



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108975368 A

(43)申请公布日 2018.12.11

(21)申请号 201810969233.0

(22)申请日 2018.08.23

(71)申请人 郑州大学

地址 450001 河南省郑州市高新技术产业
开发区科学大道100号

申请人 河南宏氟铝业有限公司

(72)发明人 王建设 张青娥 杨贵军 赵建宏
程相林 王留成 宋成盈

(74)专利代理机构 郑州德勤知识产权代理有限
公司 41128

代理人 王莉

(51)Int. Cl.

C01F 7/54(2006.01)

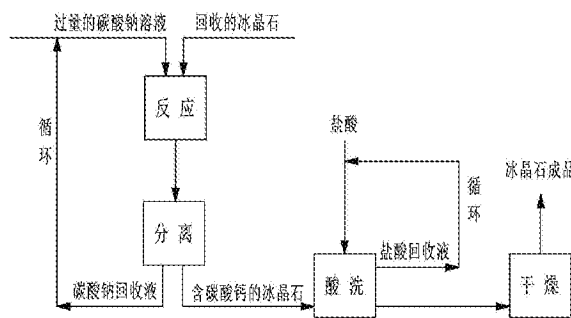
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种降低回收冰晶石中钙含量的方法

(57)摘要

本发明提供了一种降低回收冰晶石中钙含量的方法,其包括以下步骤:提供一种从电解铝废渣中回收的冰晶石,该回收的冰晶石中含有氟化钙;将根据所述回收的冰晶石中的氟化钙的含量,向所述回收的冰晶石中加入过量的碳酸钠溶液,所述回收的冰晶石的氟化钙与所述碳酸钠溶液反应,得到含碳酸钙的冰晶石;依次对所述含碳酸钙的冰晶石进行酸洗、水洗及干燥处理,去除其中的碳酸钙,得到冰晶石成品。上述方法可以有效去除回收的冰晶石中的氟化钙,且经过该方法处理的冰晶石钙含量可降低90%以上。



1. 一种降低回收冰晶石中钙含量的方法,其包括以下步骤:

步骤一 提供一种从电解铝废渣中回收的冰晶石,该回收的冰晶石中含有氟化钙;

步骤二 将根据所述回收的冰晶石中的氟化钙的含量,将所述回收的冰晶石与加入过量的碳酸钠溶液均匀混合,所述回收的冰晶石的氟化钙与所述碳酸钠溶液反应,得到含碳酸钙的冰晶石;

步骤三 依次对所述含碳酸钙的冰晶石进行酸洗、水洗及干燥处理,去除其中的碳酸钙,得到冰晶石成品。

2. 根据权利要求1所述的降低回收冰晶石中钙含量的方法,其特征在于,所述步骤二包括:先测定所述回收的冰晶石中的氟化钙含量,然后将所述回收的冰晶石加入过量的浓度为 $0.5\sim 4\text{ mol/L}$ 的碳酸钠溶液中,并搅拌 $1\sim 5\text{ h}$,使所述回收的冰晶石中的氟化钙转化为碳酸钙,得到含碳酸钙的固液混合物,其中,所述回收的冰晶石与所述碳酸钠溶液的固液比为 $1:(0.8\sim 2)$;对所述含碳酸钙的固液混合物进行分离处理,得到所述含碳酸钙的冰晶石。

3. 根据权利要求2所述的降低回收冰晶石中钙含量的方法,其特征在于,在所述步骤二中,将所述含碳酸钙的冰晶石从所述含碳酸钙的固液混合物中分离出来的同时,得到碳酸钠回收液,该碳酸钠回收液被回收并重复用于下一批回收的冰晶石的处理。

4. 根据权利要求3所述的降低回收冰晶石中钙含量的方法,其特征在于,所述得到碳酸钠回收液的步骤包括:过滤所述含碳酸钙的固液混合物,得到碳酸钠滤液和含碳酸钙的冰晶石前躯体;对所述含碳酸钙的冰晶石前躯体进行水洗,得到所述含碳酸钙的冰晶石和含碳酸钠的水洗液;合并所述碳酸钠滤液和所述含碳酸钠的水洗液,得到所述碳酸钠回收液。

5. 根据权利要求1~4任一项所述的降低回收冰晶石中钙含量的方法,其特征在于,所述步骤三包括:采用盐酸对所述含碳酸钙的冰晶石进行酸洗,以溶解其中的碳酸钙,得到酸洗后的冰晶石;用水清洗所述酸洗后的冰晶石并干燥,得到所述冰晶石成品。

6. 根据权利要求5所述的降低回收冰晶石中钙含量的方法,其特征在于,所述步骤三包括:采用盐酸对所述含碳酸钙的冰晶石进行酸洗,过滤,得到所述酸洗后的冰晶石和盐酸滤液;用水清洗所述酸洗后的冰晶石,过滤,得到盐酸水洗液和水洗后的冰晶石;干燥所述水洗后的冰晶石,得到所述冰晶石成品;合并所述盐酸滤液和所述盐酸水洗液,得到盐酸回收液,所述盐酸回收液被回收重新用于酸洗下一批含碳酸钙的冰晶石。

一种降低回收冰晶石中钙含量的方法

技术领域

[0001] 本发明属于铝化工领域,具体地说是一种降低回收冰晶石中钙含量的方法。

背景技术

[0002] 冰晶石,化学名为六氟合铝酸钠或氟化铝钠,分子式为 Na_3AlF_6 ,白色细小的结晶体。冰晶石主要用作铝电解的助熔剂,还可用于橡胶、和砂轮的耐磨填充剂、搪瓷乳白剂、玻璃遮光剂和金属熔剂、农作物的杀虫剂等。冰晶石在电解铝生产过程消耗量大,其中有相当一部分留在电解铝废渣中。电解铝废渣包括电解槽废阴极料渣、废阴极炭块、阴极糊、阳极糊、电解铝时捞出的浮渣以及沾附有阴极糊的槽壁耐火材料等。据测算,每生产一吨铝会产出10~20 Kg废渣,其主要成分是冰晶石和石墨碳。

[0003] 为了从电解铝废渣中回收冰晶石,申请号为200910064312.8、发明名称为“电解铝含氟废渣回收冰晶石的方法”的发明专利申请主要介绍了一种以含氟废渣和氢氟酸为原料反应制得冰晶石产品的方法;申请号为201010591904.8、发明名称为“一种电解铝含氟废渣生产冰晶石的方法”的发明专利申请主要介绍了一种以电解铝含氟废渣和浓硫酸和氢氟酸为原料反应制得冰晶石产品的方法;申请号为201310147358.2、发明名称为“一种同时回收电解铝废渣中冰晶石和碳粉的方法”的发明专利公开了一种同时回收冰晶石和碳粉的方法,该方法主要是将电解铝废渣粉碎成粉料,先拌入煤油、乙醇和水配制成的浆料,再将浆料加入到含硅酸钠和铝酸钠的水溶液中进行搅拌静置分层,以同时得到冰晶石和碳粉。

[0004] 然而,上述方法虽然可以将冰晶石从电解铝废渣中与石墨碳粉分离,并用来循环使用,但回收冰晶石的质量不高,其中钙含量(以 CaO 表示)通常不能满足指标要求。上述方法回收的冰晶石中的钙元素主要以 CaF_2 的形式存在,不溶于水,很难除去,从而影响了冰晶石的回收利用。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明确有必要提供一种降低回收冰晶石中钙含量的方法,以解决上述问题。

[0006] 为此,本发明提供一种降低回收冰晶石中钙含量的方法,其包括以下步骤:

步骤一 提供一种从电解铝废渣中回收的冰晶石,该回收的冰晶石中含有氟化钙;

步骤二 将根据所述回收的冰晶石中的氟化钙的含量,向所述回收的冰晶石中加入过量的碳酸钠溶液,所述回收的冰晶石的氟化钙与所述碳酸钠溶液反应,得到含碳酸钙的冰晶石;

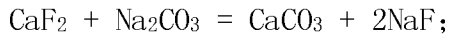
步骤三 依次对所述含碳酸钙的冰晶石进行酸洗、水洗及干燥处理,去除其中的碳酸钙,得到冰晶石成品。

[0007] 其中,所述回收的冰晶石中的氟化钙含量高于2 wt.%。

[0008] 基于上述,所述步骤二包括:先测定所述回收的冰晶石中的氟化钙含量,然后将所述回收的冰晶石加入过量的浓度为0.5~4 mol/L的碳酸钠溶液中,并搅拌1~5 h,使所述

回收的冰晶石中的氟化钙转化为碳酸钙,得到含碳酸钙的固液混合物,其中,所述回收的冰晶石与所述碳酸钠溶液的固液比为1:(0.8~2);对所述含碳酸钙的固液混合物进行分离处理,得到所述含碳酸钙的冰晶石。

[0009] 该步骤二中,所述回收的冰晶石中的氟化钙主要发生的化学反应方程式如下:



氟化钙溶度积为 3.4×10^{-11} ,单独存在时溶液中 Ca^{2+} 平衡浓度为 2.04×10^{-4} mol/L, F^- 平衡浓度为 4.08×10^{-4} mol/L;碳酸钙的溶度积为 8.7×10^{-9} ,对应 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 平衡浓度为 0.93×10^{-4} mol/L。基于此数据,考虑上述化学反应方程式,若保持溶液 CO_3^{2-} 浓度为1 mol/L,则溶液中由 CaCO_3 决定的 Ca^{2+} 平衡浓度为 8.7×10^{-9} mol/L。因 Ca^{2+} 和 F^- 也处于化学平衡,则对应 F^- 平衡浓度为0.0625 mol/L,表明上述化学反应方程式中过量碳酸钠可使氟化钙转化为氟化钠进入溶液。所以,基于氟化钙和碳酸钙沉淀的溶度积平衡的原理,该步骤中加入过量碳酸钠溶液的目的主要是为了让上述化学反应充分向右进行,使氟化钙更彻底地转化为碳酸钙。

[0010] 基于上述,在所述步骤二中,将所述含碳酸钙的冰晶石从所述含碳酸钙的固液混合物中分离出来的同时,得到碳酸钠回收液,该碳酸钠回收液被回收并重复用于下一批回收的冰晶石的处理。

[0011] 基于上述,所述得到碳酸钠回收液的步骤包括:过滤所述含碳酸钙的固液混合物,得到碳酸钠滤液和含碳酸钙的冰晶石前躯体;对所述含碳酸钙的冰晶石前躯体进行水洗,得到所述含碳酸钙的冰晶石和含碳酸钠的水洗液;合并所述碳酸钠滤液和所述含碳酸钠的水洗液,得到所述碳酸钠回收液。

[0012] 基于上述,所述步骤三包括:采用盐酸对所述含碳酸钙的冰晶石进行酸洗,以溶解其中的碳酸钙,得到酸洗后的冰晶石;用水清洗所述酸洗后的冰晶石并干燥,得到所述冰晶石成品。其中,该所述步骤三中可能发生的主要化学反应方程式为:



[0013] 基于上述,所述步骤三包括:采用盐酸对所述含碳酸钙的冰晶石进行酸洗,过滤,得到所述酸洗后的冰晶石和盐酸滤液;用水清洗所述酸洗后的冰晶石,过滤,得到盐酸水洗液和水洗后的冰晶石;干燥所述水洗后的冰晶石,得到所述冰晶石成品;合并所述盐酸滤液和所述盐酸水洗液,得到盐酸回收液,所述盐酸回收液被回收重新用于酸洗下一批含碳酸钙的冰晶石。

[0014] 因此,本发明提供的降低回收冰晶石中钙含量的方法主要是依据从电解铝废渣中回收的冰晶石中的钙含量,加入过量的碳酸钠溶液进行充分反应,得到含碳酸钙的固液混合物;然后对所述含碳酸钙的固液混合物进行分离处理,得到含碳酸钙的冰晶石;再依次对含碳酸钙的冰晶石进行酸洗、水洗及干燥处理,得到冰晶石成品,该方法可以有效去除冰晶石中的氟化钙,经过该方法处理的冰晶石中的钙含量可降低90 wt.%以上,甚至使得冰晶石成品中的钙含量低至0.2 wt.%,所得冰晶石可重新用于电解铝等行业。此外,本发明提供的方法比较简单,可操作性强,适用于工业化处理。

[0015] 进一步,本发明提供的上述降低回收冰晶石中钙含量的方法中采用的碳酸钠溶液和酸洗用的盐酸溶液等都可以回收利用,节约原料,降低成本,达到环保节能的目的。

附图说明

[0016] 图1是本发明实施例提供的降低回收冰晶石中钙含量的方法流程图。

具体实施方式

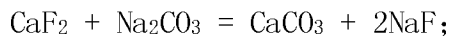
[0017] 下面通过具体实施方式,对本发明的技术方案做进一步的详细描述。

[0018] 实施例1

请参见图1,本发明实施例提供一种降低回收冰晶石中钙含量的方法,其包括以下步骤:

步骤一、提供一种采用浮选法从电解铝废渣中回收的冰晶石,该回收的冰晶石中的氟化钙;

步骤二、检测所述回收的冰晶石中的氟化钙的含量为3.5 wt.%,向所述回收的冰晶石中加入浓度为1 mol/L的所述碳酸钠溶液,且所述回收的冰晶石与加入的碳酸钠溶液的固液比为1:1,不断搅拌3 h,使所述回收的冰晶石中的氟化钙与碳酸钠反应生成碳酸钙,得到含碳酸钙的固液混合物;对所述含碳酸钙的固液混合物进行分离处理,得到含碳酸钙的冰晶石和碳酸钠回收液,该碳酸钠回收液被回收并被重复用于下一批回收的冰晶石的处理;其中,该步骤中可能发生的化学反应方程式如下:



该步骤中加入过量的碳酸钠溶液的目的主要是为了让上述化学反应方程式充分向右进行,使得氟化钙与碳酸钠充分反应完全转化为碳酸钙,避免发生可逆反应使得碳酸钙重新转化为氟化钙。

[0019] 步骤三、采用浓度为5 wt.%的盐酸对所述含碳酸钙的冰晶石进行酸洗,以溶解其中的碳酸钙,过滤,得到酸洗后的冰晶石和盐酸滤液;用水清洗所述酸洗后的冰晶石,过滤,得到盐酸水洗液和水洗后的冰晶石;干燥所述水洗后的冰晶石,得到所述冰晶石成品,该冰晶石成品中的钙含量为0.3 wt.%;合并所述盐酸滤液和所述盐酸水洗液,得到盐酸回收液;同时,所述盐酸回收液被回收重新用于酸洗下一批含碳酸钙的冰晶石。所述步骤三中可能发生的主要化学反应为:



[0020] 实施例2

本实施例提供一种降低回收冰晶石中钙含量的方法,该方法与实施例1提供的方法基本相同,不同之处在于:

在所述步骤二中,所述回收的冰晶石中的氟化钙的含量为2.7 wt.%,所述碳酸钠溶液的浓度为0.5 mol/L,所述回收的冰晶石与加入的碳酸钠溶液的固液比为1:2,搅拌2 h;所述得到碳酸钠回收液的步骤包括:过滤所述含碳酸钙的固液混合物,得到碳酸钠滤液和含碳酸钙的冰晶石前躯体;对所述含碳酸钙的冰晶石前躯体进行水洗,得到所述含碳酸钙的冰晶石和含碳酸钠的水洗液;合并所述碳酸钠滤液和所述含碳酸钠的水洗液,得到所述碳酸钠回收液;

在所述步骤三中,所述盐酸的浓度为3 wt.%,最终制得的冰晶石成品,该冰晶石成品中的钙含量为0.2 wt. %。

[0021] 实施例3

本实施例提供一种降低回收冰晶石中钙含量的方法,该方法与实施例1提供的方法基本相同,不同之处在于:在所述步骤二中,所述回收的冰晶石中的氟化钙的含量为4.4 wt.%,所述碳酸钠溶液的浓度为3 mol/L,所述回收的冰晶石与加入的碳酸钠溶液的固液比为1:1.5;在所述步骤三中,最终制得的冰晶石成品中的钙含量为0.5 wt %。

[0022] 实施例4

本实施例提供一种降低回收冰晶石中钙含量的方法,该方法与实施例1提供的方法基本相同,不同之处在于:在所述步骤二中,所述回收的冰晶石中的氟化钙的含量为5.1 wt.%,所述碳酸钠溶液的浓度为2 mol/L,所述回收的冰晶石与加入的碳酸钠溶液的固液比为1:0.8,搅拌4 h;在所述步骤三中,最终制得的冰晶石成品中的钙含量为0.5 wt %。

[0023] 最后应当说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对其限制;尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细的说明,所属领域的普通技术人员应当理解:依然可以对本发明的具体实施方式进行修改或者对部分技术特征进行等同替换;而不脱离本发明技术方案的精神,其均应涵盖在本发明请求保护的技术方案范围当中。

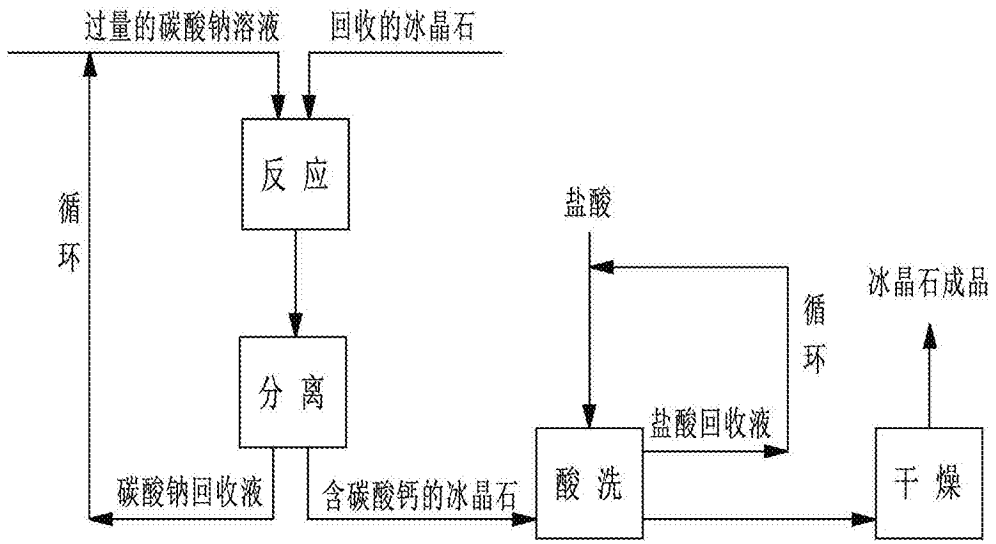


图1