[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01F 7/50 (2006.01)
C01F 5/40 (2006.01)
C01D 3/02 (2006.01)
C01B 33/113 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610106972.4

[45] 授权公告日 2010 年 1 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100582010C

[22] 申请日 2006.9.1

[21] 申请号 200610106972.4

[73] 专利权人 多氟多化工股份有限公司

地址 454191 河南省焦作市中站区西冯封化工区

[72] 发明人 李世江 侯红军 杨华春 皇甫根利 闫春生 刘海霞 李凌云 程立静 郝建堂 范晓磊

[56] 参考文献

CN1219551A 1999.6.16

SU823290A1 1981.4.23

CN1363511A 2002.8.14

CN1515493A 2004.7.28

CN1626444A 2005.6.15

我国镁化合物进出口现状及其发展浅析. 胡庆福等. 中国非金属矿工业导刊，第 6 期. 2002

审查员 张宪国

[74] 专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限公司

代理人 陈 浩

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

一种制备氟化铝、无水硫酸镁、氟化钠的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备氟化铝、无水硫酸镁、氟化钠的方法，包括以下步骤：(1)将氟硅酸钠进行分解反应，生成氟化钠固体产品和四氟化硅气体；(2)四氟化硅气体用水吸收并水解，二氧化硅固体洗涤、干燥得到白炭黑；(3)将氟硅酸溶液与氧化镁反应，过滤，浓缩结晶得到六水氟硅酸镁；(4)将六水氟硅酸镁进行分解反应，生成氟化镁固体和四氟化硅气体、水汽；(5)将四氟化硅气体及水汽用水吸收并水解，二氧化硅固体洗涤、干燥得到白炭黑；(6)将生成的氟化镁与硫酸反应，生产的气体经冷凝精馏得到无水氢氟酸，固体为无水硫酸镁产品。(7)无水氢氟酸升温气化后与氢氧化铝固体反应，反应生成了固体产品氟化铝。本发明的方法工艺简单，易操作，生产成本低，实现了产品的循环使用，易于推广应用。

1、一种制备氟化铝、无水硫酸镁、氟化钠的方法，其特征在于：以氟硅酸钠、氧化镁、氢氧化铝为原料，包括以下步骤：

(1)将氟硅酸钠在 300～800℃的温度下分解 1～5 小时，生成氟化钠固体产品和四氟化硅气体；

(2)四氟化硅气体用水吸收并水解，过滤并制得的 10～40％的氟硅酸溶液去制备氟硅酸镁，二氧化硅固体洗涤、干燥得到白炭黑；

(3)将 10～40％的氟硅酸溶液与氧化镁反应 10～60 分钟，过滤得到氟硅酸镁溶液，浓缩结晶得到六水氟硅酸镁；

(4)将六水氟硅酸镁在 100～500℃分解 1～5 小时，生成氟化镁固体和四氟化硅气体、水汽；

(5)将四氟化硅气体及水汽用水吸收并水解，过滤并制得浓度为 10～40％的氟硅酸溶液返回去制备氟硅酸镁，二氧化硅固体洗涤、干燥得到白炭黑；

(6)将步骤(4)生成的氟化镁与 98％以上硫酸在 150～300℃的温度下反应 2～5 个小时，生产的气体经冷凝精馏得到无水氢氟酸，固体为无水硫酸镁产品；

(7)无水氢氟酸升温气化后与氢氧化铝固体按反应配比送入在流化床反应器内充分混合并快速反应，反应温度控制在 500～600℃，反应生成了固体产品氟化铝。

2、根据权利要求 1 所述的制备氟化铝、无水硫酸镁、氟化钠的方法，其特征在于：所述的氧化镁为固体或浓度为 10～30％的料浆。

一种制备氟化铝、无水硫酸镁、氟化钠的方法

技术领域

本发明涉及一种制备氟化铝、无水硫酸镁、氟化钠的方法，尤其涉及一种以氟硅酸钠、氧化镁及氢氧化铝为原料制备氟化铝、无水硫酸镁、氟化钠的方法。

背景技术

氟化铝在电解铝生产中作为助剂，用于降低电解质的熔点、提高电解质的导电率。其传统的生产工艺为氢氟酸——干法工艺以及氢氟酸——湿法工艺。氢氟酸——干法工艺的原料为氟化氢和氢氧化铝，其生产工艺为包括对氢氧化铝进行预处理除去结晶水，然后以粉状氢氧化铝与氟化氢气体在 500—600℃的温度下充分混合反应，在反应器底部生成三氟化铝，将三氟化铝送入转鼓冷却得成品；氢氟酸——湿法工艺的原料为氢氟酸和氢氧化铝，生产工艺为氢氟酸和氢氧化铝料浆反应、结晶，得三水氟化铝，再经干燥脱水，制得氟化铝产品。上述生产工艺原料价格高，生产成本高。

无水、一水、七水硫酸镁和硫酸镁钾均可作为硫镁肥料使用。由于硫镁肥（包括硫镁钾肥）在资源、肥效、经济性、同时又能提供硫镁两种养分等很多方面的特点，自 1990 年以来在农业上获得广泛应用。传统方法为硫酸和菱苦土反应制得一水硫酸镁，在经两段煅烧制得无水硫酸镁，生产工艺较为复杂。

氟化钠，分子式为 NaF，用于沸腾钢的制造，以及饮用水的氟化，杀虫剂，轻金属冶炼精炼及作保护层，还可用作钢和其它金属的清洗液，钎焊焊剂及

熔剂，陶瓷、玻璃及搪瓷的熔剂和遮光剂，以及制革工业中的生皮和表皮处理，木材防腐，胶合剂防腐。传统氟化钠的生产工艺是以氟硅酸钠和纯碱为原料，将氟硅酸钠和纯碱在水相中反应，生成氟化钠和二氧化硅的混合物料浆，根据重力沉降分离两者，得到氟化钠产品，以纯碱为原料生产成本较高。

发明内容

本发明目的在于提供一种制备氟化铝、无水硫酸镁、氟化钠的方法，以降低生产成本，简化生产工艺。

为了实现上述目的，本发明的技术方案在于采用了一种制备氟化铝、无水硫酸镁、氟化钠的方法，以氟硅酸钠、氧化镁、氢氧化铝为原料，包括以下步骤：

（1）将氟硅酸钠在300～800℃的温度下分解1～5小时，生成氟化钠固体产品和四氟化硅气体；

（2）四氟化硅气体用水吸收并水解，过滤并制得的10～40%的氟硅酸溶液去制备氟硅酸镁，二氧化硅固体洗涤、干燥得到白炭黑；

（3）将10～40%的氟硅酸溶液与氧化镁反应10～60分钟，过滤得到氟硅酸镁溶液，浓缩结晶得到六水氟硅酸镁；

（4）将六水氟硅酸镁在100～500℃分解1～5小时，生成氟化镁固体和四氟化硅气体、水汽；

（5）将四氟化硅气体及水汽用水吸收并水解，过滤并制得浓度为10～40%的氟硅酸溶液返回去制备氟硅酸镁，二氧化硅固体洗涤、干燥得到白炭黑；

（6）将步骤（4）生成的氟化镁与98%以上硫酸在150—300℃的温度下反应2—5个小时，生产的气体经冷凝精馏得到无水氢氟酸，固体为无水硫酸

镁产品。

（7）无水氢氟酸升温气化后与氢氧化铝固体按反应配比送入在流化床反应器内充分混合并快速反应，反应温度控制在 500—600℃，反应生成了固体产品氟化铝。

所述的氧化镁为固体或浓度为 10～30%的料浆。

本发明的反应式为：

$$Na_2SiF_6 \rightarrow 2NaF + SiF_4 \uparrow$$

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SiF_6 + SiO_2 \downarrow$$

$$H_2SiF_6 + MgO + 5H_2O \rightarrow MgSiF_6 \cdot 6\,H_2O$$

$$MgSiF_6 \cdot 6\,H_2O \rightarrow MgF_2 + SiF_4 \uparrow + 6\,H_2O$$

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SiF_6 + SiO_2 \downarrow$$

$$MgF_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HF \uparrow + MgSO_4$$

$$3HF + Al(OH)_3 = AlF_3 + 3H_2O$$

本发明的方法以氟硅酸钠、氧化镁、氢氧化铝为原料，氟硅酸钠是磷肥生产过程的副产有害废物，用途很少，对其环境保护造成严重影响，氟硅酸钠的开发处理急需解决。以氟硅酸钠为原料，大大缓解了其对周围环境造成的污染，生产成本低；氟硅酸钠分解制备氟化钠代替了传统方法的纯碱原料，大大降低了生产成本；以氟硅酸钠代替氟化氢为原料来制备氟化铝，大大降低了生产成本，简化了生产工艺。另外，本发明反应过程中生成的氟硅酸可以返回去，循环使用，这在一定程度上大大降低了生产成本。本发明的方法工艺简单，易操作，生产成本低，实现了产品的循环使用，具有很好的社会价值和经济价值，易于推广应用。

本发明的方法所生产的氟化铝产品质量分析结果

等 级	化学成分%							
	不小于		杂质， 不大于					
	F	Al	Na	SiO_2	Fe_2O_3	SO_4^{2-}	P_2O_5	H_2O
特一级	61	30	0.5	0.28	0.10	0.5	0.04	0.5
特二级	60	30	0.5	0.30	0.13	0.8	0.04	1.0
一 级	58	28.2	3.0	0.30	0.13	1.1	0.04	6.0
二 级	57	28.2	3.5	0.35	0.15	1.2	0.04	7.0
本方法1#	61.8	31	0.2	0.05	0.01	0.1	0.01	0.3
本方法2#	61.3	30.8	0.2	0.08	0.02	0.2	0.02	0.4

无水硫酸镁产品质量分析结果

	国标	本方法1#	本方法2#
外观	白色粉末	白色粉末	白色粉末
$MgSO_4$	98% min	98.2%	98.5%
MgO	32.66% min	32.88%	32.96%
Mg	19.6% min	19.8%	19.9%
PH(5W/V%Sol)	6-8	6.8	7.8
铁含量(Fe)	0.0015% max	0.0012%	0.0011%
重金属 (Pb)	0.0008% max	0.0006%	0.0005%
砷含量(As)	0.0002% max	0.0001%	0.0001%
水不溶	0.01% max	0.01%	0.01%
颗粒大小 (mm)	0.1	0.1	0.1

氟化钠产品质量分析结果

等 级	化 学 成 分 (%)						
	NaF	SiO_2	HCl	Na_2CO_3	硫酸盐(SO_4^{2-})	水不溶物	H_2O
	不小于 (≥)	不 大 于 (≤)					
一 级	98	0.5	0.1	0.5	0.3	0.7	0.5
二 级	95	1.0	0.1	1.0	0.5	3	1.0
三 级	84	—	0.1	2.0	2.0	10	1.5
本方法1#	97.5	0.5	0.08	0.1	0.1	0.4	0.5
本方法2#	98.3	0.3	0.05	0.1	0.1	0.2	0.5

具体实施方式

实施例 1

本发明的制备氟化铝、无水硫酸镁、氟化钠的方法，以氟硅酸钠、氧化镁、氢氧化铝为原料，包括以下步骤：

（1）将氟硅酸钠在 350℃的温度下分解 4 小时，生成氟化钠固体产品和四氟化硅气体；

（2）四氟化硅气体用水吸收并水解，过滤并制得的 15％的氟硅酸溶液去制备氟硅酸镁，二氧化硅固体洗涤、干燥得到白炭黑；

（3）将 15％的氟硅酸溶液与氧化镁固体反应 30 分钟，过滤得到氟硅酸镁溶液，浓缩结晶得到六水氟硅酸镁；

（4）将六水氟硅酸镁在 200℃分解 4 小时，生成氟化镁固体和四氟化硅气体、水汽；

（5）将四氟化硅气体及水汽用水吸收并水解，过滤并制得浓度为 10％的氟硅酸溶液返回去制备氟硅酸镁，二氧化硅固体洗涤、干燥得到白炭黑；

（6）将步骤（4）生成的氟化镁与 98％的硫酸在 150℃的温度下反应 4 小时，生产的气体经冷凝精馏得到无水氢氟酸，固体为无水硫酸镁产品。

（7）无水氢氟酸升温气化后与氢氧化铝固体按反应配比送入在流化床反应器内充分混合并快速反应，反应温度控制在 500℃，反应生成了固体产品氟化铝。

实施例 2

本发明的制备氟化铝、无水硫酸镁、氟化钠的方法，以氟硅酸钠、氧化镁、氢氧化铝为原料，包括以下步骤：

（1）将氟硅酸钠在 450℃的温度下分解 3 小时，生成氟化钠固体产品和四氟化硅气体；

（2）四氟化硅气体用水吸收并水解，过滤并制得的 25％的氟硅酸溶液去制备氟硅酸镁，二氧化硅固体洗涤、干燥得到白炭黑；

（3）将 25％的氟硅酸溶液与浓度为 30%的氧化镁料浆反应 30 分钟，过滤得到氟硅酸镁溶液，浓缩结晶得到六水氟硅酸镁；

（4）将六水氟硅酸镁在 300℃分解 3 小时，生成氟化镁固体和四氟化硅气体、水汽；

（5）将四氟化硅气体及水汽用水吸收并水解，过滤并制得浓度为 25％的氟硅酸溶液返回去制备氟硅酸镁，二氧化硅固体洗涤、干燥得到白炭黑；

（6）将步骤（4）生成的氟化镁与 99％的硫酸在 250℃的温度下反应 3 小时，生产的气体经冷凝精馏得到无水氢氟酸，固体为无水硫酸镁产品。

（7）无水氢氟酸升温气化后与氢氧化铝固体按反应配比送入在流化床反应器内充分混合并快速反应，反应温度控制在 550℃，反应生成了固体产品氟化铝。

实施例 3

本发明的制备氟化铝、无水硫酸镁、氟化钠的方法，以氟硅酸钠、氧化镁、氢氧化铝为原料，包括以下步骤：

（1）将氟硅酸钠在 750℃的温度下分解 2 小时，生成氟化钠固体产品和四氟化硅气体；

（2）四氟化硅气体用水吸收并水解，过滤并制得的 35％的氟硅酸溶液去制备氟硅酸镁，二氧化硅固体洗涤、干燥得到白炭黑；

（3）将35%的氟硅酸溶液与浓度为20%的氧化镁料浆反应30分钟，过滤得到氟硅酸镁溶液，浓缩结晶得到六水氟硅酸镁；

（4）将六水氟硅酸镁在400℃分解2小时，生成氟化镁固体和四氟化硅气体、水汽；

（5）将四氟化硅气体及水汽用水吸收并水解，过滤并制得浓度为35%的氟硅酸溶液返回去制备氟硅酸镁，二氧化硅固体洗涤、干燥得到白炭黑；

（6）将步骤（4）生成的氟化镁与100%的硫酸在300℃的温度下反应2小时，生产的气体经冷凝精馏得到无水氢氟酸，固体为无水硫酸镁产品。

（7）无水氢氟酸升温气化后与氢氧化铝固体按反应配比送入在流化床反应器内充分混合并快速反应，反应温度控制在600℃，反应生成了固体产品氟化铝。

最后所应说明的是：以上实施例仅用以说明而非限制本发明的技术方案，尽管参照上述实施例对本发明进行了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解：依然可以对本发明进行修改或者等同替换，而不脱离本发明的精神和范围的任何修改或局部替换，其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。