



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108059178 A

(43)申请公布日 2018.05.22

(21)申请号 201711472765.5

(22)申请日 2017.12.29

(71)申请人 佛山市三水雄鹰铝表面技术创新中心有限公司

地址 528131 广东省佛山市三水区白坭镇
“国家火炬计划佛山电子电器产业基地”北区77号

(72)发明人 熊映明

(74)专利代理机构 佛山市禾才知识产权代理有限公司 44379

代理人 梁永健

(51)Int. Cl.

C01F 7/54(2006.01)

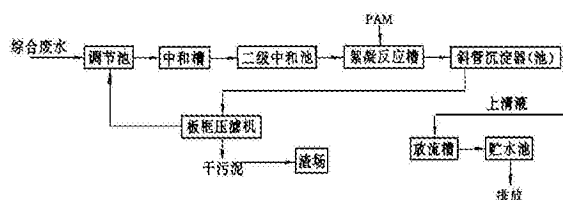
权利要求书1页 说明书15页 附图2页

(54)发明名称

一种铝业减渣之废液生产冰晶石的方法

(57)摘要

本发明公开了一种铝业减渣之废液生产冰晶石的方法,所述废液为利用氢氧化钠溶解铝生成的含有偏铝酸钠的碱性槽液,在所述废液中添加含氟酸性化合物和碳酸钠生产冰晶石。本发明的方法能够充分回收废液中的铝离子,转化成工业级的冰晶石,变废为宝,实现了废铝的高价值资源化利用;充分利用废液中的钠离子,节约大量的氢氧化钠成本;充分回收废液中的铝和碱,实现煲模车间废水废渣零排放。



1. 一种铝业减渣之废液生产冰晶石的方法,其特征在于,所述废液为利用氢氧化钠溶解铝生成的含有偏铝酸钠的碱性槽液,在所述废液中添加含氟酸性化合物和碳酸钠生产冰晶石。

2. 根据权利要求1所述的铝业减渣之废液生产冰晶石的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 在废液中加入含氟酸性化合物,至反应液呈酸性;

(2) 之后加入碳酸钠,至反应液呈碱性;

(3) 过滤后直接烘干,得到冰晶石。

3. 根据权利要求2所述的铝业减渣之废液生产冰晶石的方法,其特征在于,所述步骤(1)中,在废液中添加含氟酸性化合物后,pH值为2.5~3.5。

4. 根据权利要求3所述的铝业减渣之废液生产冰晶石的方法,其特征在于,通过在所述废液中滴定含氟酸性化合物标准液,确定含氟酸性化合物的添加量。

5. 根据权利要求2所述的铝业减渣之废液生产冰晶石的方法,其特征在于,所述步骤(2)中,加入碳酸钠后,pH值为7.5~8.5。

6. 根据权利要求5所述的铝业减渣之废液生产冰晶石的方法,其特征在于,通过向废液加入含氟酸性化合物后呈酸性的反应液中滴定碳酸钠标准液,确定碳酸钠的添加量。

7. 根据权利要求2所述的铝业减渣之废液生产冰晶石的方法,其特征在于,所述步骤(3)中,在300℃下烘干2小时。

8. 根据权利要求1所述的铝业减渣之废液生产冰晶石的方法,其特征在于,所述步骤(3)中,过滤得到的含氟液,在含氟液中加入废液,利用铝离子回收氟离子。

9. 根据权利要求1所述的铝业减渣之废液生产冰晶石的方法,其特征在于,所述含氟酸性化合物为无水氢氟酸或含水氢氟酸。

10. 根据权利要求1~9任一项所述的铝业减渣之废液生产冰晶石的方法,其特征在于,所述废液为煲膜废液、氧化线碱蚀废液或铝灰的碱溶解液。

一种铝业减渣之废液生产冰晶石的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及铝业废水处理技术领域,尤其涉及一种铝业减渣之废液生产冰晶石的方法。

背景技术

[0002] 铝及铝合金具有加工性能优良、耐蚀性好、表面美观、回收率高等优点,在建筑、交通运输、机械、电力等行业获得了广泛应用,近年来以铝代钢扩大铝应用趋势更加明显。铝加工业是传统产业,更是充满勃勃生机的朝阳产业。据统计,欧美发达国家人均年消费铝材32kg以上,而我国人均只有13kg左右,只是发达国家的三分之一左右,国内铝材消费还有巨大的增长空间,但在经济新常态下,能源消耗高、排污总量大、资源回收利用率低的问题也成为行业发展的瓶颈和障碍。

[0003] 铝行业生产包括电解、熔铸、压力加工、表面处理等工序,生产时各工序均会不同程度产生废水、废渣。电解及熔铸时产生大量的铝灰,挤压工序有煲模碱性废液,表面处理过程产生各类含有酸、碱、处理药剂及铬、镍重金属离子等成分复杂的废水废渣。

[0004] 一、铝业废渣来源

[0005] 1、电解熔铸铝灰

[0006] 铝灰产生于铝及铝合金的电解、熔炼及铸造工序,因铝灰造成的铝总损失量在1-12%。每加工一吨原铝,约产生20-40kg铝灰,铝液直接熔铸时产生量较少,铝锭重熔时量较多,而再生一吨废铝约产生100-250kg铝灰。铝灰可分为两种:一种是一次铝灰,是在电解原铝及铸造等不添加盐熔剂过程中产生的浮渣及撇渣,主要成分为金属铝和铝氧化物,铝含量可达15%-70%不等,颜色为白色;另一种是二次铝灰,是一次铝灰提铝回收后的废弃物,铝含量较一次铝灰低,一般呈灰黑色。二次铝灰成分复杂,含有金属铝(5-30%)、氧化铝(30-70%)、二氧化硅和三氧化二铁(5-15%)、钾钠钙镁的氯化物(10-30%)以及氮氟砷等有毒有害成分。下图1为铝灰的成分检测报告。以下所称铝灰均指二次铝灰。

[0007] 2016年全国电解铝产量3250万吨,挤压及压延加工铝材产量超过2000万吨,每年全国的铝灰量保守估计在200万吨以上,更有数据认为铝灰总量在600-850万吨。铝灰是一种可再生的资源,具有较高的综合回收利用价值,但一直没得到足够的重视,造成了巨大的资源浪费。同时因铝灰渣中含有氟化物、氨氮、砷等有毒有害物质,被列为危险废弃物,在2016年版《国家危险废物名录》中铝灰的废物类别为HW48,危险特性T(Toxicity)-毒性危险废物。随着经济的发展,废铝灰积蓄量将逐年大幅度增加,如果不寻找经济有效、无害化的方法加以处理,将越来越凸显其对环境的严重威胁。目前我国铝灰的回收尚处于起步阶段,缺乏技术成熟可靠、经济性好的回收方法,铝灰处理回收率低、能源消耗和浪费大,利用途径不多。即便处理后的铝灰内仍含有大量有害物质,还是只能堆场堆存或掩埋处理,具有极大的环境危害性,同时厂家承担着巨大的违法风险。2018年1月1日起施行的《中华人民共和国环境保护税法》规定,铝灰排放企业将要交纳1000元/吨的环境保护税。

[0008] 2、挤压表面处理废水废渣

[0009] 铝加工制品的生产要消耗大量的水,每生产1吨铝材至少消耗15吨水,全行业年生产挤压材1000万吨,排放废水近3亿吨,废水处理产生废渣约300万吨,数量极为惊人。

[0010] 2.1、挤压煲模废液废水废渣

[0011] 铝型材挤压模具使用后要放入高浓度碱液中进行煲模,将模腔内的铝反应腐蚀掉。煲模液中氢氧化钠的浓度达250-350g/L,随着反应的进行,铝离子含量不断升高,当达到60-70g/L以上,反应速度明显降低时,就必须将煲模液排掉。排掉的废液中含有大量的铝离子及氢氧化钠,潜在的经济价值非常大。煲模废液的处理一般采用“以废治废”的方式:跟氧化工序产生的废酸中和,这种处理方式产生的废渣量非常大,煲模废渣就能占到企业总渣量的30%左右。企业不但没有利用其经济价值,反而增加了成本,废水、废渣的处理成为沉重的环保负担。

[0012] 2.2、表面处理废水废渣

[0013] 铝材为增强防腐性和装饰性能,要进行表面处理。常用的表面处理方式有阳极氧化着色、电泳涂漆、粉末喷涂、氟碳漆喷涂等。表面处理过程产生大量成分复杂的废水。

[0014] 按工序划分,阳极氧化及电泳涂漆工序的废水废渣有:碱蚀液产生的碱性废水废渣,占总渣量的20%;氧化液产生的酸性废水废渣,占总渣量的30%;喷涂工序产生的酸性废水废渣,占总渣量的20%。铝加工企业废水中心铝渣来源细分为:煲模液碱渣占总渣量的30%,碱蚀液碱渣占总渣量的20%,氧化液酸渣占总渣量的30%,喷涂酸性废渣占总渣量的20%。

[0015] 废水中含有 Al^{3+} 、 Na^{+} 、 NH_4^{+} 、 Ni^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Cr^{6+} 等阳离子, SO_4^{2-} 、 F^{-} 、 NO_3^{-} 、 NO_2^{-} 、 S^{2-} 、 Cl^{-} 等阴离子,以及有机酚、表面活性剂和丙烯酸树脂等有机物等。酸性废水、碱性废水通常混合后处理,而含铬废水、含镍废水必须单独处理。近年来氧化电泳材比例下降,但大多数铝材厂还是酸性废水多于碱性废水,酸碱水全部混在一起处理,废水混合后呈酸性,需要投入大量的片碱、石灰及PAC、PAM,产生了大量废渣。

[0016] 2016年8月1日起施行的最新版《国家危险废物名录》已将酸性及碱性废水废渣列入名录管理,废物类别分别是HW34、HW35。从2018年1月1日起施行的《中华人民共和国环境保护税法》规定,企业必须缴纳废水处理污泥环保税1000元/吨。

[0017] 当前铝加工行业水的重复利用率不到30%,废水处理产生大量废渣。一方面废渣中的大量金属铝、酸、碱等有用资源没有得到利用,造成巨大资源浪费,下图2为某大型铝材厂含铝废渣来源情况。废渣属于危险废物,具有极大的环境危害性。当前形势逼迫企业要向节能减排及资源循环利用方向转型发展,但缺乏成熟可靠的技术。实现废水零排放、废渣零产出、资源利用价值最大化,具有重大的环境效益、社会效益和经济效益。

[0018] 煲模液是指挤压磨具铝料头脱模所用碱液。开槽时,煲模液NaOH浓度在250-350g/L之间,随着煲模量的增加,铝离子浓度上升,煲模速度不断下降,当铝离子达60-70g/L时,煲模太慢,需要倒槽,形成废液。中国专利201320875536.9提出用煲模液中和阳极氧化液回收氢氧化铝的方法,确实可以回收满足国标GB4294-2010要求的氢氧化铝。但此方法牺牲了本可回收利用的氧化液中的硫酸,实在可惜;中国专利CN201710461889.7、CN201010273267.X提供了一种回收煲模废液的方法,即采用晶析法回收氢氧化铝和氢氧化钠,此法可行,但偏铝酸钠分解结垢,设备维护非常麻烦,且回收的氢氧化铝太细,价值不高;中国专CN201610128702.7提出用石灰处理煲模废液,生成铝酸钙、回收氢氧化钠的方

法;该发明可完全回收煲模废液,但回收的铝酸钙价值太低,浪费了大量的铝,实在可惜。

[0019] 现代铝加工企业,有煲模废液急需处理,而现行的处理方法过于简单。一是直接排放进废水处理中心,既增加了处理成本,又浪费了铝资源;二是请专业处理厂家拉走。这些处理厂,若单项处理海量的煲模废碱液,需消耗海量的酸液,社会将为此付出昂贵的处理成本。

发明内容

[0020] 本发明的目的在于提出一种一种铝业减渣之废液生产冰晶石的方法,具有充分回收废液中的铝离子和碱。

[0021] 一种铝业减渣之废液生产冰晶石的方法,废液为利用氢氧化钠溶解铝生成的含有偏铝酸钠的碱性槽液,在废液中添加含氟酸性化合物和碳酸钠生产冰晶石。

[0022] 进一步的,铝业减渣之废液生产冰晶石的方法,包括以下步骤:

[0023] (1) 在废液中加入含氟酸性化合物,至反应液呈酸性;

[0024] (2) 之后加入碳酸钠,至反应液呈碱性;

[0025] (3) 过滤后直接烘干,得到冰晶石。

[0026] 进一步的,步骤(1)中,在废液中添加含氟酸性化合物后,pH值为2.5~3.5。

[0027] 进一步的,通过在废液中滴定含氟酸性化合物标准液,确定含氟酸性化合物的添加量。

[0028] 进一步的,步骤(2)中,加入碳酸钠后,pH值为7.5~8.5。

[0029] 进一步的,通过向废液加入含氟酸性化合物后呈酸性的反应液中滴定碳酸钠标准液,确定碳酸钠的添加量。

[0030] 进一步的,步骤(3)中,在300℃下烘干2小时。

[0031] 进一步的,步骤(3)中,过滤得到的含氟液,在含氟液中加入废液,利用铝离子回收氟离子。

[0032] 进一步的,含氟酸性化合物为无水氢氟酸或含水氢氟酸。

[0033] 进一步的,废液为煲膜液、氧化线碱蚀废液或铝灰的碱溶解液。

[0034] 本发明的有益效果为:

[0035] 1、在废液中加入含氟酸性化合物和碳酸钠,能够充分回收废液中的铝离子,转化成工业级的冰晶石,变废为宝,实现了废铝的高价值资源化利用;

[0036] 2、充分利用废液中的钠离子,节约大量的氢氧化钠成本。本发明首次在废液中加入氟,借助氢氧化钠溶解金属铝生成的偏铝酸钠,直接生产冰晶石,完全省去购买片碱的巨额成本。将待处理的废碱,变成生产冰晶石所需的化工原料,既减少处理废液的硫酸成本,又巧妙借用氢氧化钠,大幅降低了冰晶石生产成本;

[0037] 3、充分回收废液中的铝和碱,实现煲模车间废水废渣零排放;

[0038] 4、利用在废液中反滴氢氟酸标准液,可确定所需添加含氟酸性化合物的量,方法准确简单,现场易于操作;

[0039] 5、利用向废液加入含氟酸性化合物后呈酸性的反应液中滴定碳酸钠标准液,确定碳酸钠的添加量,方法准确简单,现场易于操作;

[0040] 6、利用废液中的铝,处理固液分离后的含氟液,回收含氟液中的氟,用水重复回

用,彻底杜绝氟污染。

附图说明

- [0041] 图1是铝灰成分检测报告;
 [0042] 图2某大型铝材厂含铝废渣来源;
 [0043] 图3现有技术中含铬废水处理流程;
 [0044] 图4现有技术中含镍废水处理流程;
 [0045] 图5现有技术中废水废渣处理流程。

具体实施方式

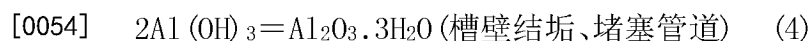
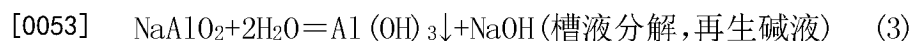
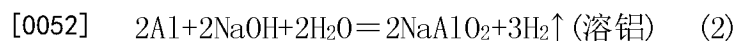
[0046] 本发明首次考虑到煲模废液给铝加工企业带来的环保压力,以及铝这种可回收资源被遗弃的巨大浪费。全国年产挤压铝材1000万吨,产生煲模废液25万吨,含氢氧化钠7.5万吨、铝1.5万吨,按现行的处理方法,需添加9.4万吨硫酸中和,产生54万吨碱渣!既付出巨额的废水处理费用,又损失约1.5万吨铝和7.5万吨氢氧化钠,还产生54万吨碱渣,这种浪费令人触目惊心!本发明正是提供了一种全新的处理工艺,对25万吨煲模废液进行处理,铝离子和氢氧化钠全部回收,转化成工业级的冰晶石约11.5万吨,变废为宝,实现了废铝的高价值资源化利用。

[0047] 铝业减渣之废液生产冰晶石的方法,是在充分认识铝加工企业的生产困惑,经多年研发,对现有铝加工企业废液量大,环保压力大,铝资源浪费最严重的煲模废液,进行了前所未有的系统研究后,诞生的一项新工艺。

[0048] 本发明是按如下理论依据、定量定性分析、废液处理和铝离子回收来实现的:

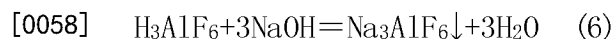
[0049] 一、煲模废液回收铝离子生产冰晶石的理论依据

[0050] 煲模时,磨具中的铝料头在碱蚀液中发生如下化学反应:

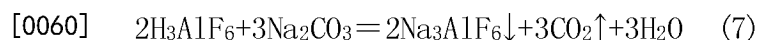


[0055] 按(1)(2)两式,碱浓度越高,溶铝速度越快;按(3)(4)两式,煲模液不稳定,易分解,并结垢,不可进行管道输送!按(3)式,为了防止偏铝酸钠分解,可适当增加氢氧化钠浓度,保持偏铝酸钠稳定,防止回收设备、泵、阀门结垢,以利于回收煲模废液。

[0056] 在含偏铝酸钠槽液中,逐步添加氢氟酸,按(3)式,偏铝酸钠首先分解成氢氧化铝和氢氧化钠,然后将发生如下化学反应:

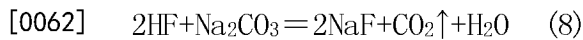


[0059] 由于氟铝酸钠特殊的分子组成,钠与铝的摩尔比为3:1,(6)反应完成时,钠离子不够,还存在多余的氟铝酸,需要补充钠离子,完全回收氟铝酸钠,本发明选用碳酸钠:



[0061] Na_3AlF_6 ,分子量209.94,是一种络合化合物,或NaF和 AlF_3 的复盐,冰晶石按其氟化钠与氟化铝的分子之比,将分子比为1.0-2.8之间的分为低分子比冰晶石,将分子比为2.8-

3.0之间的分为高分子比冰晶石。由于使用高分子比冰晶石在环境保护和经济效益等方面都优于低分子冰晶石,所以中国各电解铝厂普遍使用高分子冰晶石来作铝电解的电解质。为了提高NaF对AlF₃的分子比,以及确保铝的完全回收,需要适当添加过量的氢氟酸,完全回收氟铝酸钠后,还有适量的游离氟,添加碳酸钠时,反应为:



[0063] NaF的溶解度为40g/L,超出部分结晶析出,与氟铝酸钠混合,形成高分子比冰晶石;溶解部分以氟离子存在于固液分离的水中,需要特殊处理,不可排放。

[0064] 二、废液回收铝离子生产冰晶石的定量试验

[0065] 1、试验一:取含偏铝酸钠和氢氧化钠的废液(如煲模废液、氧化线碱蚀废液、铝灰的碱溶解液等),总碱8.41当量,游离碱4.04当量、Al³⁺4.37当量;取氢氟酸,含量33.93当量,密度1.22g/m³,按如下计算进行实验:

[0066] 按HF(当量)/Al³⁺(当量)=2倍设计,氟离子正好与铝离子反应完,这时,需要添加的氢氟酸为:

[0067] $2 \times 4.37 = 8.74$ 当量,已大于煲模废液总碱8.41当量,添加完氢氟酸后,反应液呈酸性。

[0068] 具体操作步骤为:

[0069] a、向废液添加氢氟酸,合成冰晶石。取废液1000ml,添加氢氟酸 $(8.74/33.93) \times 1000 = 257.6\text{ml}$,缓慢添加,边加边搅拌,添加完成后,检测温度为76℃,pH值为4.0;静置冷却,可看到反应液分层,析出物为冰晶石,上清液为氟铝酸溶液;

[0070] b、加碳酸钠,能够补充钠离子、调pH值、中和反应液以及回收上清液的氟铝酸。碳酸钠的添加量为:

[0071] 按Na₂CO₃(当量)/H₃AlF₆(当量)=6.75倍设计,钠离子过量设计,充分回收氟铝酸,这时,需要添加的碳酸钠为:

[0072] $(8.74 - 8.41) (\text{氟铝酸当量}) \times 6.75 \text{倍} \times 53 (\text{碳酸钠当量质量}) = 118.1\text{g}$,

[0073] 缓慢添加碳酸钠,边加边搅拌,添加完成后,检测pH值为8.0;静置冷却,可看到反应液分层,析出物为冰晶石,上清液为含微量碳酸钠的溶液;

[0074] c、过滤、漂洗结晶物,300℃下烘干2小时,得冰晶石样品;

[0075] d、送检。参照冰晶石国标(表01),样品委托中科院广州化学所检测测试中心测试,结果如表1所示。

[0076] 表01冰晶石国标:

[0077]

牌号	化学成分(质量分数)/%									物理性能/%
	F	Al	Na	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	CaO	P ₂ O ₅	湿存水	烧减量 (质量分 数)
	不小于			不大于						
CH-0	52	12	33	0.25	0.5	0.6	0.15	0.2	0.20	2.0
CH-1	52	12	33	0.36	0.8	1.0	0.20	0.3	0.40	2.5
CM-0	53	13	32	0.25	0.5	0.6	0.20	0.2	0.20	2.0
CM-1	53	13	32	0.36	0.8	1.0	0.6	0.3	0.40	2.5

[0078] 表1冰晶石试验1样品检测结果:

[0079]

检测项目	检测方法	单位	检测结果	标准限值
F	GB/T 4291-2007	%	52.1	≥52
Al		%	10.8	≥12
Na		%	32.5	≤33
烧减量(质量分数)		%	2.02	≤2.5

[0080] 2、试验二:取含偏铝酸钠和氢氧化钠的废液(如煲模废液、氧化线碱蚀废液、铝灰的碱溶解液等),总碱8.41当量,游离碱4.04当量、Al³⁺4.37当量;取氢氟酸,含量33.93当量,密度1.22g/m³,按如下计算进行实验:

[0081] 按HF(当量)/Al³⁺(当量)=2.05倍设计,氟离子与铝离子反应完后,还剩余部分氟离子,生成氟化钠;这时,需要添加的氢氟酸为

[0082] $2.05 \times 4.37 = 8.96$ 当量,已大于煲模废液总碱8.41当量,添加完氢氟酸后,反应液呈酸性。

[0083] 具体操作步骤为:

[0084] a、向废液添加氢氟酸,合成冰晶石。取含废液1000ml,添加氢氟酸 $(8.96/33.93) \times 1000 = 264.0$ ml,缓慢添加,边加边搅拌,添加完成后,检测温度为78℃,pH值为3.5;静置冷却,可看到反应液分层,析出物为冰晶石,上清液为氟铝酸和氢氟酸溶液;

[0085] b、加碳酸钠,能够补充钠离子、调pH值、中和反应液以及回收上清液的氟铝酸和氢氟酸。碳酸钠的添加量为:

[0086] 按Na₂CO₃(当量)/H₃AlF₆(当量)=6.75倍设计,钠过量设计,充分回收氟铝酸和氢氟酸,这时,需要添加的碳酸钠为:

[0087] $(8.96 - 8.41) \text{ (氟铝酸当量)} \times 6.75 \text{ 倍} \times 53 \text{ (碳酸钠当量质量)} = 196.8 \text{ g}$,

[0088] 缓慢添加碳酸钠,边加边搅拌,添加完成后,检测pH值为8.0;静置冷却,可看到反应液分层,析出物为冰晶石,上清液为含微量碳酸钠和氟化钠的溶液;

[0089] c、过滤、漂洗结晶物,300℃下烘干2小时,得冰晶石样品;

[0090] d、送检。参照冰晶石国标(表01),样品委托中科院广州化学所检测测试中心测试,结果如表2所示。

[0091] 表2冰晶石试验2样品检测结果:

[0092]

检测项目	检测方法	单位	检测结果	标准限值
F	GB/T 4291-2007	%	52.8	≥52
Al		%	11.0	≥12
Na		%	32.8	≤33
烧减量(质量分数)		%	1.72	≤2.5

[0093] 3、试验三:取含偏铝酸钠和氢氧化钠的碱液(如煲模液、氧化线碱蚀液、铝灰的碱溶解液等),总碱8.41当量,游离碱4.04当量、 Al^{3+} 4.37当量;取氢氟酸,含量33.93当量,密度 $1.22g/m^3$,按如下计算进行实验:

[0094] 按 $HF(当量)/Al^{3+}(当量) = 2.10$ 倍设计,氟与铝反应完后,还剩余部分氟,生成氟化钠;这时,需要添加的氢氟酸为

[0095] $2.10 \times 4.37 = 9.18$ 当量,已大于煲模液总碱8.41当量,添加完氢氟酸后,反应液呈酸性。

[0096] 具体操作步骤为:

[0097] a、加氢氟酸,合成冰晶石。取含铝碱液1000ml,添加氢氟酸 $(9.18/33.93) \times 1000 = 281.8ml$,缓慢添加,边加边搅拌,添加完成后,检测温度为78℃,pH值为2.5;静置冷却,可看到反应液分层,析出物为冰晶石,上清液为氟铝酸和氢氟酸溶液;

[0098] b、加碳酸钠,补钠,调pH值,中和反应液,回收上清液的氟铝酸和氢氟酸。碳酸钠的添加量为:

[0099] 按 $Na_2CO_3(当量)/H_3AlF_6(当量) = 6.75$ 倍设计,钠过量设计,充分回收氟铝酸和氢氟酸,这时,需要添加的碳酸钠为:

[0100] $(9.18 - 8.41)(氟铝酸当量) \times 6.75倍 \times 53(碳酸钠当量质量) = 275.5g$

[0101] 缓慢添加,边加边搅拌,添加完成后,检测pH值为8.0;静置冷却,可看到反应液分层,析出物为冰晶石,上清液为微量的碳酸钠和氟化钠溶液;

[0102] c、过滤、漂洗结晶物,300℃下烘干2小时,得冰晶石样品;

[0103] d、送检。参照冰晶石国标(表01),样品委托中科院广州化学所检测测试中心测试,结果如表3所示。

[0104] 表3冰晶石试验3样品检测结果:

[0105]

检测项目	检测方法	单位	检测结果	标准限值
F	GB/T 4291-2007	%	52.8	≥ 52
Al		%	12.9	≥ 12
Na		%	31.9	≤ 33
烧减量(质量分数)		%	1.54	≤ 2.5

[0106] 4、试验四：选取氢氟酸，含量33.93当量，密度 $1.22\text{g}/\text{m}^3$ ，按如下计算进行实验：

[0107] 取氢氟酸10ml，用含偏铝酸钠和氢氧化钠的废液（如煲模废液、氧化线碱蚀废液、铝灰的碱溶解液等）滴定，消耗含铝碱液50ml，这时为中性，需要添加过量的氢氟酸，在酸性条件下生产冰晶石，取氢氟酸添加量为反应至中性的1.2倍：

[0108] 按滴定结果，1000ml废液，添加200ml氢氟酸时，反应液为中性，实际添加1.2倍氢氟酸：

[0109] $200 \times 1.2 = 240\text{ml}$ ，

[0110] 添加完氢氟酸后，反应液呈酸性，达到冰晶石反应终点。

[0111] 具体操作步骤为：

[0112] a、向废液添加氢氟酸，合成冰晶石。取含废液1000ml，添加氢氟酸 $200 \times 1.2 = 240\text{ml}$ ，缓慢添加，边加边搅拌，添加完成后，检测温度为 74°C ，pH值为2.0；静置冷却，可看到反应液分层，析出物为冰晶石，上清液为氟铝酸和氢氟酸溶液；

[0113] b、加碳酸钠，能够补充钠离子、调pH值、中和反应液以及回收上清液的氟铝酸和氢氟酸。碳酸钠的添加量为：

[0114] 取1当量 Na_2CO_3 标液5ml，用步骤a获得的含氟铝酸和氢氟酸上清液滴定，消耗5.8ml，则1000ml反应液，需消耗1当量 Na_2CO_3 标液为

[0115] $(5/5.8) \times 1000 = 862.1\text{ml}$

[0116] 按钠离子过量设计，充分回收氟铝酸和氢氟酸，取1.1倍。这时，需要添加的碳酸钠为：

[0117] $862.1 \times 1.1 = 948.3\text{ml}$ ， $(948.3/1000) \times 53$ （碳酸钠当量质量）= 50.3g

[0118] 缓慢添加碳酸钠，边加边搅拌，添加完成后，检测pH值为8.5；静置冷却，可看到反应液分层，析出物为冰晶石，上清液为含微量碳酸钠和氟化钠的溶液；

[0119] c、过滤、漂洗结晶物， 300°C 下烘干2小时，得冰晶石样品；

[0120] d、送检。参照冰晶石国标（表01），样品委托中科院广州化学所检测测试中心测试，结果如表4所示。

[0121] 表4冰晶石试验4样品检测结果：

[0122]

检测项目	检测方法	单位	检测结果	标准限值
F	GB/T 4291-2007	%	52.5	≥ 52
Al		%	12.1	≥ 12
Na		%	32.1	≤ 33
烧减量(质量分数)		%	1.51	≤ 2.5

[0123] 5、试验五：直接取煲模废液，总碱5.995当量，游离碱3.060当量、 Al^{3+} 2.935当量；取氢氟酸，含量33.93当量，密度 $1.22g/m^3$ ，按如下计算进行实验：

[0124] 按 $HF(当量)/Al^{3+}(当量) = 2.30$ 倍设计，氟离子与铝离子反应完后，还剩余部分氟离子，生产氟化钠；这时，需要添加的氢氟酸为：

[0125] $2.3 \times 2.935 = 6.751$ 当量，已大于煲模废液总碱5.995当量，添加完氢氟酸后，反应液呈酸性。

[0126] 具体操作步骤为：

[0127] a、向煲模废液加氢氟酸，合成冰晶石。取煲模废液1000ml，添加氢氟酸 $(6.751/33.93) \times 1000 = 198.97ml$ ，缓慢添加，边加边搅拌，添加完成后，检测温度为 $72^{\circ}C$ ，pH值为3.5；静置冷却，可看到反应液分层，析出物为冰晶石，上清液为氟铝酸和氢氟酸溶液；

[0128] b、加碳酸钠，能够补充钠离子、调pH值、中和反应液以及回收上清液的氟铝酸和氢氟酸。碳酸钠的添加量为：

[0129] Na_2CO_3 添加量按 $(实际添加HF当量 - 煲模废液总碱当量) \times 6.75倍 \times 53$ 、钠离子过量设计，充分回收氟铝酸和氢氟酸，这时，需要添加的碳酸钠为：

[0130] $(6.751 - 5.995) \times 6.75倍 \times 53(碳酸钠当量质量) = 270.5g$ ；缓慢添加，边加边搅拌，添加完成后，检测pH值为8.5；静置冷却，可看到反应液分层，析出物为冰晶石，上清液为含微量碳酸钠和氟化钠的溶液；

[0131] c、过滤结晶物，不漂洗， $300^{\circ}C$ 下直接烘干2小时，得冰晶石样品；

[0132] d、送检。参照冰晶石国标(表01)，样品委托中科院广州化学所检测测试中心测试，结果如表5所示。

[0133] 表5冰晶石试验5样品检测结果：

[0134]

检测项目	检测方法	单位	检测结果	标准限值
F	GB/T 4291-2007	%	52.4	≥ 52
Al		%	12.2	≥ 12
Na		%	32.2	≤ 33
SiO ₂		%	0.012	≤ 0.36
Fe ₂ O ₃		%	0.056	≤ 0.08
SO ₄ ²⁻		%	0.34	≤ 1.0
CaO		%	<0.001	≤ 0.20
P ₂ O ₅		%	0.0001	≤ 0.03
湿存水		%	0.23	≤ 0.40
烧减量(质量分数)		%	2.32	≤ 2.5

[0135] 按试验1-5及检测结果,可做如下分析:

[0136] 1、利用含偏铝酸钠和氢氧化钠的废液(如氧化线碱蚀废液、铝灰的碱溶解液、煲模废液等),添加氢氟酸和碳酸钠,可生产冰晶石;

[0137] 2、不需要额外添加氯化钠;

[0138] 3、反应完成后,不需要漂洗,压滤、烘干后可得满足国标要求的冰晶石产品;

[0139] 4、利用煲模废液生产冰晶石,杂质比矿石生产的同类产品(参照冰晶石国标),含量要低一个数量级;

[0140] 5、氢氟酸相对铝必须过量,完全回收铝,同时生成氟化钠,生成高分子比冰晶石;

[0141] 6、随着氢氟酸添加量的增加,合成冰晶石的氟含量增加、铝含量增加、钠含量降低,有利于向高分子比冰晶石转化;取反应终点为pH值2.5-3.5之间,可满足合成高分子比冰晶石要求;

[0142] 7、反应液pH值2.5-3.5之间时,上清液含氟铝酸和氢氟酸,需要添加碳酸钠,补钠、调pH值,提高回收效率;碳酸钠必须过量,彻底回收冰晶石;取反应终点为pH值7.5-8.5之间,可满足合成高分子比冰晶石要求;

[0143] 8、固液分离后的用水,按氟化钠的溶解度,含40g/L的氟化钠,需再加含铝煲模废液,利用铝回收氟,生成羟基氟铝酸钠,送回煲模废液再反应,避免废水氟污染;

[0144] 9、利用煲模废液,反滴氢氟酸,可大致确定所需添加氢氟酸数量,然后微调,可得pH值2.5-3.5之间的反应液,方法准确简单;

[0145] 10、利用反应液反滴碳酸钠标液,可大致确定所需添加碳酸钠数量,然后微调pH值至7.5-8.5之间,即为反应终点,方法准确简单,易于现场操作。

[0146] 本发明的一种铝业减渣之废液生产冰晶石的方法,废液为利用氢氧化钠溶解铝生成的含有偏铝酸钠的碱性槽液,在废液中添加含氟酸性化合物和碳酸钠生产冰晶石。废液

为煲膜液、氧化线碱蚀废液或铝灰的碱溶解液。含氟酸性化合物为无水氢氟酸或含水氢氟酸。铝业减渣之废液生产冰晶石的方法包括以下步骤:

[0147] (1) 在废液中加入含氟酸性化合物,至反应液呈酸性;

[0148] (2) 加入碳酸钠,至反应液呈碱性;

[0149] (3) 过滤后直接烘干,得到冰晶石。

[0150] 优选的,步骤(1)中,在废液中添加含氟酸性化合物后,pH值为2.5~3.5。

[0151] 优选的,通过在废液中滴定含氟酸性化合物标准液,确定含氟酸性化合物的添加量。

[0152] 优选的,步骤(2)中,加入碳酸钠后,pH值为7.5~8.5。

[0153] 优选的,通过向废液加入含氟酸性化合物后呈酸性的反应液中滴定碳酸钠标准液,确定碳酸钠的添加量。

[0154] 优选的,步骤(3)中,在300℃下烘干2小时。

[0155] 优选的,步骤(3)中,过滤得到的含氟液,在含氟液中加入废液,利用铝离子回收氟离子。

[0156] 下面结合具体实施例进一步说明本发明的技术方案。

[0157] 实施例1

[0158] 取煲模废液进行检测,总碱5.995当量,游离碱3.060当量、 Al^{3+} 2.935当量;取氢氟酸溶液进行检测,含量33.93当量,密度 $1.22g/m^3$ 。

[0159] 按如下计算进行实验:

[0160] 按 $HF(当量)/Al^{3+}(当量) = 2.30$ 倍设计,氟离子与铝离子反应完后,还剩余部分氟离子,生产氟化钠;这时,需要添加的氢氟酸为:

[0161] $2.3 \times 2.935 = 6.751$ 当量,已大于煲模废液总碱5.995当量,添加完氢氟酸后,反应液呈酸性。

[0162] 本实施例的铝业减渣之废液生产冰晶石的方法的具体操作步骤为:

[0163] (1)、向煲模废液加氢氟酸,合成冰晶石。取煲模废液1000ml,添加氢氟酸 $(6.751/33.93) \times 1000 = 198.97ml$,缓慢添加,边加边搅拌,添加完成后,检测温度为72℃,pH值为3.5;静置冷却,可看到反应液分层,析出物为冰晶石,上清液为氟铝酸和氢氟酸溶液;

[0164] (2)、加碳酸钠,能够补充钠离子、调pH值、中和反应液以及回收上清液的氟铝酸和氢氟酸。碳酸钠的添加量为:

[0165] Na_2CO_3 添加量按(实际添加HF当量-煲模废液总碱当量) $\times 6.75$ 倍 $\times 53$ 、钠离子过量设计,充分回收氟铝酸和氢氟酸,这时,需要添加的碳酸钠为:

[0166] $(6.751 - 5.995) \times 6.75$ 倍 $\times 53$ (碳酸钠当量质量) = 270.5g;缓慢添加,边加边搅拌,添加完成后,检测pH值为8.5;静置冷却,可看到反应液分层,析出物为冰晶石,上清液为含微量碳酸钠和氟化钠的溶液;

[0167] (3)、过滤结晶物,不漂洗,300℃下直接烘干2小时,得冰晶石。

[0168] 参照冰晶石国标(表01),本实施例的冰晶石样品委托中科院广州化学所检测测试中心测试,结果如表5所示。

[0169] 实施例2

[0170] 选取氢氟酸,含量33.93当量,密度 $1.22g/m^3$,按如下计算进行实验:

[0171] 取氢氟酸10ml,用含偏铝酸钠和氢氧化钠的氧化线碱蚀废液滴定,消耗废液50ml,这时为中性,需要添加过量的氢氟酸,在酸性条件下生产冰晶石,取氢氟酸添加量为反应至中性的1.15倍:

[0172] 按滴定结果,1000ml废液,添加200ml氢氟酸时,反应液为中性,实际添加1.16倍氢氟酸:

[0173] $200 \times 1.16 = 232\text{ml}$,

[0174] 添加完氢氟酸后,反应液呈酸性,达到冰晶石反应终点。

[0175] 具体操作步骤为:

[0176] a、向废液添加氢氟酸,合成冰晶石。取含废液1000ml,添加氢氟酸232ml,缓慢添加,边加边搅拌,添加完成后,检测温度为74℃,pH值为2.5;静置冷却,可看到反应液分层,析出物为冰晶石,上清液为氟铝酸和氢氟酸溶液;

[0177] b、加碳酸钠,能够补充钠离子、调pH值、中和反应液以及回收上清液的氟铝酸和氢氟酸。碳酸钠的添加量为:

[0178] 取1当量 Na_2CO_3 标液5ml,用步骤a获得的含氟铝酸和氢氟酸上清液滴定,消耗6ml,则1000ml反应液,需消耗1当量 Na_2CO_3 标液为

[0179] $(5/6) \times 1000 = 833.3\text{ml}$

[0180] 按钠离子过量设计,充分回收氟铝酸和氢氟酸,取1.08倍。这时,需要添加的碳酸钠为:

[0181] $833.3 \times 1.08 = 900.0\text{ml}$, $(900.0/1000) \times 53$ (碳酸钠当量质量) = 47.7g

[0182] 缓慢添加碳酸钠,边加边搅拌,添加完成后,检测pH值为8.0;静置冷却,可看到反应液分层,析出物为冰晶石,上清液为含微量碳酸钠和氟化钠的溶液;

[0183] c、过滤的结晶物,不漂洗,结晶物在300℃下烘干2小时,得冰晶石样品;

[0184] d、送检。参照冰晶石国标(表01),样品委托中科院广州化学所检测测试中心测试,结果如表6所示。

[0185] 表6冰晶石试验6样品检测结果:

[0186]

检测项目	检测方法	单位	检测结果	标准限值
F	GB/T 4291-2007	%	52.5	≥ 52
Al		%	12.3	≥ 12
Na		%	32.1	≤ 33
SiO_2		%	0.013	≤ 0.36

[0187]

Fe ₂ O ₃		%	0.057	≤0.08
SO ₄ ²⁻		%	0.33	≤1.0
CaO		%	<0.001	≤0.20
P ₂ O ₅		%	0.0001	≤0.03
湿存水		%	0.23	≤0.40
烧减量(质量分数)		%	2.31	≤2.5

[0188] 实施例3

[0189] 选取氢氟酸,含量33.93当量,密度1.22g/m³,按如下计算进行实验:

[0190] 取氢氟酸10ml,用含偏铝酸钠和氢氧化钠的铝灰的碱溶解液滴定,消耗废液49ml,这时为中性,需要添加过量的氢氟酸,在酸性条件下生产冰晶石,取氢氟酸添加量为反应至中性的1.15倍:

[0191] 按滴定结果,1000ml废液,添加204ml氢氟酸时,反应液为中性,实际添加1.18倍氢氟酸:

[0192] $204 \times 1.18 = 240\text{ml}$,

[0193] 添加完氢氟酸后,反应液呈酸性,达到冰晶石反应终点。

[0194] 具体操作步骤为:

[0195] a、向废液添加氢氟酸,合成冰晶石。取含废液1000ml,添加氢氟酸240ml,缓慢添加,边加边搅拌,添加完成后,检测温度为74℃,pH值为3.0;静置冷却,可看到反应液分层,析出物为冰晶石,上清液为氟铝酸和氢氟酸溶液;

[0196] b、加碳酸钠,能够补充钠离子、调pH值、中和反应液以及回收上清液的氟铝酸和氢氟酸。碳酸钠的添加量为:

[0197] 取1当量Na₂CO₃标液5ml,用步骤a获得的含氟铝酸和氢氟酸上清液滴定,消耗6.2ml,则1000ml反应液,需消耗1当量Na₂CO₃标液为

[0198] $(5/5.5) \times 1000 = 806.5\text{ml}$

[0199] 按钠离子过量设计,充分回收氟铝酸和氢氟酸,取1.06倍。这时,需要添加的碳酸钠为:

[0200] $806.5 \times 1.06 = 854.9\text{ml}$, $(854.9/1000) \times 53$ (碳酸钠当量质量) = 45.3g

[0201] 缓慢添加碳酸钠,边加边搅拌,添加完成后,检测pH值为7.5;静置冷却,可看到反应液分层,析出物为冰晶石,上清液为含微量碳酸钠和氟化钠的溶液;

[0202] c、过滤得结晶物,不漂洗,直接在300℃下烘干2小时,得冰晶石样品;

[0203] d、送检。参照冰晶石国标(表01),样品委托中科院广州化学所检测测试中心测试,结果如表7所示。

[0204] 表7冰晶石试验7样品检测结果:

[0205]

检测项目	检测方法	单位	检测结果	标准限值
F	GB/T 4291-2007	%	52.6	≥ 52
Al		%	12.2	≥ 12
Na		%	32.3	≤ 33
SiO ₂		%	0.014	≤ 0.36
Fe ₂ O ₃		%	0.057	≤ 0.08
SO ₄ ²⁻		%	0.32	≤ 1.0
CaO		%	<0.001	≤ 0.20
P ₂ O ₅		%	0.0001	≤ 0.03
湿存水		%	0.24	≤ 0.40
烧减量(质量分数)		%	2.32	≤ 2.5

[0206] 实施例4

[0207] 取含偏铝酸钠和氢氧化钠的氧化线碱蚀液,总碱8.41当量,游离碱4.04当量、Al³⁺ 4.37当量;取氢氟酸,含量33.93当量,密度1.22g/m³,按如下计算进行实验:

[0208] 按HF(当量)/Al³⁺(当量)=2.06倍设计,氟与铝反应完后,还剩余部分氟,生成氟化钠;这时,需要添加的氢氟酸为

[0209] $2.06 \times 4.37 = 9.0$ 当量,已大于煲模液总碱8.41当量,添加完氢氟酸后,反应液呈酸性。

[0210] 具体操作步骤为:

[0211] a、加氢氟酸,合成冰晶石。取含铝碱液1000ml,添加氢氟酸 $(9.0/33.93) \times 1000 = 265.3$ ml,缓慢添加,边加边搅拌,添加完成后,检测温度为78℃,pH值为3.0;静置冷却,可看到反应液分层,析出物为冰晶石,上清液为氟铝酸和氢氟酸溶液;

[0212] b、加碳酸钠,补钠,调pH值,中和反应液,回收上清液的氟铝酸和氢氟酸。碳酸钠的添加量为:

[0213] 按Na₂CO₃(当量)/H₃AlF₆(当量)=6.75倍设计,钠过量设计,充分回收氟铝酸和氢氟酸,这时,需要添加的碳酸钠为:

[0214] $(9.0-8.41) \text{ (氟铝酸当量)} \times 6.75 \text{ 倍} \times 53 \text{ (碳酸钠当量质量)} = 211.1 \text{ g}$

[0215] 缓慢添加,边加边搅拌,添加完成后,检测pH值为8.0;静置冷却,可看到反应液分层,析出物为冰晶石,上清液为微量的碳酸钠和氟化钠溶液;

[0216] c、过滤得结晶物,不漂洗,直接在300℃下烘干2小时,得冰晶石样品;

[0217] d、送检。参照冰晶石国标(表01),样品委托中科院广州化学所检测测试中心测试,结果如表8所示。

[0218] 表7冰晶石试验7样品检测结果:

[0219]

检测项目	检测方法	单位	检测结果	标准限值
F	GB/T	%	52.6	≥ 52

[0220]

Al	4291-2007	%	12.4	≥ 12
Na		%	32.0	≤ 33
SiO ₂		%	0.013	≤ 0.36
Fe ₂ O ₃		%	0.057	≤ 0.08
SO ₄ ²⁻		%	0.36	≤ 1.0
CaO		%	< 0.001	≤ 0.20
P ₂ O ₅		%	0.0001	≤ 0.03
湿存水		%	0.22	≤ 0.40
烧减量(质量分数)		%	2.0	≤ 2.5

[0221] 以上结合具体实施例描述了本发明的技术原理。这些描述只是为了解释本发明的原理,而不能以任何方式解释为对本发明保护范围的限制。基于此处的解释,本领域的技术人员不需要付出创造性的劳动即可联想到本发明的其它具体实施方式,这些方式都将落入本发明的保护范围之内。



图1

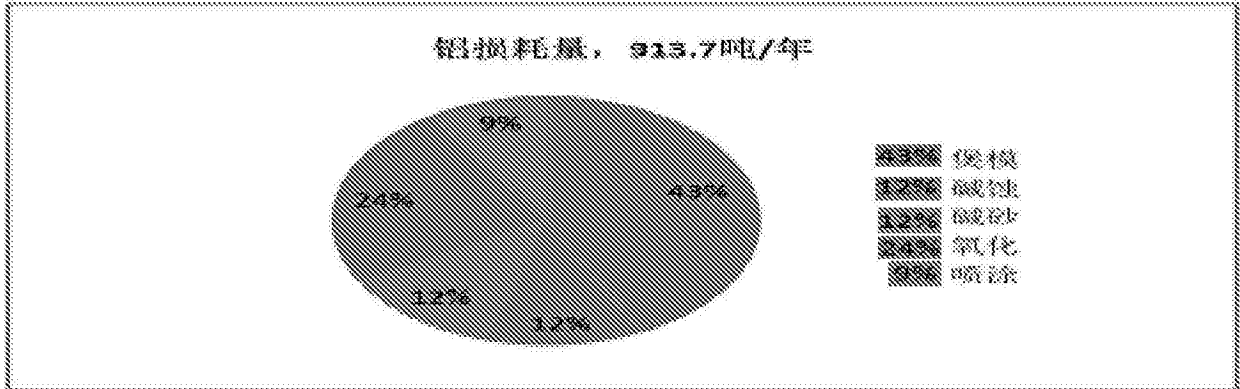


图2

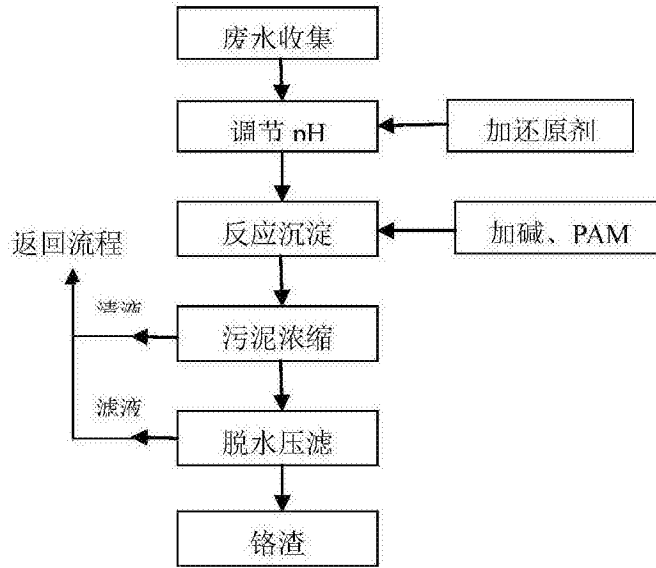


图3

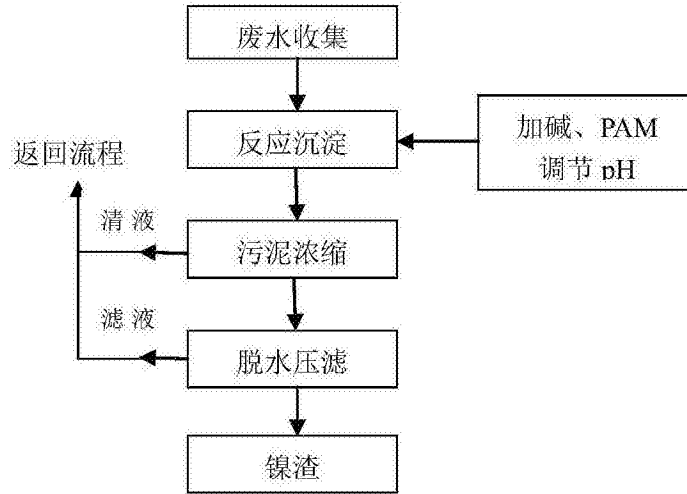


图4

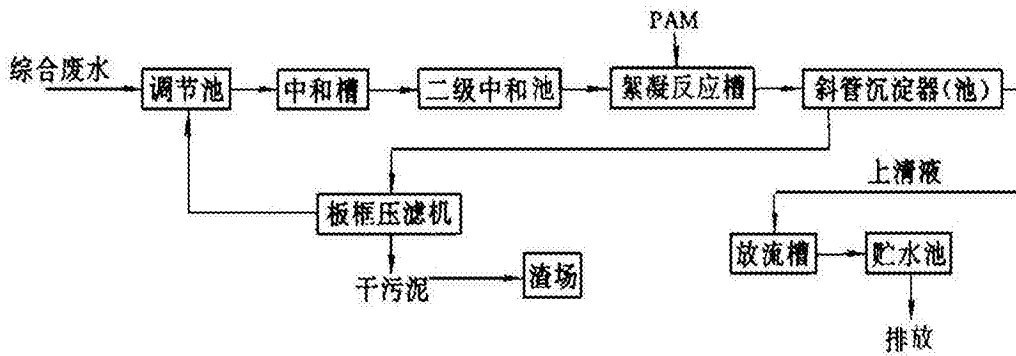


图5