



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114684835 B

(45) 授权公告日 2023.03.21

(21) 申请号 202210270208.X

C01F 7/54 (2006.01)

(22) 申请日 2022.03.18

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 109734115 A, 2019.05.10

申请公布号 CN 114684835 A

CN 113278808 A, 2021.08.20

(43) 申请公布日 2022.07.01

US 5558847 A, 1996.09.24

(73) 专利权人 中南大学

DE 2831095 A1, 1980.01.24

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

CN 113501536 A, 2021.10.15

审查员 陈田

(72) 发明人 吕晓军 吴勇聪 韩泽勋 蒿鹏程 罗丽琼

(74) 专利代理机构 长沙正奇专利事务所有限责任公司 43113

专利代理师 胡凌云 马强

(51) Int. Cl.

C01F 7/50 (2006.01)

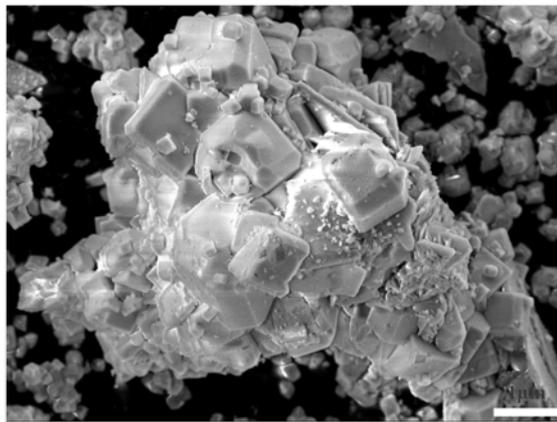
权利要求书2页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称

铝工业固废联合处理制备氟化铝产品的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种铝工业固废联合制备氟化铝产品的方法。通过利用赤泥选铁尾矿调节浸出液pH,并溶出尾矿中有价成分,以复合氟化盐沉淀形式回收铝、氟。采用可溶性氟化盐与酸的混合溶液作为溶出剂,在反应釜高压环境的协同作用下,将复合氟化盐沉淀中的有价铝、氟高效溶出,从而得到高纯度过饱和态的氟化铝溶液和杂质;杂质主成分为冰晶石、钾冰晶石、钾钠复合冰晶石可在流程中循环使用;氟化铝溶液结晶后得到 $\beta$ - $\text{AlF}_3$ ,煅烧可获得氟化铝产品,晶型为 $\alpha$ 晶型。本发明以铝电解含氟废料以及赤泥选铁尾矿为原料制备氟化铝产品,所得氟化铝纯度高,满足铝电解工业生产要求,实现了铝工业固废的资源化利用,符合国家对铝工业可持续发展的要求。



1. 铝工业固废联合处理制备氟化铝产品的方法,其特征在于,包括如下步骤:
  - S1、将待处理的含氟废料破碎,获得含氟废料粉;
  - S2、将S1获得的含氟废料粉与滤液B、第一无机酸溶液混合,获得初始pH值为1-2的混合浆液,搅拌反应2h以上后,固液分离,获得滤液A和滤渣A;  
其中,所述混合浆液中,F与铁的摩尔比为0.6-1.2:1;
  - S3、向S2获得的滤液A中逐渐加入赤泥选铁尾矿,当滤液A的pH值为1.5-4.0时,停止加入赤泥选铁尾矿,然后固液分离,获得滤液B和滤渣B;
  - S4、将S3获得的滤渣B与水溶性氟盐、第二无机酸溶液混合均匀,获得混合料;再将所述混合料置于反应釜内,于40-75℃、1.0-3.0MPa条件下,反应0.5-2h后,固液分离,获得滤液C和滤渣C;  
将S3获得的滤液B返回S2;  
其中,所述混合料中,F和Al的摩尔比为2.8-3.5:1;混合料的pH值为1-5;
  - S5、将S4获得的滤液C与复合晶种混合后,置于反应釜内,在180-280℃、1-2MPa、20-50rpm条件下,结晶反应1-1.5h后,固液分离,干燥,获得 $\beta$ -AlF<sub>3</sub>产品和滤液D;  
其中,所述复合晶种由 $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>和 $\beta$ -AlF<sub>3</sub>组成;
  - S6、将S5获得的 $\beta$ -AlF<sub>3</sub>产品于400-500℃条件下煅烧1-2h,获得 $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>产品。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,S1中,所述含氟废料为废旧铝电解质、再生冰晶石中的一种或几种。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,S2中,控制混合浆液的温度为60-90℃,反应时间为2-6h。
4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,S2中,所述第一无机酸溶液含有HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>中的一种或几种。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,S3中,所述赤泥选铁尾矿中,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量为25.0-30.0wt%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量为15.0-20.0wt%、SiO<sub>2</sub>的含量为5.0-11.0wt%、CaO的含量为10.0-15.0wt%、Na<sub>2</sub>O的含量为5.0-10.0wt%、TiO<sub>2</sub>的含量为5.0-8.0wt%、灼减量为10-15wt%。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,S3中,赤泥选铁尾矿的粒径为100目以下,灼减量在5%以下。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含氟废料中,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量为4-6wt%,NaF的含量为15-19wt%,CaF<sub>2</sub>的含量为3-8wt%,MgF<sub>2</sub>的含量为2-5wt%,Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>的含量为52-56wt%,C的含量为20-23wt%;或者,所述含氟废料中,Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>的含量为69-75wt%,KF的含量为3-5wt%,LiF的含量为1-4wt%,CaF<sub>2</sub>的含量为2-6wt%,AlF<sub>3</sub>的含量为4-10wt%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量为3-5wt%,MgF<sub>2</sub>的含量为1-5wt%。
8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,S4中,所述水溶性氟盐为氟化铵、氟化氢铵、氟化钠、氟化钾、氟化氢钠、氟化氢钾中的一种或几种;所述第二无机酸溶液为盐酸溶液和/或氟硅酸溶液。
9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,S4中,反应时间为40-50min。
10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,S4中,所述混合料中,F和Al的摩尔比为2.9-3.2:1;混合料的pH值为1.2-2.8。
11. 根据权利要求1-10任一项所述的方法,其特征在于,S5中,所述复合晶种由 $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>和

$\beta$ - $\text{AlF}_3$ 按2-4:5-9的质量比组成;复合晶种的添加量为理论氟化铝产量的1-5wt%。

12. 根据权利要求1-10任一项所述的方法,其特征在于,将滤渣A和滤渣C返回S2中,用作调制S2中混合浆液的原料。

## 铝工业固废联合处理制备氟化铝产品的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及铝工业固废联合处理制备氟化铝产品的方法,属于冶金固废处理领域。

### 背景技术

[0002] 赤泥是铝土矿提取氧化铝后排放的固体废弃物。每生产1t氧化铝约产生0.5~2t赤泥。因氧化铝矿石中,存在着铝铁伴生的现象,经过了氧化铝提取工艺后,有价铝元素被提取出来,而有价元素铁则在赤泥中得到了一定程度的富集。目前,国内大多数氧化铝厂通过直接磁选或磁化焙烧-磁选工艺从赤泥中回收铁精矿。选铁后余下的尾矿称为赤泥选铁尾矿,此类尾矿中主要化学成分有 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 和 $\text{TiO}_2$ 等,矿物成分主要有方解石、水合铝硅酸钠以及部分不具有磁性的赤铁矿、褐铁矿等。

[0003] 赤泥选铁工艺过程中并不涉及赤泥脱碱工艺,因此赤泥选铁尾矿中仍富存了大量的结合碱和自由碱,自由碱可以经水洗除去,但存在于矿物相中的结合碱( $\text{NaAl}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaAl}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 2\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ )则需要经过一定的化学反应方可脱去。因此,赤泥选铁尾矿具有的强碱性,在长期堆存过程中,在降雨淋滤及自身水分作用下,其中的污染组分会发生一系列物理作用和化学变化,随着水流由地表渗入地下,使得水体中的碱度和盐度升高,从而造成周边水环境的严重污染。

[0004] 目前,针对赤泥选铁尾矿处理运用主要集中在将尾矿转化为建筑装饰材料,实现有价利用。中国发明专利说明书CN 105710105 A公开了一种赤泥选铁及其尾渣基发泡轻质墙材的一体化制备方法,该方法将选铁尾渣浆料经发泡处理,向其中混入一定配比的水泥,粉煤灰,轻质骨料和水,搅拌后浇筑成型,制成发泡轻质墙材。实现了赤泥处理过程全量化,零排放综合利用。中国发明说明书CN201410285626.1公开了一种利用脱碱赤泥和赤泥选铁尾矿制备无机复合板的方法,该方法以硫酸盐水泥,脱碱赤泥,赤泥选铁尾矿,聚丙烯晴纤维和水作为原料,采用压制成型工艺制备具有轻质,高强,隔音,阻燃等优异特性的无机复合板。上述两种方法均是将选铁尾矿与添加剂配料混合后运用材料成型工艺制备建筑装饰材料。但是,赤泥选铁尾矿因赤泥生产工艺不同,选铁过程实际工况难以统一等原因导致成分均一性差,尾矿定量配料难度大,产品质量参差不齐,产品附加值低,难以实现大规模应用。因此,如何在完成对赤泥选铁尾矿脱碱无害化处理后,进一步回收尾矿中富含的Al、Ti、Fe,是选铁尾矿高价值资源化利用的难题。

[0005] 电解铝生产过程中,由于氧化铝原料中的Na、Li、K元素不断在电解槽中富集,导致分子比增加,需要不断添加氟化铝,以调整分子比,且不断产生电解质。为此,铝企需要定期从电解槽中取出过剩电解质。取出的多余电解质以及处理炭渣等固废中产生的再生冰晶石,统称“含氟废料”,是当前铝企亟待解决的重大难题,工业上没有成熟的处理工艺。

[0006] 一般地,铝电解工业产生的含氟废料的成分复杂,尽可能高效的回收其中的有价元素,转化为具有高附加值的产品,是实现含电解质废料资源化的关键。

[0007] 当前, $\text{AlF}_3$ 是电解铝生产中必要的持续性添加剂,因此,提高废电解质的利用价

值、实现铝电解过程的可持续发展的循环经济的最好方式,是将废电解质中有价Al、F以 $AlF_3$ 形式回收。为此,中国发明专利说明书CN110194478A公开了一种处理含氟废料并以氟化铝为主成分回收的方法;该方法直接使用可溶性铝盐来浸出含氟废电解质,然后通过控制条件,浸出混合液中的铝、氟会得到以氟化铝为主成分的氟盐过滤后的浸出液用于提锂。实验发现,从浸出混合液中得到的氟盐在50-100℃的高温下更加倾向于水解得到羟基氟化铝沉淀,并随着溶液pH升高,得到的羟基氟化铝中冰晶石、锥冰晶石等杂质含量逐渐增加。因此,该方法得到的是羟基氟化铝或低纯度的氟化铝产品,产品价值低且不能直接返回电解槽中使用,故工业化价值较低。

[0008] 于是,有科研人员提出将得到的羟基氟化铝进一步处理以得到氟化铝。中国发明专利说明书CN109759423A公开了一种铝电解碳渣的综合利用方法,其针对通过浮选分离铝电解固废碳渣后获得的含电解质废料,提出采用硝酸和硝酸铝联合浸出的方法,将其中的有价铝、氟富集于浸出液中,实现废料的无害化处理,并在此基础上,通过控制浸出液pH,将铝、氟以羟基氟化铝沉淀形式回收。羟基氟化铝则在后续工艺中与高浓度氢氟酸在20-40℃条件下反应1-1.5h,过滤得到 $AlF_3$ 产品。该方法实现了将废电解质转化为 $AlF_3$ 的目标,但是一方面羟基氟化铝与氢氟酸反应得到的含 $AlF_3$ 饱和溶液具有维持高浓度过饱和的特性,即在浓度为200g/L的条件下,可维持过饱和态长达数个小时。这直接导致在专利提供的反应条件下得到的 $AlF_3$ 沉淀量少,过滤后含 $AlF_3$ 母液中氟含量仍保持在较高水平,严重危害周围环境,且沉淀传统湿法氟化铝生产工艺中的产品 $\beta-AlF_3 \cdot 3H_2O$ ,无法直接应用于铝电解生产;另一方面在萤石资源逐渐枯竭的大背景下,高浓度的氢氟酸价格高昂,多用于经济效益更佳的无水氟化铝生产工艺以及芯片刻蚀等高附加值领域。

[0009] 针对含电解质废料浸出液中回收固定铝、氟得到的羟基氟化铝产品,有科研人员提出采用火法工艺将其转化为氟化铝。中国发明专利说明书CN 111690823A中提供了一种铝电解槽用氟化铝的制备方法,其首先通过碱液调节pH,并调控富锂钾铝电解质浸出液中 $Al^{3+}$ 、 $F^-$ 、 $OH^-$ 的比例进行沉淀反应,得到羟基氟化铝沉淀。再将羟基氟化铝在350-650℃下煅烧1-3h,即可得到无水氟化铝产品。该方法得到了电解铝工业中使用的 $\alpha-AlF_3$ 产品,但是一方面,由于废电解质主要成分中钠含量可达23%,使用铝盐浸出电解质中铝、氟的同时钠元素进入浸出液中,当通过添加碱液的方式调节浸出液pH,钠元素会不可避免的与铝、氟以冰晶石或锥冰晶石的形式随羟基氟化铝沉淀一起析出;另一方面,羟基氟化铝中结合水含量在10%-20%波动,这部分结合水在煅烧的过程中极易与羟基氟化铝转化得到的氟化铝发生水解反应,反应生成氧化铝与氟化氢,造成严重的设备腐蚀并恶化生产环境,同时一部分氟化铝转化为氧化铝使得终产品中有效氟化铝含量降低,经济价值大打折扣,即便是返回铝电解槽中使用效果也远不及现行无水工艺得到的冶金级氟化铝。

[0010] 综上所述,氧化铝工业产生的大量赤泥固废存在强碱性和高盐度污染的问题,同时电解铝工业目前急需一套成熟的氟化铝制备工艺。为此,本发明创新性地利用赤泥选铁尾矿的特性将其并入氟化铝湿法生产过程中,一方面实现铝工业固废以及危废的无害化处理;另一方面可将湿法无害化处理所得中间产物羟基氟化铝转化为满足铝电解实际生产、符合行业标准的冶金级氟化铝产品,直接返回电解槽使用,更好地实现赤泥以及含氟固废的资源化利用。

## 发明内容

[0011] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种铝工业固废联合处理制备冶金级氟化铝产品的方法。

[0012] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案如下:

[0013] 铝工业固废联合处理制备氟化铝产品的方法,包括如下步骤:

[0014] S1、将待处理的含氟废料破碎,获得含氟废料粉;

[0015] S2、将S1获得的含氟废料粉与滤液B、第一无机酸溶液混合,获得初始pH值为1-2的混合浆液,搅拌反应2h以上后,固液分离,获得滤液A和滤渣A;

[0016] 其中,所述混合浆液中,F与铁的摩尔比为0.6-1.2:1;

[0017] S3、向S2获得的滤液A中逐渐加入赤泥选铁尾矿,当滤液A的pH值为1.5-4.0时,停止加入赤泥选铁尾矿,然后固液分离,获得滤液B和滤渣B;

[0018] 其中,所述滤渣B主要由羟基氟化铝组成;

[0019] S4、将S3获得的滤渣B与水溶性氟盐、第二无机酸溶液混合均匀,获得混合料;再将所述混合料置于反应釜内,于40-75℃、1.0-3.0MPa条件下,反应0.5-2h后,固液分离,获得滤液C和滤渣C;

[0020] 将S3获得的滤液B返回S2,用作浸出剂,可循环使用;

[0021] 其中,所述混合料中,F和Al的摩尔比为2.8-3.5:1;混合料的pH值为1-5;优选在搅拌条件下进行反应,搅拌速率优选为50-100rpm;

[0022] S5、将S4获得的滤液C与复合晶种混合后,置于反应釜内,在180-280℃、1-2MPa、20-50rpm条件下,结晶反应1-1.5h后,固液分离,干燥,获得 $\beta$ - $\text{AlF}_3$ 产品和滤液D;

[0023] 其中,所述复合晶种由 $\alpha$ - $\text{AlF}_3$ 和 $\beta$ - $\text{AlF}_3$ 组成;

[0024] S6、将S5获得的 $\beta$ - $\text{AlF}_3$ 产品于400-500℃条件下煅烧1-2h,获得 $\alpha$ - $\text{AlF}_3$ 产品。

[0025] 进一步地,S1中,所述含氟废料为废旧铝电解质、再生冰晶石中的一种或几种。

[0026] 进一步地,S2中,控制混合浆液的温度为60-90℃,反应时间为2-6h,进一步为2.5-5h。

[0027] 进一步地,所述第一无机酸溶液含有HCl、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 中的一种或几种。

[0028] 可选地,第一无机酸溶液的酸浓度为5-20wt%。

[0029] 进一步地,S3中,所述赤泥选铁尾矿中, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量为25.0-30.0wt%, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的含量为15.0-20.0wt%, $\text{SiO}_2$ 的含量为5.0-11.0wt%,CaO的含量为10.0-15.0wt%, $\text{Na}_2\text{O}$ 的含量为5.0-10.0wt%, $\text{TiO}_2$ 的含量为5.0-8.0wt%,灼减量为10-15wt%;优选地,赤泥选铁尾矿的粒径为100目以下,灼减量在5%以下。

[0030] 进一步地,所述含氟废料中, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量为4-6wt%,NaF的含量为15-19wt%, $\text{CaF}_2$ 的含量为3-8wt%, $\text{MgF}_2$ 的含量为2-5wt%, $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 的含量为52-56wt%,C的含量为20-23wt%;或者,所述含氟废料中, $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 的含量为69-75wt%,KF的含量为3-5wt%,LiF的含量为1-4wt%, $\text{CaF}_2$ 的含量为2-6wt%, $\text{AlF}_3$ 的含量为4-10wt%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量为3-5wt%, $\text{MgF}_2$ 的含量为1-5wt%。

[0031] 进一步地,S4中,所述水溶性氟盐为氟化铵、氟化氢铵、氟化钠、氟化钾、氟化氢钠、氟化氢钾中的一种或几种。

[0032] 可选地,S4中,以水溶性氟盐溶液的形式添加水溶性氟盐,所述水溶性氟盐溶液中

水溶性氟盐的浓度为2.0-3.0mol/L。

[0033] 进一步地,所述第二无机酸溶液为盐酸溶液和/或氟硅酸溶液。可选地,第二无机酸溶液的浓度为10-30wt%。

[0034] 进一步地,S4中,反应时间为40-50min。

[0035] 进一步地,S4中,所述混合料中,F和Al的摩尔比为2.9-3.2:1;混合料的pH值为1.2-2.8。

[0036] 进一步地,S4中,所述固液分离操作,需在反应釜卸压后迅速进行;固液分离期间,混合料的温度保持在40-55℃。

[0037] 进一步地,S5中,所述复合晶种由 $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>和 $\beta$ -AlF<sub>3</sub>按2-4:5-9的质量比组成;复合晶种的添加量为理论氟化铝产量的1-5wt%。

[0038] 可选地,S5中,固液分离操作,在反应釜卸压后迅速进行,使得结晶完成浆料中的固液分离,获得 $\beta$ -AlF<sub>3</sub>产品和滤液D;

[0039] 进一步地,滤渣C主要由冰晶石、锥冰晶石、钾冰晶石、氟化钙、二氧化硅构成,主要为滤渣B中不参与溶出反应的杂质。

[0040] 可选地,通过沉淀法提取分离经多次循环后的滤液B中的铁。

[0041] 可选地,通过萃取法分离提取经多次循环后的滤液B中的Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Ti<sup>3+</sup>。可选地,所用萃取剂的有效成分为二-(2-乙基己基)磷酸酯和2-乙基己基磷酸单酯。

[0042] 如此,可富集铁、钛等金属,使之得到高价值利用。

[0043] 进一步地,将滤液D返回S4,用于调配混合料。

[0044] 进一步地,所述 $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>产品为冶金级 $\alpha$ -AlF<sub>3</sub>产品。

[0045] 进一步地,将滤渣A和滤渣C返回S2中,用作调制S2中混合浆液的原料。

[0046] 氟化铝产品,通过如上所述的铝工业固废联合制备氟化铝的处理方法获得。

[0047] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

[0048] (1) 本发明将铝工业的含氟废料和赤泥选铁尾矿联合处理,先将含氟废料粉与含有铁离子的滤液B、第一无机酸溶液混合,利用铁离子对氟离子的强络合作用,在pH为1.0-2.0的条件下,实现对铝电解含氟固废的高效浸出。随后将滤液A与赤泥选铁尾矿混合反应,赤泥选铁尾矿中的氧化铝、氧化铁与滤液A中的酸反应,消耗部分酸,并产生铁离子、铝离子,铝离子进入滤渣B中形成羟基氟化铝,铁离子保留在滤液B中,滤液B返回至步骤S2中用作浸出剂,循环使用。如此,通过含氟废料和赤泥选铁尾矿的协同配合,不仅可实现含氟废料中氟的资源化回收,还可有效分离赤泥选铁尾矿中的铝、铁,并使之得到资源化利用。铁离子为过渡金属离子,可与F形成络合离子,促进F的浸出,还可与浸出液中游离出来的铝离子相互协同,进一步提高对氟的浸出率与浸出效率。

[0049] (2) 本发明采用属于氧化铝行业废弃物的赤泥选铁尾矿作为pH调节剂,有效利用了赤泥选铁尾矿中的自由碱和结合碱及所含氧化物,消耗滤液A中的酸。同时,赤泥选铁尾矿中富含方钠石、钙霞石等矿相在酸性条件下分解产生的铝离子以及酸浸产生的游离态氟离子能更好地满足羟基氟化铝的形成需要,实现了废旧铝电解质等含氟废料与赤泥选铁尾矿的协同处理。更进一步地,赤泥选铁尾矿中夹杂的难以磁选的少量铁,酸浸后产生Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>存在于滤液B中,本发明将其返回S2中再次利用,提高对氟离子的络合能力,实现了对氟的高效浸出。

[0050] (3) 本发明实现了将铝电解工业含氟废料无害化处理过程中, 所得中间产物复合氟化盐中的有价Al、F以高价值的 $\text{AlF}_3$ 形式回收。所得的氟化铝产品在有效氟化铝含量、松装密度、流动性等方面均满足铝行业对氟化铝的要求, 可直接返回电解槽作为添加剂使用; 同时, 实现赤泥选铁尾矿中难选铁、氧化铝以及赋存氟化物的回收利用, 整个流程中废渣量少, 所需原料廉价易得, 对设备腐蚀作用小, 有助于实现铝行业固废的资源化利用, 促进铝工业的可持续发展。

[0051] (4) 本发明首次提出利用水溶性氟盐与酸溶液共同作为溶出剂, 从而将滤渣B中的羟基氟化铝溶解于混合溶液中, 而 $\text{SiO}_2$ 等杂质保留在渣相中。溶出剂组成中的氟化物主要作用是提供游离态的F, 进而调节浆料中F和Al的摩尔比, 酸的作用是: 一方面提供氢离子与羟基氟化铝中的羟基发生中和作用, 使得羟基氟化铝由固相逐渐转化为液相中的铝氟络合物, 另一方面, 维持混合溶液的pH, 抑制溶出反应的逆向进行, 实现滤渣B中有价Al、F的高效选择性溶出, 溶出剂价格低廉, 相比高浓度HF, 无需担心反应对设备造成腐蚀, 恶化工况, 有助于降低成本。

[0052] (5) 本发明利用滤渣B中所含的杂质不与溶出剂反应的特点, 过滤分离杂质, 一方面可有效提高待结晶的过饱和态氟化铝溶液的纯度, 进而在后续结晶流程中避免杂质作为 $\beta\text{-AlF}_3$ 晶体的成核中心, 使得结晶朝着 $\beta\text{-AlF}_3$ 晶体长大的方向进行, 获得大晶粒结晶产物; 另一方面, 滤渣B的主要杂质成分为冰晶石、锥冰晶石、钾冰晶石等, 可直接返回前段浸出工艺, 实现氟资源的充分利用, 进一步提高铝电解固废中有价元素的利用率。

[0053] (6) 本发明采用湿法工艺生产氟化铝, 呈过饱和态的氟化铝溶液经处理后, 以 $\beta\text{-AlF}_3$ 的形式析出, 所获 $\beta\text{-AlF}_3$ 晶体饱满, 分布均匀, 不带结合水, 经烘干处理完全脱除附着水后, 经煅烧可直接将 $\beta$ 晶型转变为 $\alpha$ 晶型, 煅烧过程中不存在水解反应,  $\text{AlF}_3$ 产品纯度和粒度方面均优于传统湿法氟化铝工艺。

[0054] (7) 本发明所得氟化铝产品的纯度高, 满足铝电解工业生产要求, 实现了铝工业固废的资源化利用, 符合国家对铝行业可持续发展的要求。

## 附图说明

[0055] 图1是实施例1所得复合渣的XRD图谱。

[0056] 图2是实施例1所得 $\beta\text{-AlF}_3$ 产品的XRD图谱。

[0057] 图3是实施例1所得 $\alpha\text{-AlF}_3$ 产品的XRD图谱。

[0058] 图4是实施例1所得 $\beta\text{-AlF}_3$ 产品的SEM图像(放大倍数:10000)。

[0059] 图5是实施例1所得 $\alpha\text{-AlF}_3$ 产品的SEM图像(放大倍数:5000)。

[0060] 图6是实施例1、实施例2、实施例3制得 $\alpha\text{-AlF}_3$ 产品性能对比表。

## 具体实施方式

[0061] 以下将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。需要说明的是, 在不冲突的情况下, 本发明中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。为叙述方便, 下文中如出现“上”、“下”、“左”、“右”字样, 仅表示与附图本身的上、下、左、右方向一致, 并不对结构起限定作用。

[0062] 实施例1

[0063] 本实例的铝工业固废联合处理制备氟化铝产品的方法如下:

[0064] (1) 取贵州某电解铝厂的100g含氟废料(XRF检测得其中各成分含量为:冰晶石71.52wt.%,氟化锂3.14wt.%,氟化钙5.57wt.%,氟化镁1.36wt.%,氧化铝4.47wt.%,氟化铝8.98wt.%),破碎、筛分到100目以下,得100g含氟废料粉备用;

[0065] (2) 取80.0g含氟废料粉倒入950.0mL滤液B中,得混合液,混合液中F和Fe的初始摩尔比为0.8:1.0。搅拌,保持搅拌转速为100-200rpm,逐渐向其中加入浓度为10wt%的盐酸溶液,直至pH为1.0,在80℃下搅拌反应4h后,过滤,得到0.95L的滤液A和6.3g滤渣A。

[0066] (3) 取步骤(2)所得的滤液A,向其中逐步加入粒径在100目以下的赤泥选铁尾矿,搅拌,当pH达到3.0时,停止加入,合计加入62.7g。设置搅拌转速为150rpm,在90℃下搅拌1h后,过滤,得到滤液B和主成分为羟基氟化铝、杂质为钾钠复合冰晶石以及二氧化硅的滤渣B。取出滤渣B,置于烘箱中,烘干,得复合渣103.2g。将滤液B返回步骤2,用于浸出。其中,所述赤泥选铁尾矿中, $Al_2O_3$ 的含量为27.4wt%、 $Fe_2O_3$ 的含量为16.0wt%、 $SiO_2$ 的含量为11.3wt%、CaO的含量为8.9wt%、 $Na_2O$ 的含量为12.9wt%、 $TiO_2$ 的含量为9.1wt%,灼减量为14.9wt%。

[0067] (4) 取步骤(3)所得的复合渣103.2g,加入到由521.9mL浓度为 $2.0mol \cdot L^{-1}$ 的氟化氢铵溶液与20mL浓度为15wt%的氟硅酸溶液配置成的溶出液中,混合后得混合料;将混合料转入反应釜,打开搅拌器,保持搅拌浆转速为100rpm,在40℃、压强为2.0MPa的条件下,反应42分钟,过滤,得到滤液C(氟、铝主要以氟铝络合离子形式存在)和滤渣C。可将滤渣C返回步骤2,用于浸出。

[0068] (5) 取步骤(4)所得滤液C,向其中加入0.75g由30wt% $\alpha$ 相氟化铝和70wt% $\beta$ 相氟化铝组成的复合晶种,混合后转入高压反应釜中,提升釜内温度至185℃,釜内压力保持为1.5MPa,搅拌,保持搅拌转速为45rpm,结晶反应1.0h,反应结束,冷却,释压,过滤后得到滤液D和99.5g膏体A,将膏体A置于烘箱中,烘干,得 $\beta-AlF_3$  96.3g。

[0069] (6) 取步骤(5)所得 $\beta-AlF_3$ 96.3g,置于马弗炉中,于450℃下煅烧,煅烧时间1.5h,待炉膛冷却后,取出,得到94.1g $\alpha-AlF_3$ 。

[0070] 对步骤(2)中所得的浸出液A采用氟离子计定量测定浸出率中的氟含量,浸出液中游离态 $F^-$ 含量为41.3g/L,计算得氟的浸出率可达92.1%,显著高于文献1中采用0.34M  $Al^{3+}$ 溶液作为浸出剂时76.0%的氟浸出率,高于文献2中采用阳极氧化废水(主要成分为 $Al^{3+}$ 和H)作为浸出剂时81.3%的浸出率。

[0071] 其中,文献1:Diego F.Lisbona,Christopher Somerfield,Karen M.Steel.Treatment of Spent Pot-lining with Aluminum Anodizing Wastewaters: Selective Precipitation of Aluminum and Fluoride as an Aluminum Hydroxyfluoride Hydrate Product[J].Industrial&Engineering Chemistry Research, 2012, 51 (39)。

[0072] 文献2:Diego Fernández Lisbona,Karen M.Steel.Recovery of fluoride values from spent pot-lining:Precipitation of an aluminium hydroxyfluoride hydrate product[J].Separation and Purification Technology,2007,61(2))

[0073] 对步骤(3)中所得复合渣进行XRD检测,检测结果如图1所示,可见,复合氟化盐的主要成分是羟基氟化铝以及部分钠冰晶石、钾钠复合冰晶石、二氧化硅、氟化钙杂质,冰晶

石类杂质形成于强碱性的赤泥选铁尾矿投加过程中造成的局部pH过高,使得浸出液中含有的钠盐和钾盐与 $\text{AlF}_2^{2+}$ 、 $\text{AlF}_2^+$ 络合形成的,二氧化硅和氟化钙则来源于选铁尾矿中含碱矿相 $\text{NaAl}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaAl}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot 2\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 的酸化分解;对步骤(5)中所得膏体A进行XRD检测,如图2所示,易知,膏体A的主要成分为 $\beta\text{-AlF}_3$ ,且杂峰极少,纯度较高;继续对膏体A进行XRF全元素分析,结果显示,各个元素的百分比含量为:F 61.50%、Al 30.27%、O 5.08%、Fe 0.46%、K 0.27%、Na 2.24%和Ca 0.18%;对步骤(6)得到的煅烧后产物 $\alpha\text{-AlF}_3$ 进行XRD检测,如图3所示,可知,产品的主要成分为 $\alpha\text{-AlF}_3$ ,且杂峰极少,纯度较高;继续对产物进行XRF全元素分析,结果显示,各元素的质量百分含量为:F 61.90%、Al 32.80%、O 2.93%、Fe 0.40%、K 0.34%和Ca 0.36%;XRF检测结果证明本发明采用铝工业固废为原料,运用湿法工艺,联合制备得到的 $\alpha\text{-AlF}_3$ 产品,符合国家标准GB/T 4292-2017中的AF-2。

[0074] 实施例2

[0075] 重复操作实施例1,区别仅在于:改变步骤(4)中溶出液的组成,溶出液由571.3ml浓度为 $2.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟化氢钾溶液与25ml浓度为10wt%的氟硅酸溶液混合得到。

[0076] 获得 $\alpha\text{-AlF}_3$ 产品93.2g,产品中各个元素的质量百分含量为:F 61.70%、Al 31.60%、O 3.19%、K 2.49%、Fe 0.42%、Na 0.41%和Ca 0.19%;

[0077] 实施例3

[0078] 重复操作实施例1,区别仅在于:将步骤(2)中的滤渣A和步骤(4)中滤渣C返回步骤(2)中,用作含氟废料。

[0079] 该操作可将含氟废料中Al、F元素的回收率可分别达93.2%和89.5%,最终 $\alpha\text{-AlF}_3$ 产量可达107.1g。

[0080] 进一步处理多次循环后滤液B,提取其中的铁、钛、钠,具体方法如下:

[0081] (1)取多次循环后的滤液B,冷却,在室温下与萃取剂混合,搅拌反应8h,静置分层,滤液B

[0082] 中富含的Fe和Ti萃取进入有机相,Na、Ca、K则留在水相中。

[0083] (2)取步骤(1)得到的水相,蒸发结晶,获得137.1g氯化盐固体。

[0084] 取步骤(1)得到的有机相,与硫酸混合,搅拌酸洗反应2h,静置分层,有机相中的Fe进入水相中,Ti留存在有机相中,分离Fe、Ti。

[0085] (3)取步骤(2)得到的水相,加入去离子水稀释,蒸发结晶,获得水合氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ),置于马弗炉中在 $300^\circ\text{C}$ 下煅烧,2h,获得产品 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

[0086] 取步骤(2)得到的有机相,加入碱液调节溶液pH至4.5,获得 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,置于马弗炉中在 $300^\circ\text{C}$ 下煅烧,2h,获得产品 $\text{TiO}_2$ 。

[0087] 其中,步骤(1)中使用的萃取剂,有效成分是二-(2-乙基己基)磷酸酯和2-乙基己基磷酸单酯,两者浓度分别为 $2.00\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.00\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,溶剂为 $1.50\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的十二烷。萃取剂用量与滤液B体积之比为1:1;对于步骤(2)中的氯化盐固体,主要成分为 $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 。

[0088] 上述实施例阐明的内容应当理解为这些实施例仅用于更清楚地说明本发明,而并不用于限制本发明的范围,在阅读了本发明之后,本领域技术人员对本发明的各种等价形式的修改均落入本申请所附权利要求所限定的范围。

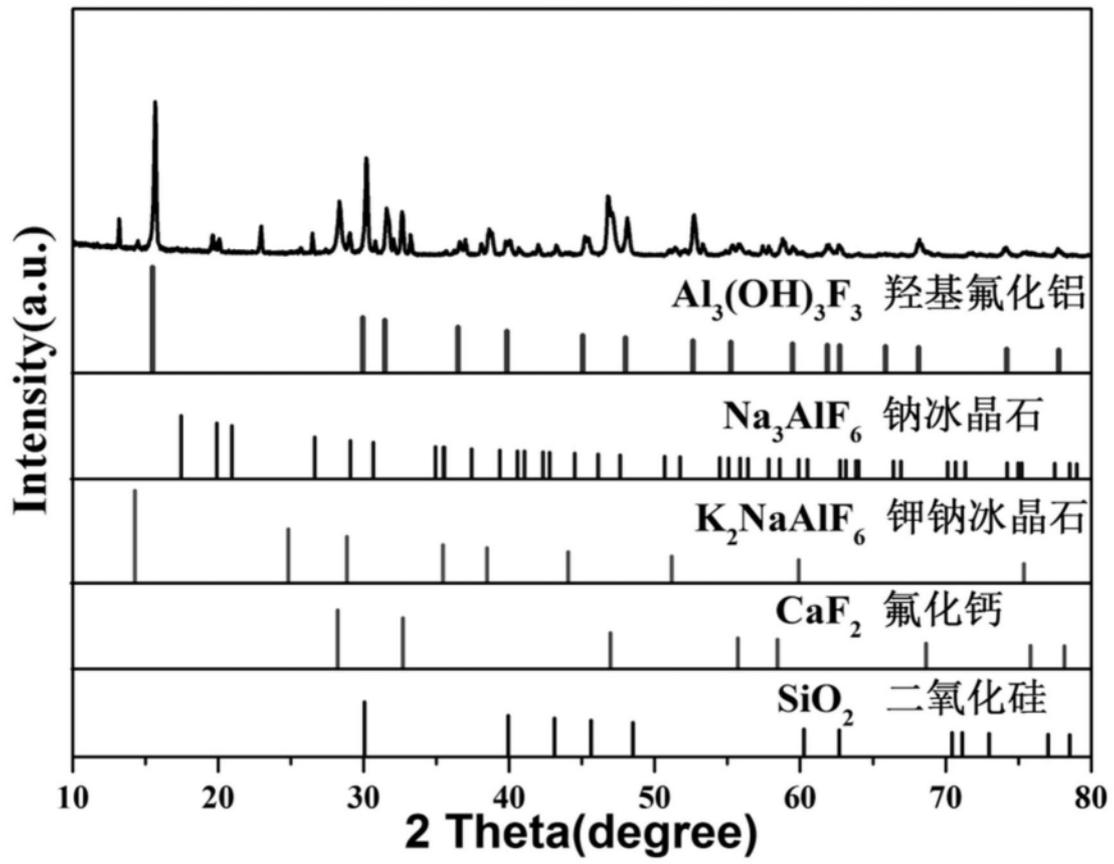


图1

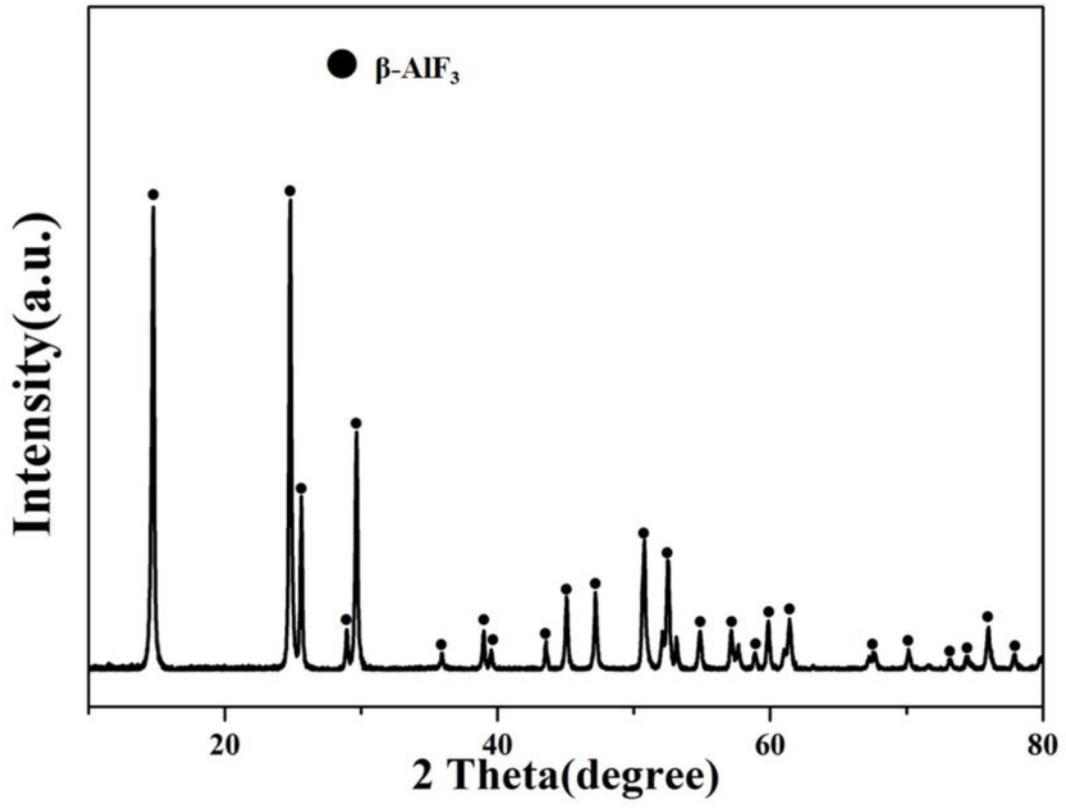


图2

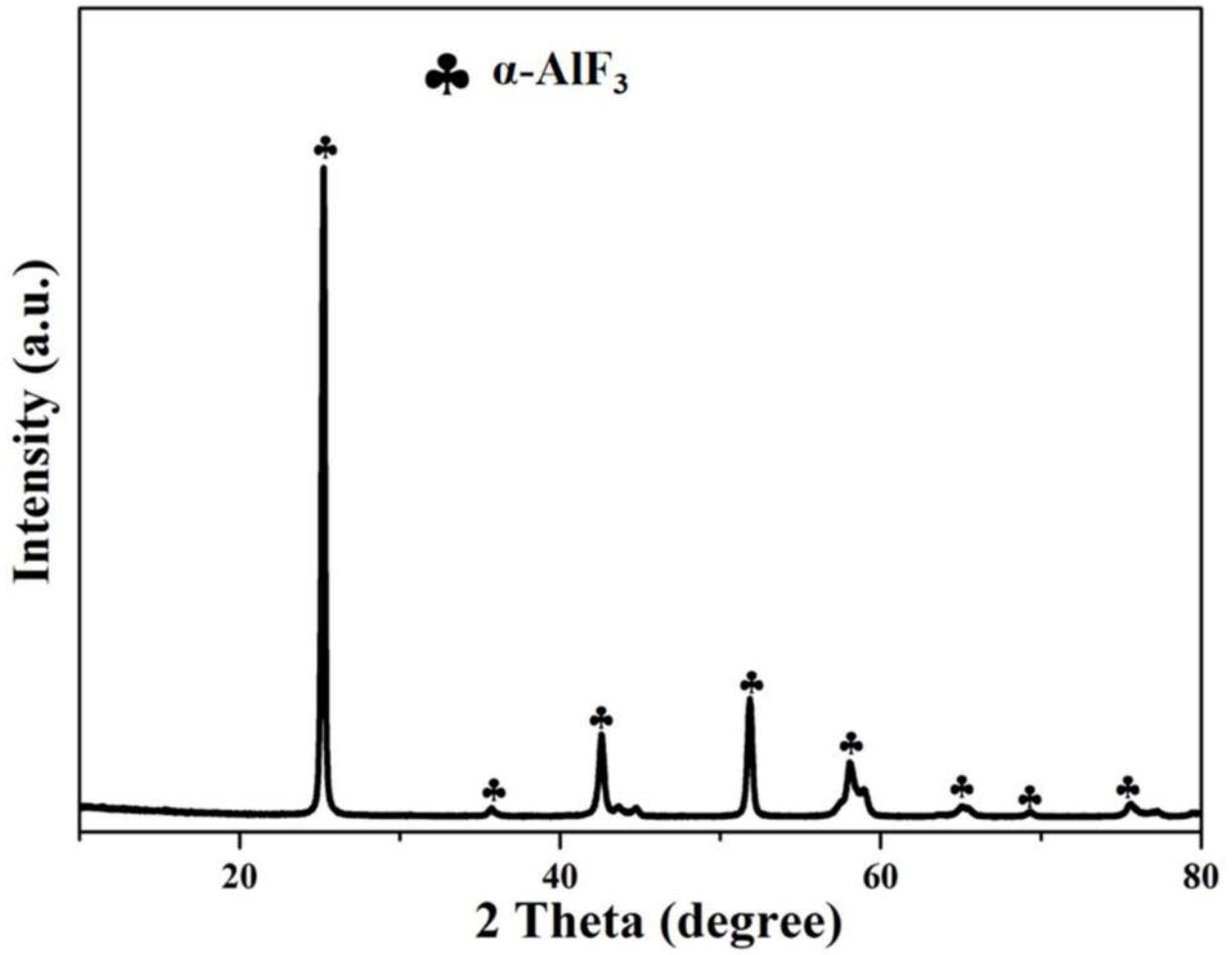


图3

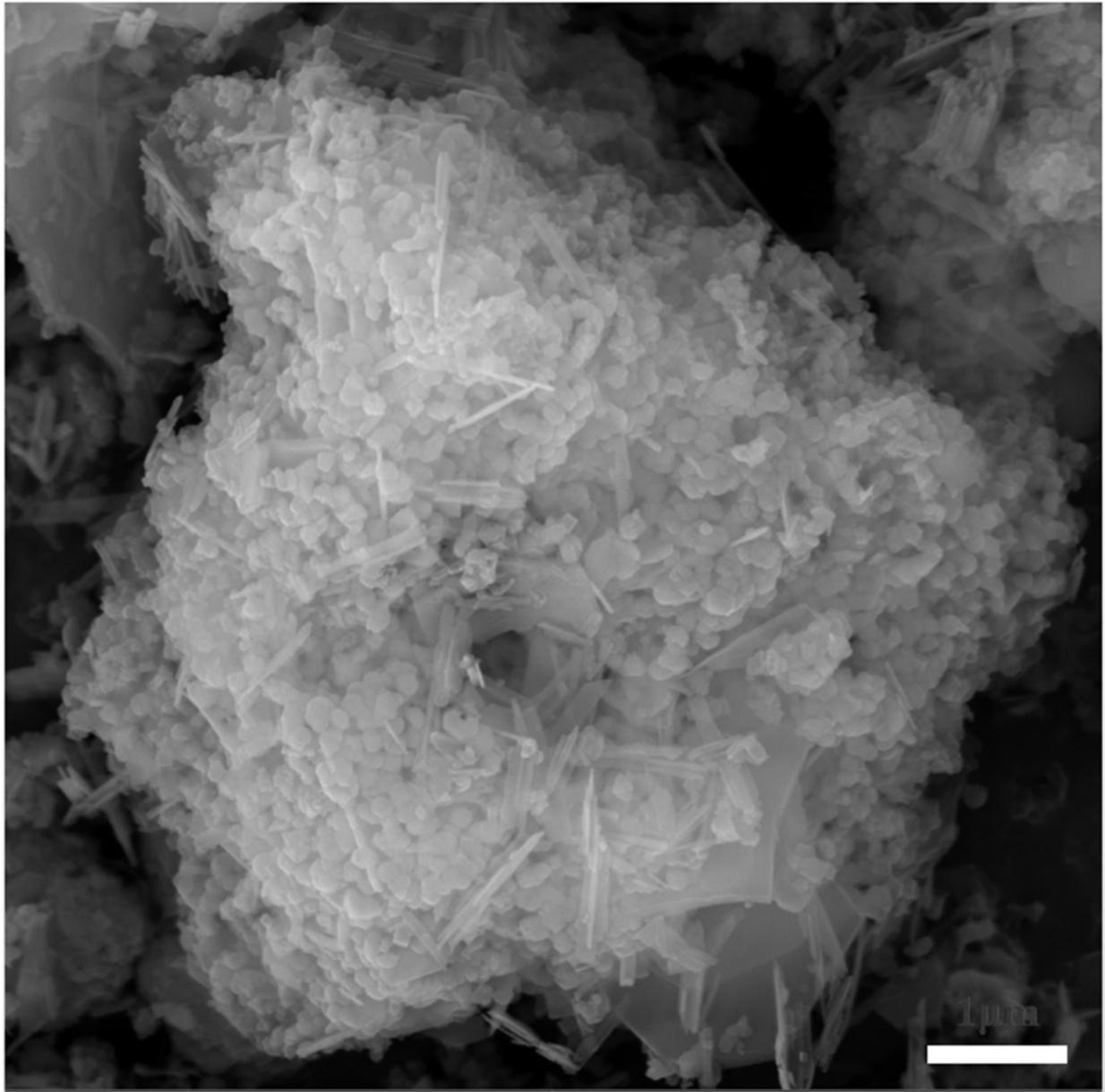


图4

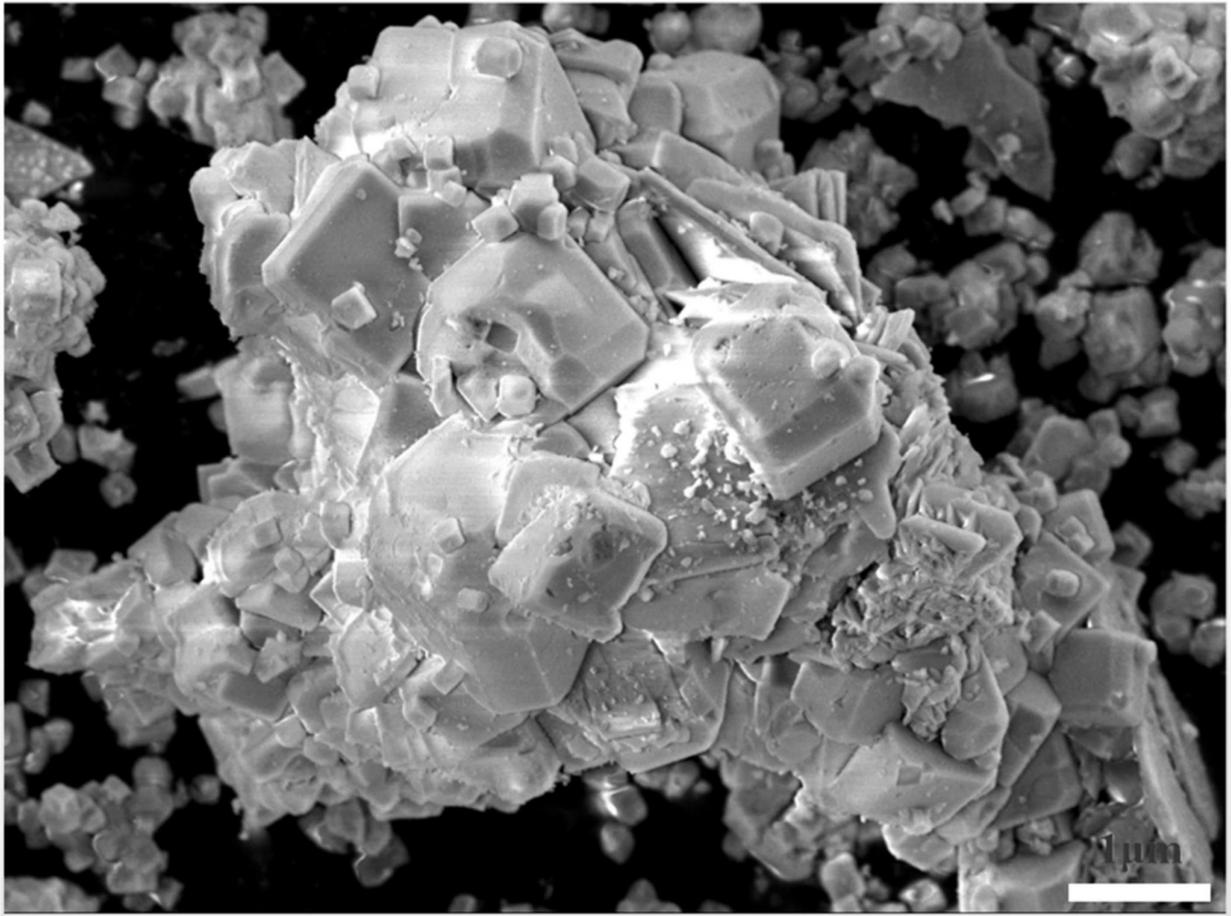


图5

项目	w(F)/%	w(Al)/%	w(Na)/%	w(SiO <sub>2</sub> )/%	w(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/%	w(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )/%	w(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )/%	灼减量 /%	表观密度 /(g·cm <sup>-3</sup> )	
AF-0	≥61.0	≥31.5	≤0.30	≤0.10	≤0.06	≤0.10	≤0.03	≤0.5	≥1.5	
国标	AF-1	≥60.0	≥31.0	≤0.40	≤0.32	≤0.10	≤0.60	≤0.04	≤1.0	≥1.3
	AF-2	≥60.0	≥31.0	≤0.60	≤0.35	≤0.10	≤0.60	≤0.04	≤2.5	≥0.7
传统湿法氟化铝	<b>61.5</b>	<b>31.5</b>	0.12	0.40	0.03	0.15	0.020	1.6	0.73	
实施例 1 α-AlF <sub>3</sub>	<b>61.90</b>	<b>32.80</b>	1.27	—	0.40	—	—	1.1	<b>1.25</b>	
实施例 2 α-AlF <sub>3</sub>	<b>61.70</b>	<b>31.60</b>	0.41	—	0.42	—	—	0.9	<b>1.29</b>	
实施例 3 α-AlF <sub>3</sub>	<b>62.3</b>	<b>32.3</b>	1.39	—	0.67	—	—	0.9	<b>1.25</b>	

图6