 料		( 43 )
( 181 ) 3-1.1	燃料的成分		( 43 )
( 190 ) 3-1.2	发热量		( 44 )
( 190 ) 3-1.3	燃料特性		( 47 )
( 190 ) 3-2	燃烧计算		( 65 )
( 191 ) 3-2.1	燃料发热量计算		( 65 )
( 192 ) 3-2.2	燃料完全燃烧时所需空气量及燃烧产物体积、成分和重度的计算		( 66 )
( 193 ) 3-2.3	燃烧温度计算		( 69 )
( 193 ) 3-2.4	空气系数 ( $\alpha$ ) 的计算		( 71 )
( 193 ) 3-2.5	燃烧计算举例		( 74 )
( 192 ) 3-3	燃烧基本概念		( 78 )
( 192 ) 3-3.1	燃烧过程的主要化学规律		( 78 )
( 192 ) 3-3.2	燃料的着火		( 80 )
( 192 ) 3-3.3	气体燃料的燃烧		( 83 )

3—3.4	液体燃料的燃烧	(85)
3—3.5	固体燃料的燃烧	(87)
3—3.6	燃烧技术	(89)
<b>第四章</b>	<b>低浓度氢氟酸生产工艺</b>	(120)
4—1	概 述	(121)
4—2	萤石和硫酸反应过程的机理	(121)
( I )	4—3 低浓度氢氟酸生产工艺过程	(123)
( I )	4—3.1 萤石的活化和输送	(123)
( I )	4—3.2 硫酸的性质及硫酸稀释	(125)
( A )	4—3.3 给 料	(134)
( B )	4—3.4 氟化氢的产生	(136)
( B )	4—3.5 氟化氢混合气体的净化	(154)
( II )	4—3.6 用水吸收 HF 制取氢氟酸	(155)
( AI )	4—3.7 氢氟酸生产技术管理和技术经济指标	(174)
( B )	<b>第五章 60% 氢氟酸生产工艺</b>	(176)
( B )	5—1 基本原理及工艺流程	(176)
( B )	5—2 HF 气体的冷凝吸收操作	(176)
( B )	5—3 60% 氢氟酸的贮存和运输	(179)
( B )	5—4 60% 氢氟酸的质量标准	(179)
( B )	<b>第六章 无水氟化氢生产工艺</b>	(181)
( B )	6—1 概 述	(181)
( B )	6—2 基本原理和工艺流程	(181)
( B )	6—3 HF 气体的产生	(182)
( B )	6—4 精 馏	(184)
( B )	6—5 AHF 的贮存和装瓶	(190)
( B )	6—5.1 AHF 的贮存	(190)
( B )	6—5.2 AHF 的瓶装	(190)
( B )	6—6 无水氟化氢 ( AHF ) 的技术标准	(191)
( B )	尾气净化回收	(192)
( B )	<b>第七章 利用磷矿石中之氟生产氢氟酸</b>	(193)
( B )	7—1 概 述	(193)
( B )	7—2 直接利用磷矿石法	(193)
( B )	7—3 过磷酸钙废气法	(193)
( B )	7—4 氟硅酸溶液法	(195)
( B )	7—4.1 IMC 法	(195)
( B )	7—4.2 Buss 法	(195)
( B )	7—4.3 浓硫酸法	(195)

(312)	<b>第八章 国外氢氟酸生产</b> .....	(197)
(885)	8—1 概 述.....	(197)
(885)	8—2 生产规模及技术经济指标.....	(197)
(175)	8—3 各国氢氟酸生产工艺进展.....	(199)
(175)	8—3.1 用低品位萤石生产氢氟酸.....	(199)
(575)	8—3.2 瑞士布斯(Buss)公司氢氟酸生产工艺.....	(200)
(875)	8—3.3 日本氢氟酸生产工艺概况.....	(204)
(875)	8—3.4 美国氢氟酸生产工艺概况.....	(209)
(875)	8—3.5 苏联氢氟酸生产工艺概况.....	(210)
(875)	8—3.6 法国氢氟酸生产简介.....	(215)
(87)	<b>第九章 试剂氢氟酸生产工艺</b> .....	(217)
(875)	9—1 概 述.....	(217)
(875)	9—2 工艺过程和操作.....	(217)
(875)	9—3 纯水的制备.....	(217)
(08)	<b>第十章 氢氟酸的精制</b> .....	(220)
(885)	10—1 概 述.....	(220)
(885)	10—2 纯碱脱硅工艺.....	(220)
(885)	10—2.1 纯碱脱硅机理.....	(220)
(485)	10—2.2 纯碱脱硅工艺过程.....	(221)
(885)	10—2.3 氟硅酸钠的干燥工艺过程.....	(222)
(885)	10—3 阴离子交换法脱硅和硫酸.....	(224)
(885)	10—3.1 阴离子交换法的基本原理.....	(224)
(885)	10—3.2 阴离子交换法工艺过程.....	(226)
(01)	<b>第十一章 冰晶石生产工艺</b> .....	(228)
(285)	11—1 概 述.....	(228)
(885)	11—2 冰晶石的性质和用途.....	(228)
(885)	11—3 冰晶石生产所用的主要原料.....	(233)
(505)	11—3.1 碳酸钠.....	(233)
(805)	11—3.2 氯化钠.....	(236)
(915)	11—3.3 氢氧化铝.....	(241)
(415)	11—4 纯碱氟铝酸法.....	(243)
(415)	11—4.1 基本原理和工艺流程.....	(243)
(415)	11—4.2 冰晶石合成.....	(245)
(815)	11—4.3 冰晶石料浆的过滤.....	(249)
(815)	11—4.4 冰晶石软膏的干燥.....	(252)
(815)	11—4.5 冰晶石干燥炉收尘.....	(262)
(451)	11—4.6 冰晶石生产岗位控制分析.....	(264)

( 701 )	11—5	食盐法制取冰晶石	( 268 )
( 701 )	11—5.1	基本原理	( 268 )
( 701 )	11—5.2	工艺过程和操作	( 268 )
( 001 )	11—6	利用氟硅酸钠制冰晶石	( 271 )
( 001 )	11—6.1	基本原理	( 271 )
( 002 )	11—6.2	工艺流程及生产过程	( 272 )
( 402 )	11—7	硫酸铝法	( 276 )
( 002 )	11—7.1	基本原理	( 276 )
( 010 )	11—7.2	工艺过程和操作	( 276 )
( 212 )	11—8	高级胺—HF法	( 278 )
( 712 )	11—8.1	基本原理和工艺流程	( 278 )
( 712 )	11—8.2	工艺条件及操作	( 278 )
( 712 )	11—9	利用磷酸液中之氟制冰晶石	( 279 )
( 712 )	11—9.1	基本原理	( 279 )
( 220 )	11—9.2	工艺技术条件和操作	( 280 )
( 022 )	11—10	碱法生产冰晶石	( 283 )
( 022 )	11—10.1	简 述	( 283 )
( 220 )	11—10.2	基本原理	( 283 )
( 122 )	11—10.3	生产工艺过程和操作技术条件	( 284 )
( 222 )	<b>第十二章</b>	<b>氟化铝生产工艺</b>	( 288 )
( 422 )	12—1	概 述	( 288 )
( 222 )	12—2	氟化铝的物理和化学性质	( 288 )
( 022 )	12—2.1	氟化铝的物理化学数据	( 288 )
( 822 )	12—2.2	氟化铝的化学性质及水合物	( 291 )
( 222 )	12—2.3	三氟化铝的水解	( 295 )
( 822 )	12—3	氢氟酸路线氟化铝生产工艺过程	( 298 )
( 222 )	12—3.1	基本原理	( 298 )
( 222 )	12—3.2	氟化铝合成和过滤	( 302 )
( 022 )	12—3.3	氟化铝滤饼的干燥脱水	( 306 )
( 122 )	12—3.4	氟化铝脱水之尾气处理	( 312 )
( 222 )	12—4	氟硅酸法氟化铝生产工艺过程	( 314 )
( 222 )	12—4.1	氟硅酸法简介	( 314 )
( 222 )	12—4.2	O. S. W 流程	( 314 )
( 022 )	12—4.3	布斯三水氟化铝脱水工艺过程	( 316 )
( 222 )	12—4.4	一水合氟化铝法	( 316 )
( 222 )	12—4.5	氨法流程	( 319 )
( 422 )	12—4.6	彼施涅氟硅酸湿法制取氟化铝	( 321 )

( 333 )	12—4.7	提高 F、Al 实收率的途径	( 323 )
( 333 )	12—5	干法生产氟化铝	( 325 )
( 333 )	12—5.1	循环流化床工艺	( 325 )
( 333 )	12—5.2	多层流化床工艺	( 326 )
( 333 )	12—5.3	彼施涅干法氟化铝工艺	( 332 )
( 333 )	<b>第十三章</b>	<b>氟化钠生产工艺</b>	( 338 )
( 333 )	13—1	概 述	( 338 )
( 333 )	13—2	氟化钠的性质和用途	( 338 )
( 333 )	13—3	用氢氟酸制氟化钠工艺过程	( 342 )
( 333 )	13—3.1	基本原理及工艺流程	( 342 )
( 333 )	13—3.2	氟化钠合成操作及技术条件	( 343 )
( 333 )	13—3.3	过滤、干燥和包装	( 343 )
( 333 )	13—4	氟硅酸钠制氟化钠工艺过程	( 343 )
( 333 )	13—4.1	基本原理及工艺流程	( 343 )
( 333 )	13—4.2	氟化钠生产操作及技术条件	( 344 )
( 333 )	13—5	热分解 $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 制氟化钠	( 346 )
( 333 )	13—6	其它生产氟化钠法	( 346 )
( 333 )	13—6.1	熔浸法	( 346 )
( 333 )	13—6.2	离子交换法	( 346 )
( 333 )	13—6.3	用 $\text{NH}_4\text{OH}$ 处理 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 法	( 346 )
( 333 )	13—6.4	钾碱法	( 346 )
( 333 )	13—7	氟化钠溶液的碱度和氟分析	( 346 )
( 333 )	<b>第十四章</b>	<b>氟化镁生产工艺</b>	( 349 )
( 333 )	14—1	概 述	( 349 )
( 333 )	14—2	氟化镁的性质和用途	( 349 )
( 333 )	14—3	氟化镁生产的主要原料	( 351 )
( 333 )	14—3.1	氢氟酸	( 351 )
( 333 )	14—3.2	镁 盐	( 351 )
( 333 )	14—4	氟化镁生产工艺过程	( 352 )
( 333 )	14—4.1	基本原理	( 352 )
( 333 )	14—4.2	氟化镁生产工艺流程	( 352 )
( 333 )	14—4.3	氟化镁合成技术条件及操作	( 352 )
( 333 )	14—4.4	过滤、干燥和包装	( 355 )
( 333 )	<b>第十五章</b>	<b>其它氟盐生产工艺</b>	( 359 )
( 333 )	15—1	氟化钾	( 359 )
( 333 )	15—1.1	性 质	( 359 )
( 333 )	15—1.2	用 途	( 363 )

( 838 )	15-1.3	氟化钾的生产工艺过程	( 363 )
( 838 )	15-2	酸式氟化钾(二氟氢化钾、氟化氢钾)	( 364 )
( 838 )	15-2.1	性 质	( 364 )
( 838 )	15-2.2	用 途	( 366 )
( 838 )	15-2.3	生产工艺过程	( 366 )
( 838 )	15-3	酸式氟化钠(氟化氢钠)	( 366 )
( 838 )	15-3.1	性 质	( 366 )
( 838 )	15-3.2	用 途	( 366 )
( 848 )	15-3.3	生产工艺过程	( 367 )
( 848 )	15-4	氟化铵	( 367 )
( 848 )	15-4.1	性 质	( 367 )
( 848 )	15-4.2	用 途	( 369 )
( 848 )	15-4.3	生产工艺过程	( 369 )
( 848 )	15-5	酸式氟化铵(氟化氢铵)	( 369 )
( 848 )	15-5.1	性 质	( 369 )
( 848 )	15-5.2	用 途	( 370 )
( 848 )	15-5.3	生产工艺过程	( 370 )
( 848 )	15-6	氟化锂	( 371 )
( 848 )	15-6.1	性 质	( 371 )
( 848 )	15-6.2	用 途	( 372 )
( 848 )	15-6.3	生产工艺过程	( 372 )
( 848 )	15-7	六氟化硫	( 372 )
( 848 )	15-7.1	性 质	( 372 )
( 848 )	15-7.2	用 途	( 376 )
( 848 )	15-7.3	生产工艺过程	( 377 )
( 848 )	15-8	氟硼酸铜	( 378 )
( 848 )	15-8.1	性 质	( 378 )
( 848 )	15-8.2	用 途	( 379 )
( 848 )	15-8.3	生产工艺过程	( 380 )
( 848 )	15-9	氟硼酸钾	( 380 )
( 848 )	15-9.1	性 质	( 380 )
( 848 )	15-9.2	用 途	( 380 )
( 848 )	15-9.3	生产工艺过程	( 380 )
( 848 )	15-10	氟锆酸( $K_2ZrF_6$ )	( 381 )
( 848 )	15-10.1	性 质	( 381 )
( 848 )	15-10.2	用 途	( 382 )
( 848 )	15-10.3	生产工艺过程	( 382 )

(034)	15—11	氟硅酸铵 $((\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6)$ .....	(383)
(224)	15—11.1	性 质.....	(383)
(024)	15—11.2	用 途.....	(386)
(024)	15—11.3	生产工艺过程.....	(386)
(124)	15—12	氟硅酸镁 $(\text{Mg SiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ .....	(387)
(124)	15—12.1	性 质.....	(387)
(724)	15—12.2	用 途.....	(387)
(024)	15—12.3	生产工艺过程.....	(388)
(024)	15—13	氟硅酸钾.....	(388)
(124)	15—13.1	性 质.....	(388)
(424)	15—13.2	用 途.....	(390)
(244)	15—13.3	生产工艺过程.....	(390)
(044)	15—14	氟硅酸钠.....	(391)
(744)	15—14.1	性 质.....	(391)
(024)	15—14.2	用 途.....	(391)
(024)	15—14.3	生产工艺过程.....	(391)
(224)	15—15	氟硅酸锌 $(\text{Zn SiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ .....	(393)
(024)	15—15.1	性 质.....	(393)
(024)	15—15.2	用 途.....	(394)
(224)	15—15.3	生产工艺过程.....	(394)
(074)	15—16	氟熔剂 $(\text{NH}_4\text{BF}_4, \text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 混合物).....	(394)
(074)	15—16.1	性 质.....	(394)
(474)	15—16.2	用 途.....	(395)
(074)	15—16.3	生产工艺过程.....	(395)
(774)	<b>第十六章 废气处理</b> .....		(396)
(774)	16—1	概 述.....	(396)
(774)	16—2	二氧化硫的性质和液体 $\text{SO}_2$ 的用途.....	(396)
(874)	16—2.1	二氧化硫的物理性质.....	(396)
(084)	16—2.2	二氧化硫的化学性质.....	(399)
(284)	16—2.3	液体 $\text{SO}_2$ 的用途.....	(401)
(484)	16—3	回收和浓缩二氧化硫过程的物理—化学原理.....	(401)
(484)	16—3.1	二氧化硫在各种吸收剂中的溶解度.....	(401)
(484)	16—3.2	二氧化硫溶液的蒸汽压力与温度的关系.....	(408)
(284)	16—3.3	吸收 $\text{SO}_2$ 和从溶液中分离 $\text{SO}_2$ 的速度.....	(409)
(084)	16—3.4	溶解的 $\text{SO}_2$ 的氧化.....	(411)
(084)	16—4	碱液—氟铝酸法回收废气中 $\text{SO}_2$ .....	(413)
(084)	16—4.1	用碳酸钠溶液吸收 $\text{SO}_2$ .....	(414)

( 388 )	16—4.2	二氧化硫的解析	( 420 )
( 388 )	16—4.3	SO <sub>2</sub> 气体的干燥净化	( 423 )
( 388 )	16—4.4	SO <sub>2</sub> 的液化及装瓶	( 426 )
( 388 )	16—4.5	SO <sub>2</sub> 气体的测定	( 429 )
( 387 )	16—5	石灰乳——硫酸法回收低浓度 SO <sub>2</sub>	( 431 )
( 387 )	16—5.1	用石灰乳吸收 SO <sub>2</sub>	( 431 )
( 387 )	16—5.2	解析及 SO <sub>2</sub> 液化	( 437 )
( 388 )	16—6	从废气中回收 HF 和 SiF <sub>4</sub>	( 439 )
( 388 )	16—6.1	用各种吸收剂吸收气相中的 HF	( 439 )
( 388 )	16—6.2	SiF <sub>4</sub> 的吸收	( 441 )
( 388 )	16—6.3	有水蒸汽的 HF 和 SiF <sub>4</sub> 的吸收	( 442 )
( 388 )	16—6.4	吸收过程及设备	( 443 )
( 388 )	16—7	化学吸附法从废气中回收 HF 和 SiF <sub>4</sub>	( 446 )
( 388 )	16—7.1	回收 HF 的吸附剂的选择	( 447 )
( 388 )	16—7.2	用 NaF 脱除废气中 HF 工艺过程	( 456 )
( 388 )	16—7.3	以 NaF 回收 SiF <sub>4</sub>	( 460 )
( 388 )	<b>第十七章</b>	<b>氟石膏的处理</b>	( 462 )
( 388 )	17—1	概 述	( 462 )
( 388 )	17—2	氟石膏的性质	( 462 )
( 388 )	17—3	氟石膏的应用	( 465 )
( 388 )	17—4	氟石膏处理工艺过程	( 470 )
( 388 )	17—4.1	石灰乳和熟石灰粉的制备	( 470 )
( 388 )	17—4.2	用石灰乳处理含酸氟石膏	( 474 )
( 388 )	17—4.3	用熟石灰粉中和含酸氟石膏	( 476 )
( 388 )	<b>第十八章</b>	<b>含氟废水的处理</b>	( 477 )
( 388 )	18—1	概 述	( 477 )
( 388 )	18—2	基本原理	( 477 )
( 388 )	18—3	含氟废水处理工艺过程及操作	( 478 )
( 388 )	18—4	国内外对含氟废水的排放规定	( 480 )
( 388 )	18—5	含氟污水的控制分析	( 482 )
( 388 )	<b>第十九章</b>	<b>设备防腐</b>	( 484 )
( 388 )	19—1	概 述	( 484 )
( 388 )	19—2	腐蚀及其分类	( 484 )
( 388 )	19—3	水溶液腐蚀	( 485 )
( 388 )	19—4	影响腐蚀的因素	( 489 )
( 388 )	19—4.1	操作介质对腐蚀的影响	( 489 )
( 388 )	19—4.2	温度对腐蚀的影响	( 490 )

19—4.3	压力对腐蚀的影响	(491)
19—4.4	应力对腐蚀的影响	(491)
19—4.5	溶液运动速度对腐蚀的影响	(491)
19—5	金属腐蚀的防护	(492)
19—5.1	电化学保护	(492)
19—5.2	金属材料	(493)
19—5.3	非金属材料	(500)
19—5.4	防腐材料的选择	(504)
19—5.5	添加缓蚀剂	(506)
19—5.6	革新工艺、设计结构合理的设备	(506)
<b>第二十章</b>	<b>氟对环境的影响及防护</b>	<b>(508)</b>
20—1	概 述	(508)
20—2	氟对植物的影响	(508)
20—3	氟对动物的影响	(510)
20—4	氟对人体的影响	(510)
20—5	慢性氟中毒的诊断	(512)
20—6	慢性氟中毒的防治	(515)
附录 I	中华人民共和国国家标准“人造冰晶石”	(517)
附录 II	中华人民共和国国家标准“氟化铝”	(519)
附录 III	中华人民共和国国家标准“氟化钠”	(521)
附录 IV	饱和水蒸汽参数表	(523)
附录 V	元素周期表	(528)

# 第一章 氟化学工业的主要原料——萤石

## 1-1 概 述

萤石又名氟石，化学名称：氟化钙，分子式为CaF<sub>2</sub>，是氟化学工业的主要原料。

氟化合物广泛地分布于自然界，估计地壳中氟的丰度为0.065~0.1%，在所有的元素中，按丰度排列，氟为第13位。自然界有工业价值的含氟矿石只有少数几种，如天然水晶石(Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>)，其中含氟54.4%，但贮量不大，至今发现有开采价值的仅格陵兰爱维都特一处；磷矿石中含氟3~4%，且贮量大，是重要的氟资源；萤石是目前最有工业价值的氟资源。

早在希腊、罗马时代，人们就用萤石雕刻出大型装饰品。1556年Agricola发现萤石可作为冶金熔剂，以降低矿物熔点。十九世纪末，由于采用平炉炼钢工艺，以及后来电炉和碱性高炉的发展，随之出现了工业对萤石的需求量大大增加。1886年，霍尔(Hall)发明电解炼铝工艺；二十世纪三十年代以来，碳氟化合物的发展和大量新的氟化学品的广泛应用，使氟资源的重要性与日俱增。

然而，许多发达国家氟资源极缺，特别是萤石的需求量一般都不能自给，需要大量进口。因而国际萤石贸易量很大，每年可达200万吨以上，占萤石年世界总产量的55~65%。我国萤石资源非常丰富，约占世界总贮量的三分之一，居世界首位。(湖南省萤石储量，据现有的资料占全国50%以上)。因此，开发利用我国萤石资源，发展氟化学工业有着重要意义。

## 1-2 萤石的性质

萤石是一种玻璃状、透明、半透明或几乎不透明的矿物，有各种不同的颜色，属立方晶系，莫氏硬度为4，比重3.01~3.25，性脆，加热时爆裂，熔点1270~1387℃，比热可用下式计算： $C_t = 0.202 + 0.0000243t$

式中 t——温度，℃。该式的温度范围为0~1370℃。

萤石在水中的溶解度极低仅为0.0163g/l，有很低的折射率(1.434)和低的色散，各向同性，不寻常的紫外光穿透能力。

萤石能被硫酸分解，产生氟化氢和硫酸钙；冶金炉料和萤石形成较低熔点的物质，在炼钢中能有效的脱硫和脱磷、并使炉渣的流动性更好。

工业上萤石通常分三个级别：即酸级、冶金级和陶瓷级。我国各种级别的萤石质量标准分别列于表1-1、表1-2和表1-3。

酸级萤石(萤石精矿)

YB326—70

表1—1

等级	CaF <sub>2</sub> 不少于(%)	杂质 不大于 %		
		SiO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
一	98	0.8	1.0	0.5
二	97	1.0	1.2	0.5
三	95	1.4	1.5	0.5
四	93	2.0	不规定	0.5

注: ① 萤石精矿的细度要求通过200目筛75%以上;

② 精矿中不得混入外来杂物。

冶金级萤石 YB315—81

表1—2

等级	化 学 成 分 (%)				备 注
	CaF <sub>2</sub> ≥	SiO <sub>2</sub> ≤	S ≤	P ≤	
一	95	4.7	0.10	0.06	冶炼特殊钢, 特种合金
二	90	9.0	0.10	0.06	冶炼特殊钢, 特种合金
三	85	14.0	0.10	0.06	冶炼优质钢
四	80	19.0	0.15	0.06	冶炼普通钢
五	75	23.0	0.15	0.06	冶炼普通钢、化铁、炼铁
六	70	28.0	0.15	0.06	化铁和炼铁
七	65	32.0	0.15	0.06	化铁和炼铁

注: 根据用户需要可供三级品中 SiO<sub>2</sub> 不大于13%的产品。

陶瓷级萤石 YB325—81

表 1—3

等级	化 学 成 分 (%)				备 注
	CaF <sub>2</sub> ≥	SiO <sub>2</sub> ≤	S ≤	P ≤	
一	90	9.0	0.10	0.06	建筑工业用 (制造水泥和玻璃工业)
二	85	14.0	0.10	0.06	
三	75	23.0	0.15	0.06	
四	65	32.0	0.15	0.06	

美国矿务局萤石粉质量标准和美国政府收购储备用冶金和酸级萤石的技术条件(1976年)见表 1—4、表 1—5 和表 1—6。

U. S. A. 矿务局萤石粉质量标准 (%) 表 1—4

等级	化 学 成 分 (%)						粒 度	
	CaF <sub>2</sub> ≥	SiO <sub>2</sub> ≤	CaCO <sub>3</sub> ≤	S ≤	P ≤	重金属 (Pb) ≤		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ≤
特 级	98	0.8	0.8	0.02	0.01	0.1	0.15	-200筛目
酸 级	97	1	1	0.04	0.05	0.2	0.3	-200筛目
冶金压块	92	2.5	-	0.1	0.05	0.3	-	-

U. S. A 政府收购储备用萤石

表 1—5

级别	化 学 成 分 (%)									
	CaF <sub>2</sub> ≥	Pb ≤	As ≤	Ba ≤	Zn ≤	S ≤	SiO <sub>2</sub> ≤	CaCO <sub>3</sub> ≤	NaCl ≤	重金属氧化物 ≤
冶金级	70	0.25	0.01	0.01	0.01	0.03				
酸 级	97					0.03	0.01	1.25	0.02	0.40

我国冶金级和陶瓷级萤石的块度要求为：6~350mm，小于6mm的不超过10%，350~400mm的不超过10，不允许有大于400mm的萤石块，一般不应有泥土、废石等其它杂质。

对于酸级萤石精矿粉的细度要求较高，美国标准规定全部-200筛目。目前我国各萤石厂家生产的酸级萤石精矿粉太粗，通常-200筛目仅50~65%，而使用单位经再磨至-200筛目90%以上时，其利用率可提高15%左右。杂质SiO<sub>2</sub>和CaCO<sub>3</sub>含量愈低愈好。主成分CaF<sub>2</sub>含量越高越好。如美国特级萤石要求CaF<sub>2</sub>含量98%以上。当然，CaF<sub>2</sub>含量过高，则选矿回收率低。如CaF<sub>2</sub>含量为97%精矿粉回收率仅60%左右。而生产冶金级团块可提高萤石的回收率。

### 1-3 世界萤石资源

根据目前的资料，世界萤石的主要分布地区是：中国、墨西哥、南非、英国、法国、蒙古、泰国、西班牙、东德、西德、意大利、巴西和肯尼亚等。美国矿务局《矿物现实与问题》1980年版报导，截至1978年止，世界萤石矿物储量估计为9400万吨；暂时无法开采的其它萤石资源为7800万吨。该资料估计我国的萤石储量仅380万吨，而实际上至1980年底我国保有工业储量（A+B+C）级达1890万吨；其它萤石资源：即D级储量为6440万吨。因此，世界萤石总储量应为25050万吨，其中我国为8330万吨，占世界总储量的三分之一，居世界之首。现将世界和我国萤石资源分别列于表1-6和表1-7。

从表中可以看出，世界萤石资源非常贫乏，特别是一些工业发达国家，如美国、苏联、澳大利亚和日本等，萤石储量不多，有些国家甚至很少。

世界各国萤石储量（1978年）（万吨） 表1-6

国家或地区	萤石储量 (A+B+C)	其它萤石储量 (D)	合计	备注
美国	540	2800	3340	该资料为1980年版 美国矿务局：《矿物现实与问题》所 报导
加拿大	180	100	280	
墨西哥	1200	460	1660	
阿根廷	160	160	320	
巴西	180	180	360	
法国	280	100	380	
东德	140	140	280	
西德	120	120	240	
意大利	220	720	940	
西班牙	320	200	520	

英 国	700.192	400 1.80	1100 21.07~81.08	西 江
苏 联	480.112	260 0.11	740	永 山
南 非	2800.01	360 0.21	3160 00~08	京 北
西南非洲	200.88	200 8.02	400	北 河
肯尼亚	260.111	120 8.88	380 88~02	古 蒙 内
摩洛哥	120.78	140 0.07	260 0.0~71.18	宁 五
罗德西亚	20.7	20	40 00.80~00.87	江 武 黑
突尼斯	100.00	20 0.22	120 00.00~00.11	川 四 贵
澳大利亚	40.111	40 0.12	80 00.00~00.22	州 贵
中国	380.222	100 0.80	480 18.81~0.01	南 云
印度	280.081	60 0.21	340 00.80~00.07	康 甘
朝鲜	40.11	40 1.01	80 00.80~01.28	西 刺
蒙古	360.081	160	520	新 青
泰国	3400.1	880 1.1	1220 21.17	疆 藏

8.0228 我国萤石矿物储量 (万吨) (至 1980 年底) 表 1-7 合

地 区	矿石品位 CaF <sub>2</sub> %	矿物储量 (A+B+C)	矿物储量 (D)	合 计
湖 南	13.0~84.73	493.5	4461.8	4955.3
湖 北	39.5~79.91	159.6	48.24	207.84
广 东		7.9	13.4	21.3
广 西	40.63~96.20	53.0	49.7	102.7
河 南	55~87	183.1	62.8	245.9
浙 江	46.18~92.0	276.3	456.8	733.1
江 苏	70.26		34.5	34.5
安 徽		95.2	39.4	134.6
福 建	57.5~79.42	119.2	26.7	145.9