

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C01F 7/50 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810048925.8

[43] 公开日 2010 年 2 月 24 日

[11] 公开号 CN 101654273A

[22] 申请日 2008.8.20

[21] 申请号 200810048925.8

[71] 申请人 湖北富驰化工医药股份有限公司

地址 438000 湖北省黄冈市黄州七一路 8 号  
(阳新县富池镇)

[72] 发明人 李耀杰 周卫平

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

利用碳酸氢铵制取氟化铝的生产工艺

[57] 摘要

一种利用碳酸氢铵制取氟化铝的生产工艺，它解决了传统湿法所化铝生产工艺中必须使用较贵的氢氧化铝为原料，既降低了生产成本，同时易于工业化生产，其特征在于：采用氟硅酸与碳酸氢铵反应，生成氟化铵溶液和二氧化硅沉淀，然后用过滤分离后的氟化铵溶液与六水氯化铝反应制得可溶性  $\beta - \text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和氯化铵溶液，可溶性  $\alpha - \text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  结晶转化成不溶性  $\beta - \text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，经分离、洗涤、干燥、煅烧得氟化铝成品。是湿法磷酸和过磷酸钙生产企业副产品氟硅酸生产氟化铝的最经济型生产工艺。

1、一种利用碳酸氢铵制取氟化铝的生产工艺，其特征在于：采用氟硅酸与碳酸氢铵反应，生成氟化铵溶液和二氧化硅沉淀，然后用过滤分离后的氟化铵溶液与六水氯化铝反应制得可溶性 $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和氯化铵溶液，可溶性 $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结晶转化成不溶性 $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，经分离、洗涤、干燥、煅烧得氟化铝成品。

2、根据权利要求1所述的利用碳酸氢铵制取氟化铝的生产工艺，其特征在于：氟硅酸 $\omega(\text{H}_2\text{SiF}_6)$ 为10%-20%，碳酸氢铵与氟硅酸的配料比为6.2-6.4，前期反应温度为35-40℃，反应时间为1.0-1.5小时，后期反应温度75-85℃，反应时间为1.0-1.2小时；制得的氟化铵 $\omega(\text{NH}_4\text{F})$ 为16%-20%（测 $\text{NH}_4^+$ 折算）与六水氯化铝的配料比为3，在55-60℃条件下反应0.5-0.6小时，得可溶性 $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，再在85-90℃条件下结晶4.0-6.0小时制得 $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，然后将经过洗涤分离后的 $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在150-200℃干燥温度1.5-2.0小时后，再230-260℃条件下煅烧2.0-2.5小时，在450-500℃煅烧1.5-2.0小时即得氟化铝产成品。

3、根据权利要求1或2所述的利用碳酸氢铵制取氟化铝的生产工艺，其特征在于：氟硅酸与碳酸氢铵反应生成二氧化硅过滤分离后，经洗涤在110-120℃的条件下干燥1.5-2.0小时得副产品白炭黑；由氟化铵溶液与六水氯化铝反应生成的氯化铵溶液在50-80℃条件下真空蒸发结晶，再在100-105℃条件下干燥1.0-1.5小时即得副产品氯化铵成品。

## 利用碳酸氢铵制取氟化铝的生产工艺

### 一、技术领域

本发明属于一种氟化铝的生产方法，尤其是涉及到一种利用氟硅和酸碳酸氢铵制取氟化铝的经济型生产工艺。

### 二、背景技术

氟硅酸是湿法磷酸和过磷酸钙生产中的副产品，可用于制氟化铝、氟化钠、氟硅酸钠、高纯二氧化硅等。大型磷复肥生产厂多用氟硅酸制氟化铝，如贵州瓮福矿肥基地、江西贵溪化肥厂等。前者从美国引进技术和装置，后者从法国引进。江西贵溪化肥厂氟化铝生产线由于装置本身存在缺陷，加上生产管理、经营等多种因素影响，自 1991 年建成试产后就一直停产。后又建了年产 1000 吨的氟硅酸钠生产线，由于亏损也停产了，自 1995 年起该厂开始外销氟硅酸。上述引进的氟化铝生产线均以氟硅酸和氢氧化铝为原料，虽工艺先进，但美中不足的是：①工艺条件要求苛刻，稍不注意即出次品；②投资大，如瓮福年产 14000 吨的氟化铝装置投资 1.7 亿元人民币；③硅元素未被利用， $\text{SiO}_2$  以渣排放；④要求氟硅酸的  $\omega(\text{H}_2\text{SiF}_6)$  大于 18%，低浓度氟硅酸不适用。

### 三、发明内容

本发明的目的就是克服现有技术的不足，提供一种经济适用的制取氟化铝生产工艺。

本发明的技术方案是：采用氟硅酸与碳酸氢铵反应，生成氟

化铵溶液和二氧化硅沉淀，然后用过滤分离后的氟化铵溶液与六水氯化铝反应制得可溶性  $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和氯化铵溶液，可溶性  $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  结晶转化成不溶性  $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，经分离、洗涤、干燥、煅烧得氟化铝成品。所述氟硅酸  $\omega(\text{H}_2\text{SiF}_6)$  为 10%-20%，碳酸氢铵与氟硅酸的配料比为 6.2-6.4，前期反应温度为 35-40℃，反应时间为 1.0-1.5 小时，后期反应温度 75-85℃，反应时间为 1.0-1.2 小时；制得的氟化铵  $\omega(\text{NH}_4\text{F})$  为 16%-20%（测  $\text{NH}_4^+$  折算）与六水氯化铝的配料比为 3，在 55-60℃ 条件下反应 0.5-0.6 小时，得可溶性  $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，再在 85-90℃ 条件下结晶 4.0-6.0 小时制得  $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，然后将经过洗涤分离后的  $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  在 150-200℃ 干燥温度 1.5-2.0 小时后，再 230-260℃ 条件下煅烧 2.0-2.5 小时，在 450-500℃ 煅烧 1.5-2.0 小时即得氟化铝成品。同时，在氟硅酸与碳酸氢铵反应过程中生成的二氧化硅过滤分离后，经洗涤在 110-120℃ 的条件下干燥 1.5-2.0 小时得副产品白炭黑；在氟化铵溶液与六水氯化铝反应过程中生成的氯化铵溶液在 50-80℃ 条件下真空蒸发结晶，再在 100-105℃ 条件下干燥 1.0-1.5 小时即得副产品氯化铵。

本发明的有益效果是：由于生产过程中不必使用较贵的氢氧化铝作原料，可降低生产成本，同时采用本工艺在制得特一级氟化铝的还可回收副产品白炭黑和氯化铵。与现行工艺相比，其优点如下：(1)原料综合利用好，无物料排放。氟硅酸中的氟和硅都得到利用，其他原料的主要成分( $\text{Al}_3^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 等)也得到充分利用；(2)低浓度的氟硅酸[ $\omega(\text{H}_2\text{SiF}_6) \approx 10\%$ ]也适用。虽然本工艺中要求  $10(\text{NH}_4\text{F}) \approx 18\%$  为好，但若低于此值， $\text{NH}_4\text{F}$  溶液在蒸发器

中通过加热浓缩即可使 $\omega(\text{NH}_4\text{F})$ 达18%。由于 $\text{NH}_4\text{F}$ 的腐蚀性比 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 小，浓缩 $\text{NH}_4\text{F}$ 比浓缩 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 的难度要小很多；(3)原材料价格较低，且综合利用好，则成本低，因此经济效益比现行的工艺好得多；(4)工艺条件宽松，产品质量易达相关国家标准；(5)对设备无特殊要求，国产设备即可满足要求。

#### 四、具体实施方式

取大型磷复肥生产厂副产品氟硅酸、六水氯化铝(化学纯)、碳酸氢铵(农用化肥，符合GB 3559-92一级品要求)和浓硫酸[ $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)=98\%$ ]等为原料，以反应釜、搅拌装置、恒温水浴、真空抽滤装置、真空蒸发装置、恒温干燥箱、马弗炉等设备进行生产。

由氟硅酸制氟化铝的工艺由两大部分组成：

1、氟硅酸和碳酸氢铵反应生成氟化铵溶液和二氧化硅沉淀，反应式为

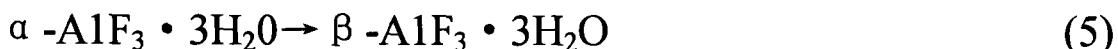


该反应分两步进行：



反应(2)为不可逆反应，反应速度很快；反应(3)为气液固三相不可逆反应，反应速度快。

2、氟化铵溶液与六水氯化铝反应，然后结晶，这两个过程通常在同一反应釜内进行。



如上述化学反应式所示，本发明的工艺流程主要由五部分组

成：①由  $H_2SiF_6$  和  $NH_4HCO_3$  反应制  $SiO_2$  和  $NH_4F$  溶液；②由  $SiO_2$  制白炭黑(副产品)；③由  $NH_4F$  和  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  制得  $\beta - AlF_3 \cdot 3H_2O$  和  $NH_4Cl$  溶液；④由  $\beta - AlF_3 \cdot 3H_2O$  制氟化铝产品；⑤由  $NH_4Cl$  溶液制氯化铵(副产品)。

实施本发明时，原料和产品分别按相关国家标准规定的方法检测，需要检测的溶液组分  $NH_4^+$  用甲醛法检测， $Cl^-$  用硝酸银法检测，酸碱度用 pH 计检测。

反应式(1)的工艺条件为：

氟硅酸  $\omega(H_2SiF_6)=10\%-20\%$

配料比  $n(NH_4HCO_3) / n(H_2SiF_6)=6.2-6.4$

反应温度 前期  $35-40^\circ C$  后期  $75-85^\circ C$

反应时间 前期  $1.0-1.5h$  后期  $1.0—1.2h$

加  $H_2SO_4$  时间  $0.5h$  酸化终点  $pH=6.0-6.5$

陈化时间  $0.6-1.0h$  陈化温度  $60\sim65^\circ C$

白炭黑制备条件为：

干燥温度  $110-120^\circ C$  干燥时间  $1.5—2.0h$

反应式(4)的工艺条件为：

氟化铵  $\omega(NH_4F)=16\%-20\%$ (测  $NH_4^+$  折算)

配料比  $n(NH_4F) / n(AlCl_3 \cdot 6H_2O)=3.0$

反应温度  $55-60^\circ C$  反应时间  $0.5-0.6h$

结晶式(5)的工艺条件为：

结晶温度  $85—90^\circ C$  结晶时间  $4.0-6.0h$

制  $AlF_3$  的工艺条件为：

干燥温度  $150-200^\circ C$  干燥时间  $1.5—2.0h$

煅烧温度 前期 230-260℃ 后期 450-500℃

煅烧时间 前期 2.0-2.5h 后期 1.5-2.0h

氯化铵制备条件为：

真空蒸发结晶温度 50-80℃

干燥温度 100-105℃ 干燥时间 1.0-1.5h

生产每吨氟化铝的原材料消耗及副产品产量如下：

氟硅酸(折纯) 1.10-1.15t

六水氯化铝(化学纯) 3.15-3.25t

碳酸氢铵(农用化肥一级品) 3.20-3.30t

硫酸[ω(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)=98%] 0.042-0.045t

副产品白炭黑 0.30-0.33t

氯化铵 1.90-1.95t

经检测所得产品和副产品的质量与相关国家标准规定的技术指标对比见表 1-3。

表 1 氟化铝产品质量(w, %计)

指标名称	生产产品	GB/T4292-1999 特一级
Al	30.8	≥30.0
F	62.5-64.0	≥61.0
SiO <sub>2</sub>	0.10-0.18	≤0.28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02-0.03	≤0.10
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0	≤0.5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.010-0.012	≤0.04
Na	0.010-0.015	≤0.5
H <sub>2</sub> O(550℃, 1h)	0.4-0.5	≤0.5

表 2 副产品白炭黑质量

指标名称	生产产品	CB10517-89
w(SiO <sub>2</sub> )(%计)/1	92.1-93.0	≥90
加热减量(w, %计)/1	6.0-6.8	4.0-8.0
灼烧减量(w, %计)/1	4.6-5.2	47.0
筛余量(>45um,w, %计)/1	0.2-0.4	40.5
pH 值/1	6.3-6.8	5.0-8.0
w(Cu)总/mg • kg-1	2-5	430
w(Mn)总/mg • kg-1	3-5	450
w(Fe)总/mg • kg-1	10-20	≤1000
DBP 吸收值/cm <sup>3</sup> • g-1	2.60-2.85	2.00-3.50
外观	白色粉末	白色粉末

表 3 副产品氯化铵质量(w,%计)

指标名称	生产产品	GB2946-92 农用化肥一级品
N(干基)	25.4-25.8	≥25.0
H <sub>2</sub> O	0.2-0.5	40.7
Na	0	≤1.0

由表 1~3 可知，氟化铝质量可达 GB / T4292-1999 特一级要求，白炭黑质量优于 GB10517-89 要求，氯化铵质量优于 GB 2946—92 农用化肥一级品要求。

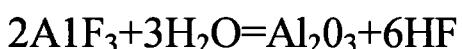
本发明在生产过程中对三废进行了妥善的处理。产生的废水主要是结晶后的母液，每吨产品所产生的废水量为 3.2 吨，其中仍有大量氟化铝，因此将结晶后的母液，再送入氟吸收系统循环，保证废水全部在系统内循环，无废水外排，并且提高了产品收率。

废气目前主要是中和、结晶以及干燥系统产生的，中和、结晶系统产生的废气重要是含有少量氢氟酸的水汽，通过通风机的定向流动排出车间；干燥系统的废气中主要含有粉尘，通过旋风分离以及布袋除尘器可以使气体中的含尘浓度达到排放标准。废渣为脱硅后的硅胶，每吨产品产生的硅胶 0.87 吨，可用于生产磷肥，并且质量完全合格，既增加了磷肥产量，又减少了环境污染。

实施本发明时应注意如下事项：

1、配料比要恰当。若  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  量不足，硅元素不会全部以  $\text{SiO}_2$  形态析出，部分硅元素最终有可能带入氟化铝产品中，因此配料比以  $n(\text{NH}_4\text{HCO}_3) / n(\text{H}_2\text{SiF}_6) = 6.2-6.4$ 、 $n(\text{NH}_4\text{F}) / n(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 3.0$  为宜。

2、控制好氟化铝的煅烧条件。煅烧的目的在于去除氟化铝的结晶水，通常需要在 500℃以上结晶水才能几乎全部去除，温度越高结晶水越易去除，但高温易使  $\text{AlF}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}$ (汽)反应：



HF 挥发掉造成产品中的氟含量下降，甚至达不到 GB/T4292-1999 要求。为此，在煅烧前期宜维持较低的温度(230-260℃)和较长的时间(2.0-2.5h)，而煅烧后期宜维持较高的温度(450-500℃)和较短的时间(1.5-2.0h)。

3、在分离氟化铝晶体时应尽量抽干，使其中的游离水含量低于 5%(质量计)，并用少量水洗涤，以使可溶性杂质尽量少带入产品。