

我国氟化氢铵生产技术的现状及发展趋势

应盛荣 叶文龙 周贞峰

(衢州市鼎盛化工科技有限公司 浙江衢州 324000)

【摘要】 本文简单介绍了我国氟化铵、氟化氢铵的生产现状和技术，对近年来出现的新技术、新工艺进行了归纳和对比，分析了各自的优缺点，着重介绍和推荐了满足医药和电子行业要求的气相法工艺。最后指出了生产和技术的发展趋势。

【Abstract】 The article briefly introduce the current situation of ammonium fluoride and ammonium bifluoride production technology in China, summarize and compare the new technologies and process in recent years, analyze their advantages and shortcomings, marcato introduce and recommend the gas phase method which can reach medicine and electronics industry's requirement. At last, the article point out the development direction of production and technology.

【关键词】 氟化铵，氟化氢铵，生产技术，气相法，发展趋势

【Key words】 ammonium fluoride, ammonium bifluoride, production technology, gas phase method, development tendency

1、引言

氟化铵(ammonium fluoride)分子式 NH_4F ，分子量 37.04；相对密度为 1.015(25℃)；无色叶状或针状结晶，升华后为六角柱状晶体，有毒。易潮解易结块；可溶于冷水，微溶于醇，不溶于丙酮和液氨。受热或遇热水即分解失去氨转化成更稳定的氟化氢铵。能腐蚀玻璃。水溶液在蒸发时放出氨气而变为酸性。对皮肤有腐蚀性。

氟化铵主要用作玻璃刻蚀剂，木材及酿酒防腐剂，消毒剂，纤维的媒染剂及提取稀有元素的溶剂；也是冰晶石生产的中间体，金属表面的化学抛光剂；化学分析中用作离子检测的掩蔽剂、含量的点滴试剂、酿酒的消毒剂、防腐剂、纤维的媒染剂等。

氟化氢铵 (ammonium bifluoride) 分子式 NH_4HF_2 ，分子量 57.04，相对密度 1.52，熔点 125.6℃，沸点 239.5℃，为白色或无色透明斜方晶体，有毒，在空气中易潮解易结块，易溶于水,水溶液呈强酸性，有氟化氢的酸味。微溶于醇，在热水中分解，高温下升华，能腐蚀玻璃，对皮肤有腐蚀性。

氟化氢铵主要用作玻璃蚀刻剂、防腐剂、氧化铍制金属铍的溶剂、化学试剂、锅炉给水系统和蒸汽发生系统的清洗剂、发酵工业消毒剂和硅素钢板表面处理剂、制造陶瓷和铝镁合金的氧化剂、有机合成氟化剂、电镀液、提取稀有元素的溶剂、油田沙石的酸化处理剂等，以及硅素钢板的表面处理剂和铝型材表面处理时的腐蚀剂。气相法氟化氢

铵用作医药工业和电子工业的原料。

2、氟化铵、氟化氢铵的生产状况

2.1. 市场需求现状

氟化铵、氟化氢铵是无机氟盐中应用广泛的化合物，二者的作用基本相同。氟化氢铵由于多了一分子氟化氢，应用时的化学反应更为剧烈，而氟化铵则相对比较平和。在很多应用领域，它们被同时使用，例如在玻璃磨砂和铝型材表面处理时，就是通过调整氟化氢铵和氟化铵的配比，来调整配料的 PH 值和使用时的反应强度。相对来说，氟化氢铵的市场容量要高一些，是氟化铵市场容量的 4 倍左右。在“氢氟酸—液氨”工艺中，二者的生产工艺基本相同，只是 HF 和 NH₃ 的配比不同而已。因此，一般情况我们都把这二个产品放在一起来分析。

根据市场调查，2009 年度中国国内氟化铵和氟化氢铵在各行业的消耗量分别是：

铝型材行业约 45000 吨；

灯泡、灯具行业和工艺玻璃的磨砂处理约 12000 吨；

显像管行业约 3000 吨；

含氟气体生产约 3000 吨；

石油行业约 3000 吨；

电镀行业约 2000 吨；

锅炉清洗和外墙清洗约 2000 吨；

稀土行业约 1500 吨；

其它行业约 3500 吨。

以上合计约 75000 吨。

2009 年的出口量约为 10672 吨；平均出口价格为 963.23 美元/吨。

2.2. 生产现状

目前国内的氟化铵和氟化氢铵主要是以氢氟酸和液氨为原料生产。氢氟酸大部分来自氟化氢，小部分来自有机氟化工企业的废酸。

中国最早生产氟化氢铵的是浙江东阳化工厂、山东济南化工厂等，生产规模不大，工业级产品基本能满足国内需求；试剂级和电子行业（主要是显像管生产）的氟化氢铵需要进口。1998 年前，国内氟化氢铵的市场容量只有 3 万吨左右，主要用于玻璃磨砂、显像管生产和化学试剂生产。

1998年，浙江东阳荣胜工贸公司成功开发铝型材表面酸蚀处理技术，并将其技术在铝型材行业免费推广，使得氟化氢铵用量大增，市场供应紧缺，从而带动了氟化氢铵产能的大发展。1999年仅浙江东阳市就有氟化氢铵生产企业17家，生产能力达到4万吨，其中浙江东阳荣胜工贸公司的产销量就达到1.1万吨。由于氟化氢铵的产销两旺，福建省的众多企业开始投资氟化氢铵生产线，并最终在市场竞争中取得较大优势。福建省成为中国氟化氢铵的最大生产省份。

氟化氢铵生产线的投资门槛很低，技术含量不高，设备简单，厂房要求低。一条采用氢氟酸和液氨为原料年产3000吨氟化氢铵的生产线的投资额只要120万元，其中设备投资不到50万元，而3000吨氟化氢铵的销售额可达到1500万元以上，投入产出比大于10倍，如果销售利润率在20%，不到半年就可以收回投资。但目前的氟化氢铵产量还是集中在几家氟化氢生产企业。由于氟化氢的需求有旺季和淡季之分，且不能大量储存，生产线的开停成本很高，因此氟化氢铵就成为氟化氢生产的最佳调节库：当氟化氢处于需求淡季时，这些氟化氢生产企业就增加氟化氢铵产量，并存放在仓库，相当于储存了氟化氢。正因为如此，不生产氟化氢的企业去生产氟化氢铵，是无利可图的，1999年时东阳的那些氟化氢铵生产企业就是在这样的竞争中消亡了。

2001年，浙江侨朋化工有限公司引进技术，投资约3000万元，新建了一条年产3000吨气相氟化氢铵的生产线，把中国的氟化氢铵生产技术推到了世界先进水平。目前该公司产品基本上出口海外，主要用于电子气体三氟化氮的生产。

2005年左右，出现了两家采用新技术生产氟化铵和氟化氢铵的企业，一家是江西弋阳荣胜化工有限公司，采用“氟硅酸—液氨”生产氟化氢铵；另一家是内蒙古包头市英杰化工有限责任公司，采用稀土生产过程的含氟废水生产氟化氢铵。这两家企业的生产能力虽然不大，生产过程可能还存在一些问题，但他们的出现可能会改变国内工业级氟化氢铵的生产格局。

国内部分厂家氟化铵、氟化氢铵统计见表1。

2010年产能表

(表1)

序号	生产单位	氟化氢铵及氟化铵 年产能 (t/a)
1	河南多氟多化工股份有限公司	5000
2	江苏常熟市东环化工有限公司	2000
3	山东邹平金泽粉体材料有限公司	2000

4	河北雄威化工股份有限公司	2000
5	山东东岳化工股份有限公司	20000
6	福建邵武华新化工有限公司	10000
7	福建邵武永飞化工有限公司	6000
8	福建省富宝腾达化工有限公司	3000
9	福建省建阳市天福化工有限公司	5000
10	福建省建阳鑫一实业有限公司	10000
11	福建省顺昌县富民化工有限公司	3000
12	福建省漳平凯达氟制品有限公司	2000
13	福建省永福化工有限公司	6000
14	浙江鹰鹏化工有限公司	6000
15	浙江侨朋化工有限公司	3000（气相法）
16	浙江三美化工有限公司	6000
17	浙江东阳吴宁合成化工有限公司	5000
18	江西弋阳荣胜化工有限公司	5000
19	内蒙古包头市英杰化工有限责任公司	2000
20	合计产能	10.3 万吨/年

3、氟化铵、氟化氢铵的技术现状

氟化铵和氟化氢铵的组分都是 HF 和 NH₃。HF 来一般来自三个方面：氟化氢、氟硅酸、含氟（废）液。氟化氢价格高，氟硅酸和含氟（废）液价格相对低廉。NH₃ 一般情况来自液氨，如果采用碳酸氢铵，肯定是不得已而为之，因为碳酸氢铵中的 NH₃ 价格高而且产生二氧化碳。

根据原料的不同，氟化铵和氟化氢铵有以下三种生产技术：

氟化氢—液氨法，根据生产工艺的不同，氟化氢铵还分为液相法和气相法（氟化铵没有气相法）；

氟硅酸—液氨法；只有液相法；

含氟废液—液氨法；只有液相法。

不管采用哪种原料，液相法合成工艺的设备简单，投资省，工艺条件温和，生产操作易于控制。但液相法生产的产品存在含水量较高、易结块、不能长期储存等问题，既

即使是试剂产品，储存也难。

气相法氟化氢铵由于工艺过程不接触水，而且经过熔融，产品含水量很低、纯度高、稳定性好，可以长期储存。但气相法对工艺和设备的要求很高，对生产过程的密封性、换热、熔融温度控制、尾气处理等都有严格要求，而且投资大，生产成本低，如果不是特殊用途，氟化氢铵使用厂家不必采用气相法产品。

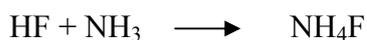
下面分别就“氟化氢—液氨”液相法氟化铵和氟化氢铵生产技术、“氟硅酸—液氨”液相法氟化铵和氟化氢铵生产技术、“氟化氢—液氨”气相法氟化氢铵生产技术作详细介绍。

3.1. “氟化氢—液氨”液相法氟化铵和氟化氢铵生产技术

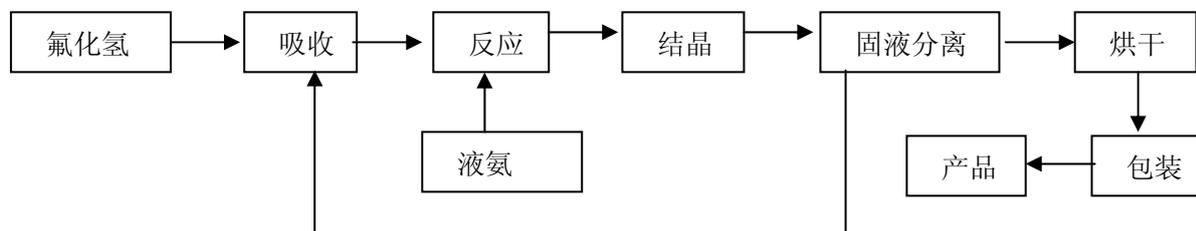
氟化氢一般采用合格品即可，有些企业不愿把不合格的氟化氢重新精制，也用于生产氟化氢铵。液氨采用工业级产品。

工艺介绍：在一个 PP 反应釜里，先把氟化氢加工为 50%左右的有水氢氟酸；根据氟化氢的用量，计算出生产氟化铵或氟化氢铵所需的液氨用量；然后计量通入液氨，反应结束时分析含量；不合格时，调整氟化氢或液氨的加入量，直至合格。氟化氢吸收以及与液氨的反应，均为放热反应，需要换热。反应合格的溶液经过冷却、结晶、固液分离、包装，成为氟化铵或氟化氢铵产品。有些企业在包装前还进行低温气流烘干，把产品的表面水去除，推广产品质量，还可以延长储存时间。也有些企业还在生产过程添加防结块剂，同样是为了延长储存时间。

化学反应的分子式如下：



工艺方框图如下：



该工艺也是试剂级产品的生产方法，只需把氟化氢和液氨原料都经过提纯处理。生产试剂产品时，氟化氢最好采用优级品，以减少提纯成本。

3.2 “氟硅酸—液氨”液相法氟化铵和氟化氢铵生产技术

一般情况下，氟硅酸来源于磷肥企业和氟化氢企业。磷肥企业的氟硅酸浓度约在

12%~25%左右，氟化氢企业的氟硅酸浓度约在 25%~40%左右。液氨采用工业级的液氨。

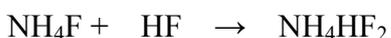
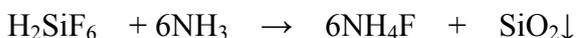
生产氟化氢铵时，需加入氟化氢或氢氟酸。如果采用氟化氢，合格品既可，但建议尽量不要氟化氢；如果采用氢氟酸，各类有机氟化工企业的含氟废水均可，但一般要求 HF≥10%为好。

工艺介绍：氟硅酸在氨化釜内与液氨反应，生成氟化铵与二氧化硅，经分离后得到氟化铵溶液和硅胶固体物。生产氟化铵产品时，分离后的溶液进入浓缩装置，浓缩时部分氨气从中分解并逸出，与水蒸气一起被吸收成为稀氨水，经过提浓装置，氨气重新回到氨化工序。浓缩后的溶液加氨调整，得到合格的氟化铵溶液，再经冷却、结晶、过滤、干燥，制成固体氟化铵产品。生产氟化氢铵产品时，分离后的溶液要添加氟化氢或氢氟酸，然后进入浓缩装置，浓缩时产生的氨气处理方法同上。浓缩后的溶液经冷却、结晶、过滤、干燥，制成固体氟化氢铵产品。

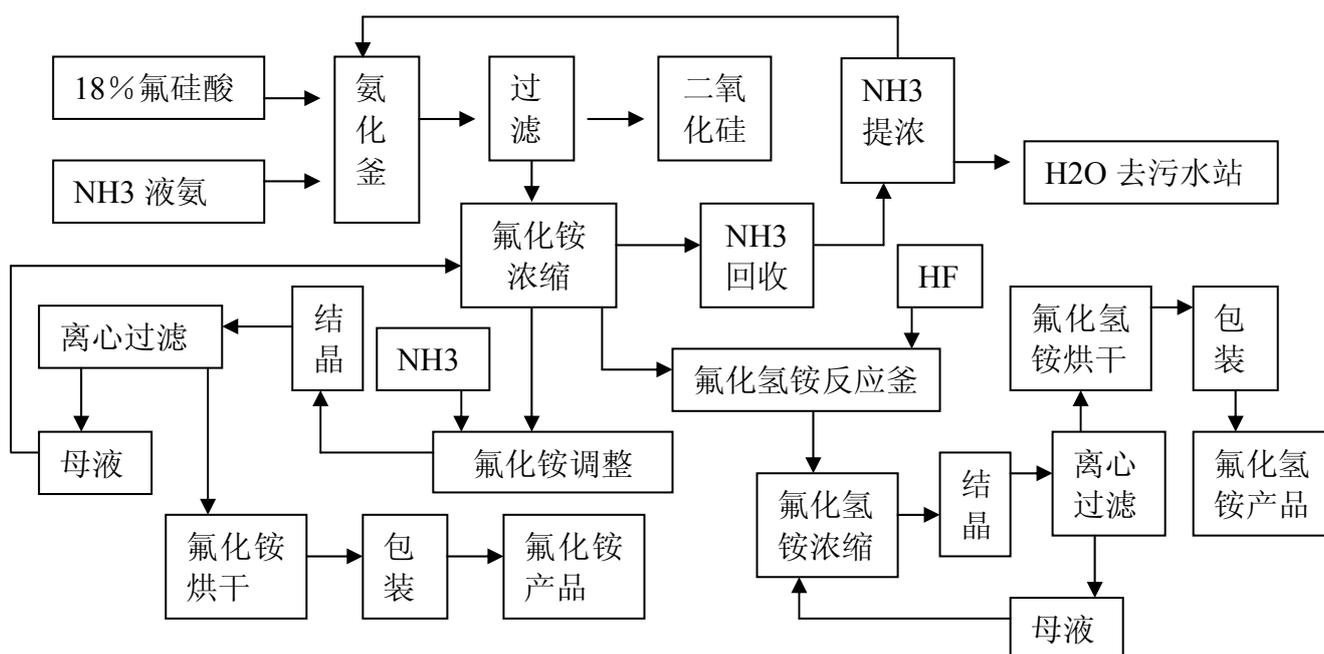
对于氟硅酸中含磷量高的原料，需要增加铁屑或铁盐除磷的工序。

过程副产的硅胶用于生产白炭黑或其它硅产品。也可以作为纯的二氧化硅直接出售。

化学反应的分子式如下：



工艺方框图如下：



3.3 “氟化氢—液氨”气相法氟化氢铵生产技术

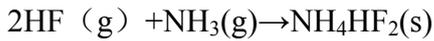
对原料的要求

氟化氢：HF≥99.7%。

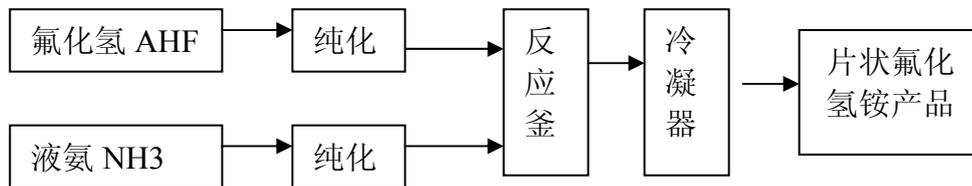
液氨：工业级，NH₃≥99.5%。

技术原理：氟化氢与液氨反应生成氟化氢铵；

反应方程式：



工艺方框图：



目前国内只有一条引进国外技术的生产线，年产 3000 吨。

国内也有许多有识之士开发此项技术，也可以见到一些文章和专利，但只有我公司形成了完整生产工艺的。我公司在气相氟化氢铵生产工艺的研究方面取得了一些成果，较好地解决了反应热置换和设备定型二大难题。年产 3000 吨气相氟化氢铵的投资只要 2000 万元左右。

4、技术和生产工艺的发展趋势

总体来说，“氟化氢—液氨”液相法生产工艺比较简单，设备投资省，操作方便，技术成熟，很难有更多的技术突破。随着各行业对产品质量要求的提高，可能会促使“氟化氢—液氨”液相法生产工艺增加原料纯化的设备。“氟硅酸—液氨”液相法生产工艺还是个新鲜事物，具备技术的企业还不多，生产线还很少。随着磷肥企业越来越重视氟资源的利用，该工艺也会越来越成熟。衢州市鼎盛化工科技有限公司已从磷肥企业的含氟废气吸收开始，完善了一套可提高磷肥企业含氟废气吸收效率和氟硅酸浓度的生产工艺，接着进一步完善了磷肥企业氟硅酸生产氟化铵和氟化氢铵的生产工艺，而后更进一步完善了用这个氟化盐产品生产无水氟化氢的生产工艺，从而形成了一条从磷肥企业的含氟废气吸收到生产氟化盐产品再到生产氟化氢产品的产业链，即解决了磷肥企业的氟污染问题，保护了萤石资源，也为含氨氟化盐的深加工开辟了一条新路子。也许这就是含氨氟化盐的发展趋势。

随着电子工业的发展，对含氟气体的需求量将会提升，从而增加对气相氟化氢铵的需求。近几年试剂、有机氟中间体合成、医药等行业对高品质氟化氢铵的需求也一直在上升，为下一步更多地发展气相氟化氢铵提出了要求。

5、结束语

充分利用磷肥副产，加工成工业用途的氟化铵和氟化氢铵，可实现氟资源的综合利用，促进和保证我国磷肥工业的健康和可持续发展。另外对于医药和电子工业的特殊用途，应积极开发出质量更好的产品，其中气相法就是一条切实可行的途径。

参考文献：

- 1) 云南三环化工有限公司 一种氟化氢铵的制备方法 专利号 200310104114.2
- 2) 薛河南 我国磷肥副产氟硅酸的综合利用 《氟化工》
- 3) 张未星 氟化氢铵合成新方法 《浙江化工》2001 年