



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101066767 B

(45) 授权公告日 2010.08.25

(21) 申请号 200710069003.0

工. 2001, 16, 60.

(22) 申请日 2007.05.25

审查员 詹承斌

(73) 专利权人 浙江三美化工股份有限公司

地址 321200 浙江省武义县青年路胡处工业  
区浙江三美化工股份有限公司

(72) 发明人 占林喜 徐武平

(74) 专利代理机构 浙江杭州金通专利事务所有  
限公司 33100

代理人 李德强

(51) Int. Cl.

C01C 1/16 (2006.01)

(56) 对比文件

KR 20020071342 A, 2002.09.12, 摘要.

CN 1554586 A, 2004.12.15, 实施例 1-9.

张未星等. 氟化氢铵合成新方法. 浙江化

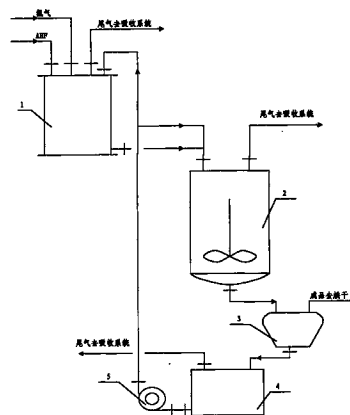
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种湿法生产氟化氢铵的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种湿法生产氟化氢铵的方法,包括以下几个步骤:先将一定量的母液打入塑制带冷却盘管反应釜中,再将氨气与无水氟化氢同时通入反应釜中进行反应,直至反应到达终点;再将一定量的母液打入结晶釜中并预热,开启结晶釜搅拌,再将反应好的物料放入结晶釜中,缓慢降温结晶;待物料温度降至常温完全结晶后,放入离心机脱水后再经烘干得到期成品;整个生产系统尾气用母液吸收回用。此方法合成氟化氢铵具有操作方便、收率高、产品质量好、能耗低、结晶颗粒均匀、设备安全性好且使用寿命长、污染小等优点。



1. 一种湿法生产氟化氢铵的方法,其特征是:它主要由反应釜(1)、结晶釜(2)、离心机(3)、母液池(4)、母液泵(5)组成生产工艺系统,具体包括以下几个步骤:

一、反应合成:将母液池(4)中的母液经母液泵(5)打入反应釜(1)中至1/3~1/2液位,再将氨气 $\text{NH}_3$ 与无水氢氟酸 $\text{AHF}$ 一起缓慢地通入反应釜(1)中,并用冷却水控制反应温度,反应压力为常压, $\text{AHF}$ 通完后继续通 $\text{NH}_3$ ,直至反应到达终点;

二、结晶过程:将母液池(4)中的母液经母液泵(5)打入结晶釜(2)中,至1/4~1/2液位并开启搅拌,将结晶釜(2)中的母液预热至50~100℃,再将反应釜(1)中反应好的物料放入结晶釜中,然后结晶釜中的物料缓慢降温进行结晶,通过冷却水控制降温速度,待物料温度降至常温后,将物料放入离心机(3)进行脱水,再经烘干得到成品。

三、尾气回收:整个生产过程中产生的尾气排至吸收系统,用一定温度的母液循环吸收后回用,循环液温度控制30~60℃。

2. 根据权利要求1所述的一种湿法生产氟化氢铵的方法,其特征是:所述反应釜加入氨气与无水氢氟酸的摩尔配比控制在0.5~0.6。

3. 根据权利要求1所述的一种湿法生产氟化氢铵的方法,其特征是:所述反应釜的反应温度控制在50~110℃。

4. 根据权利要求1所述的一种湿法生产氟化氢铵的方法,其特征是:所述反应釜的反应终点pH值控制在2~5。

5. 根据权利要求1所述的一种湿法生产氟化氢铵的方法,其特征是:所述结晶釜中物料的结晶降温速度控制在0~4℃/h。

6. 根据权利要求1所述的一种湿法生产氟化氢铵的方法,其特征是:所述的反应釜采用带冷却盘管的塑制反应釜。

7. 根据权利要求1所述的一种湿法生产氟化氢铵的方法,其特征是:所述的结晶釜采用钢制内衬PE、带冷却夹套、密闭式的结晶釜。

## 一种湿法生产氟化氢铵的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种氟化氢铵的生产方法,特别是一种湿法生产氟化氢铵的方法。

### [0002] 背景技术

[0003] 氟化氢铵主要用于铝合金的表面处理、化学试剂、玻璃蚀刻剂(常与氢氟酸并用)、发酵工业消毒剂、防腐剂、从氧化铍制金属铍的溶剂以及硅素钢板的表面处理,还用于制造陶瓷和镁合金等。氟化氢铵在工业中应用广泛,具有广阔的市场前景。

[0004] 氟化氢铵的生产方法有湿法和干法两种。干法是由气态氨和纯氟化氢气体直接合成而得,干法生产成本较高。湿法是以氢氟酸和液氨为原料合成,具有生产设备简单、操作方便、易于控制等优点。在工业上通常采用湿法进行生产。

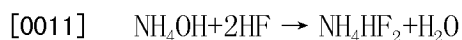
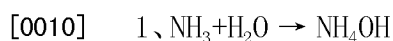
[0005] 传统湿法生产氟化氢铵采用在敞开式塑料桶或塑料槽内结晶,这种生产方式存在以下几个问题:一是传热效果欠佳;二是由于结晶时需人工搅拌,安全性较差;三是由于没有对结晶速度进行控制及搅拌不均,结晶颗粒粗细不均,影响产品质量;四是尾气未加以回收,造成环境污染严重、原料消耗高。

[0006] 关于湿法生产氟化氢铵的工艺及设备的改进方法,目前还没有相关文献进行报道。

### [0007] 发明内容

[0008] 为了解决合成氟化氢铵生产工艺中存在的上述问题,本发明的目的是提供一种消耗低、污染小、产品质量好、粒度均匀、不易结块、设备安全性好、使用寿命长的湿法生产氟化氢铵的方法。

[0009] 本发明的理论依据如下:



[0013] 以上反应为酸碱中和反应,操作中接近终点时用刚果红试剂测定,至试剂刚呈棕色为终点,此时停止通氨气,并用酸碱滴定测得酸度是否在控制范围内。过量的氨气与氟化氢铵反应生成氟化铵。

[0014] 2、反应好的物料放入结晶釜,进行缓慢降温。由于氟化氢铵的溶解度随着温度的降低而减小,因此可以利用降温析出氟化氢铵晶体。在连续搅拌的作用下颗粒均匀并呈椭圆状。

[0015] 本发明为解决其技术问题所采用的技术方案,它主要由反应釜、结晶釜、离心机、母液池、母液泵组成生产工艺系统,具体包括以下几个步骤:

[0016] 一、反应合成:将母液池中的母液经母液泵打入反应釜中至  $1/3 \sim 1/2$  液位,第一次反应用去离子水配制饱和氟化氢铵溶液于母液池中,再将氨气  $NH_3$  与无水氢氟酸  $AHF$  一起按一定的速率缓慢地通入反应釜中,并用冷却水控制反应温度,反应压力为常压,  $AHF$  通完后继续通  $NH_3$ ,直至反应到达终点;

[0017] 二、结晶过程:将母液池中的母液经母液泵打入结晶釜中,  $1/4 \sim 1/2$  液位并开启

搅拌,通过结晶釜中的冷却夹套通入热水将结晶釜中的母液预热至 50 ~ 100℃,再将反应釜中反应好的物料放入结晶釜中,然后在结晶釜中的冷却夹套通入冷却水,将结晶釜中的物料缓慢降温进行结晶,通过冷却水控制降温速度,待物料温度降至常温后,将物料放入离心机进行脱水,再经烘干得到成品。

[0018] 三、尾气回收:整个生产过程中产生的尾气排至吸收系统,用一定温度的母液循环吸收后回用,循环液温度控制 30 ~ 60℃。

[0019] 反应釜加入氨气与无水氢氟酸的摩尔配比控制在 0.5 ~ 0.6。

[0020] 所述反应釜的反应温度控制在 50 ~ 110℃。

[0021] 所述反应釜的反应终点 PH 值控制在 2 ~ 5。

[0022] 所述结晶釜中物料的结晶降温速度控制在 0 ~ 4℃ /h。

[0023] 所述的反应釜采用带冷却盘管的塑制反应釜。

[0024] 所述结晶釜采用钢制内衬 PE、带冷却夹套、密闭式的结晶釜。

[0025] 采用上述工艺及设备后,有以下几个优点:一是消耗低;二是污染小;三是结晶设备传热效果好、使用寿命长;四是产品质量好,粒度均匀;五是操作方便,劳动强度低,安全性高。

[0026] 附图说明

[0027] 图 1 为本发明的工艺流程示意图。

[0028] 具体实施方式

[0029] 图 1 所示为湿法生产氟化氢铵的方法的工艺流程简图,下面结合具体实施方案对本发明简述如下:

[0030] 将母液池 4 中的母液经母液泵 5 打入带冷却盘管的 3m<sup>3</sup> 塑制反应釜 1 中至 1/3 ~ 1/2 液位,第一次反应用去离子水配制饱和氟化氢铵溶液于母液池 4 中,再将 NH<sub>3</sub> 与 AHF 一起分别以 50Kg/h、280Kg/h 的速率缓慢地通入反应釜 1 中,控制氨气与无水氢氟酸的摩尔配比 0.5 ~ 0.6,并用冷却水量控制反应温度 50 ~ 110℃,反应压力为常压。AHF 通完后继续通 NH<sub>3</sub>,直至反应到达终点,反应过程中随时用刚果红试剂测定,至试剂刚呈棕色为终点,此时停止通 NH<sub>3</sub>。

[0031] 将母液池 4 中的母液经母液泵 5 打入 5m<sup>3</sup> 结晶釜 2 中,至 1/4 ~ 1/2 液位并开启搅拌,往结晶釜 2 的冷却夹套中通入热水将母液预热至 50 ~ 100℃,再将反应釜 1 中反应好的物料放入钢制内衬 PE、带冷却夹套、密闭式的结晶釜 2 中,然后往结晶釜 2 的冷却夹套中通入冷却水,缓慢降温进行结晶,通过控制冷却水量来控制降温速度在 0 ~ 4℃ /h。待物料温度降至常温后,将物料放入离心机 3 进行脱水,再经烘干得到成品。

[0032] 整个生产过程中产生的尾气排至吸收系统,用一定温度的母液循环吸收后回用,循环液温度控制 30 ~ 60℃。

[0033] 实施例 1

[0034] 依上述工艺流程及步骤,往反应釜 1 通入 900Kg AHF、390KgNH<sub>3</sub>,反应温度 95℃,反应终点 PH 值为 3.2 时,结晶釜 2 中母液温度 80℃,降温速度 1 ~ 2℃ /h。得到的氟化氢铵产品产量、质量和消耗情况见表一。

[0035] 表一

产量 T	产品外观	主含量	原料消耗 T/T 氟化氢铵	
			AHF	NH <sub>3</sub>
1.259	细度均匀、透明、椭圆形粒状晶体	99.0%	AHF	NH <sub>3</sub>
			0.715	0.308

[0036] 实施例 2

[0037] 按实施例 1 的操作步骤,反应终点 PH 值为 2、3、4、5 四个条件,其它条件不变时,所氟化氢铵产品产量、质量和消耗情况见表二。

[0038] 表二

PH 值	产量 T	产品外观	主含量	原料消耗 T/T 氟化氢铵	
				AHF	NH <sub>3</sub>
2	1.270	细度均匀、透明、椭圆形粒状晶体	99.3%	AHF	NH <sub>3</sub>
				0.763	0.302
3	1.264	细度均匀、透明、椭圆形粒状晶体	99.0%	AHF	NH <sub>3</sub>
				0.720	0.306
4	1.242	细度均匀、透明、椭圆形粒状晶体	98.8%	AHF	NH <sub>3</sub>
				0.711	0.315
5	1.213	细度均匀、透明、椭圆形粒状晶体	97.5%	AHF	NH <sub>3</sub>
				0.709	0.328

[0039] 结论:其它条件不变,改变反应终点 PH 控制值时,产品的外观无变化;随着反应终点 PH 控制值的增大,产量减小,主含量降低,AHF 酸耗降低,NH<sub>3</sub> 消耗升高;因此反应终点 PH 值最好控制在 3 ~ 4。

[0040] 实施例 3

[0041] 按实施例 1 的操作步骤,控制结晶降温速度 0 ~ 1、1 ~ 2、2 ~ 3、3 ~ 4°C /h 四个条件,其它条件不变时,所得氟化氢铵产品产量、质量和消耗情况见表三。

[0042] 表三

降温速度 °C/h	产量 T	产品外观	主含量	原料消耗 T/T 氟化氢铵	
				AHF	NH <sub>3</sub>
0 ~ 1	1.258	细度均匀、透明、椭圆形粒状晶体	99.1 %	AHF	NH <sub>3</sub>
				0.713	0.311
1 ~ 2	1.260	细度较均匀、透明、椭圆形粒状晶体	99.3 %	AHF	NH <sub>3</sub>
				0.714	0.309
2 ~ 3	1.261	细度不均、菱形状、椭圆形粒状晶体	99.2 %	AHF	NH <sub>3</sub>
				0.718	0.307
3 ~ 4	1.256	细度不均、针状、菱形状晶体	99.0 %	AHF	NH <sub>3</sub>
				0.712	0.315

[0043] 结论：改变结晶降温速度，对产品的产量、主含量、原料消耗无影响；但随着降温速度加快，产品细度不均，易结块，形状不一，且结晶釜易结壁。因此降温速度最好控制在 0 ~ 2°C/h。

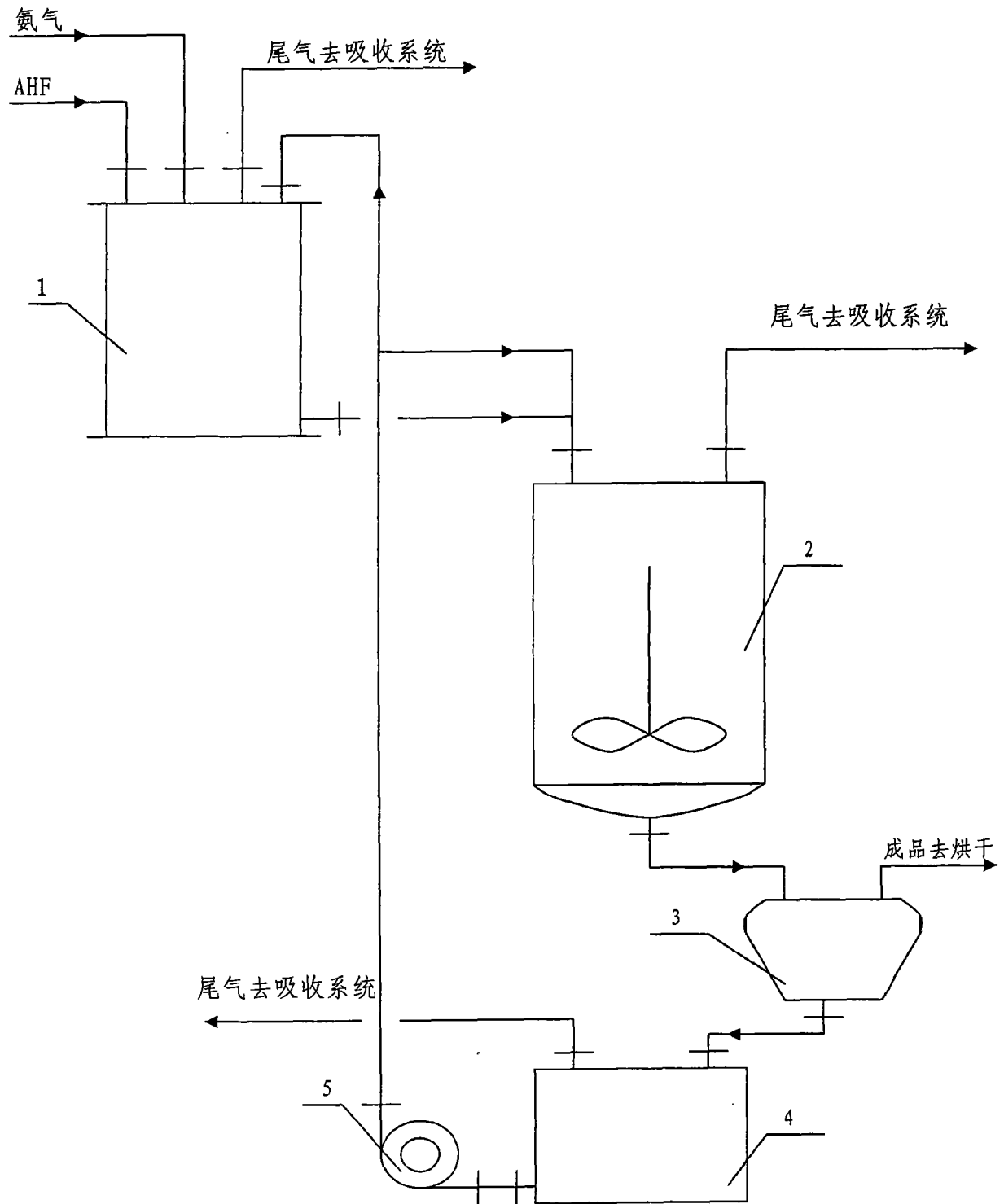


图 1