

# 我国氟化钾生产技术的现状及发展趋势

周贞锋 徐建国 张良 叶文龙

(衢州市鼎盛化工科技有限公司 浙江衢州 324000)

摘要：氟化钾是重要的无机氟化盐之一，广泛用作氟化剂，玻璃雕刻，焊接助熔剂，水气和氟化氢气体的吸收剂，络合剂，掩蔽剂，金属分析，食品包装材料防腐等。本文介绍了氟化钾的用途、生产及技术现状，并指出了相应的生产工艺改进的方向。

Abstract: Potassium fluoride is one of important fluoride, is a useful material in the intermediate of pesticide, medicine etc. The production use and the production status, manufacturing problems of product potassium fluoride is described in the paper. And indicate that the corresponding direction of the production process improvement.

关键词：氟化钾 氟硅酸 发展趋势

Keywords: potassium fluoride, fluorosilicate acid, trend of development

氟化钾分子式  $KF$ ，分子量 58.1，为无色立方晶体。氟化钾易溶于水，水溶液呈碱性，能腐蚀玻璃和陶瓷，溶于氢氟酸及液氨，微溶于醇及丙酮。氟化钾比较稳定，加热至升华温度才少许分解。氟化钾水溶液在低于  $40.2^{\circ}C$  时可结晶析出二水合物的单斜晶体（二水合物在  $41^{\circ}C$  以上时可自溶解）。氟化钾有毒。

## 一、氟化钾的用途

氟化钾是一种重要的无机氟化合物，具有广泛的用途。

### 1、医药、农药、染料中间体、精细化学品的合成

由于 F 原子体积小、电负性大、电子云密度高，故含氟化合物具有许多特殊性能；目前，含氟农药、医药、染料及液晶的研发与生产方兴未艾，出现了大量的高性能的含氟化合物，其中很多产品的氟是通过氟化钾“挂”上去的。

含氟医药具有高效、广谱、低毒、低残留等特点，目前世界上含氟药物达到数百种，是合成药物中非常重要的一类，有许多药物已成为治疗某些疾病的主要品种，如喹诺酮类抗菌素氧氟沙星、抗抑郁类药物氟西汀、糖尿病类药物西他列汀等。由于氟有机化合物具有特异的生物活性和生物适应性，因此将其作为药物的开发极为活跃，许多新产品仍在源源不断的开发之中。我国的诺氟沙星、环丙沙星和氧氟沙星产量最大，约占国内喹诺酮类

抗菌素总产量的 98%，不仅满足国内需求，每年还有相当数量的出口。

由于用氟原子和氟基团代替农药分子芳环上的其他基团能够显著提高农药活性，因此近十年来国内外含氟农药得到迅速发展；目前世界上 1300 余个农药品种中，含氟农药约占 12%；在含氟农药中除草剂约占 45%、杀虫剂占 33%、杀菌剂约占 15%、其它占 7%。含氟除草剂是近年来开发最多的氟农药种类，近十年里开发出的除草剂中氟化合物占 50%。

由于用氟原子和氟基团的特殊性，近年来含氟染料中间体、液晶产品中间体等研发也十分活跃，并已开发出十几种该类含氟中间体。包括含氟医药、农药、液晶及燃料在内的市场容量达到数十亿美元，且仍在快速增长中，未来年均增速将在 15% 以上。

含氟中间体的制造，主要采用氟气、氟化氢、氟化钾为氟化剂进行氟化反应；但由于氟气与氟化氢毒性大、腐蚀性强，对环境的污染大，目前含氟中间体的氟化方法大多采用活性氟化钾氟化。据统计，2010 年消耗活性氟化钾约 4.5 万吨。

## 2、用作金属冶炼、焊接助剂

氟化钾在金属冶炼上的应用，主要作为金属冶炼造渣熔剂（造渣剂），除去金属冶炼过程中产生的杂质；作为焊接助剂的使用，氟化钾主要应用于低氢型电焊条、盐基型电焊条（如铝及铝合金用焊条）的生产上，用以改善引弧性能，提高焊接电弧的稳定性。2010 年我国的电焊条产量约 230 万吨，其中使用氟化钾为添加剂的低氢焊条约 11.3 万吨，消耗氟化钾约 2400 吨。

## 3、电镀行业

电镀过程包括前处理和电镀，在材料前处理过程中，氟化钾主要用于中性浸蚀处理（如镁及镁合金的浸蚀处理）；在电镀液（如镀铬、卤化物镀锡）的配方中，氟化钾主要作用是提高阴极电流效率，增大镀层的硬度，提高电镀工艺的适用性（如在使用电流密度较低时，可同时适用于挂镀和滚镀），在镀锌电镀液中，氟化钾可起成膜促进剂作用。

## 4、用于玻璃雕刻

在玻璃雕刻行业，氟化钾与氟化铵、氟化氢铵、硫酸等配合使用，雕刻玻璃，其作用原理与氟化铵、氟化氢铵相同，但比氟化铵等柔和。

## 5、食品包装材料防腐剂

氟化钾具有和氟化钠、氟硅酸钠相似的防腐性，能够抑制细菌发酵过程，主要用作食品包装材料（如包装纸）、包装材料粘合剂的防腐上。

## 6、其它

氟化钾具有很强的吸水能力，可以作为极佳的吸潮剂（氟化钾吸潮后具有自溶解的特性）；氟化钾又极易与氟化氢生成氟化氢钾，因此也可用作 HF 的吸收剂。

氟化钾与氟化氢反应可制成氟化氢钾，氟化氢钾是目前电解制单质氟（氟气）的主要电解质，而氟气主要应用于三氟化氮、六氟化硫等电子气体的生产和部分有机氟化物的合成等。氟化氢钾加热分解成氟化氢和氟化钾，该法是精制高纯氟化氢的方法之一。

此外，氟化钾还可用于合成氟铝酸钾、氟铝红柱石和  $TiF_4$  等。

## 二、氟化钾产品与生产企业

目前国内市场氟化钾产品主要有二种，一种是由喷雾干燥形成的活性氟化钾，含量大于 98.5%，比重约为  $0.3\sim 0.5g/cm^3$ ；主要用于含氟中间体的合成；目前国内活性氟化钾的产销基本平衡，随着含氟中间体的市场的扩大，活性氟化钾的需求也随之增加。另一种是蒸发干燥后经粉碎形成的普通氟化钾，含量大于 98%，比重约为  $0.9\sim 1.5g/cm^3$ ；主要用于冶金助熔剂、焊接助剂、电镀助剂、食品包装材料防腐剂、玻璃雕刻助剂等方面；由于其使用性能与其他氟化物有类似之处，正不断地被其他低价值的氟化物取代；因此，普通氟化钾在这些方面的使用，其市场容量不断被压缩，出现供过于求的局面，部分产能较小的装置处于半开半停状态。

总体而言，目前国内普通氟化钾的产销状况是供过于求，而一些高品质氟化钾（如高活性氟化钾）仍有较大的市场空间，按其生产区域来说，我国的氟化钾生产主要集中在河南省。

国内部分主要氟化钾生产企业及其产能统计表

序号	公司名称	产能（万吨/年）	备注
1	新乡市黄河精细化工有限公司	4.0	
2	焦作市丰大科技有限公司	2.0	
3	河南省济源市恒鼎化工厂	3.6	筹建中
4	浙江渠成氟化学有限公司	1.0	含浙江、江西生产基地
5	新乡市盛威生物有限公司	0.7	
6	新乡金沙化工有限公司	0.6	
7	江西戈阳荣盛化工有限公司	0.5	在建

8	九江市永达精细化工有限公司	0.35	
9	江西上饶晶盛化工有限公司	0.3	
10	常熟市金星化工有限公司	0.2	
11	南通科能化工有限公司	0.15	
12	合 计	13.4	

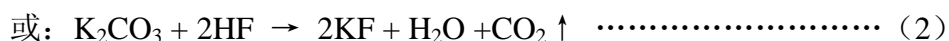
### 三、氟化钾的生产工艺现状及问题

氟化钾的生产工艺和技术并不是很多，最常用的还是中和法；相关的专家、企业探索了许多氟化钾生产工艺，取得了一些成果。

#### 3.1 氢氟酸、氢氧化钾（或碳酸钾）中和法生产氟化钾

这是氟化钾的传统生产工艺。采用氢氟酸与氢氧化钾（或碳酸钾）为原料，二者经中和反应成氟化钾溶液，如果氟化钾溶液经浓缩结晶、固液分离、干燥得到普通氟化钾产品；如果氟化钾溶液经浓缩后进行喷雾干燥，得到活性氟化钾产品。

该工艺的化学反应方程式如下：



具体工艺步骤如下：将固体氢氧化钾在配碱槽内注入规定量的水溶解，然后与氢氟酸同时注入氟化钾反应釜中反应，控制反应釜内 PH 7~8，然后将氟化钾溶液送入真空蒸发器进行真空浓缩，待溶液所含氟化钾大部分结晶时，进行过滤分离；分离后的母液可再次浓缩循环使用，也可返回配碱槽中代替水溶解氢氧化钾；氟化钾晶体送入真空干燥器干燥 6h 后，取样分析，符合指标即为成品。干燥时氟化钾有结块，需要进行粉碎处理。

当采用无水氟化氢为原料时，则将氢氧化钾配制成一定浓度的溶液进入反应釜内，在搅拌的条件下，将无水氟化氢通入反应釜的底部，控制最终氟化钾溶液 PH7~8，然后进行浓缩、分离和干燥。

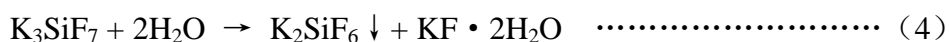
采用喷雾干燥时，一般控制氟化钾溶液浓度为 40%~50%，浓度过高会造成喷头堵塞，浓度过低干燥时能耗大，或产品不能完全干燥。喷雾干燥的产品水分含量一般会大于 0.3%，如果要求更低的水分含量，必须进行二次干燥。

中和法生产具有设备简单、操作方便和产品质量高的优点，是目前最常用的生产方法，该工艺生产的氟化钾，各项指标容易控制，生产过程稳定，产品质量较好。但由于所

用原料氟化氢、氢氧化钾（或碳酸钾）得价格较高，因此中和法氟化钾的生产成本也较高。

### 3.2 由氟硅酸钾煅烧、水解制氟化钾

该法由前苏联的切尔诺夫等提出，化学反应方程式如下：



具体操作为：首先在 750~900℃煅烧氟硅酸钾，煅烧后将熔块冷却到室温，粉碎，用水浸提。过滤除去的氟硅酸钾在 110~120℃干燥，送回煅烧工段与新的氟硅酸钾混合重新进行热分解；所得氟化钾水溶液经过浓缩生成二水氟化钾，二水氟化钾在 130~150℃脱水得到无水氟化钾。

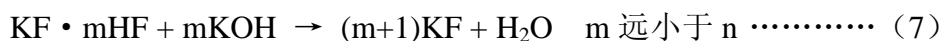
用该法生产氟化钾，可以采用磷肥行业的氟硅酸与氯化钾来生产氟硅酸钾，从而大大降低原料成本，但由于高温煅烧，能耗较大，生产成本并不低；KF 的产量决定于  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  煅烧的温度、时间以及  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  的分散度；产品氟化钾的质量分数大于 99.0%，产品中不含铁的化合物，因为它们在用水处理熔块和过滤溶液过程中已被分离出去。

### 3.3 熔融法制氟化钾

熔融法即用萤石与碳酸钾或氢氧化钾在高温下熔融，水解制得氟化钾。熔融法虽然排除了直接使用氟化氢，但仍以萤石粉作为原料，且在高温下操作，使得该法难以实现工业化。

### 3.4 络合法制氟化钾

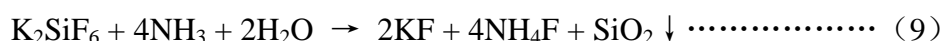
解卫峰提出以氯化钾或氯化钾与氟化钾混合物为原料制氟化钾。化学反应方程式如下：



以氯化钾或氯化钾与氟化钾的混合物为原料制备氟化钾的生产方法主要针对氟化物生产厂家，以其废弃物为原料进行生产，可以使氟资源得到有效利用，减少了废物排放，有效保护了环境，且生产成本低。但该法工艺较复杂且工艺参数难控制。

### 3.5 氟硅酸钾氨解、氟化氢钾分解法制氟化钾

加拿大 STERN GEORG 提出以氟硅酸、氯化钾、氨为原料制备氟化钾和氟化氢。化学反应方程式如下：



其工艺步骤：将氟硅酸、氯化钾溶液于常温、搅拌的条件下混合反应生成氟硅酸钾沉淀，经过滤洗涤得到氟硅酸钾湿品；氟硅酸钾湿品用氨水脱硅得到氟化铵、氟化钾溶液，脱硅反应温度为 70~90℃；将混合溶液浓缩，浓缩过程中的氨气回收，浓缩液结晶得到氟化氢钾晶体；氟化氢钾晶体在 500℃ 下煅烧分解，得到氟化钾固体，排放出的氟化氢气体经吸收得到氢氟酸或无水氟化氢。该工艺也可以采用磷肥行业的氟硅酸与氯化钾来生产氟硅酸钾，从而大大降低原料成本；但该工艺中氨的回收较为困难，并且氟化氢钾高温分解也比较难以实现，目前尚未有工业化报道。

### 3.6 氟化钾浓缩、结晶及干燥工艺的改进研究

由于氟化钾生产工艺比较集中在中和法上，新的工艺技术进展不大，因此许多人对中和法进行了一些改进，特别是对于结晶工序，提出了许多新的方法。

明大增等提出了一种以氟化钾或氟化钙为诱导剂的新型氟化钾结晶模式，该方法能够得到比较大的结晶体，有利于固液分离，但只能得到普通的氟化钾，不能制备活性氟化钾。

万军等提出了一种高纯氟化钾的结晶方法，该方法采用负压式 OSLO 蒸发结晶器，可实现连续化、大规模生产的需求。

严永生提出了一种氟化钾的结晶方法和设备，该方法采用回转式干燥器，集真空浓缩、干燥为一体，简化了工艺，可制备纯度 99.5% 以上的氟化钾晶体。

根据实践证明，采用结晶、干燥、粉碎方式生产的氟化钾，比表面积只有 0.2~0.5m<sup>2</sup>/g，因此其活性较低，在含氟中间体的生产上氟代转化率普遍较低；这种生产方法所得的氟化钾产品需要经过高温煅烧、活化，其氟代转化率才有所提高；但增加了煅烧工艺，使得工艺复杂，能耗大幅度提高。采用适当温度进行喷雾干燥得到的氟化钾产品，其氟代活性比结晶法得到的氟化钾产品高很多；但喷雾干燥的操作控制条件相对要复杂一些，干燥后产品的水分含量比结晶干燥要高，需要进行二次干燥；国内喷雾干燥制得的氟化钾的比表面积约为 1.3~3m<sup>2</sup>/g，市场上把比表面积高于 1.3m<sup>2</sup>/g、粒径在 1~15 μm、水分含量在 0.05%~0.3% 的氟化钾称为活性氟化钾，它与普通氟化钾相比，可使芳香族化合物的氟化效率提高 20%~50%，脂肪族化合物的氟化效率提高 30%~70%。国外有报道称，

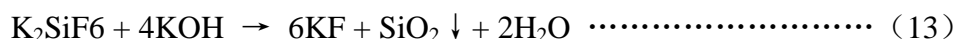
高活性氟化钾的比表面积要达到  $5\text{m}^2/\text{g}$  以上，现有产品已经达到  $8\text{m}^2/\text{g}$ 。因此，如何提高我国氟化钾产品的比表面积，是今后研究的一个重要课题。

#### 四、氟化钾生产技术发展趋势

从市场发展的要求和国外生产工艺技术的进展来看，今后氟化钾生产技术的发展，将主要集中在降低成本、高活性、高纯度等方面；降低成本和高活性是当前市场的要求，高纯度是未来市场的要求。

降低氟化钾生产成本必须降低原材料的成本；当氟化钾的氟来源于氟化氢、钾来源于氢氧化钾时，降低成本的难度较大；如果氟化钾的氟来源于副产品氟硅酸、钾来源于副产品氯化钾，氟化钾的成本将大大降低。因此，很多单位和个人对此进行了技术开发，取得了一些成果。

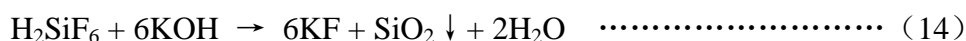
这方面的技术基本上都是以氟硅酸或氟硅酸钠、氯化钾为原料，先合成出氟硅酸钾，再通过氢氧化钾（或碳酸钾）在碱性条件下水解氟硅酸钾为氟化钾和二氧化硅，过滤掉二氧化硅；氟化钾溶液经过喷雾干燥，成为氟化钾产品；化学反应方程式如下：



具体的操作工艺为：将氯化钾用氟硅酸钾洗涤液配制成氯化钾饱和溶液，在搅拌状态下加至氟硅酸溶液中，氯化钾的投加量一般控制过量 5~10%；将反应产生的沉淀氟硅酸钾过滤，滤液排至污水处理站处理，滤饼用水洗至洗涤液  $\text{pH} \geq 5$ ，得到氟硅酸钾中间产品。

将氟硅酸钾配制成料浆并加热至  $75^\circ\text{C} \sim 105^\circ\text{C}$  左右，将氢氧化钾配制成溶液，并加热至  $75^\circ\text{C} \sim 105^\circ\text{C}$  左右，在搅拌的条件下按化学计量将氟硅酸钾料浆缓慢加入氢氧化钾溶液中，控制水解温度在  $75^\circ\text{C} \sim 105^\circ\text{C}$ 。反应完成后进行过滤；滤饼二氧化硅用水洗涤，洗涤液可用于配制氟硅酸钾料浆和氢氧化钾溶液。滤液经浓缩、结晶、分离、干燥、粉碎得到普通氟化钾产品；或将滤液进行浓缩，喷雾干燥得到活性氟化钾产品。

也可以采用氟硅酸直接与氢氧化钾中和、水解制备氟化钾产品。该方法避免了氟硅酸钾制备产生的大量稀盐酸废水；但该方法使氟化钾的生产成本有所提高，工艺控制不好时，氟硅酸钾还会混在二氧化硅中被分离出去。

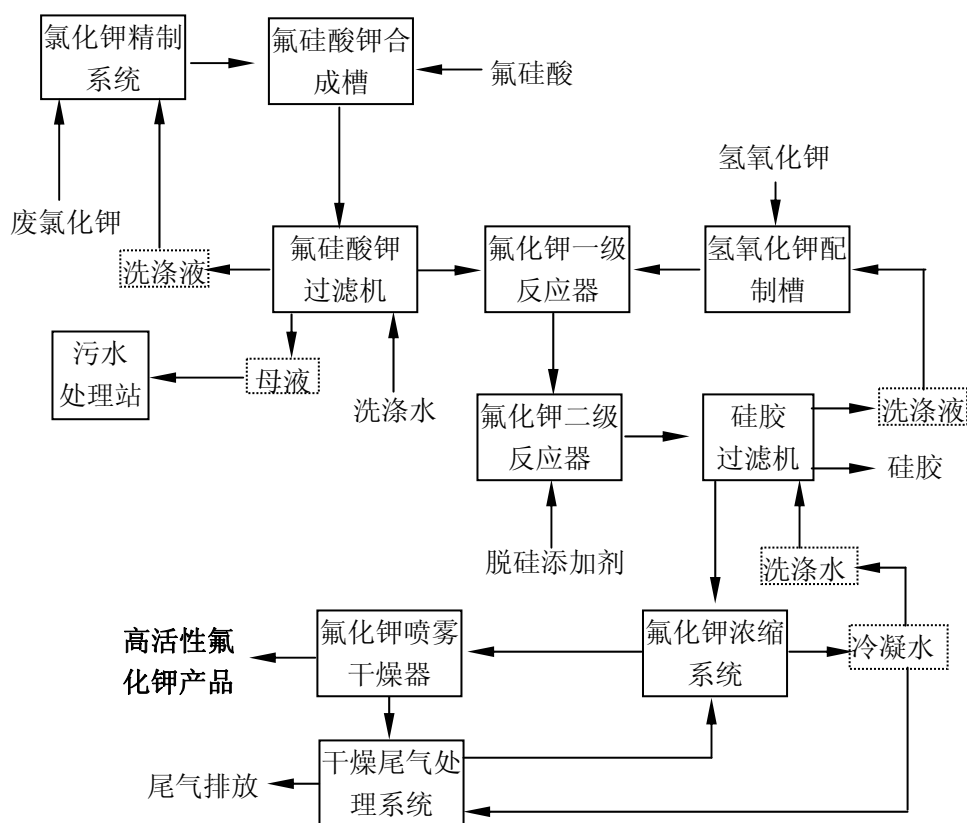


目前，采用氟硅酸或氟硅酸钠为原料生产的氟化钾，具有明显的成本优势，特别是采用磷肥企业的副产氟硅酸或氟硅酸钠时，成本优势更明显。截止 2010 年底，国内至少

建起了 3 条采用此工艺的生产线，但都因为氟化钾中的二氧化硅含量太高，不能生产出符合国家标准的产品而不得不停产或转产；因此有企业主认为：该工艺不可能生产出合格的氟化钾产品。

衢州鼎盛化工科技有限公司较早开发了该工艺，已通过生产厂家的实践验证，当采用氟硅酸与氯化钾为原料时，氟资源的转化率约为 92%；当采用氟硅酸钾为原料时，氟资源的转化率可以达到 98% 以上。该公司技术与其它技术相比有几个特征：一是增加了脱硅添加剂，脱除二氧化硅的效果较好，氟化钾中二氧化硅的含量可符合国家标准；二是增加了高活性添加剂，添加量约为产品质量的 0.02%~0.05%，生产出的氟化钾比表面积达到 5~7m<sup>2</sup>/g，其活性大大高于国内同类产品；三是在氟化钾产品的包装内袋采用了一种新材料，可使氟化钾产品在潮湿空气中 6 个月仍然能保证不结块，而每吨产品的包装成本仅增加 20 元人民币。

衢州鼎盛化工科技有限公司开发的“以氟硅酸氯化钾为原料生产高活性氟化钾”的生产工艺方框图如下：



氟硅酸制活性氟化钾工艺流程简图

## 五、结束语

氟化钾中和法生产技术是比较成熟的技术，但由于采用氟化氢和氢氧化钾为原料，



成本较高；在国内氟化钾出现供过于求的局面时，该技术面临挑战。利用非氢氟酸为氟源生产氟化钾，特别是利用磷肥行业的副产氟硅酸和氟硅酸钠生产氟化钾，是氟化钾行业的必然选择，也符合国家的产业政策，是氟化工行业持续发展的需要。目前开发成功的“以氟硅酸氯化钾为原料生产高活性氟化钾”技术已经成熟，基本可做到清洁工艺生产。下一步氟化钾生产技术的开发重点是高纯高活性氟化钾，以满足下游生产企业的需要，并可进一步拓展氟化钾的新用途。

#### 参考文献：

- 1、于剑昆 氟化钾的制备工艺进展（J） 无机盐工业 2010 年 1 月 P5~8
- 2、林镜冰 利用普钙副产氟硅酸制改性氟化钾（J） 化工环保 1993 年第 13 卷 P97~99
- 3、李志祥等 磷矿伴生氟资源的综合利用（J） 磷肥与复肥 2008 年 1 月 P64~66
- 4、STERN GEORG Process for the manufacture of potassium fluoride, hydrogen fluoride and silica from potassium fluorosilicate（专利） CA651005
- 5、明大增等 一种二水氟化钾的制备方法（专利） 2007 年 10 月 10 日
- 6、严永生 一种氟化钾的结晶方法和设备（专利） 2005 年 12 月 28 日
- 7、万军等 一种高纯氟化钾的结晶方法（专利） 2009 年 5 月 13 日
- 8、张伟华等 制备高纯度氟化钾的方法（专利） 2006 年 10 月 11 日
- 9、董研等 无水氟化钾催化合成 2-呋喃丙烯酸新工艺（J）黎明化工 1997 年 1 月 P40
- 10、周贞锋等 利用氟硅酸生产氟化钾的试验报告（内部资料）2009 年 12 月
- 11、天津化工研究院 无机盐工业手册第二版（M） 化学工业出版社 2006 年 1 月
- 12、梁治齐等 氟表面活性剂（M） 中国轻工业出版社 1998 年 5 月
- 13、胡伟等 氟化工生产技术上册（M） 科学出版社 2010 年 2 月