

# 无水氟化氢装置优化设计的探索

(衢州市鼎盛化工科技有限公司 浙江衢州 324000)

摘要：介绍了我国氟化氢的生产现状及市场需求现状，回顾了我国氟化氢生产的技术进步的历史沿革，对现有的氟化氢生产技术进行总结比较，分析了今后的发展趋势，并对硫酸-萤石法的其它工艺研究进展作了相关介绍；系统地介绍了转炉法氟化氢生产装置的优化设计，认为把优化设计应用到实践中对我国氟化氢行业发展与技术进步有着重大的战略意义。

关键词：氟化氢 技术工艺 氟硅酸 萤石 硫酸 转炉

Abstract: Detailed introduce the current market situation and current production situation for Hydrogen Fluoride in China, look back the history evolution for Hydrogen Fluoride technology development in China. Summarize and compare the current technology process for Hydrogen Fluoride, give a relative introduction about current research process for sulphate acid-fluorite other processes. Introducing the achievement of optimal design in using rotary reactor to manufacture AHF, consider that there has a great strategic significance for Hydrogen Fluoride industry and technology developing in China when put into service.

Key words: Hydrogen Fluoride, Technology Process; Fluosilicate acid, fluorite, vitriol , rotary reactor

## 1. 无水氟化氢生产的资源条件及其生产技术现状

无水氟化氢（以下简称 AHF）是氟化学品生产最基础的原料。要生产 AHF，就离不开氟资源。地球上的氟资源主要存在于萤石矿（包括单生矿和伴生矿）和磷矿石中。

### 1.1. 萤石资源<sup>①</sup>

据美国地调局矿产品概要 2009 年资源显示，2008 年世界各国和地区萤石的基础贮量和可采贮量见表 1-1。

表 1-1 世界各国萤石资源分布情况

序号	国家/地区	基础贮量（万吨）	占%	可采贮量（万吨）	占%
1	南非	8000	17.02	4100	17.83
2	墨西哥	4000	8.51	3200	13.91
3	中国	11000	23.40	2100	9.13
4	蒙古	1600	3.40	1200	5.22
5	西班牙	800	1.70	600	2.61
6	纳米比亚	500	1.06	300	1.30
7	肯尼亚	300	0.64	200	0.87
8	俄罗斯	1800	3.83	未报	-
9	美国	600	1.28	未报	-
10	摩洛哥	400	0.86	未报	-

11	其他国家和地区	18000	38.83	11000	47.83
12	世界合计	47000	100%	23000	100%
说明本资料来自：MINERAL COMMODITY SUMMARLE 2009					

根据《各省矿产资源“十一五”规划》文件称，当时我国的萤石资源量为 10909 万吨。其中湖南省 7887 万吨，浙江省 1314.6 万吨，内蒙古 1216 万吨，江西 2345.5 万吨；其他省份约 256.9 万吨。中国化工信息网 2008 年 12 月 9 日披露，中国萤石矿品位一般在 35%~40%；其中≥65%的富矿只有 3000 万吨，约占保有储量的 23.8%；而≥80%的高品位富矿不到 1000 万吨。现已发现各类萤石矿床、矿点约 874 处；湖南萤石最多，内蒙古、浙江次之；主要集中在湖南柿竹园、湖南桃林、内蒙古四子王旗苏莫查干敖包和浙江湖山等几大矿床。详情参见表 1-2，表 1-3。

表 1-2 全国各大区萤石矿床、矿点统计表

大区名称	省、市、区名称	矿床数(个)	矿点数(个)	小计(个)	备注
东北区	辽宁、吉林、黑龙江	9	11	20	
华北区	内蒙古、山西、河北	70	111	181	其中内蒙古矿床 59 处，矿点 98 处，占全国 17.96%
西北区	陕甘宁、青海、新疆	11	27	38	
中南区	湖南、湖北、河南、广东、广西	37	43	80	湖南伴生萤石矿 7 处
华东区	江苏、安徽、浙江、江西、山东、福建	195	318	513	其中浙江矿床 168 处，矿点 191 处，占全国 41.08%
西南区	云南、贵州、西藏、四川、重庆	31	11	42	贵州伴生萤石矿 1 处云南伴生萤石矿 1 处
合计	28	353	521	874	

表 1-3 中国主要萤石矿床统计表

矿区名称	累计探明储量(万吨)	品位(%)
湖南柿竹园	4590	21.74
内蒙古四子王旗苏莫查干敖包	1031	53.86
湖南桃林	606	14.28

浙江湖山	451	50.00
总计	6678	----

资料来源：河南省有色金属网

近几年来，贵州、重庆、湖北等地不断发现新的矿点；因此，我国萤石资源相对来说还比较丰富，并且潜力很大，只要各地区加强勘探工作，是可以满足未来的需要的。

## 1.2 磷矿石中的氟资源<sup>②</sup>

根据美国地调局统计，2005 年底世界磷矿贮量 180 亿吨，基础贮量为 500 亿吨，80% 分布在摩洛哥、中国、南非、美国等国家；按目前开发和利用的水平，足以保障全球供应数百年。

2011 年中国磷肥产量约 1462.4 万吨（折合 100%的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>），同比增加 24.3%。每生产一吨磷肥（100%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>），需要消耗 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量大于 32%的磷矿至少 3.125 吨；磷矿中含氟量约在 2%~4%左右，能够回收的氟约占总氟量的 35%~50%；如果磷矿中含氟量按照 3%计，氟的回收率按照 40%计算，2009 年磷肥行业可回收氟的总量为 55.5 万吨。这是一个不可小看的氟资源。

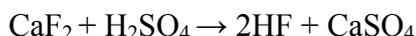
氟化工行业和磷肥磷化工行业之间只要加强交流和合作，在利用氟资源方面就一定会产生巨大的经济价值。磷肥磷化工行业应该充分利用氟化工行业已具有的先进技术、先进工艺、生产经验，开发利用副产氟资源，即可减少环境污染，又可开发氟化产品、增加经济效益。而氟化工行业也已面临资源紧缺问题，如何利用磷肥磷化工行业的氟资源，如何切实降低氟化产品生产成本，也应该成为持续发展的头等大事；我们坚信，只要“氟——磷”行业共同携手，就一定会创造双赢局面。

## 1.3 目前我国 AHF 生产技术现状<sup>③</sup>

既然氟资源存在于萤石矿和磷矿内，那么 AHF 生产方法也就分为以萤石矿为原料和以磷肥磷化工中生产的副产品——氟硅酸为原料的两种生产方法。

### 1.3.1 以萤石为原料生产 AHF 的发展历程

以萤石为原料生产 AHF 的方法，是指将从萤石矿中开采出来的萤石块粉碎、浮选、烘干制成萤石粉。然后将萤石粉与硫酸反应生成氟化氢和硫酸钙；其主要反应式是：



我国采用萤石和硫酸反应制备生产 AHF 已有五十多年的历史，经过工程技术人员的不懈努力和艰苦攻关，氟化氢的生产从无到有，从小到大，由弱到强逐步发展起来；技术上

经历了自主开发、引进国外技术、引进技术消化吸收三部曲，目前部分企业 AHF 生产技术已达到国际先进水平。其发展经历如下：

(1) 土法生产阶段(1953-1958)：根据国防建设的需要，我国从 1953 年开始试制生产 HF，主要是土法生产，用大锅熬，用水吸收反应气体，每年只能生产 40 多吨。

(2) 转炉生产阶段(1958-1989)：由于土法生产的氢氟酸，设备腐蚀严重，劳动环境恶劣，生产能力差，生产成本低。为克服以上弊端，我国在“一五”计划期间由前苏联援建有水氢氟酸生产装置（生产的有水氢氟酸仅供生产氟化铝用），开始采用转炉法；后经国内技术人员的研究于 1958 年在北京化工厂建成 500 吨 / 年转炉无水氟化氢装置；接着贵州的 3414 厂、浙江东阳化工厂、上海致冷剂厂、上海电化厂等相继建成年产 1000 吨~3000 吨的装置投产；此后至 1985 年前我国的无水氟化氢生产技术无很大发展。80 年代初原化工部六院通过与瑞士布斯（BUSS）公司的技术交流，与武汉长江化工厂联合开发了 3000t/a 的无水氟化氢新工艺，把我国无水氟化氢的生产技术向前推进了一大步。无水氟化氢的反应转炉从 1958 年开始试制时采用的  $\Phi 500$ ，发展到  $\Phi 800$ 、 $\Phi 1600$ ，从内加热转炉发展到外加热转炉；我国无水氟化氢生产技术、装备水平得到逐步发展的同时，还锻炼了一批氟化学工程技术人员和技术工人。

(3) 引进发展阶段(1989-2004)：1989 年至 2004 年，我国先后引进了世界上较先进的无水氟化氢生产技术和设备；主要包括：1989 年济南化工引进美国施托福( STAUFF)公司 10000t/a AHF 生产技术；浙江巨化、湖南湘乡铝厂引进瑞士布斯( BUSS)公司 10000 t/a 生产技术；阜新氟化学总厂引进瑞士布斯（BUSS）公司 5000t/a 生产技术；Ato-3F 常熟化工公司引进法国阿托（Atochem）公司 10000t/a 生产技术。近年来国内市场需求快速增长，出口迅速扩大，AHF 生产进入新的发展时期。2004 年，浙江汉盛在引进德国 CHENCO 公司的氟化铝生产技术的同时，配套引进了 21000t/a 氟化氢生产技术。

(4) 快速发展阶段(2005—)：随着氟化氢生产技术和工艺的逐步成熟，我国萤石资源的优势凸显，氟化工行业进入了快速发展时期。在 2005 年至 2011 年的 6 年时间里，氟化氢产能从 42 万吨增加到了 145 万吨，年均增长幅度高达 40.87%。

### 1.3.2 “萤石粉——硫酸”转炉法生产 AHF 的技术现状

“萤石粉——硫酸”转炉法是我国生产 AHF 的最主要方法

氟化工行业的重要性是由于其快速发展才得以体现的！虽然氟化工对国防建设及其重要，但我国一直没有设立专门的科研机构进行氟化氢的基础研究，缺乏系统性；几位科技人员通过实验室试验或翻译国外资料，发表了有关萤石粉与硫酸的反应机理、反应速率、状态变化、相关反应曲线等的论文，但可查到的国内文献资料还不到 5 篇。

随着引进国外先进技术，我国 AHF 行业的整体技术水平得到很大提高，同时还得到了许多重要数据资料；国内工程技术人员通过对引进技术的消化吸收，在技术、装备、操作、等方面形成了几种不同的具有中国特色的工艺流程和生产技术。现在，国内已有 AHF 生产线 90 多条，从生产规模上来看，小的只有 3kt/a，大的已达 25kt/a；从原材料（硫酸+萤石粉）消耗上来看，最好的企业是每吨 AHF 消耗 4.65 吨，最差的企业是每吨 AHF 消耗 5.8 吨；其它指标也是各有特色，参差不齐。

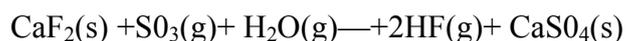
工信部于 2011 年 2 月发布了《氟化氢行业准入条件》，重点提出新建氟化氢生产企业的总规模不得低于 5 万吨/年，新建氟化氢生产装置单套生产能力不得低于 2 万吨/年。2011 年 4 月底发布的《氟化工产业调整指导目录(2011)》中，还把新建氟化氢装置列入“限制类”项目；而且 5000 吨/年以下工艺技术落后和污染严重的氢氟酸装置被列为“淘汰类”。

鼎盛公司一直致力于中国氟化工的技术研发，这几年对 AHF 的生产技术和工艺也进行了许多基础性的研究。针对国内氟化氢生产线普遍存在的产量小、原料及能源消耗高、设备腐蚀严重、环境污染大等不足之处，结合国内外各种先进工艺技术，进行优化组合设计，形成了完整的技术软件包。在本文将作详细介绍，希望能与业内同行共同探讨，促进我国氟化工行业的健康发展。

### 1.3.3 “萤石粉——硫酸”生产 AHF 的其他方法

#### a、气固相流化床连续法

为了降低反应温度，减少能耗，爱丁堡大学<sup>⑥</sup>提出了气固流化床生产氟化氢的工艺，并进行了实验；该反应过程把传统工艺中液体硫酸与萤石粉反应的吸热反应，转变为三氧化硫与萤石粉反应的放热反应。具体的做法是：硫酸气化后从底部进入流化床，萤石粉从中部进入，二者接触发生反应，生成氟化氢气体和硫酸钙固体。研究报道，床层温度 400℃，硫酸质量相对萤石过量 15%。物料在床层的停留时间在 15min 以内，萤石转化率就可达到 98%以上。生成的氟化氢气体（其中含有硫酸气体）经过气体吸收器除去萤石和硫酸钙灰尘以及硫酸和水蒸汽。再经过冷凝器除去四氟化硅气体，可得到需要纯度的氟化氢，化学反应式如下：



利用气固流化床反应器生产氟化氢，没有了传统工艺中笨重复杂的回转炉；而且反应迅速，萤石利用率高，设备紧凑简单的特点；也消除了液体硫酸与萤石粉在转炉内易粘壁的问题。然而由于氟化氢生产过程接触的均是高腐蚀性物料与气体，由实验室转化为工业应用尚需要在反应器设计、设备防腐、能耗验算以及生产操作与控制等多方面进行大量深入的研究；是否能工业化还是未知数。

## b、溶剂法

据报导，由原南昌工业技术研究院高级工程师张智新开发的低温法<sup>(7)</sup>生产氟化氢工艺工业试验装置试产取得成功。据张智新介绍的低温法工艺是：即把萤石粉加入到一种对氟化钙有一定溶解度的液体反应介质里，通过搅拌使氟化钙稍溶解后，再加入硫酸进行反应；反应在液相和搅拌条件下进行，适当加热使温度控制在 90℃左右，直接得到精制的氟化氢气体，溶剂可回收循环利用。该法流程短，投资省。当我们向张智新先生咨询该工艺的一些问题时，张先生以技术保密为由，未能给出明确答复；当我们提到北京刘长飞先生的专利时，张先生有些愤愤然，似乎刘的技术源于张。

北京刘长飞先生的专利《一种环保低温液态条件下生产氟化氢的方法》，提出用冰醋酸或磷酸作溶剂，萤石粉和硫酸在溶剂里反应生产氟化氢。

根据专利提供的方法，我们进行试验后得知：采用冰醋酸作溶剂，萤石粉与硫酸的反应状况较好，逸出的氟化氢气体纯度较高；但冰醋酸与氟化氢产生互溶，分离较困难；而且在冰醋酸与氟化钙的分离过程中，冰醋酸损耗很大；由于冰醋酸较贵，测算下来的氟化氢生产成本很高。采用磷酸做溶剂时，磷酸、硫酸均能与氟化钙发生反应，不仅磷酸消耗大，而且氟化氢的精制难度很大，同样也会使得生产成本高。

如何完善溶剂法的生产工艺，也是下一步值得继续研究的一个课题。

## c. 无转炉法

针对传统氟化氢生产工艺存在的投资大、污染大、能耗高、成本高等问题，以及近几年出现的从铅锌矿尾渣中提取的细萤石粉（500 目以上）如何用于氟化氢生产的问题，鼎盛公司作了许多研究和探索，开发出了不用转炉生产氟化氢的新工艺。

该工艺采用 300 目以上（越细越好）的萤石粉，与浓硫酸在一个反应容器里反应，反应温度控制在 120℃~220℃，浓硫酸比传统工艺过量 2~10 倍，它既是化学反应的原料，又是导热和物料输送的介质，反应需要的热能通过加热浓硫酸来供给。产生的氟化氢气体从反应容器出来后，只要经过冷凝、精馏即可。

循环出来的石膏渣与浓硫酸分离后，经过清洗成为副产品；可以做到基本不含游离氟。清洗石膏时的稀硫酸与将要返回系统的硫酸混合，并添加烟酸提高含量后，在系统内循环使用。

试验发现，萤石粉中的二氧化硅只有 25%~30%参与反应，其余的仍然留在渣里，这个结果很令人鼓舞，它使得氟硅酸的处理量大为减少，或者，可以利用二氧化硅含量高的萤石粉。

该技术工艺反应条件温和、反应温度低、生产控制简单、设备投资省；氟化氢气体的

精制变得简单，萤石细粉的氟转化率达 98%以上，硫酸消耗与传统工艺基本持平：即每吨 AHF 消耗硫酸约 2.6~2.7 吨。但没有转炉没有高温，其节电节煤效果明显；初步计算节能效果可以达到 30%以上。因此，该技术如能在现有氟化氢生产企业中推广应用，可以节能降耗、降低生产成本、减少环境污染。

在该技术开发方面，我们下一步的研究思路是：把石膏渣清洗改为高温分解，首先把石膏渣表面的硫酸蒸发出来，然后把石膏渣分解为 SO<sub>3</sub> 和氧化钙，SO<sub>3</sub> 用水吸收为硫酸。这样就可以做到不消耗（或稍消耗）硫酸了。

### 1.3.4 以磷肥生产的副产氟硅酸为原料生产 AHF 等

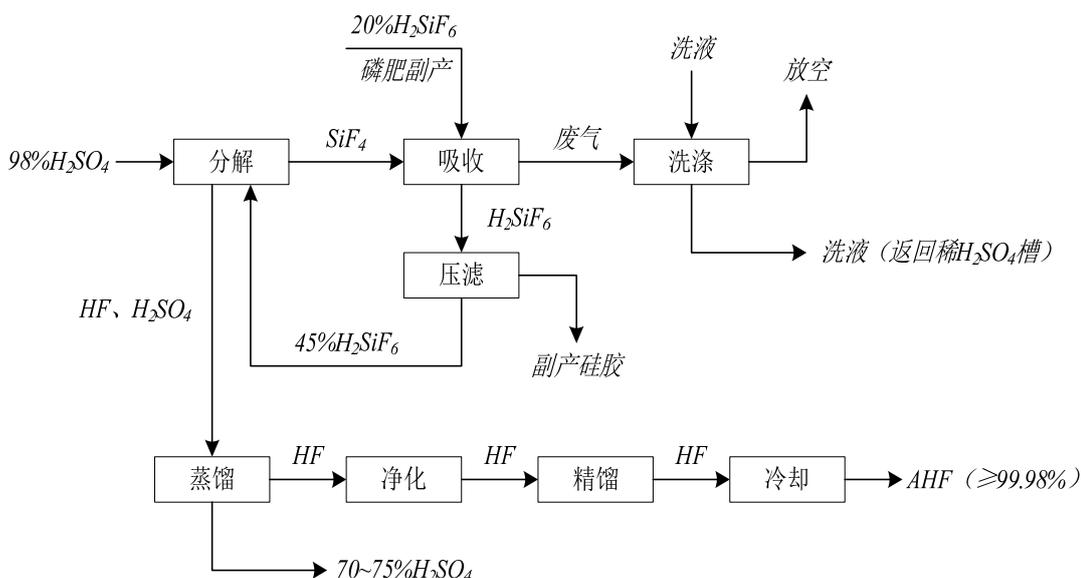
#### a. 硫酸分解氟硅酸法

硫酸分解氟硅酸法，就是将浓硫酸加入到经浓缩的氟硅酸溶液中，把氟硅酸分解成氟化氢和四氟化硅气体，大部分的氟化氢被硫酸吸收。而四氟化硅难以吸收，呈气体逸出，用稀的氟硅酸溶液吸收这部分四氟化硅，产生二氧化硅并使稀氟硅酸变浓，分离二氧化硅后，增浓的氟硅酸又去与浓硫酸反应，如此反复循环。吸收了氟化氢的硫酸经过解吸释放出氟化氢，经精制可得到无水氢氟酸。该工艺不消耗其他辅助原料，但产生大量浓度为 60%~70%的稀硫酸。

该工艺有一定的经济合理性，但工艺控制比较复杂，氟的单程转化效率低，物料循环量大，设备投资大，投资回收期长；且由于产生了大量的稀硫酸，只能应用于有普钙生产装置的磷肥企业，因此有较大的局限性。

贵州瓮福蓝天氟化工有限公司采用该工艺的 2 万吨无水氟化氢项目已建成投产，其原理如图 1。

图 1 硫酸分解氟硅酸法工艺方框图



#### b. “氟硅酸—人造氟化钙—硫酸”法生产氟化氢

利用氟硅酸和石灰或碳酸钙合成人造氟化钙，然后以人造氟化钙细粉为原料生产氟化氢，从而把氟硅酸转变为二氧化硅和氟化氢产品。

具体的工艺路线如下：

第一步，将氟硅酸氨化得到氟化铵和二氧化硅，分离二氧化硅后得到氟化铵溶液。其化学反应式为：



第二步，氟化铵溶液加石灰或碳酸钙，生成氟化钙沉淀出来。释放出的氨返回第一步循环使用，反应式为：



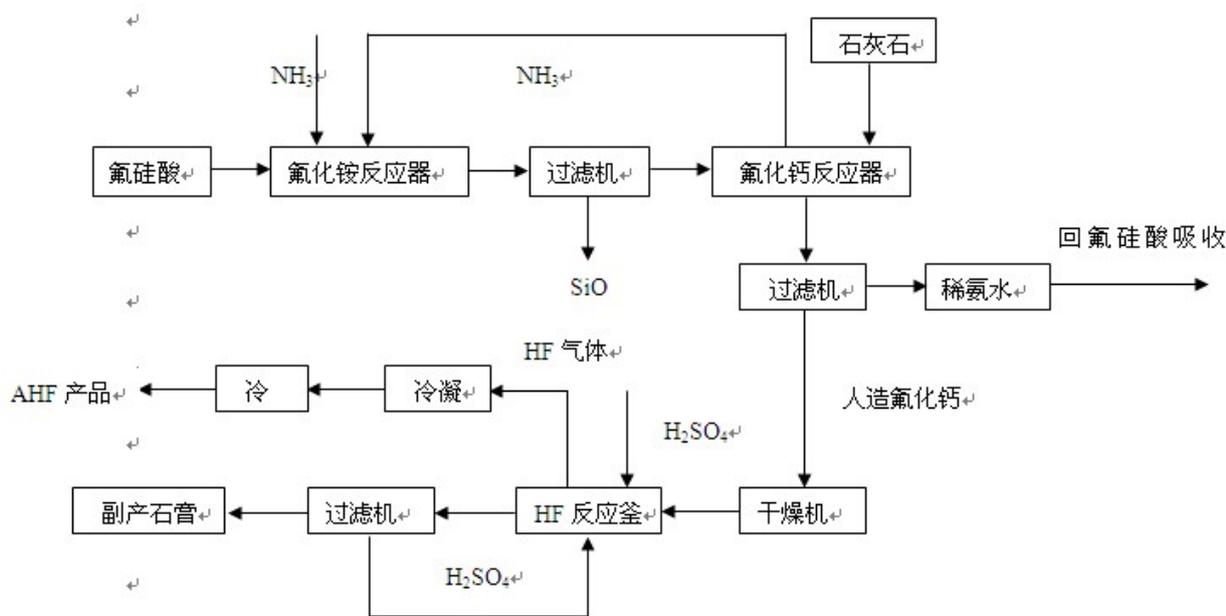
实验室得到的人造氟化钙含量约为 96%，其中 500 目~600 目的细粉体占到重量的 90% 以上，因为太细，不能用于传统转炉工艺的氟化氢生产线，如果投入转炉，将造成转炉严重结壁，还会造成洗涤塔和冷凝器的堵塞。

无转炉法生产氟化氢的工艺就是专门为人造氟化钙和铅锌尾渣浮选氟化钙而开发的。

从实验结果来看，用氟硅酸生产萤石粉的成本约为每吨 1500~1600 元，与萤石选矿粉的成本相比还是太高了，与铅锌矿尾渣选粉的成本相比更是太高。因此，以氟硅酸为原料的人造氟化钙生产氟化氢工艺，更适合于萤石粉缺乏或萤石粉价格高的国家和地区。

人造氟化钙及用其生产无水氟化氢的工艺流程框图如图 2：

图 2 “氟硅酸—人造氟化钙—硫酸”法生产氟化氢的工艺流程框图



c. “氟硅酸—氟化铵—硫酸氢铵”法生产氟化氢

工艺过程：氟硅酸用氨脱去二氧化硅成为氟化铵溶液，氟化铵溶液经过浓缩、结晶、分离、烘干得到固体氟化铵盐；氟化铵盐与硫酸氢铵在一定的温度下反应，生成氟化氢和硫酸铵；氟化氢气体经过冷凝、精馏得到无水氟化氢（AHF）产品，硫酸铵通过高温分解为氨气和硫酸氢铵，氨气回到氟硅酸脱硅，硫酸氢铵回到氟化氢反应系统。

主要化学反应式： $6\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{NH}_4\text{F} + \text{SiO}_2$

$\text{NH}_4\text{F} + \text{NH}_4\text{HSO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{HF}\uparrow$

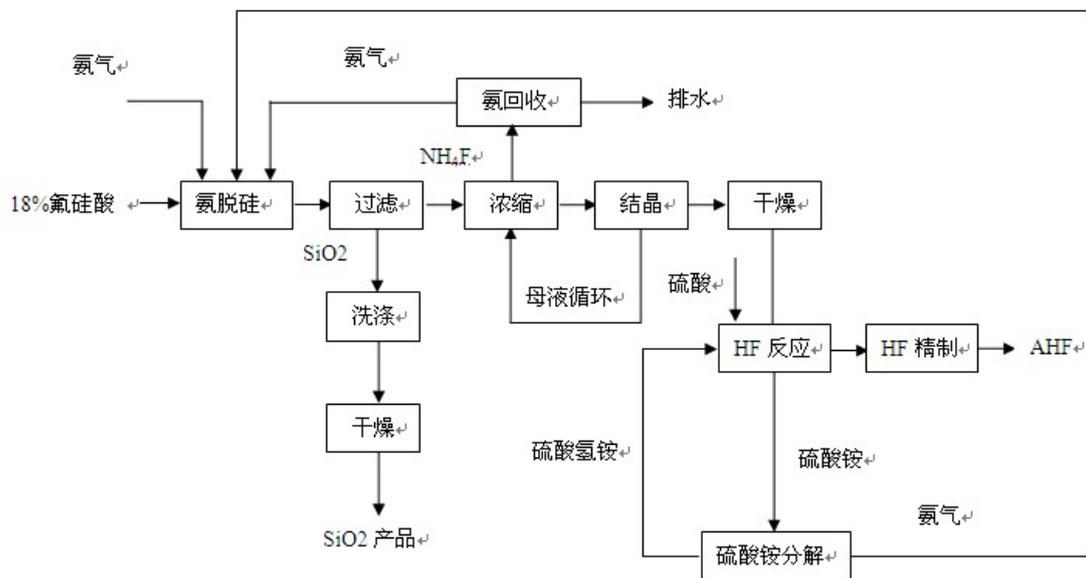
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{NH}_3\uparrow$

主要设备：氨化脱硅反应器、过滤机、多效蒸发器、高效脱氨回收塔、气流干燥机、HF 反应器、冷凝器、HF 精馏塔、硫酸铵分解器等。

该工艺特点：通过液氨和硫酸氢铵，把氟硅酸分解成了氟化氢和二氧化硅。该工艺流程较短，适用范围广，硫酸氢铵和液氨只是作为中间介质，理论上不消耗，实际消耗也非常低；生产过程不生产其他副产品，也没有环境污染的物质，符合国家发展循环经济的要求；而且，该工艺的设备投资省，年产 2 万吨氟化氢的装置，设备投资不到 8000 万元，占地面积只需 50 亩左右。因此该工艺应用前景广阔。

该技术已申请国家发明专利，专利号 201010148617.X。详见工艺流程框图 3。

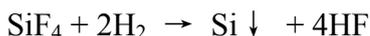
图 3 氟硅酸—氟化铵—硫酸氢铵法生产氟化氢工艺方框图



#### d. “四氟化硅氢还原一步法”生产多晶硅和氟化氢

该技术以纯化后的四氟化硅气体和氢气为原料，在等离子体反应器内反应，生成多晶硅粉和氟化氢；通过气固分离器，分离出多晶硅粉并输送至铸锭炉，成为多晶硅锭，切割后成为多晶硅片。氟化氢气体冷凝为氟化氢液体被分离出来，成为副产品。磷肥厂氟硅酸可通过硫酸分解为四氟化硅和氟化氢。

该技术工艺原理的反应式如下：

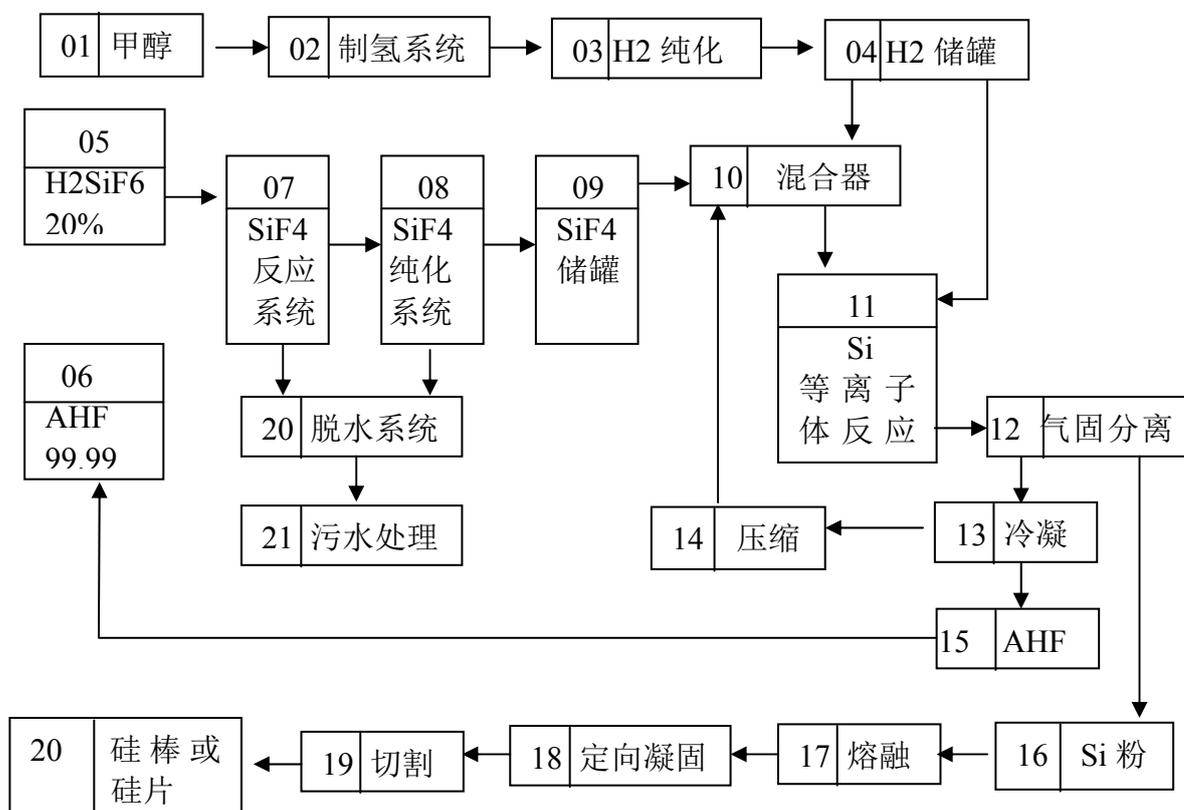


该技术有以下优点：

- 1、工艺路线短，装备要求低，无易燃易爆物料；容易实现工业化生产和自动化控制。
- 2、设备不复杂，大部分可采用国内设备；项目投资省。
- 3、生产过程能耗较低，所消耗的原材料很廉价，可大大降低多晶硅的生产成本。经测算，每公斤多晶硅生产成本不超过 10 美元。
- 4、多晶硅产品质量可符合太阳能级甚至半导体级的要求。
- 5、氟化氢是副产品，但却是高质量的氟化氢，处理后可生产电子级氢氟酸。

本技术的工艺方框图见图 4；本技术已申请国家发明专利，专利号：201010246191.1。

图 4 “四氟化硅氢还原一步法”生产多晶硅和氟化氢工艺方框图



## 2. 无水氟化氢装置的优化设计

既然我国萤石资源相对丰富，以“萤石粉—硫酸”为原料的转炉法工艺生产 AHF，在今后较长时期内仍然会占据主流地位；因此，完善和优化“萤石粉——硫酸”转炉法生产 AHF 的工艺技术，对我国氟化工行业发展可发挥重要作用。

根据我国氟化氢生产线的现状，鼎盛公司完成了以下工作：

- (1) 查阅国内外的书籍、专著、文献资料、公开的专利等，全面掌握氟化氢生产的基本理论知识。
- (2) 进行了“萤石粉—硫酸”在不同温度、不同反应时间、不同配比下的化学反应试验，掌握了第一手试验资料，为反应器的设计打好基础。
- (3) 充分了解国内外氟化氢生产线的发展历史、生产现状以及发展趋势，深入了解我国现阶段各种氟化氢生产线存在的实际问题、技术分歧和多种不同观点，比对典型生产线的优缺点，吸收这些技术分歧和观点中的可取之处，并通过计算机软件，对一些重要参数进行模拟试验，为优化设计准备了充分的资料。
- (4) 结合国家政策，以单套装置年产 25kt 无水氟化氢 (AHF) 为立足点，通过对质能平衡计算、工艺和仪表管道流程图 (P&ID) 设计、设备条件图设计、设备和仪表选型、工艺操作参数等的全面完善和改进，形成了年产 25kt 无水氟化氢生产线的技术软件包。

## 2.1 基础实验项目与结论<sup>④</sup>

我们对萤石粉与硫酸的反应情况进行了一些实验。实验条件：反应釜是 1000ml 的 PTFE 烧杯，带大功率电动搅拌，搅拌速度 30rpm；加热方式为导热油浴炉加热，控温 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ；反应产生的气体由吸风罩抽至水喷淋吸收塔，吸收成有水氢氟酸。萤石粉的  $\text{CaF}_2$  含量 97.6%，颗粒度  $106\ \mu\text{m}$  (150 目)；硫酸为 98% 酸，工业级。下面就得到的实验数据按照实验步骤进行介绍和结论分析：

实验项目一：在  $150^{\circ}\text{C}$  反应温度时，硫酸与萤石粉在不同配比下的反应结果。硫酸与萤石粉的摩尔配比分别是 0.96、1.00、1.04、3.0、5.0、10.0；萤石粉与硫酸常温混合，加热到  $150^{\circ}\text{C}$ ，加热开始至反应停止的时间为 240min。分析剩余氟化钙含量。

结论：前 4 种摩尔配比的结果差距不大，反应终点的氟化钙含量在 12.6%~13.5% 之间；后二种摩尔比的反应情况大为好转，其中摩尔比为 10 时，反应终点的氟化钙含量为 1.2%。

在此项实验过程中，由于前 3 项的配比与转炉法的实际生产过程基本一致，我们观察了反应形态，其过程为：稀浆状→浓糊状→散粒状→半干状→浓糊状→散粒状→干粉状。特别是“半干状”后再现“浓糊状”的过程，对设计转炉具有重要的指导意义。

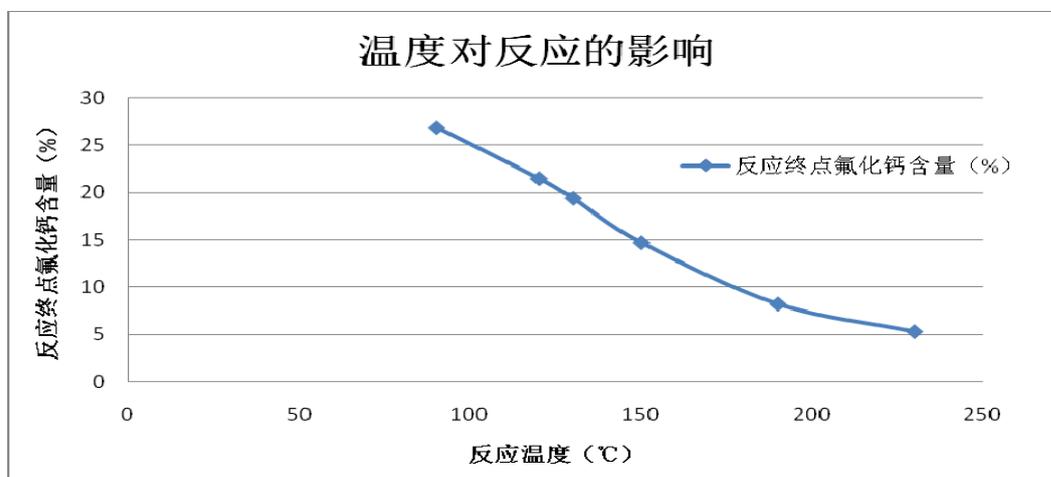
实验项目二：萤石粉与硫酸的不同加料方式的反应结果。加料方式分别是：萤石粉与硫酸混合后升温至  $150^{\circ}\text{C}$ ；常温萤石粉加入到  $150^{\circ}\text{C}$  的硫酸中；常温硫酸加入到  $150^{\circ}\text{C}$  的萤石粉中； $150^{\circ}\text{C}$  的萤石粉加入到  $150^{\circ}\text{C}$  的硫酸中；反应时间为 240min。分析剩余氟化钙含量。

结论：加料方式只与反应初期的反应速度和形态有关，终点结果差距不大，反应终点的氟化钙含量在 13.3%~15.7%。

实验项目三：不同反应温度时的反应情况：反应温度分别设定在 90℃、120℃、130℃、150℃、190℃、230℃。反应时间 240min。分析剩余氟化钙含量。

结论：温度对反应结果影响较大，在本次试验设定的温度区间内，温度越高，反应越充分。详见图 5。

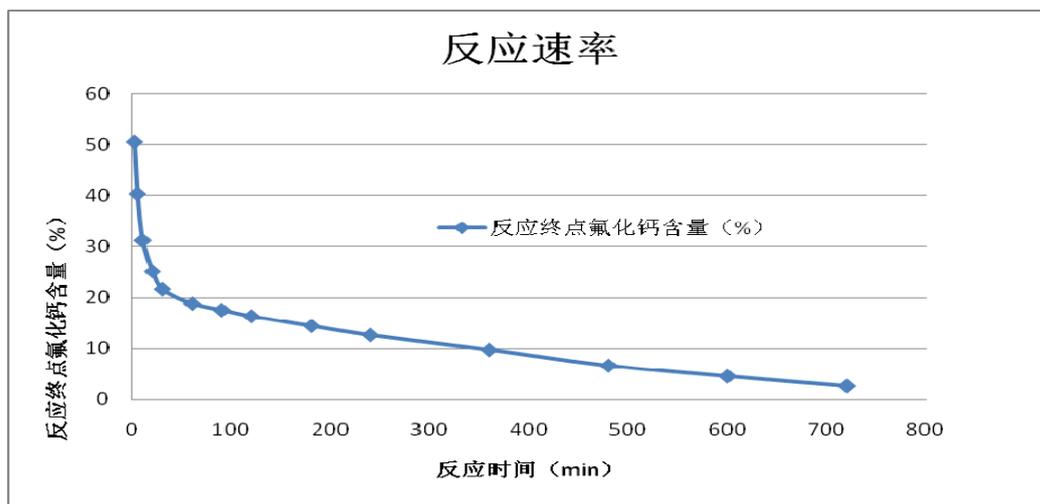
图 5 温度对反应的影响



实验项目四：在 150℃反应温度时，测试反应速率；在反应时间（以 min 计）分别是 2、5、10、20、30、60、90、120、180、240、360、480、600、720 时，从反应器里取出样品 3~5g，马上放入 20%的 NaOH 溶液中，然后用清水洗净，烘干。分析剩余氟化钙含量。

结论：初期反应剧烈，前 2 分钟反应了约 50%；前 10 分钟发生了 67%的反应；但随后的反应逐步趋缓；240min 的反应率为 87%，12 个小时后，仍有 2.6%的氟化钙没有反应掉。详见图 6。

图 6 150℃时的反应速率



实验项目五：在 150℃反应温度时，测试氟化钙细度的影响：把原始萤石粉（150 目）气流粉碎，分别筛取 300 目（48 μm）、500 目（25 μm）、800 目（19 μm）、1600 目（10 μm）、2500 目（5.5 μm）的氟化钙各一份（60g），反应时间 120min，分析剩余氟化钙含量。

结论：300 目、500 目、800 目的结果很接近，证明细度对反应率影响不大；但 1600 目

与 800 目的差距较大，2500 目与 1600 目的差距也较大；说明细度达到一定程度后，反应完全的时间大大缩短。（由于本实验项目涉及一项专利申请，具体数据留待以后公布。）

## 2.2 AHF 生产装置各单元的优化设计

针对国内氟化氢生产线普遍存在的产量小、原料消耗大，能耗高、设备寿命低、环境污染严重、安全事故频发等不足之处，结合我们的实验结果，同时参考国外的先进技术，我们对 AHF 生产装置进行了优化设计。

### 2.2.1 优化设计的理念

- ★ 安全生产和环境保护；
- ★ 节能降耗；
- ★ 自动化控制程度高；
- ★ 与国内的装置制造水平相符合；
- ★ 投资省、运行和维护费用低。

### 2.2.2 确定几项关键技术及其选择理由

A. 采用预反应器，并用特材制作。预反应器内的反应过程为“稀浆状→浓糊状→散粒状”，在散粒状时把物料送进转炉，以降低预反应器的动力消耗。其选择理由：一是让初期的剧烈反应在此完成，可大大减轻转炉的反应负荷；二是把最易腐蚀设备的反应过程在特材设备中完成，减少转炉的腐蚀。

B. 转炉内设置刮壁螺旋、破碎螺旋、内返渣螺旋和推料螺旋。刮壁螺旋用于把粘结在炉体内壁上的  $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{CaH}(\text{SO}_4)_2$  混合物刮下来，提高转炉的传热效果。破碎螺旋可把结块的物料破碎，改善物料之间的传热效能。推料螺旋可把物料进行前进和后退的推送，最终把反应完成的石膏渣推送至炉尾的出渣装置。内返料螺旋把行进至转炉中部的高温物料返回输送到炉头，与刚刚进入转炉的物料混合，快速提高物料温度，从而提高转炉的反应效率和热利用率；同时也把物料“包裹”起来，有效防止物料反应状态重新转成“浓糊状”时发生粘壁和结块。

C. 氟化氢精制采用加压工艺，降低能耗。

D. 在氟化氢气体易泄漏部位设置吸风罩，确保安全和环保。

### 2.2.3 硫酸计量单元优化设计内容

#### ① 98%硫酸

98%硫酸的计量为双重计量并举的方式，一是 98%硫酸计量槽（也称为中间槽）配称重模块（即电子称），进行模拟计量，在 DCS 上显示槽的液位；二是在出口管道上设置“变频泵+流量计”的方式进行精确计量和配料，并与萤石粉进料装置联锁。

工作时 98 酸的流经线路为：98%硫酸计量槽→变频泵→流量计→硫酸吸收塔→洗涤塔→预洗涤塔→预洗涤酸循环槽→循环泵→烟酸反应器（也称为混酸反应器）→预反应器（与萤石粉混合并部分反应后）→进入转炉。

## ② 105%硫酸

105%酸的计量方式及联锁与 98%酸相同。

工作时 105 酸的流经线路为：105%酸计量槽→变频泵→流量计→烟酸反应器（与预洗涤酸混合后）→预反应器→进入转炉。正常工作时，烟酸反应器出来的混合酸温度为 110℃ 左右。

该设计确保了硫酸计量的准确性和可操控性，实现了硫酸与萤石粉加料的自动化联锁，对于降低消耗大有好处。

### 2.2.4 萤石粉单元优化设计内容

湿萤石粉→烘干炉→埋刮板机→斗式提升机→螺旋输送机→萤石粉大料仓→螺旋输送机→萤石粉小料仓→失重式称重给料机→螺旋输送机→预反应器（与硫酸混合并部分反应后）→进入转炉。

失重式称重给料机有信号接入 DCS，可进行鼠标操控；同时还在 DCS 上设定了程序，与硫酸加料系统实现自动联锁，保证了酸粉配比的精确性。

同时，本设计坚持“热粉热用”；萤石粉烘干炉出来的高温热粉，通过输送装置直接进入萤石粉料仓，并对料仓进行保温，防止粉料因凝结水而引起结块，导致下料不畅。正常工作时，萤石粉小料仓出来的萤石粉温度约为 100℃ 左右。

### 2.2.5 粗 HF 气体洗涤单元优化设计内容

粗 HF 气体从预反应器的导气管出来后，进入预洗涤塔，循环的预洗涤酸将其洗涤，经过预洗涤的粗 HF 气体进入洗涤塔，用来自硫酸吸塔储槽的 98%酸将其再次洗涤，被洗涤的粗 HF 气体进入冷却冷凝系统。同时，预洗涤塔及洗涤塔内选用新型填料，可大大提高洗涤效果。

两次洗涤，确保了洗涤效果；对后续工艺操作有利，对冷凝器的寿命和冷凝效果有利。特别是在萤石粉较细的情况下，一级洗涤的效果并不好，会造成后续冷凝器的堵塞；而两级洗涤可避免类似的堵塞。

### 2.2.6 粗 HF 气体冷却冷凝单元优化设计内容

从洗涤塔出来的粗 HF 气体，先进入初冷器，在这里将 80℃ 左右的粗 HF 气体用循环水冷却到 30℃ 左右，然后再依次进入第一冷凝器和第二冷凝器，将粗 HF 气体液化成液态，进入粗 HF 贮槽。

采用此设计的目的，主要是为了节能！在同等条件下，循环水冷却粗 HF 的能耗和成本，明显低于用冷媒去冷却的能耗和成本，因为冷媒就是冷冻机与循环水之间的换热来达到制冷效果的。另外，粗 HF 气体经过两级硫酸洗涤后，其中的水分含量已经很低，对后续设备的腐蚀已大大降低，为采用初冷器具备了前置条件。

### 2.2.7 AHF 精制单元优化设计内容

HF 的精制，国内外有许多种流程：有微负压精馏脱气（SO<sub>2</sub>）的；有加压精馏脱气的；有先精馏后脱气的；也有先脱气后精馏的。本设计采用先精馏后脱气的“加压全回流”工艺。其优点是：第一，采用加压工艺后，从精馏塔和脱气塔出来的 HF 的冷凝，不必用冷媒，而是用循环水，节能效果明显。第二，先精馏后脱气可以减少脱气塔的腐蚀。第三，只要控制塔顶冷凝器出口温度即可，不必调节回流比，操作更加简便。

### 2.2.8 尾气处理系统优化设计内容

来自脱气塔和洗涤塔的尾气，先进入硫酸吸收塔，由 98 酸吸收 HF 后，依次进入 1<sup>#</sup>填料塔、2<sup>#</sup>填料塔、3<sup>#</sup>填料塔，进行串联水洗，各填料塔下面均有循环槽和循环泵，把吸收液打循环。新鲜水及来自炉尾的渣气吸收液自 3<sup>#</sup>填料塔塔顶补入，从 3<sup>#</sup>循环槽溢流至 2<sup>#</sup>循环槽、再从 2<sup>#</sup>循环槽溢流至 1<sup>#</sup>循环槽。1<sup>#</sup>循环槽内的 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 浓度达到规定浓度后，泵至 H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 贮槽。生产尾气经这 3 个塔串联水洗后，进入碱洗塔，用碱液再次洗涤，从而确保尾气达标排放。

国内许多生产线只有一级或二级水吸收，很少有生产线设置了碱洗塔；因此，尾气达标几乎不可能。三级逆流吸收再加一级碱洗，确保了尾气的达标排放。

### 2.2.9 预反应器优化设计内容

转炉内反应产生的氟化氢气体携带部分粉尘进入预反应器，与预反应器内的物料接触，大量粉尘被物料粘下；转炉来的反应气体和部分粉尘加上预反应器产生的反应气体，通过导气管进入预洗涤塔。

本设计的转炉前端盖，只有一个与转炉同心的圆孔，通过 PTFE 波纹管与预反应器连接，预反应器的物料从这里进，转炉的反应气也从这里出。本设计结构简单，连接及密封可靠，制造与维护成本低；更重要的是，使用细萤石粉时，也可使大部分粉尘在此被湿物料吸收，减轻洗涤塔的负荷。

### 2.2.10 回转反应炉优化设计内容

① 根据萤石粉与硫酸的反应速率曲线，在确定最佳容积率的情况下，经科学计算，确定经济合理的回转反应炉直径和长度。

② 根据萤石粉与硫酸的反应形态，合理配置转炉内部的构件（如刮壁螺旋，内返渣

螺旋，挡圈，石膏渣抄板，破碎螺旋、刮壁螺旋、特材内衬等)

③ 加大 HF 回转反应炉的受热面积，提高炉内热转换效率；全筒体除两头端面外，其余部位的受热面积大于 95%。

④ 根据萤石粉与硫酸反应的温度曲线，合理设计夹套的热风进口和出口，把转炉筒体的长度方向分为四单元，每个单元的温度都可以调整。在检测石膏渣中  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  的含量后，通过调整各炉段温度，可改变炉内的反应状态，从而保证物料反应完全。

### 2.2.11 副产石膏出料贮存系统优化设计内容

本设计在采用国内大多数厂家共有流程基础上，增加了氟石膏冷却装置和下料装车防扬尘装置。其优点有：第一，可减少氟石膏夹带的渣气，有利于贮运；第二，可减少氟石膏贮存过程的结块和粘壁，解决下料困难问题；第三，可基本消除氟石膏装车时的扬尘现象，减少了环境污染。

### 2.2.12 异常事故发生时环保设施的优化设计内容

本设计装置在炉头、炉尾及关键泵阀上装有吸风罩。炉头及泵阀的吸风接至中央吸收系统；炉尾的吸风接至氟石膏渣气吸收塔的气体进口处。当有 HF 外泄时，外泄的 HF 气体不会无组织排放，而是进入吸收系统，通过碱洗塔或渣气吸收塔处理后排放。既增强了安全性，也减少了环境污染的可能性，对员工身体健康和周边环境具有重要意义。

### 2.2.13 先进的 DCS 控制系统

本设计对仪器仪表和 DCS 系统提出了许多要求和建议，当业主方采用这些要求和建议时，年产 25kt 的 AHF 生产线将基本达到全自动化控制的程度，各项联锁可确保生产线的安全生产和最佳配比；人工干预操作也主要通过鼠标完成；除了发生设备机械故障，生产装置可实现无人化。

## 2.3 优化设计后的工艺过程和流程图简介

### 2.3.1 工艺过程简介

水分含量小于 10% 的湿萤石粉，经过干燥设备除去表面水，通过粉体输送设备进入装置内的萤石粉料仓，经过失种秤计量后，进入预反应器。

98% 硫酸与 20% 发烟硫酸从大储罐泵至装置边的中间储罐。生产时，98% 硫酸泵至硫酸吸收塔；20% 发烟硫酸泵至烟酸反应器，与预洗涤酸混合后，进入预反应器。

在预反应器内，由于混合硫酸和萤石粉均有  $90^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$  的温度，二者接触后化学反应将正常进行；通过预反应器螺旋的混合与推进，硫酸和萤石粉可得到较充分的捏合，在大约反应了 30% 左右时，物料进入转炉，在高温下继续反应，直至反应完全、充分。

转炉是一个圆筒式的回转反应器，外部有带密封的加热夹套，通过高温风机，把燃烧

炉内的高温热风送至转炉夹套内，为转炉内的反应提供热能；在转炉夹套的全长上设测温点 10 个；高温热风 4 进 6 出，各处均可调节阀门控制温度，可根据转炉内的反应情况，随时调整转炉各段的温度，保证转炉内物料反应充分。在转炉内部，配备了 4 种螺旋装置，分别是刮壁螺旋、破碎螺旋、内返渣螺旋和推料螺旋；可提高转炉的反应效率。

转炉内反应产生的粗 HF 气体通过预反应器进入预洗塔，在预反应器内与湿物料接触，可除去粗 HF 气体携带的部分粉尘；粗 HF 气体在预洗塔内用来自洗涤塔的洗涤硫酸和循环洗涤硫酸进行第一次洗涤，尔后进入洗涤塔用来自硫酸吸收塔来的 98%酸进行第二次洗涤，然后进入 HF 初冷器，在此用循环水对 HF 气体进行初步冷却，接着 HF 气体依次进入第一、第二冷凝器，用冷冻液对 HF 气体进行冷凝液化；液化后的 HF 液体收贮于中间槽内；未液化的气体（主要是  $\text{SiF}_4$ 、空气及被夹带的 HF 气体等）去硫酸吸收塔。洗涤塔下的洗涤硫酸去预洗涤塔，而预洗塔下的循环洗涤硫酸，一部分在本塔内循环，另一部分去烟酸反应器与 20%发烟硫酸混合。

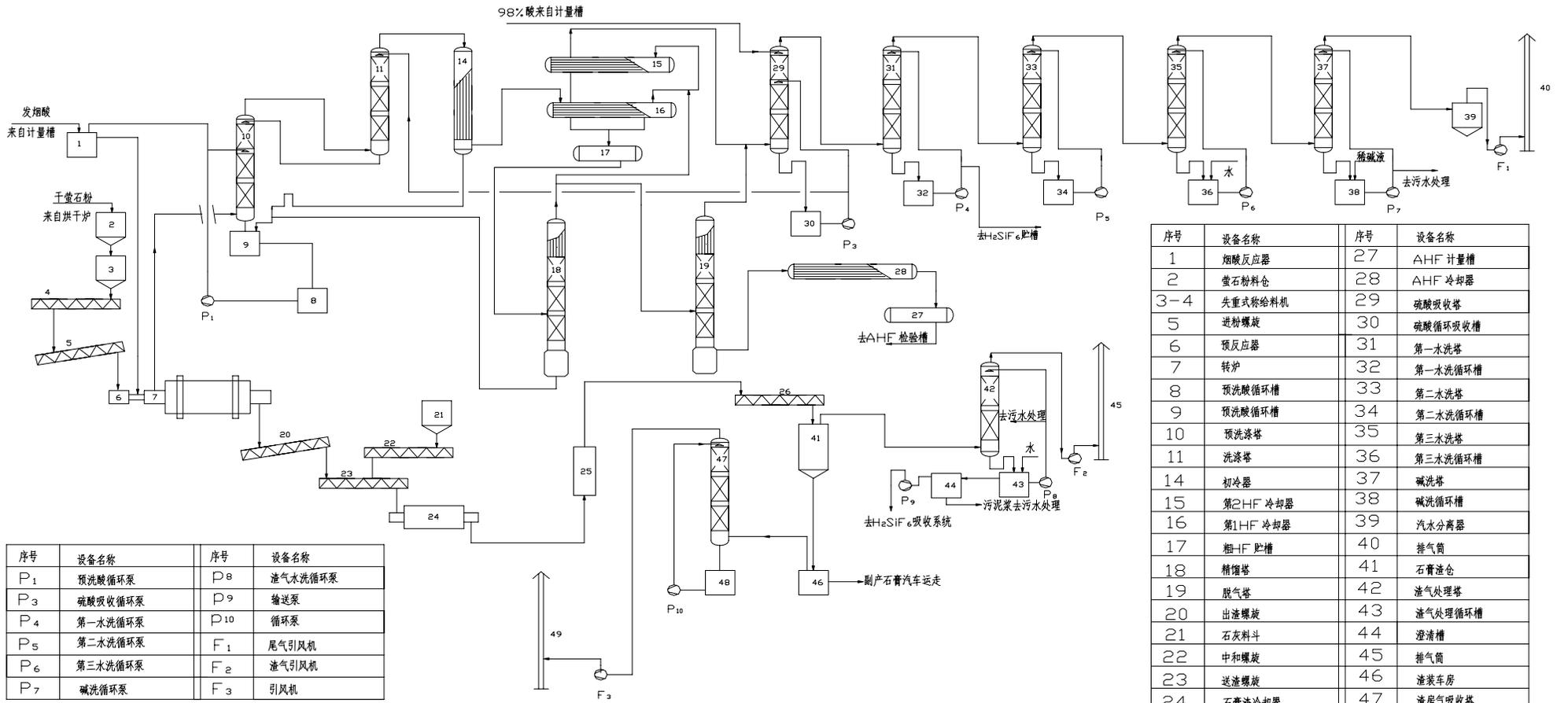
液态粗 HF 进入精馏塔中，除去里面的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等重组分；然后进入脱气塔除去轻组分， $\text{SO}_2$  等轻组分从塔顶排出去硫酸吸收塔，塔釜即得到精制的液体氟化氢（AHF）。产出的 AHF 经冷却后进入 AHF 检验槽，经检验合格后送往 AHF 贮槽，不合格者返回精馏塔重新精馏。

从第二冷凝器出来的不凝气体和脱气塔顶逸出的  $\text{SO}_2$  气体一同进入硫酸吸收塔，来自中间储罐的 98%硫酸将这些气体洗涤并溶解回收 HF 气体，然后送去洗涤塔洗涤粗 HF 气体。

硫酸不能吸收的  $\text{SiF}_4$  气体、不凝性气体进入尾气吸收系统，经过三级逆流吸收后，生成  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  水溶液。这是副产品，可以用于生产其他氟化盐或外售。未被吸收的尾气进入碱洗塔，充分除去酸性气体后排空；一般情况下均可达标排放。

转炉内充分反应后产生的石膏渣（ $\text{CaSO}_4$ ）从炉尾排除，与石灰粉中和后，进入石膏冷却器，冷却后的  $\text{CaSO}_4$  进入石膏仓，作为副产品出售、外运。石膏渣在生产、输送、储存等过程均处于微负压渣气吸收系统，这些渣气用工艺水吸收成 HF 含量为 3%~5%的有水酸，泵至主装置的尾气吸收系统，用于氟硅酸的吸收用液。石膏渣下料装车过程在一个封闭的室内进行，装车时扬起的石膏渣粉尘，通过渣气处理塔用水吸收，吸收水在循环 10~12 次后排至污水处理站。

### 2.3.2 工艺流程简图



序号	设备名称	序号	设备名称
P <sub>1</sub>	预洗酸循环泵	P <sub>8</sub>	渣气水洗循环泵
P <sub>3</sub>	硫酸吸收循环泵	P <sub>9</sub>	输送泵
P <sub>4</sub>	第一水洗循环泵	P <sub>10</sub>	循环泵
P <sub>5</sub>	第二水洗循环泵	F <sub>1</sub>	尾气引风机
P <sub>6</sub>	第三水洗循环泵	F <sub>2</sub>	渣气引风机
P <sub>7</sub>	碱洗循环泵	F <sub>3</sub>	引风机

序号	设备名称	序号	设备名称
1	烟酸反应器	27	AHF 计量槽
2	萤石粉料仓	28	AHF 冷却器
3-4	先重式称给料机	29	硫酸吸收塔
5	进粉螺旋	30	硫酸循环吸收槽
6	预反应器	31	第一水洗塔
7	转炉	32	第一水洗循环槽
8	预洗酸循环槽	33	第二水洗塔
9	预洗酸循环槽	34	第二水洗循环槽
10	预洗塔	35	第三水洗塔
11	洗涤塔	36	第三水洗循环槽
14	初冷器	37	碱洗塔
15	第2HF 冷却器	38	碱洗循环槽
16	第1HF 冷却器	39	汽水分离器
17	粗HF 贮槽	40	排气管
18	精馏塔	41	石膏渣仓
19	脱气塔	42	渣气处理塔
20	出渣螺旋	43	渣气处理循环槽
21	石灰料斗	44	澄清槽
22	中和螺旋	45	排气管
23	送渣螺旋	46	渣装车房
24	石膏渣冷却器	47	渣房气吸收塔
25	斗式提升机	48	吸收循环槽
26	石膏渣仓顶螺旋	49	排气管

AHF 生产工艺流程简图

### 3. AHF 生产过程中工艺操作控制参数的优化

这些工艺操作控制参数，来自我们对 HF 的基础理论及相关的物性数据进行大量的查询和研究；来自我们的基础性化学试验；也来自我们的工程技术人员多年的生产实践经验总结；还来自我们参与或协助的一些 AHF 新装置的开车。具体分述如下：

#### 3.1 预反应器

进入预反应器的硫酸温度为  $100^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，萤石粉的温度  $90^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ ，物料停留时间不大于 2min。

首次开车或长时间停车后重启，允许硫酸温度为常温，萤石粉温度为常温。

#### 3.2 转炉

##### 3.2.1 转炉温度控制

从萤石粉与硫酸反应生成 HF 是吸热反应的角度来看，温度高，可以加快反应速度；但如果温度过高，会出现以下不良影响：（1）硫酸会被分解生成  $\text{SO}_3$  和水；（2）硫酸的沸点是  $338^{\circ}\text{C}$ ，超过以后会气化，反而接触不到  $\text{CaF}_2$ ，影响反应效果；（3）反应的中间产物——硫酸氢钙——会被粘在炉壁上结成硬壳，影响转炉筒体的供热；（4）增加转炉外层及夹套的表面氧化，同时还会引起转炉筒体的蠕变，严重时会造成转炉筒体断裂事故。因此，千万不能为追求转化率、提高产量而盲目地提高转炉的加热温度。

当然，如果温度过低，既不利于硫酸与萤石粉的反应，也加重了转炉筒体的腐蚀，还会使石膏渣酸气大、氟化钙含量高，消耗增加。

转炉内温度保持  $250^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$  是 HF 生产的最佳条件（必须说明的是  $250^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$  指转炉炉内温度，而不是供热夹套的热风温度）。同时，根据转炉内各反应区段对反应热量的需求以及石膏渣的分析结果，来确定转炉内各反应区段温度。当炉头温度低于  $250^{\circ}\text{C}$  时，反应的转化率就偏低；当炉头温度高于  $280^{\circ}\text{C}$  时，转化率较高，但会造成物料扬尘量大大增高，容易造成导气管和洗涤塔的堵塞。

##### 3.2.2 转炉转速控制

文献资料以及我们的实验证明（见图 5）：要保证  $\text{CaF}_2$  的反应率达到 98% 以上，物料在转炉内停留时间应保证 12~13 小时，即使是采用了预反应器，物料在转炉中的停留时间也不要小于 12 小时。如果有人告诉你 3 小时就可以了，请你去做个实验，看看结果。

物料在炉内的停留时间，是由转炉的长度，直径和转速来决定的。转炉的长度决定着在转速确定情况下物料从炉头到炉尾的时间；转炉的直径和长度，决定了物料在转炉内的允许存量（有效容积率）；转炉的转速决定了物料在转炉内从炉头向炉尾移动的速度，当然这个速度还与转炉安装坡度、转炉内件的结构等有关。

当一台转炉安装完成以后，转炉的长度、直径、安装坡度、转炉内件等都已定型，仅有转炉的转速，可以在一定的范围内进行调节。

每台转炉的最佳转速需要摸索实践才能确定。摸索的方法是：在确定的工艺条件下（如转炉的炉温，酸粉比，投料量等），先设定某一转速（例如 2.2 r.p.m）进行试验，然后分析石膏渣中残留的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaF}_2$  含量是多少。如果这 2 项指标合格，可增加转速 10% 继续测试。一直到这 2 项指标到达临界值时，这时的转速就是本转炉的最大转速  $N_{\max}$ 。正常生产时转炉转速的工艺控制范围为  $N_{\min} \sim N_{\max}$ （例如 1.0 r.p.m  $\sim$   $N_{\max}$ ）。

如果提高了转炉炉温，转速可相应提高。

当转炉的转速已经降低到很低了（例如 1.0 r.p.m），但渣中的  $\text{CaSO}_4$  含量仍然未达到要求，这说明该转炉的设计和安装存在问题。当转炉停车检修时，提高转炉内炉尾出渣抄板的位置，在转炉内设置 1~2 道档圈，提高炉内物料的堆放高度，增加炉内物料的存量，以延长物料停留时间。但对此必须谨慎行之，不可盲目；最好是重新进行转炉设计校核。因为炉内物料过多，会影响转炉的承载安全，发生诸如电动机超载、变速箱超载、托轮承受不了、大小齿轮损坏、转炉变形等的设备事故。

正常情况下，炉内物料的容积率为 28~30%，最大容积率应小于 35%。相对应的转炉转速为 2.2 r.p.m  $\sim$  4.5 r.p.m。

### 3.3 导气管测温点温度

炉头导气管测温点的温度，是判断炉内物料化学反应状况、炉头炉尾密封状态的一个关键测温点。实际生产中该点温度变化很大，最低时可能少于 100℃，最高时可能超过 200℃。

该点温度过低主要有以下原因：

- a、转炉炉头、炉尾密封不好，大量空气漏入转炉；
- b、导气管导气不畅，内有堵塞现象；
- c、炉头热风温度控制过低。

该点温度过高主要有以下原因：

- a、炉头热风温度控制过高；
- b、无物料加入；

正常生产时，该点温度控制在 150℃  $\sim$  180℃。

### 3.4 酸粉比<sup>⑤</sup>

萤石粉与硫酸的化学反应式为  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaF}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$ ；从理论上， $\text{H}_2\text{SO}_4$  与  $\text{CaF}_2$  是 1 : 1 等摩尔比，换算为重量比是 1.256 : 1。在实际生产中，国外各大公司，以萤

石粉为一级品为例，采用  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{CaF}_2=1.22\sim 1.23:1$ （重量比）的配比方案，即：萤石粉过量 3% 左右。本设计的酸粉比，要求控制在 1.19~1.23:1 的范围内，最佳酸粉比在试车过程确定。

### 3.5 98 酸与 105 酸的配比

在确定 98% 硫酸与发烟硫酸的配比时，要考虑的因素很多，主要有：

a、原料萤石粉的水份含量。水份含量越高，发烟硫酸消耗越多。

b、转炉的密封程度好坏因素，即与漏入转炉内空气的多少有关。空气中的水分含量，与地区、季节、气候均有关系。根据某地区对空气水分的测定，冬季为  $16\text{g}/\text{m}^3$ ，夏季为  $33\text{g}/\text{m}^3$ ，年平均值为  $23\text{g}/\text{m}^3$ 。据称，某引进设备的设计要求，每小时吸入空气量小于  $80\text{m}^3/\text{小时}$ （但实际量超过  $100\text{m}^3/\text{小时}$ ；国产设备漏入的空气可能更多），则空气带入转炉的水分为  $80\times 23=1.84\text{kg}/\text{h}$ 。

c、原料萤石粉的杂质含量（除水份外）。从萤石粉与硫酸的主副化学反应可以看出， $\text{SiO}_2+\text{HF}$  有水生成， $\text{CaCO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4$  有水生成， $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HF}$  在生成氟磺酸的同时亦有水生成， $\text{CaS}$  与硫酸反应生成  $\text{H}_2\text{S}$ ，再与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应亦有水生成。因此原料中杂质含量越多，生成的水分亦多，从而影响着硫酸与烟酸的配比。

d、硫酸及发烟硫酸本身的质量。如 98% 硫酸中  $\text{H}_2\text{SO}_4$  含量达不到 98%，则水分就超过 2%；发烟硫酸中  $\text{SO}_3$  含量达不到 20%，则需增加投料量。

上述诸多因素影响 98 酸与发烟酸的配比。看似很复杂，其实生产过程只要检测预洗涤槽中预洗涤酸的水份含量，就可以计算出应该加入的 105 酸的量。只是这种方法滞后于生产过程，而且是一个边摸索边实践，所以需要较长时间才能使系统内水分正常。目前仍是指导生产过程摸索硫酸配比的一种最简便方法。

根据多年生产经验的摸索，我们认为保持混酸中水分在 1~3% 时，是硫酸及发烟硫酸的最佳配比。

当发烟硫酸过多时，转炉出来的石膏渣会有一种怪怪的味道，并容易出现爆鸣、出渣不顺等现象。当发烟硫酸过低时，转炉出来的石膏渣颜色变灰、显潮湿、烟大、夹带的 HF 多等现象。因此经常观察出渣情况，也是判别 98 酸与发烟酸配比高低的一种简单方法。

### 3.6 尾气风机及系统内各控制点的负压值

AHF 生产装置主要为负压操作；负压由尾气排放处的尾气风机产生。

各种反应气体从进入预洗涤塔开始，经过洗涤塔、初冷器、两级冷凝器、硫酸吸收塔、三级尾气吸收塔、碱洗塔，一直到尾气向空中排放，其行进过程就是靠尾气风机来实现的。尾气风机的吸风负压值应大于生产线设备和管道的压降。通过尾气风机电机调频或调节进

气口阀门，可控制系统负压。

系统负压过大，会造成大量的 HF 气体进入水洗系统，变成 HF 含量很高的氟硅酸；甚至 HF 和 SiF<sub>4</sub> 气体从排气筒排向大气，不但造成产品损失，而且也污染环境。系统负压过小，转炉炉头会冒出反应气。因此，控制好系统负压，是确保生产线正常安全生产、降低消耗、避免环境污染的至关重要环节。

系统负压调节“以转炉炉头不冒气”为主要原则。

本设计提出了以下的控制指标：

表 3-1 系统负压控制值

序号	控制点	控制值 (mmH <sub>2</sub> O)
1	炉头导气管	+2 ~ -10
2	预洗涤塔气体进口	-20
3	洗涤塔气体出口	-40
4	硫酸吸收塔气体出口	-70
5	3#氟硅酸吸收塔出口	-90
6	碱洗涤塔出口	-100
7	引风机进口	-120

### 3.7 精馏塔与脱气塔

为了节约能耗，精馏塔和脱气塔均为带压操作，压力由氟化氢气体汽化产生；控制值为 0.27Mpa。精馏塔的塔顶温度为 55℃~60℃，脱气塔的塔顶温度为 50℃~55℃。通过控制蒸汽流量和 AHF 出液量，就可控制压力和温度在规定的数值。

### 3.8 热风炉系统

热风炉系统就是为转炉内物料的化学反应提供反应热。

通常使用天然气或热煤气作为燃料；天然气或热煤气在燃烧炉内充分燃烧后，在混合炉内与返回来的热风混合，进入输送管道送至转炉夹套的各进风口，在把热能传递给转炉后，回到高温风机进风口，通过高温风机加压，一部分进入混合炉与燃烧高温气混合；另一部分进入空气换热器，在隔离状态与新鲜空气换热后进入烟囱排空；新鲜空气由燃烧风机吸入，经过换热器加热后进入燃烧炉，保证天然气或热煤气的充分燃烧。

此设计的重点是新鲜空气的进量及排放热气的出量，控制好这二个参数，对于降低能耗具有积极作用。热风炉系统各控温点的温度见表 3-2。

表 3-2 热风炉系统温度控制值

序号	控制点	控制值 (°C)
1	燃烧炉出口	900~950
2	混合炉进口	600~650
3	夹套进口	550~600
4	夹套出口	350~450
5	高温风机出口	300~350
6	换热器烟气出口	150~200
7	燃烧风机进口	250~300

#### 4. 结束语

从资源状况和生产成本来看，用磷化工和磷肥行业的副产品生产氟化氢是最优选择。这需要磷化工磷肥行业与氟化工行业共同努力，互相携手，才能有大的作为。

从萤石粉与硫酸反应生产氟化氢的工艺来看，“气固相流化床连续法”和“无转炉法”是对传统工艺的创新，继续完善和改进工艺技术，将为氟化氢生产带来新气象；但在近几年内甚或是较长一段时期内，传统的转炉法仍将是主流。优化设计的工艺技术系统性强，技术突破程度较大；其设计理念和设计成果，可极大地促进我国氟化氢生产过程的安全生产、节能降耗及环保治理；为新建氟化氢生产线或对原有生产线进行技术改造提供了一个更好的选择。优化设计成果的推广，对我国氟化氢行业的健康发展及技术进步，有着重大的战略意义。

本文之目的，意在向业内人士“抛砖”，希望能引出更多专家的“玉”，为我国 AHF 产业的发展共同做出贡献。

本文得到了氟化工技术专家应学来先生的悉心指导，在此表示衷心感谢！

参考资料：

1. 袁野《中国萤石的行业情况及发展前景》 《生产力研究》 No.2-2010
2. 《2011 年中国磷肥产量分地区统计》来自“中国产业研究报告网” <http://www.chinairr.org>
3. 徐建国 周贞锋《我国氟化氢产品生产技术的现状及发展趋势》 《化工生产与技术》 2010-06
4. 《萤石粉与硫酸反应基础数据》 衢州市鼎盛化工科技有限公司实验记录 2009-02
5. 张宏岩 钟丽清《无水氟化氢生产控制》 《中国石油和化工标准与质量》 2012-01