

我国氟化铝生产技术的现状及发展趋势

应盛荣 应学来 周贞锋

(衢州市鼎盛化工科技有限公司 浙江衢州 324000)

摘要：本文介绍了氟化铝市场、生产状况的现状和氟化铝生产技术的发展状况，详细分析了目前各种生产工艺的优缺点，着重指出“精酸法”及其配套废水综合利用的干法工艺是氟化铝生产工艺的发展趋势。

关键词：氟化铝 生产工艺 干法 精酸法

Abstract: This article describes the current situation of the consumption market, production status of aluminum fluoride and the development of production technology. The advantages and disadvantages of the current various technology processes are analyzed in detail. The "fine-acid process" associated with waste water reuse project is highlighted as the trend of the aluminum fluoride product.

Key words: aluminium fluoride, Technology Process, dry-process, fine-acid process

一、氟化铝市场现状浅析

目前世界上约 95%的氟化铝是用于电解铝行业，作为电解质的调整剂，用于补充电解时冰晶石融熔液中消耗的氟化铝成份；部分氟化铝用作陶瓷的外层釉彩和搪瓷釉的助熔剂，非铁金属冶炼的熔剂，金属焊接中的焊接液以及催化剂行业。因此分析氟化铝的国内外市场状况时，首先必须了解世界和我国的电解铝的生产情况。

1.1 我国近年来电解铝之产能产量见表 1，

表 1

年份	产能 (万吨)	较上年度增减	产量 (万吨)	较上年度增减
1998 ^{*1}	257.5		241.8	
1999	281.4	+9.28%	261.8	+8.27%
2000	333.7	+18.59%	282.8	+8.02%
2001	394.6	+18.25%	337.1	+19.55%
2002	539.3	+36.67%	432.1	+28.18%
2003	834.2	+54.68%	554.7	+28.37%

2004	947.0	+13.52%	667.1	+20.26%
2005	1030.0	+8.76%	781.0	+17.07%
2006	1200	+16.50%	935.0	+19.72%
2007	1300	+8.33%	1150.0	+22.99%
2008 ^{*2}	~ 1390	+6.92%	1316.2	+14.45%
2009 ^{*2}	~ 1500	+15.38%	1296.5	-1.50%

*1 1998 ~ 2007 年数据来源于焦占忠《中国干法氟化铝的机遇与挑战》一文。

*2 2009 年的数据来源于国家统计局等网站，08 年数据为根据增长率测算。

1.2 全世界电解铝产量

根据有关报导，2009 年全球电解铝产量约为 3684 万吨，消费 3478 万吨；其中中国 2009 年电解铝产量为 1296 万吨。

1.3 氟化铝需求量的估算

按照现有的电解铝技术，生产每吨电解铝需要消耗大约 22~28kg 的氟化铝。中国电解铝厂的平均消耗量为 25kg。由此可测算出：

- a、全球电解铝生产，2009 年消耗的氟化铝约为 92.1 万吨。
- b、我国电解铝生产，2009 年消耗的氟化铝约为 32.4 万吨。

1.4 我国的氟化铝的生产情况及进出口情况

1.4.1 我国氟化铝生产在建及拟建厂家及产能情况见表 2

序号	单位名称	生产能力 万吨/年			备注
		干法	湿法	合计	
1	湖南有色氟化学（原湘铝）	18.0	4.0	22.0	湿法已停产
2	宁夏金和化工	7.5		7.5	
3	河南未来铝业	6.0		6.0	企业自称 13 万吨/年
4	河南焦作多氟多	12.0		12.0	CHENCO 技术
5	河南新乡黄河精细化工	1.5	1.0	2.5	拟建干法 1.5 万吨
6	河南韶星实业	3.0	1.0	4.0	拟建干法 3.0 万吨
7	河南巩义来河抚顺铝厂联营厂		0.5	0.5	

8	河南郑顺集团		1.0	1.0	
9	河南焦作沁阳市氟源化工	3.0		3.0	2006 年报导在建
10	河南焦作伴铝化工		0.5	0.5	
11	河南栾川丰瑞氟业	3.0		3.0	2007 年拟建
12	山东淄博南韩化工	1.5	1.5	3.0	
13	山东莱芜汶河化工	3.0		3.0	企业自称 4.0 万吨/年
14	山东茌平中信化工		1.0	1.0	企业自称 4.0 万吨/年
15	山东淄博丰化工	6.0		6.0	3 万吨/年 在建
16	山东淄博昆宇		0.5	0.5	
17	山东淄博临淄四方化工		0.5	0.5	
18	山东济南天桥联合氟化盐厂		0.5	0.5	
19	山东淄博鲁泰	1.5		1.5	拟建
20	甘肃白银氟化盐有限公司	3.0	1.0	4.0	
21	甘肃靖远 279 厂		0.8	0.8	
22	甘肃白银中天化工	1.5		1.5	
23	山东淄博建达化工	1.5	1.0	2.5	干法 1.5 万吨 在建
24	湖南聚万有实业	3.0		3.0	在建
25	宁夏东方	3.0	1.5	4.5	
26	辽宁抚顺氟化盐	3.0	0.5	3.5	干法 3.0 拟建
27	浙江汉盛氟化学	3.0		3.0	CHENCO 技术
28	江西贵溪化肥厂		0.6	0.6	据称已停产
29	江西福丰化工	1.5		1.5	
30	广西平果氟化盐	1.5	2.5	4.0	干法 1.5 万吨/年 拟建
31	陕西商州化工	1.5	0.4	1.9	干法 1.5 万吨/年 拟建
32	陕西铜川昌运工贸	2.0		2.0	拟建
33	云南氟业化工		0.5	0.5	据称已停产
34	江苏射阳氟源化工		0.5	0.5	据称已停产
35	内蒙明天科技		1.0	1.0	据称已停产
36	贵州宏福实业		1.4	1.4	据称已停产
37	贵州贵阳白云氟化盐		1.5	1.5	据称已停产

38	福建和顺矿业化工		1.2	1.2	
39	福建邵武华新化工	3.0		3.0	
40	福建南浦氟化盐		1.2	1.2	
41	安徽锦洋氟化学	3.0		3.0	企业自称 4.0 万吨/年
42	安徽旌德化工	3.0		3.0	拟建
43	湖北大裕口化肥厂		1.2	1.2	据称已停产
44	青海化工厂		1.0	1.0	据称已停产
45	山西关铝股份		0.5	0.5	据称已停产
46	湖北荆州化肥		1.0	1.0	据称已停产
47	陕西延长石油集团商洽氟硅化工园区一期	3.0	-	3.0	拟建, 2010 年已通过初步设计评审。
48	合 计	102.5	31.3	133.8	
49	干法氟化铝已形成产能 69 万吨, 在建、拟建 33.5 万吨。 湿法氟化铝已停产至少 13.2 万吨。				

1.4.2 近年来我国氟化铝的进出口情况^[3]见下表 3

表 3

年份	进 口			出 口			净出口 (吨)
	数量 (吨)	平均价 (美元/吨)	总金额 (美元)	数量 (吨)	平均价 (美元/吨)	总金额 (万美元)	
2000	0.075	6360	477	6833	676	462.1	6833
2001	0.321	9636	3093	7750	698	540.8	7749
2002	5.050	1104	5574	10220	652	666.1	10215
2003	1.124	14287	16058	17575	634.6	1115.2	17574
2004	2.200	27936	12698	17370	661	1148.6	17368
2005	163.05	11549	1883030	27423	734.2	2013.4	27260
2006	12.92	20669	267100	39437	884.2	3486.9	39424
2007	17.47	13606	237662	92695	1071.7	9934.5	92677
2008	5.45	1506.3	8211	119324	1427.5	17033.9	119319
2009	565.60	2336.2	1321344	90199	988.3	8914.1	89633

1.5 国外氟化铝的产能及产量

除中国外,世界各国氟化铝和冰晶石产能及产量（2008）情况^[4]见表 4.

表 4

序号	国家或单位名称	产能 (万吨)	产量 (万吨)	产量其中	
				氟化铝	冰晶石
1	俄罗斯 Polevskoy	7.5	6.5	4.3	2.2
2	俄罗斯 kuvahdyk	7.5	6.5	5.3	1.2
3	意大利	7.0	6.7	4.7	2.0
4	加拿大	6.0	4.0	4.0	-
5	美国	6.0	4.0	4.0	-
6	突尼斯	4.5	4.2	4.2	-
7	挪威	4.0	3.2	3.2	-
8	墨西哥	4.0	2.5	2.5	-
9	瑞典	2.2	2.0	2.0	-
10	约旦	2.0	1.8	1.8	-
11	西班牙	1.5	1.3	1.3	-
12	印度 Tanfac	2.5	2.0	2.0	-
13	印度 Nauvin	0.85	0.75	0.75	-
14	印尼	1.2	1.1	1.1	-
15	其他	14.3	12.8	11.9	0.94
16	合计	71	60.0	53.7	6.34

1.6 氟化铝市场现状及前景分析

从上述数据看，氟化铝产能是过剩的，竞争非常激烈。

据美、澳有关专家预测，到 2020 年，全球铝的需求量将比 2008 年翻一

番；对氟化铝的需求亦会成倍增长。

中国作为全球第一的电解铝生产大国，也是电解铝的消费大国；随着经济的进一步发展，国内市场对铝的需求也会有较大的增长。随之亦必然带动氟化铝需求量的增长。

二、我国氟化铝生产技术的发展历史及现状

2.1 我国氟化铝生产技术的发展历史

我国氟化铝生产技术的发展历经了以下四个阶段：

2.1.1 从氢氟酸湿法氟化铝起步

我国的第一套氟化铝生产装置是在前苏联帮助下于 1954 年在辽宁抚顺铝厂建成的。采用的是萤石和硫酸在转炉内通过高温气体直接加热反应，产生氟化氢气体，用水吸收氟化氢气体成为有水氢氟酸，再与氢氧化铝反应生成含结晶水的氟化铝，经过滤、干燥后得到氟化铝产品，由于是在含水的溶液里反应，所以称之为湿法工艺。

此后，为满足当时电解铝工业的需要，又以抚顺的技术在湖南湘乡、甘肃白银、青海、宁夏、贵州、河南等地建成了数套湿法氟化铝生产装置，不仅可满足国内市场对氟化铝的需求，还大量出口创汇。湿法氟化铝工艺对我国电解铝工业发展所做的贡献是不能忽视的。

2.1.2 引进初级干法氟化铝生产工艺和技术

由于湿法生产的氟化铝产品，其水份和其他杂质含量较高，用于电解铝生产时，不但影响电解铝产品的质量，而且对物料消耗及电解过程的能耗产生极大的影响，并且环境污染也很严重。上世纪 60 年代开始，国外出现了干法氟化铝产品，到了 80 年代，已基本上取代了湿法氟化铝；有关统计数据算，在电解铝自焙槽时期，当使用干法氟化铝时，每吨电解铝的氟化铝消耗量是 31.8kg；而用湿法氟化铝却要消耗 38.66kg.两者相差 6.86kg。

我国的氟化铝早在 60 年代就已开始大量地出口，但到了 80 年代，反而逐年减少。原因就是湿法氟化铝品质太差，已被国外用户所抛弃。

为改变这一局面，沈阳铝镁设计院会同抚顺铝厂和湘乡铝厂进行过干法生产氟化铝的研究和试验；但限于当时的技术条件，并没有取得突破性进展。

1989 年，经国家批准，湘乡铝厂从瑞士布斯公司引进了年产 1.5 万吨干法氟化铝的生产技术及关键设备。该技术采用萤石和硫酸在预反应器反应后进入转炉继续反应，产生的氟化氢气体经过除尘和洗涤后进入流化床反应器，与经过干燥的氢氧化铝进行气固相高温反应，生成无水氟化铝，冷却后成为氟化铝产品。1992 年这套装置开始点火试车，但前几年的运行并不顺利，生产一直不能正常，直到 1998 年才开始达产达标。从此我国氟化铝生产技术踏上了一个新台阶。

2.1.3 氟硅酸湿法氟化铝的尴尬

就在湘乡铝厂从布斯公司引进干法氟化铝生产技术的同一时期，国家为了调整化肥结构、加速发展高效磷复肥，确立了几个大型磷肥生产项目，以引进国外先进技术和关键设备为主，建设了几家大型磷复肥生产装置；为了解决磷肥生产过程的氟硅酸出路，均从国外引进氟硅酸生产氟化铝的技术和设备，如江西贵溪化肥厂、湖北大裕口化肥厂、广西鹿寨化肥厂、贵州翁福磷肥厂等；生产规模从年产 6000 吨至 1.4 万吨不等；工艺原理是磷肥生产过程吸收下来的 12~25% 的氟硅酸与氢氧化铝反应，生成氟铝酸与二氧化硅，分离二氧化硅后，氟铝酸溶液结晶出三水氟化铝，经过干燥，成为氟化铝产品。但由于种种原因，这些引进的装置一直不能正常生产，现在已全部停产。据说江西贵溪化肥厂年产 6000 吨氟化铝的装置，在当时花费的投资额高达人民币 6000 万元，自 1991 年建成投产以来，只生产过不到 300 吨产品，而且产品质量也不能达标，1999 年就停产了。其他的几

套装置情形相似。

究其原因，可能有这几方面：

- 1、国外技术本身不成熟；
- 2、当时的氢氧化铝价格高，导致氟化铝生产成本太高；
- 3、有色金属行业的保护主义严重，电解铝厂不愿使用行业外的产品。

但无论如何，在磷肥企业的氟硅酸利用方面，中国是有很多经验和教训可以总结的。

2.1.4 引进精酸干法氟化铝生产技术以及干法氟化铝的大发展时期

2004年，浙江汉盛氟化学有限公司年产3万吨干法氟化铝项目正式落户衢州高新技术产业园区。引进德国CHENCO（创科）公司的无水氟化氢和干法氟化铝生产工艺和技术，于2006年建成并投入生产。在汉盛公司签订技术引进合同后不久，河南焦作多氟多公司，亦从德国CHENCO公司引进氟化铝生产工艺和技术，并和浙江汉盛差不多时间建成投产。

德国技术的关键是采用了无水氟化氢作为氟化铝的原料，从而使氟化铝产品质量大大提高，远远好于当时国家标准的指标值。而且，单套装置可年产2.1万吨氟化氢和3万吨氟化铝，为国内最大装置。这标志着世界上产品质量最优的氟化铝生产工艺技术落户中国，大大推动了我国氟化铝生产技术的进步。

与此同时，甘肃白银也引进了BUSS公司的3万吨粗酸干法氟化铝技术；而湘乡铝厂的年产1.5万吨干法氟化铝技术已过了技术保护期，他们对这项技术的消化和吸收也已非常成熟，开始自建第二套生产线；此时，中国的电解铝行业已进入了一个全盛时代，电解铝产能的增加和市场需求量的增加都到了疯狂的地步，短短几年，中国的电解铝产量就从百万吨级跃至千万吨级，成为世界上最大的电解铝生产大国和消费大国；受消费的推动，年产1.5万吨干法氟化铝的技术开始在中国扩散，全国各地均把氟化铝

作为好项目，大量资本涌入，建成了几十条 1.5 万吨干法氟化铝生产装置，至 2009 年末，中国的干法氟化铝产能达到了 90 多万吨，在国内市场，产能是市场需求量的 2.3 倍。大多数生产线处于半停产状态，有几条生产线甚至全面停产。

但从全球市场来看，中国的干法氟化铝产能基本可满足全球电解铝的需求；如果中国政府继续执行 2006 年前的氟化铝出口关税政策，中国氟化铝占领全球市场也是有可能的。

2.2 氟化铝生产工艺和技术点评

氟化铝的主要生产工艺可分为两大类四种工艺：

第一类是湿法工艺，包括：1、氢氟酸—氢氧化铝工艺；

2、氟硅酸—氢氧化铝工艺。

第二类是干法工艺，包括：3、粗酸—干氢氧化铝工艺；

4、精酸—湿氢氧化铝工艺。

还有一类是特殊用途的氟化铝，如用于 HFC-134a 的活性氟化铝催化剂，其生产工艺也比较特殊，但由于每年的需求量只有几吨，不会成为主流，在此不作论述。

下面针对四种工艺作详细介绍：

2.2.1 氢氟酸—氢氧化铝工艺：

用 30%~40% 的外购氢氟酸，或者是把萤石粉和硫酸反应后的 AHF 气体吸收成 30%~40% 的氢氟酸，在 70~95℃ 与氢氧化铝充分反应，生成氟铝酸溶液，经过结晶，析出含 3 个结晶水的氟化铝，再经过过滤、清洗、高温干燥后得到氟化铝成品。

2.2.2 氟硅酸—氢氧化铝工艺：

采用 10%~40% 浓度的氟硅酸（大多是磷肥生产的副产品，氟硅酸浓度 15%~20%），在 95℃ 左右的温度下与氢氧化铝反应，生成氟铝酸与二

氧化硅，分离二氧化硅后，氟铝酸溶液经过浓缩、结晶，析出含 3 个结晶水的氟化铝，再经过过滤、清洗、高温干燥后得到氟化铝成品。

湿法氟化铝的各项指标可控制在中国国家标准 GB/T4292-2007 中 AF-2 和 AF-3 的范围内。其产品有以下几方面不足：

(1) 产品有效成分低，约为 85%~87%；虽然化学反应可以很完全，但由于在干燥过程中要把 3 个结晶水脱去，需把温度升至 560℃~620℃，而氟化铝在 300℃~450℃温度的水蒸汽中会水解为氟化氢和氧化铝，使得产品有效成分下降，而且不可避免。

(2) 产品中杂质含量较高，而且难以除去；如硫酸盐的含量、五氧化二磷的含量、二氧化硅的含量等，都在比较高的数值，直接影响电解铝的生产。

(3) 容重低，只有 0.7~0.9g/cm³，在进入电解槽时可能会“漂浮”在槽液上，也容易被除尘装置吸走；气流输送时就更为明显。直接导致了消耗的增加。

(4) 流动性差，在自动化下料过程中容易产生堵塞现象。

(5) 水分含量高，约有 5~7%，在进入电解槽的使用过程中，这些水份部分被电解为氢气和氧气，部分蒸发为水蒸汽，并使氟化铝发生水解反应，分解出氟化氢气体；既污染了环境，又增加了消耗。

由于全世界 95%以上的氟化铝是用于电解铝生产，因此，电解铝的技术进步直接影响着氟化铝的技术进步，氟化铝的发展必须适应电解铝的发展。当今世界上新建的电解铝生产线都采用“预焙槽技术”，而且自动化程度很高，原料通过气流输送，废气自动收集处理。在采用预焙槽工艺的电解铝厂，一般都使用干法氟化铝。只有在干法氟化铝供不应求的时候，电解铝厂才会无奈地使用湿法氟化铝。

2004 年，湿法氟化铝工艺已被《国家产业结构调整指导目录》列入淘

汰的工艺方法序列，因此已不值得关注。

2.2.3 粗酸—干氢氧化铝工艺：这是源于瑞士 BUSS 公司的工艺。

上世纪 70 年代，瑞士布斯（BUSS）公司开发了干法生产氟化铝的生产工艺，即：萤石粉和硫酸在转炉反应后产出的 AHF 气体，经过除尘和硫酸洗涤后导入流化床反应器，与已经烘干的脱去表面水的氢氧化铝在高温下充分反应，直接生成氟化铝，经过冷却后即为成品。该工艺与湿法工艺比较，吨产品的能耗和物耗有所下降，生产环境得到极大改善；最主要的是产品质量有很大的提高，特别是水份含量大幅度下降，外型已成砂状，流动性大大提高。各项指标可控制在中国标准 GB/T4292-2007 中 AF-1 的范围内，但如果萤石粉质量不是很好（近年来萤石粉质量越来越差了，二氧化硅含量小于 1.2% 的已不多，即使有，价格亦贵），二氧化硅指标常常会超标（ $\text{SiO}_2 \geq 1.2\%$ ）。这些二氧化硅在转炉中与氟化氢反应生成四氟化硅气体，并与氟化氢气体一起进入到氟化铝流化床反应器中，其中大约 35%~50% 的四氟化硅也与氢氧化铝反应，把二氧化硅“固化”在物料中，造成氟化铝产品的二氧化硅含量超标。据采用上述工艺的多家工厂反映，他们生产的氟化铝产品，二氧化硅含量不能达到 GB/T4292-2007 中 AF-0 的要求（ $\text{SiO}_2 \leq 0.1\%$ ），有时甚至连 AF-1 的指标也不能达到。

除了二氧化硅，其它的杂质成分也没有得到有效去除，使得氟化铝产品中的一些杂质，如五氧化二磷（ P_2O_5 ）的含量也较高，对电解铝生产非常不利。特别是使用某些地区（例如中国北方）的萤石粉时，由于含磷较高，氟化铝中的 P_2O_5 甚至会 $\geq 0.08\%$ ，使电解铝厂不敢采用。

这种工艺另外一些缺点是：a. 污水的排放量比较大，而且由于污水中含氢氟酸也含氟硅酸，因此不能综合利用，只能排入污水处理站，使得处理成本较高。b. 技术设计上还存在一些不合理之处，例如：预反应器、流化床等的体积较大，装置的投资比较大。

当然，由于牺牲了产品质量，它的生产成本比精酸工艺低约 200 元/MT。

2.2.4 精酸—湿氢氧化铝工艺：这是浙江汉盛、河南多氟多、福建华新等企业从德国 CHENCO 公司引进的技术，该技术开发于上世纪九十年代，在工艺技术和相关专用设备方面比粗酸—干氢氧化铝的技术有了较大改进。

其工艺过程是：萤石粉与硫酸在预反器和转炉内反应后生成的粗 HF 气体，进入一只集除尘、洗涤、冷却于一体的预洗涤塔内，把 HF 气体洗涤去除粉尘和分离掉大部分高沸点不纯物如 H_2SO_4 及 HSO_3F 后，进入冷凝系统，将 HF 气体冷凝液化。冷凝下来的 HF 液体进入脱气塔，除去 SO_2 等杂质后再进入精馏塔，分离出 H_2SO_4 、 H_2O 等杂质，然后将 HF 液化后收贮于 HF 成品槽内，供生产氟化铝用。当然也可以外卖无水氟化氢。

HF 成品贮槽内的液化氟化氢（简称 AHF）经 AHF 蒸发器气化后进入氟化铝反应器（简称流化床），湿氢氧化铝也同时进入流化床反应器系统，利用氟化铝反应过程产生的热量，脱去表面水和部分结晶水，而后与氟化氢气体在流化床内高温反应，生成氟化铝和水蒸气，氟化铝从出料口排入冷却器得到氟化铝产品。水蒸气进入尾气吸收系统处理后排放。

这种工艺由于原料氟化氢 $HF \geq 99.5\%$ ，生产的氟化铝产品各项质量指标远高于中国标准 GB/T4292-2007 的 AF-0；其中： $SiO_2 \leq 0.03\%$ ； $Fe_2O_3 \leq 0.03\%$ ； $SO_4^{2-} \leq 0.10\%$ ； $P_2O_5 \leq 0.008\%$ ；容重大于 $1.5 g/cm^3$ ，流动性很好。这样的氟化铝产品是铝业公司所喜欢的，它完全达到了电解铝厂对氟化铝质量的要求。

在同等产能规模时，精酸—湿氢氧化铝工艺的投资额还比粗酸—干氢氧化铝工艺更低；生产过程的控制也更简单，对萤石粉的要求可以很低，浙江汉盛以低价采购过 $SiO_2 \geq 4.2\%$ 的萤石粉，但氟化铝的质量并没受到影响。由于脱去了二氧化硅，废水中的氟硅酸含量很低，当吸收废水中 $HF \geq$

0.5%时，就可以进行综合利用，先生产冰晶石产品，把废水中约 90%以上的 HF 利用后再进行污水处理，从而使得污水处理更简单也更省钱。

由于生产出了氟化氢产品，当氟化铝市场销售不理想时，可以直接出售氟化氢产品，灵活性较大。

中国的几十条干法氟化铝生产线不是粗酸—干氢氧化铝工艺就是精酸—湿氢氧化铝工艺，下面以年产 3 万吨干法氟化铝为例，列表比较这二种工艺的技术和装备，并做简单点评；详见表 5。

表 5

比较的内容		粗酸—干氢氧化铝工艺	精酸—湿氢氧化铝工艺
氟化氢系统	预反应器	有，反应率高，但结构复杂，造价高	有，简单、有效，投资省
	转炉	有，3.5m×35m，CS 内衬，易腐蚀	有，3.5m×42m，特材内衬，造价高
	内返渣	无	有，但扬尘大，气体出口易堵
	洗涤塔	有，但工艺设计不合理，洗涤效果差	有，但体积庞大，工艺不合理，洗涤效果差
	冷冻塔	无	有，但工艺不合理，耗能大
	脱气塔	无	有，但工艺不合理，设备易坏
	精馏塔	无	有，但工艺不合理，设备易坏，多了一级泵循环
	氟硅酸吸收	无	有
	中央吸收系统	无	有
	氟化氢储罐	无	有
	石膏渣处理	有，但石膏渣储存和装车系统的设计有缺陷。	有，但石膏渣储存和装车系统的设计有缺陷。
副产品 H ₂ SiF ₆	无	有，每生产 3.5 吨氟化氢，约产出一吨 35%含量的 H ₂ SiF ₆	
氟化铝系统	供热系统	有，生产时间歇使用	有，生产时一直使用
	氢铝干燥机	有，耗能	无。直接用湿氢铝进入系统
	氟化氢蒸发器	无	有，但结构设计不合理，投资大，使用寿命短
	流化反应器	有，Φ3.2m×12m，双层，体积大，投资大	有，Φ2.6m×10.5m，单层，投资较省
	产品捕集系统	二级旋风，效果较差	三级旋风，效果较差
	回料气封螺旋	有，共 5 个，太复杂	无。但有 2 个特殊的气封阀
	流化动力系统	<u>采用水喷射真空泵，新鲜水用量大。</u>	<u>采用罗茨风机，尾气引风机，电耗稍高。</u>
	产品冷却系统	有，设备庞大，投资大，效果差	有，设备庞大，投资大，效果差

尾气洗涤系统	采用大气冷凝器、洗涤塔，洗涤液循环槽易堵塞。	采用两级文丘里喷淋吸收器，压力降较大，洗涤液循环槽易堵塞。
DCS 自动控制系统	有	有
设备投资	大	大，略有节省
对萤石粉的要求	高， $\text{SiO}_2 \leq 1.2\%$	低
产品质量	低，只能达到 AF-1 级	高，能够稳定在 AF-0 级
生产成本	低	高，每吨氟化铝约高出 200 元
污水排放	吨产品约 4 吨废水，无法利用，污水处理成本高	吨产品约 2.5 吨废水，可综合利用，污水处理成本低

中国的干法氟化铝是从引进技术起步的，也走过了 20 年的历程，不管是引进德国 CHENCO 技术还是引进瑞士 BUSS 技术，在引进过程中，还是有许多经验和教训值得我们去体会。在此我们发表一点自己的看法：

A. 引进的技术也不是十全十美的。瑞士 BUSS 技术存在的问题应该是比德国 CHENCO 技术存在的问题更严重；随着电解铝厂对氟化铝产品质量的要求越来越高，瑞士 BUSS 技术甚至可能面临一次重大技改过程；但德国 CHENCO 技术存在的问题也不少，综合起来有以下几方面：

- ① HF 转炉设备庞大，炉内结构复杂，原有的设计不合理。例如，在转炉的中后部摆放了三根破碎螺旋，当炉内物料（石膏渣）积料达到一定高度后，原有挡圈挡不住破碎螺旋，螺旋从炉尾往炉头爬，与其它内件碰撞并造成其损坏，只得停车修理。
- ② 粗 HF 预洗涤系统设备庞大，安装精度要求高，但洗涤效果欠佳，还增加能耗；操作不当时，还造成后续设备的腐蚀或堵塞。
- ③ 在 HF 精制流程中，采用先脱气（ SO_2 ）后精馏（分离高沸物如 H_2SO_4 ， H_2O 等）流程，与 HF 含水和含硫酸时腐蚀性大的机理不符；如果先进行精馏，分离掉水份和硫酸，然后再行脱气，就可以减少脱气塔的腐蚀。而外方技术先脱气后精馏，结果造成两只塔均遭腐蚀。

④ 氟化铝系统的 AHF 蒸发器，结构复杂，造价高，虽用了特殊材料但还是被腐蚀，用不了多久就报废了。

⑤ 虽然利用反应热来烘干湿氢氧化铝，但从流化床系统的输入和输出热能来分析，并没有节能。尾气温度高，带走的热能很大。而且氟化铝产品冷却器设备庞大，结构复杂，造价高，冷却效果能达到要求，但循环水量大，能耗高。

⑥ 缺乏氟化铝吸收废水中氟的有效回收利用技术。氟化铝的废水中含有一定数量的氟化铝（约占产量的 1%）和氟化氢水溶液（HF 含量约为 0.5~2.5%），CHENCO 工艺是直接排去污水处理站，未加以利用。

⑦ 尾气循环吸收洗涤系统的设备结构设计欠合理，吸收下来的氟化铝不能及时清理，很容易造成系统堵塞。

B. 应避免重复引进。浙江汉盛、河南多氟多、福建华新、河南峦川丰瑞，四家企业先后从德国 CHENCO 引进了同样的技术，耗资巨大，对方用同一套图纸就赚了四次的钱。但第一家引进和最后一家引进的时间，前后相差 5 年，在生产实践中，中国企业已经对引进技术存在的问题很清楚了，并作了许多重大改进；但后面引进的厂家还是外方的原有技术，问题依然存在。如果后来要上氟化铝项目的企业先在中国作市场调查，考虑采用中国企业创新后的技术，既省钱又省事。

C. 在市场经济环境下，国内企业之间的技术交流合作依然很重要。从以上二方面也可以看出，中国企业如果能加强合作，经常进行一些技术交流，相互之间能开诚布公、互惠互利地进行技术合作，可以避免很多的麻烦，也不会让国外的企业赚取高额利润。

D. 技术创新才是引进技术的最终目的。国家一直提倡的“引进、消化、

吸收、创新”是中国企业应该贯彻的重要原则，不能对引进的技术进行消化和吸收，就不可能成为自己的技术；不能在技术创新方面有所突破，我们就永远只能引进、再引进；创新应该作为我们引进技术的追求目标，只有这样，我们的技术才能赶超世界先进水平，才能把中国制造转变为中国创造，才能使中国在出口商品的同时也能出口技术。

三、氟化铝生产工艺技术的发展趋势

3.1 湿法生产的氟化铝，已完全不适用当前的电解铝生产需求，属国家规定的淘汰生产工艺，技术层面已不值得关注，生产装置也应加快淘汰。

3.2 以布斯公司氟化铝生产技术为核心的生产装置，由于产品中二氧化硅含量较高，现在已不能满足国外电解铝生产厂商的需求，下一步也会不能满足中国电解铝企业的需求；同时，其生产工艺与国家提倡的“发展循环经济，资源综合利用”原则存在差距，吸收废水不能综合利用，污水的达标处理成本也高，各厂家应积极筹划如何进行生产线的技术改造工作。

3.3 以德国创科公司引进的技术为核心的生产装置，必须进行全面的消化吸收，然后结合我国的国情进行再创新，在如何节省投资、节能降耗、提高效率、废水综合利用等方面进行技术突破，如：全面改进氟化氢的洗涤塔、精馏脱气塔、供热系统、转炉内件、AHF 蒸发系统、湿氢氧化铝干燥方式、氟化铝产品冷却系统、尾气喷淋吸收系统，增加“吸收物料的综合利用”和“污水处理达标排放”技术，就可以成为世界先进水平的技术和工艺，这是今后氟化铝生产技术的发展方向。

目前，国内许多氟化铝生产厂家都在进行技术创新，也取得了很多的成效。浙江衢州鼎盛化工科技有限公司，在以下方面形成了成熟的技术，并完成了初步设计：

- A. 粗酸干法氟化铝系统的脱硅技术和工艺；
- B. 精酸干法氟化铝的新型技术和工艺；
- C. 干法氟化铝吸收废水的综合利用技术和工艺；

并且，部分技术已在国内实施了生产线技术改造。

可以预计，鼎盛公司的干法氟化铝生产工艺和技术，目前在国内乃至世界处于领先地位，推广应用后，将为全球氟化铝生产技术的进步做出重要贡献。

四、结束语

目前中国氟化铝的产能虽过剩，但随着全球电解铝行业的发展及湿法工艺的淘汰，氟化铝行业仍有一定的发展空间。现有氟化铝生产企业，不但要生产出满足市场需求的氟化铝产品，更要做好氟化铝生产废水中氟化铝及氟化氢的回收和利用的文章，实现氟资源的综合利用，促进和保证我国氟化铝工业的健康和可持续发展。

参考文献：

- 1) 焦占忠《中国干法氟化铝的机遇与挑战》
- 2) 陈鸿昌《基础氟化工现状与发展前景》
- 3) 近年来的部分化工产品进出口的统计（中国化工信息）
- 4) 中国化工信息 2009 年第 13 期
- 5) 陆祖勋《干法氟化铝工作简析》轻金属 2007 年第 10 期。