无水氟化氢生产工艺技术研究进展

张文超

（湖北三宁化工股份有限公司，湖北 枝江 443200）

［摘 要］目前工业化生产无水氟化氢的工艺大致可以分为萤石法和氟硅酸法。由于萤石法属于国家限制类生产工艺，使得湿法磷酸副产氟硅酸法成为主流的研究方向，也因此衍生出了多种工艺。主要探讨萤石法和氟硅酸法两种工艺过程及其优缺点，并对未来的研究方向提出建议。

［关键词］无水氟化氢；萤石；湿法磷酸；氟硅酸；生产工艺
［中图分类号］TQ124.3 ［文献标志码］A ［文章编号］2097-4566（2025）02-0081-07

Research progress on production process technology of anhydrous hydrogen fluoride

ZHANG Wenchao

（*Hubei Sanning Chemical Co., Ltd., Zhijiang* 443200, *China*）

Abstract: Currently, the industrialized production processes of anhydrous hydrogen fluoride can be roughly divided into fluorite method and fluorosilicic acid method. Due to the fluorite method being restricted by the state, the production of anhydrous hydrogen fluoride from wet-process phosphoric acid by-product fluorosilicic acid has become the mainstream research direction, leading to the emergence of various processes. the process and advantages and disadvantages of the above two technologies, and proposes suggestions for future research directions.

Key words: anhydrous hydrogen fluoride; fluorite; wet-process phosphoric acid; fluorosilicic acid; production process

0 引言

氟化氢（HF）常温下为无色液体或气体，沸点为19.4 ℃，高毒，具有强腐蚀性和渗透性，能腐蚀玻璃、牙齿、骨骼，可以经过呼吸道、消化道、皮肤进入人体血液使人体内钙迅速流失，产生头晕、恶心、呕吐、心悸等症状。氟化氢在常温常压下相对稳定，但需在低温下储存。氟化氢易溶于水，在空气中易挥发产生白雾。

氟化氢是现代氟化工的基础，用途极其广泛。在无机盐行业，是制取含氟化合物的原料，比如生产氟化铝、冰晶石、氟化钠、氟碳化合物等；在半导体行业，氟化氢可用于半导体表面蚀刻，比如在制造集成电路时，通过氟化氢对硅片进行蚀刻，以形成特定的电路图案；在玻璃加工行业，可以用来浸蚀玻璃，使玻璃仪表生成刻度，在玻璃器皿和镜子上刻花刻字等；在催化剂行业，可以用于烷基化反应的催化剂；在电子行业，可以用作强酸腐蚀剂，与硝酸、乙酸、氨水等配合使用；在制冷剂行业，是生产氟利昂的原料；在原子能行业，是制取元素氟的原料。

目前无水氟化氢的来源大部分都是采用萤石与浓硫酸反应制得，该工艺发展至今已经有将近50年的历史，从引进国外技术到技术渐渐国产化，该工艺也逐渐变得成熟、安全、可靠。但是随着我国氟化工产业高速发展，作为无水氟化氢生产原料的萤石矿被过度开采，导致国家不得不采取了严格的管控措施，萤石矿逐渐成了国家战略性保护资源，萤石法生产无水氟化氢工艺因此被限制发展，研究也变得越来越少。

我国磷矿石中氟资源储量远大于萤石矿，磷矿石中w(F)为3%左右，其储量接近1亿t，我国萤石矿与磷矿石中氟资源的比例接近3∶5。磷矿石主要被用于湿法磷酸的生产以及配套生产磷肥产品，其生产过程中伴生的氟绝大多数都以氟硅酸的形式进行了回收（工艺状况好的企业氟的回收率可以达

［收稿日期］2024-11-25
［作者简介］张文超(1985-)，男，湖北天门人，从事湿法磷酸及相关领域研究。

到每生产五氧化二磷1 t回收氟约65 kg），我国磷肥企业氟硅酸总产能超过了150万t/a，折算为无水氟化氢产量可达125万t/a，对比当前我国无水氟化氢164万t/a的产能，可以满足75%以上的市场需要。但是大部分磷肥生产企业，把氟硅酸制成氟硅酸钠、氟硅酸钾等低价值的产品出售或者直接将低浓度氟硅酸外售，经济性不高。若能将大部分氟硅酸用于生产为无水氟化氢产品，可以从源头上保护国家战略资源萤石矿，同时将低附加值的氟硅酸转化为高附加值的无水氟化氢产品，使磷肥生产企业从中获取高额经济效益，也可以刺激湿法磷酸生产技术的提升，以提高氟的回收率，减少氟资源的浪费，保护氟资源对环境造成的污染。经过计算，用湿法磷酸生产过程中副产的氟硅酸生产无水氟化氢产品，其成本大约为6 000元/t，而萤石法生产工艺成本大约为1万元/t。无水氟化氢产品价格目前一直处于上升趋势，一般稳定在1.2万元/t以上。可见，用副产氟硅酸生产无水氟化氢产品利润极高，发展前景广阔。

因此，近年来我国对湿法磷酸副产氟硅酸生产无水氟化氢的工艺技术进行了大量研究，但是大部分都只停留在实验阶段，真正工业化的生产技术被国外垄断。2008年，瓮福（集团）有限责任公司引进瑞士BUSS公司的技术，建成了一套2万t/a的氟硅酸生产无水氟化氢装置，并实现了长周期运行，标志着我国在氟硅酸法生产无水氟化氢技术上取得了重大突破，后续瓮福（集团）有限责任公司与多家磷肥生产企业合作建设了多套类似生产装置，但是该工艺过程核心技术仍然被技术提供方封锁，瓮福（集团）有限责任公司每年还要给国外技术提供方高额专利费，而且关键设备只能从对方手中采购，这极大地限制了该生产工艺技术在国内的快速推广，因此我国亟须自行研发出一种成熟的、安全的、可靠的生产工艺技术来打破这种技术封锁，取代进口，为磷肥生产企业的发展谋划一条出路。

1　无水氟化氢生产工艺技术介绍

1.1　萤石法[1-4]

该工艺以萤石粉、浓硫酸和发烟硫酸为主要原料，其生产工艺如图1所示。

工艺过程是：湿的萤石粉经烘粉炉烘干至水分合格后加入回转炉内，再将$w(H_2SO_4)$ 98%的浓硫酸和$w(H_2SO_4)$ 105%的发烟硫酸按一定比例加入混酸槽混合后连续打入回转炉内与萤石粉在500 ℃左右的高温下进行分解反应，产生的混合气体用浓

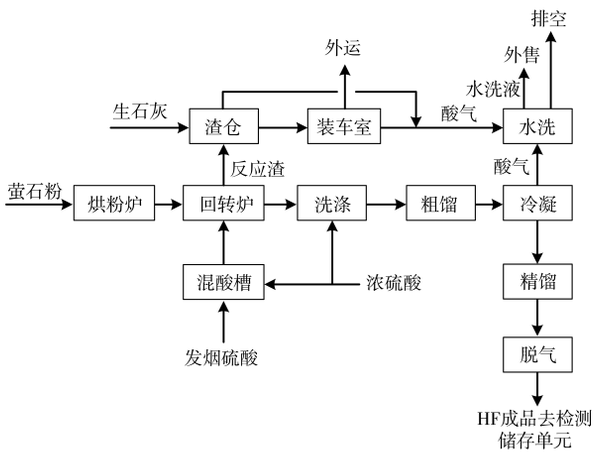

图1　萤石法生产无水氟化氢工艺流程

Fig. 1　Production process flow of anhydrous hydrogen fluoride by fluorite method

硫酸洗涤水分和其他杂质后进入粗馏塔除去大部分硫酸和水分，随后进入冷凝器冷凝，未冷凝的酸气进入水洗塔经水洗合格后排空，冷凝的粗氟化氢进入精馏塔精馏，除去剩余的硫酸和水分，含氟化氢、二氧化硫、四氟化硅等的低沸点气体进入脱气塔脱去低沸点的杂质气体后，得到无水氟化氢合格产品，最后打入成品储存单元。回转炉内产生的反应渣进入渣仓用生石灰中和后进入装车室外运处理，过程中产生的酸气进入水洗系统经水洗合格后排空。水洗产生的$w(H_2SiF_6)$ 25%左右的氟硅酸水洗液外售处理。工艺过程中产生的所有含氟硫酸回到回转炉中继续参与反应。

主要反应方程为：

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + 2HF\uparrow 。 \quad (1)$$

该工艺的优点是：发展历程较长，工艺技术成熟。缺点是：萤石属于国家战略性保护资源，发展受限，生产成本高、能耗高，萤石粉被硫酸钙包裹，使反应不完全，氟收率相对较低，反应渣和洗涤液的处理是行业内的难题。我国萤石法生产企业的发展水平参差不齐，还存在着单炉生产量小、单耗高、产品质量不稳定、设备腐蚀严重、环境污染严重等问题。

1.2　氟硅酸法[5-7]

该工艺是以氟硅酸和浓硫酸为主要原料，工艺流程如图2所示。

工艺过程是：先将低浓度的氟硅酸进行真空浓缩为$w(H_2SiF_6)$ 30%左右的中浓氟硅酸，浓缩过程中产生的二次冷凝水一部分进入尾洗作为补水，剩下的进入污水处理站。中浓氟硅酸进入增浓工序吸收后续分解工序过来的四氟化硅气体进一步提浓到

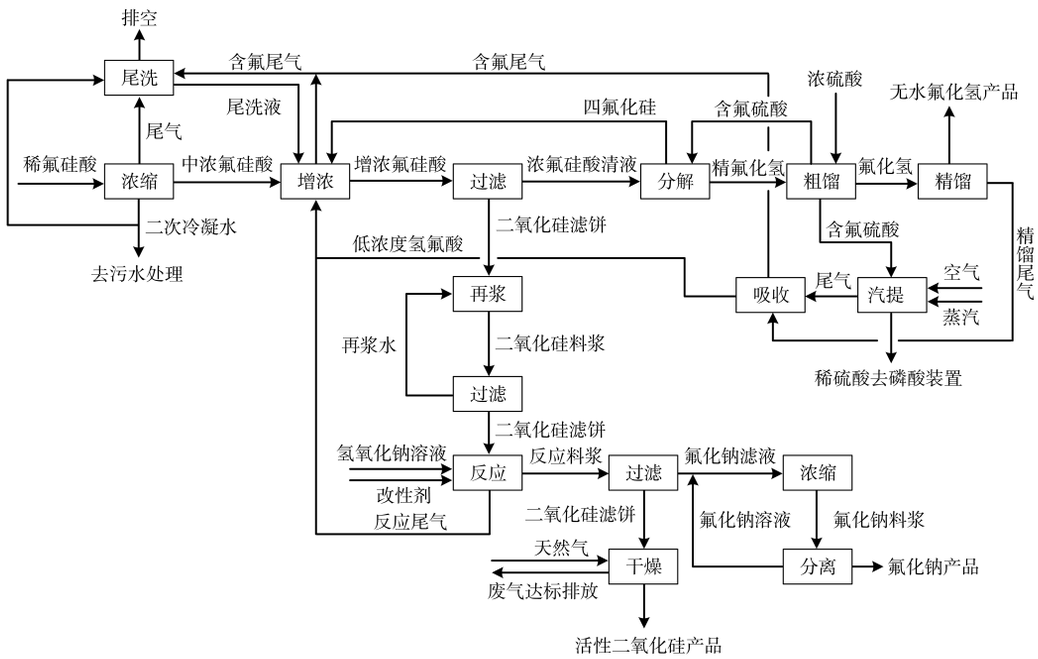

图2　氟硅酸法生产无水氟化氢工艺流程

Fig. 2　Production process flow of anhydrous hydrogen fluoride by fluorosilicic acid method

$w(H_2SiF_6)$ 60%以上，然后过滤，产生的二氧化硅滤饼经再浆后打到二氧化硅车间进行过滤，过滤后的滤液作为再浆水循环使用，过滤产生的滤饼经再浆后打入反应工序，加入氢氧化钠溶液和改性剂在一定温度下进行反应，反应尾气返回增浓工序循环使用，反应料浆经过滤得到二氧化硅滤饼，经干燥除尘后成为纳米级活性二氧化硅产品。反应料浆过滤产生的氟化钠滤液经浓缩、分离后得到氟化钠产品，分离出的含氟化钠溶液返回浓缩工序循环使用。增浓得到的$w(H_2SiF_6)$ 60%以上的氟硅酸清液进入分解工序与粗馏过来的含氟硫酸发生分解反应得到四氟化硅气体，返回增浓工序，分解反应得到的含氟硫酸经170 ℃左右高温蒸发出氟化氢后进入粗馏塔，加入浓硫酸洗涤脱水，含氟硫酸部分返回分解反应工序使用，一部分进入汽提工序，用蒸汽和空气汽提出其中大部分的氟化氢后输往磷肥厂湿法磷酸装置消化，而汽提产生的含氟气体进入吸收工序用水进行冷却吸收得到低浓度氢氟酸，部分用于系统熬煮，部分输往增浓工序回到系统中提高氟的收率。粗馏塔出来的粗氟化氢冷凝后进入精馏工序除去剩余的水分和其他杂质气体后得到无水氟化氢产品，精馏尾气进入吸收工序用水冷却吸收变成低浓度氢氟酸。吸收尾气、浓缩尾气、增浓尾气均进入尾气洗涤工序，用水或碱液洗涤合格后达标排放，洗涤产生的尾洗液进入增浓工序返回系统中继续回收氟，碱洗得到的氟化钠溶液进入二氧化硅车间回收其中的氟化钠。

主要的反应方程式为：

$$H_2SiF_6 + H_2SO_4 \xlongequal{} SiF_4\uparrow + 2HF\uparrow + H_2SO_4\text{（稀）；} \quad (2)$$

$$3SiF_4 + 2H_2O \xlongequal{} 2H_2SiF_6 + SiO_2\downarrow\text{。} \quad (3)$$

该工艺的优点是原料来源为湿法磷酸生产中的副产品，生产成本低，收益高。缺点是生产工艺受到国外企业的封锁，国内成熟的工艺几乎没有；并且氟的损失相对较高，生产中产生大量的含氟稀硫酸只能依托湿法磷酸生产装置消化，对湿法磷酸装置生产造成较大影响，同时氟硅酸在真空浓缩过程中产生大量含氟废水，其中氟的质量分数达到1%左右，污水处理站处理困难，这也给湿法磷酸生产企业带来承重负担。

2　无水氟化氢工艺技术发展趋势

2.1　萤石法工艺技术的发展趋势

2.1.1　气固流化床法[8]

该工艺是以水蒸气、三氧化硫和萤石粉为主要原料，工艺过程大体上与传统的萤石法一致，只是回转炉替换成气固流化床，增加了旋风分离器，而对原料萤石粉的含水和品位要求没有那么苛刻[3,12]。工艺过程是：萤石矿经粉碎成萤石粉后从流化床上部加入形成床层，水蒸气与三氧化硫按一定比例从流化床底部进入发生放热反应生成硫酸后再与萤石粉在400 ℃左右反应生成混合气体，经旋风分离器

分离出固体颗粒后经洗涤吸收除去酸气和水分后进入粗馏塔除去大部分硫酸和水分，随后进入冷凝器冷凝，未冷凝的酸气进入水洗塔经水洗合格后排空，冷凝的粗氟化氢进入精馏塔精馏，除去剩余的硫酸和水分，含氟化氢、二氧化硫、三氧化硫、四氟化硅等的低沸点气体进入脱气塔脱去低沸点的杂质气体后，得到无水氟化氢合格产品，最后打入成品检测储存单元。流化床内产生的反应渣进入渣库用生石灰中和后进入装车室外运处理，过程中产生的酸气进入水洗系统经水洗合格后排空。水洗产生的25%左右的氟硅酸水洗液外售处理。工艺过程中产生的所有含氟硫酸经气化后返回流化床循环利用。

该工艺的优点是利用三氧化硫与水蒸气反应提供大量热量可以降低氟化钙与硫酸反应的温度和能耗，而且利用气固流化床作为反应器有利于传质和传热过程，反应效率较高，萤石转化率可达98%以上，流化床中萤石粉处于流化状态，也彻底解决了萤石粉包裹、结块、粘壁的问题。缺点是该工艺本身需要加入水蒸气，对生产设备的耐腐蚀性要求较高，目前只停留在实验阶段，工业化应用尚需在反应器设计、设备防腐、生产操作与控制等方面进行大量深入的研究。

2.1.2 气液固流化床法[8]

该工艺是以分散相（如六氟代苯）、萤石粉和浓硫酸为主要原料。工艺过程是：萤石矿破碎、烘干后加入流化床中形成床层，再加入硫酸进行反应，产生的一部分气体从流化床底部进入进行气提并使后续加入的萤石粉流化，期间加入分散相，使萤石粉与分散相充分混合后再与硫酸在200 ℃左右反应，整个过程分散相不参与反应。反应产生的带分散相的混合气体经气液分离器分离出分散相返回流化床，混合气体进行洗涤除去酸气和水分后进入粗馏塔除去大部分硫酸和水分，随后进入冷凝器冷凝，未冷凝的酸气进入水洗塔经水洗合格后排空，冷凝的粗氟化氢进入精馏塔精馏，除去剩余的硫酸和水分，含氟化氢、二氧化硫、三氧化硫、四氟化硅等的低沸点气体进入脱气塔脱去低沸点的杂质气体后，得到无水氟化氢合格产品，最后打入成品检测储存单元。流化床内产生的反应渣进入渣库用生石灰中和后进入装车室外运处理。工艺过程中产生的酸气进入水洗系统经水洗合格后排空。水洗产生的质量分数25%左右的氟硅酸水洗液外售处理。反应过程中产生的所有含氟硫酸返回流化床循环利用。

该工艺的优点是有分散相存在使反应过程不黏稠，反应易于控制，反应温度能降低到200 ℃左右，能耗较低，反应效率高，氟收率高达99%以上，也彻底解决了萤石粉包裹、结块、粘壁的问题，而且与2.1.1中的工艺相比没有水蒸气的加入，流化床防腐要求降低。缺点是分散相较贵，而且反应过程中损耗较大。

2.1.3 低温法[9]

该工艺是以溶剂如冰醋酸或磷酸、萤石粉、浓硫酸为主要原料。工艺过程是：将萤石矿破碎、烘干后加入到一种对氟化钙有一定溶解度的溶剂中，进行搅拌溶解后加入反应器中，再加入硫酸进行反应，反应在液相和搅拌条件下进行，反应器温度控制在90 ℃左右即可，反应直接得到精制的氟化氢气体，溶剂进行回收利用，整个过程溶剂不参与反应。

该工艺优点是温度低、能耗低、投资省，对反应器防腐要求低，氟化氢气体纯度高，也彻底解决萤石粉包裹、结块、粘壁的问题。缺点是该技术虽然被报道工业试验取得成功，但技术保密，市场上未见工业化装置，而且氟化氢气体与溶剂互溶，分离较困难，溶剂损耗很大。

2.2 氟硅酸法工艺技术的发展趋势

2.2.1 人造氟化钙酸法[10]

该工艺是以氟硅酸、氨气、熟石灰、浓硫酸为主要原料。工艺过程是：先将氟硅酸氨化得到二氧化硅沉淀和氟化铵溶液，过滤得二氧化硅滤饼，经再浆后打到二氧化硅处理工序进行过滤，过滤后的滤液作为再浆水循环使用，过滤产生的滤饼经再浆后打入反应工序，加入氢氧化钠溶液和改性剂在一定温度下进行反应，反应料浆经过滤得到二氧化硅滤饼，经干燥除尘后成为纳米级活性二氧化硅产品。反应料浆过滤产生的氟化钠滤液经浓缩、分离后得到氟化钠产品，分离出的含氟化钠溶液返回浓缩工序循环使用。氟化铵溶液用熟石灰中和得到氟化钙沉淀，释放出的氨气返回前面工序循环使用，氟化钙沉淀经过滤、粉碎、烘干后打入回转炉内，再将$w(H_2SO_4)$ 98%的浓硫酸和$w(H_2SO_4)$ 105%的发烟硫酸按一定比例加入混酸槽混合后连续打入回转炉内与烘干的萤石粉在500 ℃左右的高温下进行分解反应，产生的混合气体用浓硫酸洗涤水分和其他杂质后进入粗馏塔除去大部分硫酸和水分，随后进入冷凝器冷凝，未冷凝的酸气进入水洗塔经水洗

合格后排空，冷凝的粗氟化氢进入精馏塔精馏，除去剩余的硫酸和水分，含氟化氢、二氧化硫、四氟化硅等的低沸点气体进入脱气塔脱去低沸点的杂质气体后，得到无水氟化氢合格产品，最后打入成品检测储存单元。回转炉内产生的反应渣进入渣库用生石灰中和后进入装车室外运处理，过程中产生的酸气进入水洗系统经水洗合格后排空。水洗产生的质量分数25%左右的氟硅酸水洗液外售处理。工艺过程中产生的所有含氟硫酸回到回转炉中继续参与反应

主要的反应方程为（4）（5）（1）：

$$H_2SiF_6+6NH_3+2H_2O=\!=\!=6NH_4F+SiO_2\downarrow; \quad (4)$$

$$2NH_4F+CaCO_3=\!=\!=CaF_2+CO_2\uparrow+2NH_3\uparrow+H_2O。 \quad (5)$$

该工艺的优点是所得氟化钙的质量分数可达97.7%以上，氟收率达到97%以上。缺点是生成的氟化钙固体细小、不易沉降、难过滤，并且生产氟化钙工艺较长、成本相对较高，同时拥有萤石法生产无水氟化氢的缺点，工业化难度较大，更适合于萤石粉缺乏或价格高的国家和地区。

2.2.2　氟硅酸盐法[11]

该工艺是以氟硅酸、氢氧化钾（或其他盐碱等）、浓硫酸为主要原料。工艺流程如图3所示。

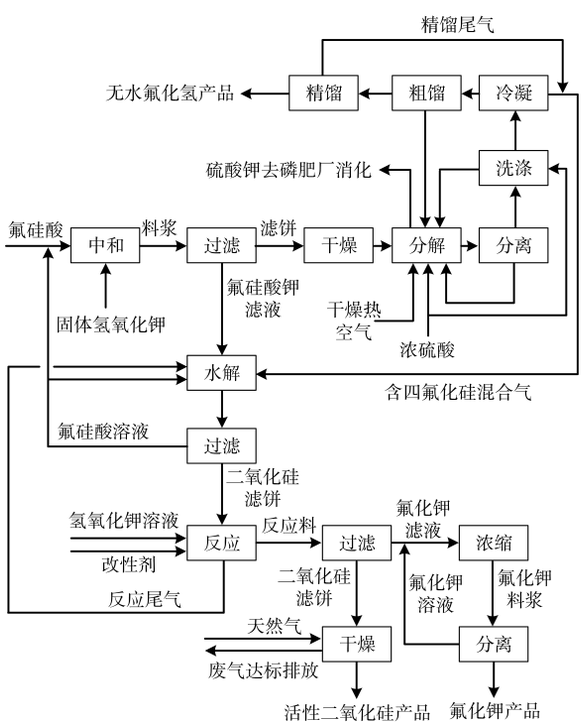

图3　氟硅酸盐法生产无水氟化氢工艺流程

Fig. 3　Production process flow of anhydrous hydrogen fluoride by fluosilicate method

工艺过程是：先将固体氢氧化钾加入氟硅酸中进行中和反应生成氟硅酸钾沉淀，经过滤得氟硅酸钾滤饼，干燥后加入气液流化床中，流化床底部通入干燥的热空气使氟硅酸钾粉末成流化态，从流化床中上部喷入浓硫酸与流化态的氟硅酸钾粉末反应得到混合气体，经旋风分离器分离出固体颗粒返回流化床，混合气体经洗涤除去酸气和水分后进入冷凝器冷凝，未冷凝的含四氟化硅混合气返回前面工序与氟硅酸钾滤液进行水解反应生成一定浓度的含氟硅酸和二氧化硅的料浆，经过滤后得二氧化硅滤饼，滤液为氟硅酸溶液返回水解工序继续吸收含四氟化硅混合气体，达到一定浓度后再返回中和工序循环使用，二氧化硅滤饼与一定浓度的氢氧化钾溶液和改性剂在一定温度下反应，得到的反应气体返回水解工序循环使用，反应料浆经过滤得到二氧化硅滤饼，再干燥后得到活性二氧化硅产品，过滤得到的氟化钾滤液经浓缩、分离后得到氟化钾产品，分离得到的氟化钾溶液返回前面浓缩工序循环使用。冷凝工序得到的粗氟化氢进入粗馏塔除去剩余的硫酸和水分再进入精馏塔除去低沸点的杂质气体后，得到无水氟化氢合格产品。流化床反应工序得到的硫酸钾渣运输到磷肥厂生产复合肥。

主要的反应方程为：

$$H_2SiF_6+2KOH=\!=\!=K_2SiF_6\downarrow+2H_2O; \quad (6)$$

$$K_2SiF_6+H_2SO_4(浓)=\!=\!=2HF\uparrow+K_2SO_4+SiF_4\uparrow; \quad (7)$$

$$3SiF_4+2H_2O=\!=\!=2H_2SiF_6+SiO_2\downarrow; \quad (8)$$

$$2KOH+H_2SiF_6\longrightarrow 2KF+SiF_4\uparrow+2H_2O。 \quad (9)$$

该工艺优点是原料成本低，设备防腐要求不是特别高，反应温度在200 ℃左右，工艺能耗低，氟的回收率高，对氟硅酸无浓度要求，工艺适应范围广，工艺过程产生的所有副产物都得到了有效的回收利用，符合国家循环经济的要求，环保压力小。缺点是要工业化利用还需要进一步的试验。

2.2.3　氟硅酸直接分解法[12-15]

该工艺是以氟硅酸为主要原料，是瑞士Buss公司早期研发的工艺，工艺过程是：先将氟硅酸浓缩到$w(H_2SiF_6)$ 30%以上，再让其在温度150 ℃以上进行分解，得到氟化氢和四氟化硅，四氟化硅返回前面工序提浓氟硅酸，并生成二氧化硅沉淀，过滤得到的二氧化硅滤饼经再浆后打到二氧化硅处理工序进行过滤，过滤后的滤液作为再浆水循环使用，过滤产生的滤饼经再浆后打入反应工序，加入氢氧化钠溶液和改性剂在一定温度下进行反应，反应料浆经过滤得到二氧化硅滤饼，经干燥除尘后成为纳米级活性二氧化硅产品，反应料浆过滤产生的

氟化钠滤液经浓缩、分离后得到氟化钠产品，分离出的含氟化钠溶液返回浓缩工序循环使用。氟硅酸分解得到的粗氟化氢气体用多元醇或其他有机溶剂吸收，再用聚乙二醇或其他有机化合物萃取多元醇中的氟化氢，经解析分离得到粗氟化氢气体，再经精馏除去水分和有机溶剂后得到无水氟化氢产品，有机溶剂返回前面工序循环使用。

主要的反应方程为（8）（10）：

$$H_2SiF_6 \longrightarrow 2HF\uparrow + SIF_4\uparrow 。 \quad (10)$$

该工艺的优点是路线短、工艺条件温和，对设备防腐要求低，物料可循环使用，无需使用浓硫酸，不存在副产稀硫酸消化问题。缺点是氟收率不高，有机溶剂有一定的消耗，会产生大量的含氟废水需要进行处理，环保压力较大。

2.2.4 氟硅酸间接分解法[16-17]

该工艺是以氨气、氟化钠或氟化钾、氟硅酸为主要原料。工艺过程是：先将氟硅酸氨解得到氟化铵溶液和二氧化硅沉淀，过滤得二氧化硅滤饼经再浆后打到二氧化硅处理工序进行过滤，过滤后的滤液作为再浆水循环使用，过滤产生的滤饼经再浆后打入反应工序，加入氢氧化钠溶液和改性剂在一定温度下进行反应，反应料浆经过滤得到二氧化硅滤饼，经干燥除尘后成为纳米级活性二氧化硅产品，反应料浆过滤产生的氟化钠滤液经浓缩、分离后得到氟化钠产品返回前面工序循环使用，分离出的含氟化钠溶液返回氟化钠浓缩工序循环使用。氟化铵溶液与氟化钠进行反应生成氟氢化钠和氨气，氨气返回前面氨解工序循环使用，氟氢化钠则在温度 300 ℃以上分解得到粗氟化氢气体和氟化钠，氟化钠返回前面工序循环使用，粗氟化氢气体经冷凝、精馏除去水分和杂质后得到无水氟化氢产品。

主要的反应方程为（4）（11）（12）：

$$NH_4F + NaF \xlongequal{} NaHF_2 + NH_3\uparrow ; \quad (11)$$

$$NaHF_2 \longrightarrow HF\uparrow + NaF。 \quad (12)$$

该工艺的优点是得到氟化氢较为纯净，只需一步精馏就可以得到无水氟化氢产品，物料可循环使用，无需使用浓硫酸，不存在副产稀硫酸消化问题。缺点是工艺流程长，工艺过程不易控制，氟收率不高，能耗较高，总体经济性不高。

2.2.5 氟硅酸硫酸氢氨法[1]

该工艺是以氟硅酸、氨气、硫酸氢氨为主要原料。工艺过程是：先将氟硅酸进行氨解得到氟化铵溶液和二氧化硅沉淀，过滤得二氧化硅滤饼经再浆后打到二氧化硅处理工序进行过滤，过滤后的滤液作为再浆水循环使用，过滤产生的滤饼经再浆后打入反应工序，加入氢氧化钠溶液和改性剂在一定温度下进行反应，反应料浆经过滤得到二氧化硅滤饼，经干燥除尘后成为纳米级活性二氧化硅产品，反应料浆过滤产生的氟化钠滤液经浓缩、分离后得到氟化钠产品返回氟化钠浓缩工序循环使用。氟化氨溶液经浓缩结晶得到氟化铵固体，再与硫酸氢氨在一定温度下反应得到粗氟化氢和硫酸铵，加热分解硫酸铵得到硫酸氢氨和氨气返回前面工序循环使用，粗氟化氢经冷凝、精馏除去水分和杂质后得到无水氟化氢产品。

主要的反应方程为（4）（13）（14）：

$$NH_4F + NH_4HSO_4 \xlongequal{} HF\uparrow + (NH_4)_2SO_4; \quad (13)$$

$$(NH_4)_2SO_4 \longrightarrow NH_4HSO_4 + NH_3\uparrow 。 \quad (14)$$

该工艺的优点是硫酸氢铵和液氨可以循环使用，工艺过程不产生其他副产品，没有使用浓硫酸，不会产生大量含氟稀硫酸需要处理，环保压压力相对较小。缺点是需要浓缩氟化铵溶液和高温分解硫酸铵，能耗较高，氟化铵的收率不高，氟的收率不高，整个工艺经济性不高。

3 其他工艺

萤石法中最近几年出现了用伴生萤石矿与浓硫酸反应制取无水氟化氢的工艺[18-20]，该工艺可以突破单一萤石矿被国家管控的限制，使萤石法生产无水氟化氢技术进一步向前发展，但是伴生细萤石矿中氟化钙含量较低（质量分数 85%左右），杂质含量高，氟转化率低，物料及能量消耗更高，希望伴生萤石矿回收技术有朝一日能突破瓶颈，最终让该工艺实现工业化。

氟硅酸法中出现了用有机溶剂萃取[21]氟硅酸形成氟硅酸有机相，直接加热浓缩氟硅酸有机相或者加入有机碱形成有机碱氟化盐再加热分解得到粗氟化氢，经冷却、精馏除去杂质后得到无水氟化氢产品，有机相进行回收循环使用，产生的副产二氧化硅经改性制取纳米级二氧化硅。这些方法最大的缺点是有机溶剂与氟化氢互溶导致分离困难，而且有机溶剂会直接影响无水氟化氢的产品质量，有机溶剂均较贵，实际工艺过程中消耗较大。

当今国内无水氟化氢的生产工艺技术已经得到了蓬勃发展，但是很多都因工艺过程中涉及的物料毒性大、腐蚀性大、设备选型难、副产物处理难、环保压力大、能耗高、经济性不高等问题受到了制约，真正实现工业化的工艺技术很少。

4　结语

目前我国的萤石法生产无水氟化氢工艺技术已得到长时间的发展，生产装置成熟可靠，但受制于萤石矿的战略性保护，工艺技术发展受限。

氟硅酸法生产无水氟化氢，不仅有利于氟化工的高效发展，也有利于磷肥行业的高效发展，同时还可大大缓解萤石资源紧张问题，对于社会经济的可持续发展有着重大的战略意义。

笔者认为从无水氟化氢生产工艺技术当前的发展趋势来看更具有研究价值的工艺是氟硅酸盐酸法，该工艺氟的收率高、能耗低、生产成本低、经济效益高，其副产物硫酸钾可以直接给磷肥生产装置消化，资源得到了最大化利用，也无后顾之忧，并且生产过程中不会产生大量的含氟废水，环保压力小。

［参考文献］

［1］ 徐建国,周贞锋,应盛荣.我国氟化氢产品生产技术的现状及发展趋势[J].化工生产与技术,2010,17(6):8-14.
XU J G, ZHOU Z F, YING S R. The situation and development tendency of hydrogen fluoride in China[J]. Chemical Production and Technology, 2010,17(6):8-14.

［2］ 刘帅杰.我国氟化氢的生产现状及发展趋势[J].生态产业科学与磷氟工程,2024,39(10):44-48.
LIU S J. Current status and development trends of hydrogen fluoride production in China [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluoride Engineering, 2024, 39(10):44-48.

［3］ 陆祖勋.论萤石和硫酸的反应及其工艺[J].轻金属,2006(4):9-13.
LU Z X. On the reaction of fluorite and sulfuric acid and its process[J]. Light Metals, 2006(4):9-13.

［4］ 李婉红.萤石-硫酸法生产氟化氢工艺安全的优化研究[J].浙江化工,2023,54(5):34-37,44.
LI W H. Optimization Study on Safety of Hydrogen Fluoride Production by fluorite-Sulfuric Acid Method [J]. Zhejiang Chemical Industry, 2023, 54(5):34-37,44.

［5］ 李志祥.湿法磷酸副产氟硅酸生产氢氟酸与白炭黑的工艺技术[J].磷肥与复肥,2008,23(4):52-54.
LI Z X. Technology for production of hydrofluoric acid and white carbon black from fluorosilicic acid-by-product of WPA [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2008, 23(4):52-54.

［6］ 李金安,丁洁,陈湘鼎.无水氟化氢的制备工艺[J].有机氟工业,2022(1):48-50.
LI J A, DING J, CHEN X D. Preparation Technology of Anhydrous Hydrogen Fluoride [J]. Organo-Fluoride Industry, 2022(1):48-50.

［7］ 屈吉艳,杨兴东,陈高祥,等.氟硅酸制备氟化氢工艺综述及利用微通道反应器制备无水氟化氢技术简介[J].磷肥与复肥,2021,36(3):27-31.
QU J Y, YANG X D, CHEN G X, et al. Review of preparation process of hydrogen fluoride from fluorosilicic acid and technology introduction of anhydrous hydrogen fluoride preparation by micro-channel reactor [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2021,36(3):27-31.

［8］ 王占前,旷戈,林诚,等.氟化氢生产技术进展[J].化工生产与技术,2009,16(6):1-5,7.
WANG Z Q, KUANG G, LIN C, et al. Progress in processing technologies of hydrogen fluoride[J]. Chemical Production and Technology, 2009,16(6):1-5,7.

［9］ 佚名.低温法氟化氢工业试验获成功[J].化工科技市场,2008,31(3):38.
ANONYMITY. The industrial trial of low-temperature hydrogen fluoride method has been successful[J]. Chemical Technology Market, 2008,31(3):38.

［10］ 王向新,董文胜.以氟硅酸为原料生产无水氟化氢新工艺[J].化工设计,2011,21(6):3-5,1.
WANG X X, DONG W S. New process of production of anhydrous hydrogen fluoride from fluorosilicic acid [J]. Chemical Design, 2011, 21(6):3-5,1.

［11］ 郝建堂.氟硅酸、氧化镁制无水氟化氢联产优质硫酸镁工艺研究[J].无机盐工业,2019,51(8):40-43.
HAO J T. Study on producing anhydrous hydrogen fluoride by fluorosilicic acid and magnesium oxide and combined production high quality magnesium sulfate [J]. Inorganic Chemical Industry, 2019,51(8):40-43.

［12］ 王建萍.低品位氟资源制备无水氟化氢工艺研究进展[J].河南化工,2022,39(7):15-18.
WANG J P. Research progress in preparation of anhydrous hydrogen fluoride from low-grade fluorine resources[J]. Henan Chemical Industry, 2022,39(7):15-18.

［13］ 李勇辉,明大增,李志祥,等.磷肥副产氟硅酸制备氟化氢技术[J].磷肥与复肥,2010,25(2):48-51.
LI Y H, MING D Z, LI Z X, et al. Preparation technology of hydrogen fluoride from by-product fluosilicic acid of phosphate fertilizer production [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2010, 25(2):48-51.

［14］ 杨勇,陈海洋,李煜坤,等.无水氟化氢和氟化铝工艺研发及工业应用进展[J].无机盐工业,2023,55(9):17-25.
YANG Y, CHEN H Y, LI Y K, et al. Progress process development and industrgial application for anhydrous hydrogen fluoride and aluminum fluoride [J]. Inorganic Chemical Industry, 2023, 55(9):17-25.

［15］ 胡宏,刘旭.无水氟化氢生产技术的研究进展[J].化工技术与开发,2012,41(6):16-19.
HU H, LIU X. Research progress in anhydrous hydrogen fluoride production[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2012, 41(6):16-19.

［16］ 张志业,王励生.由磷肥厂副产氟硅酸生产无水氟化氢[J].硫磷设计与粉体工程,2006(2):6-9,53.
ZHANG Z Y, WANG L S. Production of anhydrous hydrogen fluoride with by product fluorosilicic acid from phosphate fertilizer plant [J]. Sulfur Phosphorus & Bulk Materials Handing Related Engineering, 2006(2):6-9,53.

［17］ 薛河南,明大增,杨劲,等.我国磷肥副产氟硅酸的综合利用

（下转第117页）