

普钙副产氟硅酸分解高岭土
(或氢氧化铝)制氟化铝、冰晶石

中试鉴定资料

贵州省化工研究所

一九八二年九月

目 录

一、技术鉴定书	(1)
二、普钙付产氟硅酸分解高岭土(或氢氧化铝)制氟化铝中间试验报告	(7)
一、前言	(7)
二、物化原理	(8)
三、工艺路线选择	(9)
四、主要设备	(12)
1. 主体设备及使用情况	(12)
2. 主要设备一览表	(14)
五、原 料	(16)
1. 氟硅酸	(16)
2. 高岭土	(16)
3. 氢氧化铝	(16)
4. 碳酸钠	(16)
六、工艺控制	(16)
1. 投料计算	(16)
2. 工艺控制方法	(18)
七、工艺试验	(18)
1. 氟硅酸浸取高岭土, 制氟化铝溶液试验	(18)
2. 氟硅酸分解氢氧化铝制氟化铝溶液试验	(22)
3. 以氢氧化铝为原料时硅胶的洗涤试验	(22)
4. 氟化铝结晶试验	(22)
5. 制取氟化钠溶液试验	(28)
6. 合成冰晶石试验	(29)
7. 冰晶石母液处理试验	(30)
八、试验结果	(31)
1. 车间优惠工艺条件汇总表	(31)
2. 产品	(31)
3. 消耗定额	(35)
九、技术经济比较	(36)
1. 试验产品成本及主要原料费与外单位比较	(36)
2. 中试车间生产不同产品的经济技术及经济效果的对比	(36)

十、结 论.....	(37)
十一、几个问题的说明及讨论.....	(37)
十二、参考资料.....	(38)
三、普钙付产氟硅酸法制氟化铝、冰晶石中试车间物料衡算.....	(42)
四、氟化铝中试车间热量衡算.....	(49)
一、氟化钠计量槽(蛇管加热)热平衡计算.....	(49)
二、氟硅酸计量槽(蛇管加热)热平衡计算.....	(53)
三、氟化铝反应槽热平衡计算.....	(57)
四、加热碳酸钠溶液热平衡计算.....	(61)
五、氟化钠反应槽热平衡计算.....	(65)
六、加热氟化铝溶液热平衡计算.....	(69)
七、冰晶石合成槽热衡算.....	(72)
八、木结晶槽热衡算.....	(76)
九、不锈钢夹套结晶槽热衡算.....	(79)
十、车间主要加热物料及所用设备的参数对比.....	(85)
十一、参考资料.....	(86)
五、氟化铝中试车间操作规程.....	(87)
六、普钙付产氟硅酸法制氟化铝、冰晶石溶液粘度的测定.....	(89)
七、普钙付产氟硅酸法制氟化铝脱水小实验报告.....	(93)
八、普钙付产氟硅酸法制取氟化铝、冰晶石化学分析方法.....	(96)
第一章 原料的分析.....	(96)
(一) 氟硅酸的分析.....	(96)
(二) 碳酸钠的分析.....	(98)
(三) 高岭土的分析.....	(99)
(四) 氢氧化铝的分析.....	(103)
第二章 中间控制分析.....	(106)
(一) 氟化铝溶液的分析.....	(106)
(二) 氟化铝硅胶的分析.....	(108)
(三) 氟化钠溶液的分析.....	(109)
(四) 氟化钠硅胶的分析.....	(110)
(五) 冰晶石母液的分析.....	(112)
第三章 成品分析.....	(112)
(一) 氟化铝的分析.....	(112)

(二) 冰晶石的分析	(113)
九、高岭土或氢氧化铝与氟硅酸反应,制氟化铝和冰晶石中试产品外检结果	(116)
十、氟硅酸分解高岭土制氟化铝小试报告	(125)
(一) 含氟废气的危害及回收利用的国内外概况	(125)
(二) 物化原理	(126)
(三) 原料的物理性状及化学组成	(128)
(四) 试验工艺过程	(129)
(五) 制氟化铝溶液工艺条件试验	(130)
(六) 氟化铝结晶试验	(136)
(七) 杂质	(138)
(八) 结晶母液的处理——与洗液混合后加入氟化钠合成冰晶石	(143)
(九) 结语	(149)
参考资料	(149)

技术鉴定书

《氟化铝中间试验》

贵州省石油化工局

普钙付产氟硅酸分解高岭土 (或氢氧化铝)制氟化铝 中间试验技术鉴定书

贵州省化工研究所、黔西县科委、黔西县磷肥厂，根据贵州省科委(78)黔科业字第82号文件，开展了普钙付产氟硅酸分解高岭土直接制氟化铝，冰晶石的中间试验，其规模为年产50吨氟化铝，50吨冰晶石。

通过三年来的试验工作，于1981年4月结束，经贵州省科委批准，于1981年11月30日至12月2日，由贵州省石油化工局主持，在贵阳召开了中试鉴定会。参加会议的代表来自省内外有关科研、生产、设计、大专院校，环境保护等32个单位共45人。省科委、省经委也派代表出席了会议。

会议在听取了试验小组的中间试验技术报告后，进行了充分的讨论，代表们一致认为：

1. 普钙付产氟硅酸分解高岭土(或氢氧化铝)利用直接法，联合制取氟化铝和冰晶石，具有工艺流程短、设备简单、投资省、氟铝收率高等特点，易于推广生产。
2. 原料高岭土价廉易得，对普遍推广有一定的现实意义。
3. 用该工艺生产的产品氟化铝和冰晶石质量能达到冶金部部颁标准。
4. 该工艺对综合利用氟的资源和有效地消除普钙厂氟气的污染提供了新的途径；工艺过程中产生的废母液通过适当处理可以达到国家现行工业排放标准。
5. 中试所提供的工艺参数、设备计算，分析方法及工艺操作规程、技术经济指标，为今后设计放大提供了一定的依据。

会议建议：

1. 鉴于在中试过程中客观条件不具备，产品未进行干燥脱水，建议今后有关部门应组织试产一定数量的中间产品送有关单位进行干燥脱水后，交炼铝厂进行试用。
2. 在推广该成果的过程中，应进一步改进工艺条件和操作方法，以提高冰晶石产品质量。
3. 在今后的生产过程中，建议将废母液返回普钙生产车间配制硫酸或湿法磨矿及其他有效办法，以便把污水消灭在生产系统中。

一九八一年十二月二日全体代表通过

中 宝 瑞 木 廣 代 表 簽 名

《金屬同中醫外廉》

成都科技大学

陳善文

(讲师)

天津化工研究院

劉佩華

(工程师)

南京化学工业公司研究院

陳惠仁

(工人)

白银有色金属公司

褚志勇

(技干)

氟化盐厂

黃紫雲

(工程师)

成都磷肥厂

王江平

(工程师)

衡阳化工厂

李成社

(工程师)

贵州省石油化工局

何其林

(付局长、
总工程师)

贵州省经委

任林

(处长、高
级工程师)

贵州省科委

包國華

(工程师)

貴州省石油化工局化肥处

張德東

(工程师)

贵州省石油化工局化肥处

孔德山

(技干)

贵州省石油化工局环安处	王化华	(技干)
贵阳红岩化工厂	何毅	(工程师)
贵州省习水县磷肥厂	朱迪多	(厂长)
贵州省仁怀化肥厂	李相宇	(工人)
贵州省湄潭化肥厂	吴德刚	(技术员)
贵州省开阳磷肥厂	游连生	(助工)
贵州省贵定化肥厂	高前光	(助工)
贵州省化工研究所	包彦彬	(付所长、 工程师)
贵州省毕节地区 科学技术委员会	孙庆曾	(高级 工程师)
贵州省劳动局	刘承富	(技干)
贵州省环保局	花银发	(技干)
	王常文	(技干)

贵州省科学院

刘洁清 (技干)

(助理工)

冶金部贵阳铝镁设计院

李福海 (工程师)

贵州省理化测试研究中心

洪天机 (工程师)

贵州省化工设计院

邹懿诚 (室主任、
工程师)

(工组)

贵州省环境保护研究所

杨大均 (工程师)

(工组)

贵州日报社

瞿立勇 (工程师)

(记者)

张唯通 (记者)

席革 (记者)

贵州省化工技术情报
中心站

麻大年 (工程师)

贵州省黔西县
科学技术委员会

黎平社 (干部)

杨亚卫 (工人)

贵州省黔西县卫生防疫站 王述勋 (工人)

贵州省黔西县工业局 端林 (付局长)

贵州省黔西县磷肥厂 邹中志 (技术员)

杨弟新 (付厂长)

严肃 (工人)

贵州省黔西县卫生防疫站
会员委木井学梓县西裡省批貴
工理縣县西裡省批貴

(人工) (付) (贵) 贵州省黔西县磷肥厂
**普钙付产氟硅酸分解高岭土
(或氢氧化铝)制氟化铝中间试验报告**

(人工) 所长: 饶彰武(付)(签字)

室主任: 罗昌达(付)(签字)

专题负责人:

参加研究的主要人员:

工艺: 刘增霞、肖增翔、马金海
杨全安、陈国华、黎平社
王兴建。

分析: 邓厚璋、籍静兰、夏德群
何寿云、雷云田

中试起迄日期: 1980.1—1981.5

技术鉴定日期: 1981.11.30—12.2

贵州省化工研究所
贵州省黔西县科学技术委员会
贵州省黔西县磷肥厂

1981.6

普钙付产氟硅酸分解高岭土 (或氢氧化铝)制氟化铝中间试验报告

一、前　　言

磷肥工业含氟废气的回收利用，国内外都非常重视，1970年世界40%的氟化铝商品都是来自磷肥工业，目前的生产能力估计有15万吨/年以上，冰晶石为12~15万吨/年。我国磷肥付产氟硅酸合成冰晶石的研究开展较早，并建有合成冰晶石的试生产车间。而对氟化铝的研究则仅仅是开始。

贵州省化工研究所曾于1971年在红岩化工厂进行了氟硅酸分解高岭土合成冰晶石的试验，并获得成功，进行了试生产。1974年，根据省科委和省化工局的安排，省化工研究所又与黔西县科委、黔西县磷肥厂合作，开展氟硅酸分解高岭土制氟化铝的研究，其间曾因“四人邦”干扰，工作一度停顿，直至1978年才完成扩大试验。同年底，省科委以(78)黔科业字第82号文件下达：《磷肥含氟废气，与高岭土直接合成氟化铝，冰晶石的研究》的中间试验项目，要求：“通过中试，为今后推广生产提供工艺，工程设计数据的资料。”为此，建立了年产50吨氟化铝，50吨冰晶石中间试验车间。由于经费有限，根据省化工局的安排，暂不考虑三水氟化铝的脱水试验。

根据上述要求，本中试主要做了以下工作：

1. 确定生产工艺流程；
2. 进行主要设备的选型和设计，为建厂提供设计依据；
3. 验证小实验结果，确定全系统优惠工艺条件；
4. 生产一定量的氟化铝，使其质量达到冶金部颁标准(YB591—75)，冰晶石质量力争达到冶金部颁标准(YB121—75)；
5. 测定原材料消耗定额，进行成本核算，评价其技术经济指标；
6. 提出三水氟化铝的实验室脱水报告。

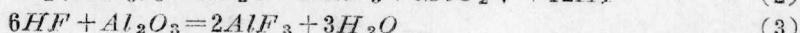
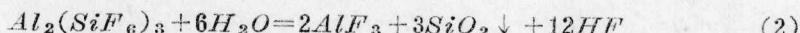
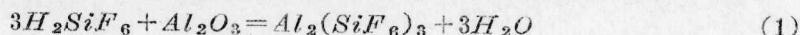
通过试验，我们认为，普钙付产氟硅酸分解高岭土(或氢氧化铝)制氟化铝，合成冰晶石联合工艺是可行的。并具有流程简单，设备制作容易，原料来源广泛，产品质量稳定，氟、铝收率高，成本低，没有二次污染等优点。试验所得到的生产工艺参数，设备设计及分析操作规程，技术经济指标等，可供推广生产。

用氟硅酸分解高岭土(或氢氧化铝)制取氟化铝，合成冰晶石，是处理磷肥工业含氟废气，消除污染，保护环境，充分利用氟资源的有效途径，在国民经济中具有一定的经济意义。

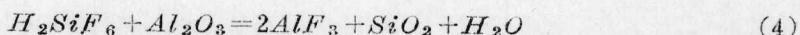
在试验工作中，由于我们水平有限，条件较差，定有不完善之处，请批评指导。

二、物化原理

氢氟酸、氟硅酸及某些氟化物对高岭土类的硅铝酸盐矿物有强烈的分解作用，能有效地破坏高岭土的骨架结构，使其中的铝脱离晶格。三氧化二铝与氟硅酸反应时，首先生成氟硅酸铝，其后氟硅酸铝分解成氟化铝。其化学反应式如下：



总反应式为：



上述反应(1)式进行得非常迅速，温度在50~90℃时，1~3分钟就可以完成，而(2)式氟硅酸铝的分解过程则慢几十倍。

苏联乌拉尔化学研究所 Л.Д. Скрилев 通过实验提出了氟硅酸铝分解动力学方程式：

$$C_t = C_0 e^{-kt}$$

式中： C_t ——氟硅酸铝在开始分解后， t 时刻的浓度；

C_0 ——氟硅酸铝的初始浓度；

K ——分解速度常数(分) $^{-1}$

t ——时间，分钟。

表 1 在50°~90℃之间氟硅酸铝的分解速度常数K值为：

温 度 ℃	50℃	60℃	70℃	80℃	90℃
K 分 $^{-1}$	0.00686	0.0143	0.0330	0.0400	0.0770

由表1可知：当溶液的温度提高10℃时，其分解速度约增加2倍左右。

某些研究工作者对6.59%的氟硅酸铝溶液进行了分解动力学的研究，如图(1)。其中：分解温度℃①~50℃，②~60℃，③~70℃，④~80℃，⑤~90℃，由图(1)知：在90℃时，30分钟，氟硅酸铝的分解基本完成。生成的氟化铝溶解度较大，能形成介稳状态的高度过饱和溶液。采取不同的工艺条件和措施，可以得到含有不同结晶水的氟化铝晶体。由图(2)看出，三水物的溶解度最低、最稳定，三水化合物有可溶性的 α 型和不溶性的 β 型两种形态，在介稳溶液中，开始生成的 α 型体是可溶的。嗣后不可逆地变成难溶性的 β 型三水化合物(温度在0~100℃范围内它是最稳定的氟化铝水合物)。在90℃以上时，几种不同结晶水的氟化铝，溶解度相差很大，因此，在该温度下，可以得到纯净的三水氟化铝。当加入一定量的三水物品种时，则破坏溶液的介稳定性，因此，结晶大量析出。过滤得到的三水物经干燥、煅烧处理就得无水氟化铝。

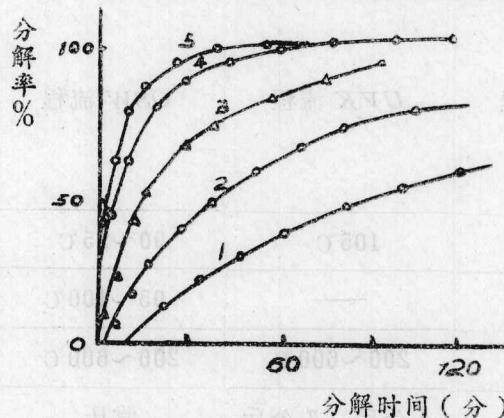


图 1 6.59% 的氟硅酸铝溶液的分解动力学

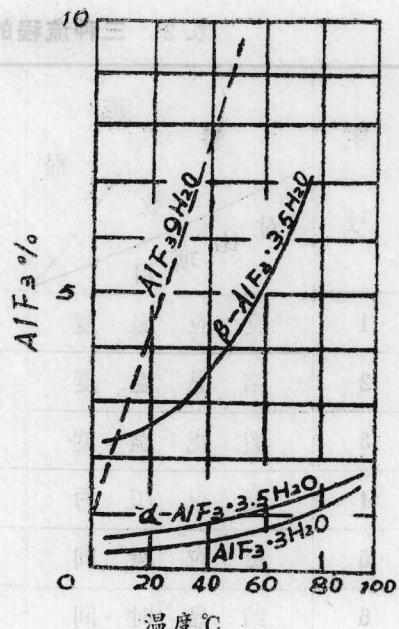


图 2 氯化铝水合结晶在不同温度下的溶解度曲线

三、工艺路线的选择

目前，国外用磷肥生产氟硅酸分解含铝物质，生产氟化铝的工艺，基本上可分为氨法和直接法两大类，根据使用的原料来源及生产条件的不同，发展为下述几个具有代表性的工艺流程：

- 1) 美国田纳西流域管理局研究的常压氨法（称 TVA 法）；
- 2) 德国 UVK 公司研究的低压氨法（称 UVK 法）；
- 3) 奥地利 Cnemie Linz 公司研究的直接法（称 OSW 法）。

上述三种流程的工艺条件及经济指标对照情况如表 2。

由表 2 看出，OSW 法具有工艺过程简单，设备少，成本低等优点，但是，就国外情况而言，仅用氢氧化铝作原料，对氟硅酸中 P_2O_5 含量要求较严，且没有解决氟化铝母液所带来的二次污染。

国内对于合成冰晶石的研究，亦有直接法和氨法两种。结果证明直接法具有工艺过程简单，成本低等优点。然而，其工作仅限于用氟硅酸浸取所得的氟化铝溶液合成冰晶石阶段，而对利用氟化铝结晶母液合成冰晶石，尚未进行研究。所使用的氟化铝则由冶金部门采用氢氟酸法生产供给。

考虑到我省的具体情况，普钙厂与氮肥厂分别设立，且相距较远，氨的运输困难，而我们多数县都产有价格低廉，品质优良的高岭土矿。为此，贵州省化工研究所于 1971 年开始采用直接法，以高岭土为原料，制取氟化铝的实验室研究工作。特别针对原料中含铁、硅、磷等杂质较多，影响产品质量等问题进行了大量的小试验，摸索到一些行之有效的方法，从而为中间试验采用直接法工艺提供了依据，通过小试验还解决了

表 2 三种流程的工艺条件及经济指标对照情况表

序号	参 比 项 目	流 程		
		TVA 流程	UVK 流程	OSW 流程
1	反 应 温 度	90℃	105℃	90~95℃
2	结 晶 温 度	—	—	95~100℃
3	煅 烧 温 度	500℃	200~600℃	200~600℃
4	反 应 压 力	常压	4 公斤, 7 公斤	常压
5	反 应 时 间	30~40 分钟	40~60 分钟	20~30 分钟
6	结 晶 时 间	—	—	4~6 小时
7	操 作 过 程	较复杂, 要通 氨和回收氨	复杂, 二次通 氨, 三次过滤, 要回收氨。	直接反应
8	原 料	氟硅酸, 氨水, 氢 氧化铝, 硫酸铝	氟硅酸、氨水 氧化铝	氟硅酸、氢氧化铝
9	对氟硅酸的要求	含磷高的酸可用	对含磷高的酸 特别适用	酸中 P_2O_5 要求 小于 200 毫克/升
10	产 品 成 本	50~100 美元/吨	100 美元/吨	50 美元/吨

用氟化铝母液合成冰晶石的技术问题，大大减少了二次污染。由此，本中试选用直接法的氟化铝——冰晶石联合工艺。

为扩大原料来源，便于今后国内大中小各类型普钙厂的推广使用，我们在同一套设备上，进行了以氢氧化铝为原料的试验。实践证明，本工艺及其设备不仅适用于以高岭土为原料，也完全适用于以氢氧化铝为原料的生产，其工艺流程如图 3。（附后）

流程简要说明如下：

适当浓度的氟硅酸经计量槽（1）计量，加热后，放入氟化铝反应槽（8），将称量的高岭土在搅拌下投入氟化铝反应槽（8），反应完的料浆放入真空过滤器（14—1）过滤，过滤完后，用热水进行三次洗涤，将滤液及部份洗液用泵（24），打进氟化铝溶液计量槽（7），放入氟化铝结晶槽（10）进行结晶，完成结晶的料浆放入离心机（19）过滤，固体即为三水氟化铝，送进烘房（20）烘干后，去脱水为产品。结晶母液及硅胶的部份洗液流进洗液母液受槽（26），由泵（27）打入洗液母液高位槽（3）备用。

将水高位槽（4）中的热水放入热水计量槽（6），计量后，流进氟化钠反应槽（9）（兼冰晶石合成槽），搅拌下加入一定量的固体碳酸钠加热，使之完全溶解，升温到 95° 左右，从氟硅酸计量槽（1）加入氟硅酸，反应完成后的氟化钠料浆放入真空过滤

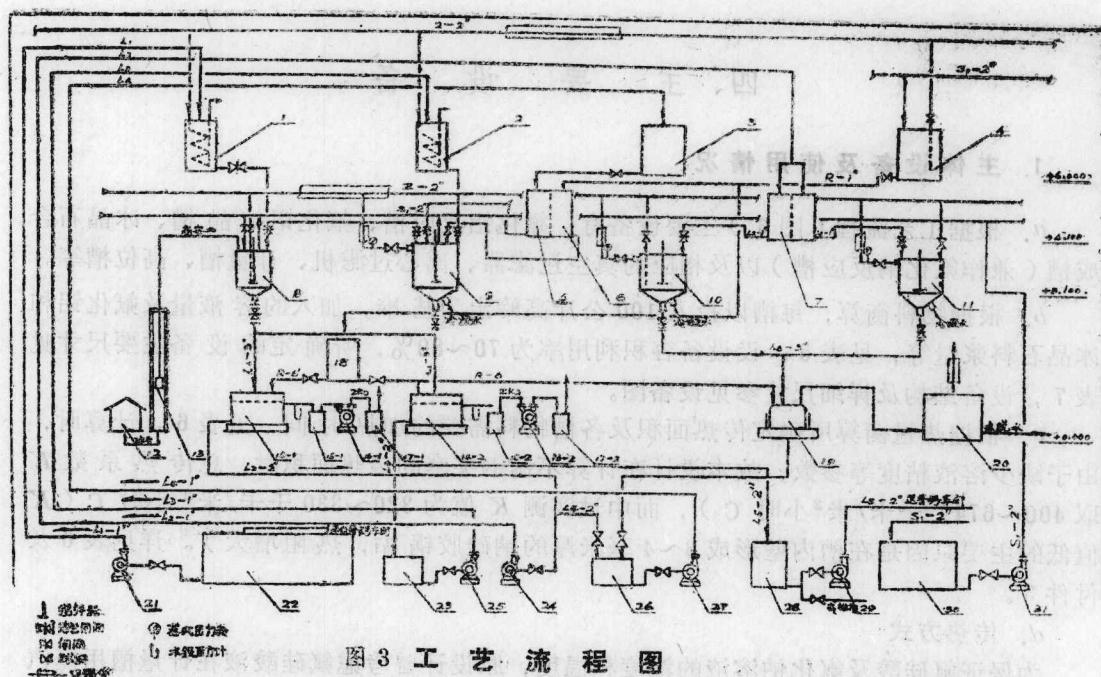


图3 工艺流程图

S₁ 生产水管

↑ 放空管

1. 氟硅酸高位计量槽

R 热水管

L₄ 洗液母液管

2. 氟化钠高位计量槽

Z 蒸汽管

L₅ 冰晶石母液管

3. 洗液母液高位槽

L₁ 氟硅酸管

L₆ 氟化铝料浆管

4. 热水高位槽

L₂ 氟化铝管

L₇ 冰晶石或氟化钠料浆管

5. 洗液母液计量槽

L₃ 氟化钠管

L₈ 氟化铝结晶料浆管

6. 热水计量槽①

ZK₂ 低压真空管

7. 氟化铝液计量槽

8. 氟化铝反应槽

16. 水环式真空泵

24. 氟化铝泵

9. 冰晶石合成槽

17. 汽液分离器

25. 氟化钠泵

10. 氟化铝结晶槽

18. 热水计量槽②

26. 洗液母液贮槽

11. 氟化铝结晶槽

19. 离心机

27. 洗液母液泵

12. 高岭土轮碾机房

20. 烘房

28. 冰晶石母液受槽

13. 提升机

21. 氟硅酸泵

29. 冰晶石母液泵

14. 真空过滤器

22. 氟硅酸大贮池

30. 清水贮槽

15. 过滤器

23. 氟化钠贮槽

31. 清水泵

制图: 杨全安 审核:

1981.6.19 贵阳

器(14—2),过滤得到的氟化钠溶液流入氟化钠贮槽(23),由泵(25)送进氟化钠计量槽(2)作合成冰晶石用。

将高位槽(3)中的洗液母液混合液经计量槽(5)计量后,放入冰晶石合成槽加温到95°时,慢慢加入氟化钠溶液,反应完成后的冰晶石料浆,放进真空过滤器(14—2),过滤后的母液流进冰晶石母液受槽(28),待处理后排放,或由泵(29)送入普钙车间,过滤得到的固体为冰晶石,烘干后,脱水为产品。

四、主要设备

1. 主体设备及使用情况

a. 根据工艺流程(图3)主要设备有：氟化铝反应槽、氟化铝结晶槽、冰晶石合成槽(兼作氟化钠反应槽)以及相应的真空过滤器、离心过滤机、计量槽、高位槽等。

b. 根据物料衡算，每槽以投入100公斤高岭土为基准，加入的溶液量及氟化铝和冰晶石料浆量等，见表5。设备容积利用率为70~80%，所确定的设备主要尺寸见表7，设备结构及详细尺寸参见设备图。

c. 根据热量衡算所确定传热面积及各槽物料需要的加热时间，见表6。计算时，由于缺少溶液粘度等参数，故本设计在计算不锈钢夹套的传热面积时，总传热系数K取400~674(千卡/米²小时℃)，而中试实测K值为320~330千卡/米²小时℃(K值低的主要原因是在槽内壁形成3~4毫米厚的钠硅胶垢，热阻增大)。详见表6及附件3。

d. 传热方式

为保证氟硅酸及氟化钠溶液的浓度和温度，原设计曾考虑氟硅酸液在计量槽用蒸汽蛇管间接加热。后因氟硅酸计量槽施工质量不好，加热时泄漏，则改在氟化铝反应槽中用蒸汽直接加热。为了不稀释用于合成冰晶石的氟化铝溶液，冰晶石合成槽采用夹套蒸汽加热。为了便于控制结晶母液量，氟化铝结晶槽同时采用间接(夹套)和直接蒸汽加热。

e. 耐腐蚀材料的选择

常用金属、非金属材料耐氟硅酸的情况如表3、表4。

表3 几种常用的金属、耐氟硅酸情况

材料名称	铝	铁	碳钢	铬镍合金钢	铬镍钼合金钢	青铜	黄铜
耐腐蚀情况	不耐	不耐	不耐	年腐蚀率 1.24mm/年	年腐蚀率 <1mm/年	年腐蚀率 <0.07mm/年	年腐蚀率 <0.07mm/年

表4 几种常用非金属材料耐氟硅酸情况

材料名称	水泥砂浆及混凝土	木材	花岗石类	铸石类	环氧树脂	酚醛树脂	呋喃树脂	生漆	塑料
耐腐蚀情况	不耐	酸浓度 <10%	不耐	酸浓度 <15%	耐	耐	耐	耐	耐

根据上两表的情况及我们的具体条件，本设计选用的金属材料主要为1Cr18Ni9Ti合金钢；少量的钢管。选用的非金属材料主要为塑料、木材、生漆、酚醛树脂等。使用效果见表7。

表 5 各槽物料量的设计及实测数据

项 目 阶 段	氟化铝浸取反应			氟化铝溶液结晶			氟化钠溶液制取			冰晶石浆料			备 注
	高岭土 (公斤)	氟硅酸 13% (公斤)	料浆 (公斤)	溶液体量 (公斤)	晶种 (公斤)	料浆 (公斤)	氟硅酸 13% (公斤)	氟化铝 溶液 (公斤)	浆料 (公斤)	氟化钠 溶液 (公斤)	冰晶石 浆料 (公斤)		
设计	100	406	506	370	22	392	356.9	71.5	428.4	342	406	748	
实测	100	380.8	480.8	500	30	530	355.5	74.9	430.4	402	320	722	

表 6 主体设备加热面积及传热系数的设计及实测数据

项 目 阶 段	氟化铝结晶槽			氟化铝槽			冰晶石合成槽			氟化铝反应槽			备 注
	F 千卡/米 ² 小时	K 千卡/米 ² 小时°C	M ² 分钟	F 千卡/米 ² 小时	K 千卡/米 ² 小时°C	M ² 分钟	F 千卡/米 ² 小时	K 千卡/米 ² 小时°C	M ² 分钟	F 千卡/米 ² 小时	K 千卡/米 ² 小时°C	M ² 分钟	
设计	47	0	400	4.25	12/每小时	674	3.728	3.1	674	3.728	26.2	95° 加热 95° 加入 反应槽	氟硅酸 加入槽
实测	15	5	317	4.19	22.8/小时	325.2	3.728	11.8	322.27	3.728	20.5	95° 加入 反应槽	氟硅酸 加入槽

注：蒸汽压力均以 $2kg/cm^2$ (表压) 计