

炼铝氟化盐和无水氟化氢的生产

上册

一九七九年六月廿日

湘乡铝厂生产技术科编

一九七八年十月

炼铝氟化盐和无水氟化氢的生产

下 册

湘乡铝厂生产技术科编

一九七八年十月

元素周期表(长式) 附原子量

类和族	轻金属元素		脆性重金属元素					展性重金属元素		低熔点金属元素		非金属元素					惰性气体	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	0		
1	H 1 氢 1.0080															He 2 氦 4.003		
2	Li 3 锂 6.940	Be 4 铍 9.013														Ne 10 氖 20.183		
3	Na 11 钠 22.991	Mg 12 镁 24.32														Ar 18 氩 39.944		
4	K 19 钾 39.100	Ca 20 钙 40.08	Sc 21 钪 44.96	Ti 22 钛 47.90	V 23 钒 50.95	Cr 24 铬 52.01	Mn 25 锰 54.94	Fe 26 铁 55.85	Co 27 钴 58.94	Ni 28 镍 58.71	Cu 29 铜 63.54	Zn 30 锌 65.38	Ga 31 镓 69.72	Ge 32 锗 72.60	As 33 砷 74.91	Se 34 硒 78.96	Br 35 溴 79.916	Kr 36 氪 83.80
5	Rb 37 铷 85.48	Sr 38 锶 87.63	Y 39 钇 88.92	Zr 40 锆 91.22	Nb 41 铌 92.91	Mo 42 钼 95.94	Tc 43 锝 [99]	Ru 44 钌 101.1	Rh 45 铑 102.91	Pd 46 钯 106.4	Ag 47 银 107.880	Cd 48 镉 112.41	In 49 铟 114.82	Sn 50 锡 118.70	Sb 51 锑 121.76	Te 52 碲 127.61	I 53 碘 126.91	Xe 54 氙 131.30
6	Cs 55 铯 132.91	Ba 56 钡 137.36	La 57 镧 138.92	Hf 72 铪 178.50	Ta 73 钽 180.95	W 74 钨 183.85	Re 75 铼 186.22	Os 76 铱 190.2	Ir 77 铱 192.2	Pt 78 铂 195.09	Au 79 金 197.0	Hg 80 汞 200.61	Tl 81 铊 204.39	Pb 82 铅 207.21	Bi 83 铋 209.00	Po 84 钋 210	At 85 砹 [210]	Rn 86 氡 222
7	Fr 87 钫 [223]	Ra 88 镭 226.05	Ac 89 锕 227															

*镧系元素	Ce 58 铈 140.13	Pr 59 镨 140.92	Nd 60 钕 144.27	Pm 61 钷 [145]	Sm 62 钐 150.35	Eu 63 铕 152.0	Gd 64 钆 157.26	Tb 65 铽 158.93	Dy 66 镝 162.51	Ho 67 铥 164.94	Er 68 铒 167.27	Tu 69 铥 168.94	Yb 70 镱 173.04	Lu 71 镱 174.99
	**锕系元素	Th 90 钍 232.05	Pa 91 镤 231	U 92 铀 238.07	Np 93 镎 [237]	Pu 94 钚 [242]	Am 95 镅 [243]	Cm 96 锔 [245]	Bk 97 锫 [249]	Cf 98 锿 [249]	Es 99 镱 [253]	Fm 100 镱 [255]	Md 101 镱 [256]	No 102 镱 [254]

方括弧内的数字表示最安定的同位素的质量数。

注：第一类主族元素中，除H为非金属外，其余都是轻金属元素。

目 录

前 言	1
第一篇 炼铝氟化盐生产	3
第一章 氟化盐生产概述	3
第一节 氟化盐的性质	3
第二节 氟化盐的用途	17
第三节 氟化盐的生产方法	18
第二章 氢氟酸和氟化氢的性质	30
第一节 氢氟酸的性质	30
§ 1. 物理性质	30
§ 2. 化学性质	41
第二节 无水氟化氢的性质	42
第三章 氢氟酸的生产	48
第一节 萤石	48
第二节 硫酸	53
第三节 萤石与硫酸的反应	61
§ 1. 萤石与硫酸反应的热力学和动力学	61
§ 2. 反应效率及其影响因素	65
第四节 反应炉及配料系统工艺流程和反应炉、给料机的构造	77
第五节 反应炉的操作及技术经济分析	80
§ 1. 反应炉的操作	80
§ 2. 反应炉的技术经济分析	83

第六节	反应炉排渣的中和处理	85
第四章	氟化氢气体的吸收	87
第一节	气体的净化	87
第二节	吸收理论及影响吸收的因素	88
第三节	塔系设备和吸收操作	93
第四节	离心泵与离心通风机	102
§ 1.	离心泵	102
§ 2.	离心通风机	105
第五章	重油和煤气的燃烧	111
第一节	重油的雾化燃烧过程	111
第二节	重油掺水	115
第三节	重油喷咀及重油燃烧过程的操作	117
第四节	发生炉煤气及其燃烧	122
§ 1.	发生炉煤气的气化原理	123
§ 2.	煤气的燃烧	125
第六章	合成氟化盐的原料	130
第一节	纯碱	130
第二节	氢氧化铝	137
第三节	菱镁矿	141
第七章	粗酸的精制及氟硅酸钠的处理	144
第一节	精制过程的理论基础	144
第二节	精制及氟硅酸钠生产工艺流程	147
第三节	精制过程的主要设备—浓缩机	152
第八章	冰晶石的合成	157
第一节	合成冰晶石过程的化学反应	157
第二节	冰晶石合成工艺流程及合成操作	160
第三节	合成的控制分析	164

第四节	冰晶石的质量	166
§ 1.	概述	166
§ 2.	冰晶石分子比高低对产品二氧化硅含量 和灼烧损失的影响	167
§ 3.	干燥产品的洁白度	170
第五节	合成冰晶石的单耗及物料平衡	172
§ 1.	合成冰晶石的单耗	172
§ 2.	冰晶石生产的物料平衡计算	175
第九章	氟化铝的合成	176
第一节	氟化铝合成的化学反应	176
第二节	氟化铝合成操作	178
第三节	氟化铝母液的利用	180
第十章	氟化钠的合成及氟硅酸钠的综合利用	188
第一节	氟化钠合成的化学反应	188
第二节	氟化钠合成操作、母液生成量和母液碱度 测定	189
第三节	结晶粒度	192
第四节	氟硅酸钠的综合利用	194
§ 1.	氟硅酸钠合成氟化钠的化学反应及工艺 流程	194
§ 2.	氟硅酸钠合成氟化钠	195
§ 3.	氟硅酸钠合成氟化钠的母液生成量	201
第十一章	氟化镁的合成	203
第一节	氟化镁合成的化学反应	203
第二节	氟化镁合成的操作	204
第十二章	氟化盐产品的真空过滤	205
第一节	真空过滤流程	205

第二节	圆盘过滤机与水环真空泵	206
第十三章	干燥与收尘	211
第一节	干燥理论与氟化盐的干燥特性	211
第二节	氟化盐干燥收尘系统工艺流程	218
第三节	回转干燥窑的操作	219
第四节	旋风除尘与湿法收尘	222
§ 1.	旋风除尘	223
§ 2.	湿式收尘塔	228
第五节	氟硅酸钠气流干燥	229
第十四章	成品输送及包装	231
第一节	出炉成品输送及包装流程	231
第二节	氟化铝脉冲布袋除尘器和旁路式旋风除尘 器	233
§ 1.	脉冲布袋除尘器	233
§ 2.	旁路旋风除尘器	236

目 录

第二篇“三废”综合利用和治理	241
(一) 从氢氟酸生产尾气中回收低浓度二氧化硫制取 液体二氧化硫	242
第十五章 低浓度二氧化硫气体的吸收	242
第一节 二氧化硫的来源和吸收过程的化学反 应	242
第二节 吸收流程和吸收操作	243
第三节 废气中二氧化硫含量的分析	249
第十六章 二氧化硫的解析	251
第一节 二氧化硫解析过程的化学反应和工 艺流程	251
第二节 二氧化硫解析过程的操作	253
第三节 块式石墨冷却器和搅拌轴的密封	256
第十七章 二氧化硫气体的干燥	260
第一节 干燥流程及干燥塔	260
第二节 干燥操作	262
第十八章 二氧化硫的液化及成品包装	265
第一节 二氧化硫的性质	265
第二节 二氧化硫液化及成品包装工艺流程和液 化基本原理	267
第三节 二氧化硫液化和包装岗位的操作	272
(二) 氟石膏干燥与氟石膏制硫酸水泥	273

第十九章	氟石膏干燥与氟石膏制硫酸水泥	273
第一节	氟石膏干燥工艺流程和干燥过程的操作	273
第二节	转鼓真空过滤机	276
第三节	影响过滤效率的主要因素及有关计算	278
第四节	氟石膏制硫酸水泥	282
(三)	含氟污水处理	288
第二十章	含氟污水处理	288
第一节	石灰乳的制备	288
第二节	污水来源及成分	291
第三节	污水处理工艺流程及其操作	293
第三篇	无水氟化氢和60%氢氟酸的生产	296
第二十一章	无水氟化氢生产工艺流程和基本原理	296
第一节	外热式反应炉	296
第二节	氟化氢气体的制取	298
第二十二章	粗馏、脱气、精馏	300
第一节	气液相平衡	301
§ 1.	气液相平衡	301
§ 2.	沸点—组成图	302
第二节	粗馏塔	305
第三节	脱气塔	307
第四节	精馏塔	309
第二十三章	成品冷凝、贮存、包装和尾气回收	311
第一节	成品冷凝、贮存、包装	311
第二节	尾气回收和物料衡算	312
第二十四章	60%氢氟酸的生产	314
第一节	氟化氢气体的冷凝吸收及尾气处理	315

第二节	泡罩塔	316
第二十五章	蒸汽压缩式冷冻机的工作原理	320
第一节	蒸汽压缩式冷冻机的工作原理	320
第二节	冷冻剂	322
第三节	载冷体	325
第二十六章	冷冻机冷冻能力的计算	327
第一节	冷冻机冷冻能力的计算	327
第二节	单级冷冻机的循环及其计算	331
第三节	两级冷冻机的循环	334
第二十七章	蒸汽压缩式冷冻装置的工艺流程和主要 设备	337
第一节	氨压机	337
第二节	冷凝器、蒸发器	340
第三节	其他设备	342
第二十八章	蒸气压缩式冷冻机的试车和正常操作 ..	347
第一节	冷冻装置试车	347
第二节	冷冻装置的正常操作	353
第二十九章	氟对人体的影响及防护措施	355
第一节	工业生产中氟作业概况	356
第二节	氟对人体的影响	357
第三节	慢性氟中毒的诊断和防治	365
第四篇	腐蚀及防腐	370
第三十章	腐蚀分类、防腐方法及材料	371
第一节	腐蚀的概念及分类	371
第二节	防腐蚀的方法与防腐材料的分类	373
§ 1.	防腐蚀方法	373
§ 2.	防腐材料的分类	375

第三十一章	氢氟酸与氟化氢的腐蚀及其防护方法 …	377
第一节	氢氟酸与氟化氢的腐蚀 ……………	377
第二节	金属在氢氟酸、氟化氢中腐蚀的影响因素和破坏形式 ……………	378
第三节	金属及合金的耐蚀性 ……………	383
第四节	耐氢氟酸和氟化氢的非金属材料 ………	388
第五节	防护措施 ……………	390

前 言

在华主席党中央抓纲治国，大治快上的伟大战略决策指引下，工业战线广大职工高举“鞍钢宪法”旗帜，深入开展“工业学大庆”的群众运动方兴未艾；为在本世纪内，全面实现农业、工业、国防和科学技术现代化，使我国国民经济走在世界的前列，已成为每个革命者的共同心愿。革命、生产形势喜人，前程似锦。

为了满足我厂职工迫切要求掌握氟化盐生产知识，提高企业管理和生产技术水平的心情，我们在总结本厂同时兼顾兄弟单位氟化盐生产经验的基础上，并参阅了部分有关资料，试编了这本《炼铝氟化盐和无水的氟化氢的生产》的普及读物，供我厂工人、技术人员和领导干部同志在工作中参考。

这本“读物”主要是给具有初中文化程度的工人学习用的。“读物”中着眼“基础”与“实用”的原则，介绍了必要的理化基础知识和氟化盐生产的基本知识；并以我厂氟化盐生产工艺流程为基础，对工艺生产过程的基本原理，主要原材料、主要化工设备的结构和性能作了简要的叙述。根据历年来的试验研究资料和工人师傅的实际操作经验对生产过程的注意事项，最佳操作条件、最佳技术经济指标的控制作了初步探讨。为了研究原料消耗的分配，寻求降低消耗的途径，分析产品质量的变化情况和及时帮助解决存在的质量问题等等，还列举了有代表性的物料平衡计算。在“三废治理”和综合利用方面，我们对反应炉尾气的处理和中和槽石膏的干燥也根据流程

特点和基本原理作了适当的叙述。在编写过程中，除了在内容上以我厂生产实践为主外，并适当地简介了国内外氟化生产的有关新技术，新成就。在写法上力求深入浅出，通俗易懂。

由于编者政策水平和技能不高，水平有限，剪裁编写不当，挂一漏万的现象和缺点、错误肯定不少，我们衷心地希望同志们批评指正。

编 者

1978.5.

第一篇 炼铝氟化盐生产

第一章 氟化盐生产概述

第一节 氟化盐的性质

氟化盐是化学工业中的一种重要产品。它被广泛地应用在各个工业部门和农业部门，人工生产的氟化盐，主要用于炼铝工业，作为铝电解的熔剂。

供炼铝用的氟化盐，目前生产的品种有：人造冰晶石（或冰晶粉）、氟化铝、氟化钠、氟化镁及氟硅酸钠，其中前四种为主要产品，后者为生产过程中的付产品。

（一）冰晶石

冰晶石，也称氟铝化钠，其化学分子式为 Na_3AlF_6 ，或写为 $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ ，是氟化钠与氟化铝的复盐。它有天然矿床，也有人造冰晶石。除了上述钠冰晶石外，还有钾冰晶石 (K_3AlF_6)，锂冰晶石 (Li_3AlF_6) 等。钾、锂两种冰晶石目前尚未找到合适的工业用途，故冰晶石一般指钠冰晶石而言。天然冰晶石矿床很少，格林兰是世界上唯一有开采价值的产地，开采于1800年，年产量4~5万吨，为丹麦公司所占有，原矿成分约80%，经过选矿后其组成成分如表1—1所示。

目前用的冰晶石，主要为人工制造，不同的国家和不同的使用单位对人造冰晶石有不同的质量要求，兹将有关资料列表如下：

天然冰晶石产品成分

表 1—1

	F 级	S 级
Na_3AlF_6 (%)	98~98.5	93~94
氟化物(主要是氟化钙)(%)	1~2	4~6
SiO_2 (%)	0.2~0.4	0.3~0.5
Fe (%)	0.04~0.06	0.04~0.06
硫化物 (%)	0.01	0.01
H_2O (%)	0.04	0.04

丹麦人造冰晶粉规格

表 1—2

F	Al	SiO_2	Fe_2O_3	SO_4	H_2O
53~54%	12~14%	<0.3%	约0.1%	0.5%	1.0%

苏联冰晶石标准

表 1—3

	F	Al	Na	$\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	SO_4^-	H_2O	备 注
K_1	>54%	>13%	<31%	0.45	<1.5%	<1.0%	其中 K_1 级用于炼铝工业。
K_2	>54%	>13%	<32%	0.60	<1.5%	<1.5%	K_2 级用于其他工业。

瑞典人造冰晶粉规格

表 1—4

F	Al	Na	游离 AlF_3	Fe_2O_3	SiO_2	SO_4^-	灼成量 (300℃)
>53.5%	12.8~14.5%	小于 31%	5~8%	<0.07%	0.25%	<0.3%	<1%

法国冰晶粉质量要求

表1—5

F	Al	Na	SiO ₂ +Fe ₂ O ₃	H ₂ O	硫酸盐
>53.5%	<14%	31~32%	0.05%, 0.02%	0.3%	—

德国人造冰晶粉质量要求

表1—6

F	Al	Na	SiO ₂ +Fe ₂ O ₃	H ₂ O	硫酸盐
53~54%	12.8~13.5%	<31%	0.4%	<0.5%	<0.1%

我国的冰晶石标准，是根据铝电解生产工艺要求和氟化盐生产可能达到的基础上制订出来的。冰晶石质量部颁标准如表1—7所示。

冰晶石质量标准 (YB121—75)

表1—7

成 分	含 量 (%)	
	一级品	二级品
F	54	53
Al	15	14
Na	29	30
SiO ₂ +Fe ₂ O ₃	0.4	0.55
SO ₄ ⁻ 不大于	1.2	1.5
H ₂ O不大于	1.0	1.5

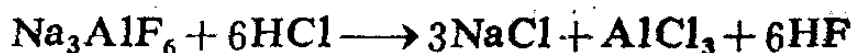
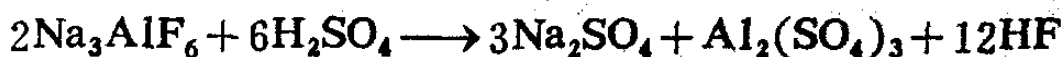
注：1. 冰晶石成品为白色粉末，但允许有直径小于10毫米的颗粒，其数量不大于该批总量的5%；

2. 表中数值以干基计。

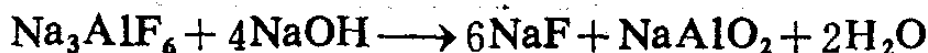
天然冰晶石通常是单斜晶系（ α 型）结晶，在 $565^{\circ}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 时转化为正方晶系（ β 型）。普通多为致密状和粒状，其比重为 $2.9\sim 3.0$ ，硬度随其结晶不同而有 $2.5\sim 3.0$ 和 $3.5\sim 4.0$ 二种。

人造冰晶石为白色结晶粉末，比重 $2.95\sim 3.0$ ，硬度 $2\sim 3$ ，熔点约为 1000°C 。

人造冰晶石易被大气中的水分侵蚀，与水共沸时，稍能分解出氟化钠，在水中溶解度比天然冰晶石大。能被硫酸、盐酸等强酸分解而产生氢氟酸与相应的铝盐和钠盐。

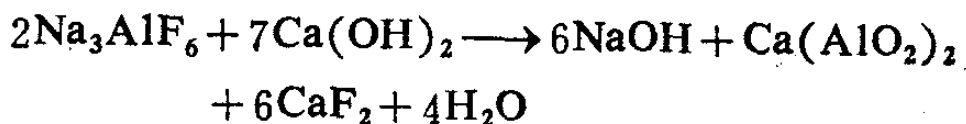
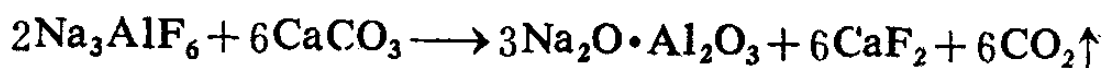


碱亦能使冰晶石分解，如与浓氢氧化钠共热或与固体氢氧化钠共熔时，即按下式分解。

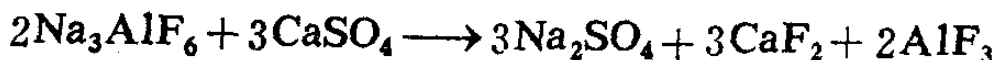


氧化钙、碳酸钠等也都能使冰晶石分解。在白热温度下，熔融冰晶石通蒸汽分解为 Al_2O_3 。

与硫酸氢钾（ KHSO_4 ）熔融亦易分解。与碳酸钙或氢氧化钙加热，起如下分解反应。



与硫酸钙共熔，其作用如下：



与氯化钙溶液加热至 100°C ，冰晶石中部分钠被钙所取代；若以钡、镁之氯化盐溶液或硝酸锶（ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ）共热，冰晶石中部分钠亦可被钡、镁、锶等取代。与硝酸铅溶液共热可