

铝电解废阴极碳块中冰晶石浸出研究^①

雷占丽, 桓莹, 祁玉刚, 袁富鑫

(西宁市生态环境局, 青海 西宁 810008)

摘要: 采用硫酸与硫酸铵混合溶液酸浸处理铝电解废阴极碳块, 研究了硫酸与硫酸铵物质的量比、液固比、浸出温度、浸出时间等参数对废阴极碳块中冰晶石浸出率的影响。结果表明, 在浸出温度 70 °C、液固比 8 mL/g、硫酸与硫酸铵物质的量比 4、浸出时间 120 min 的优化条件下, 冰晶石浸出率达 99.48%; 浸出渣主要由炭和氟化钙组成, 无浸出毒性, 为一般固体废弃物。

关键词: 铝电解; 废阴极碳块; 酸浸; 冰晶石

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.03.031

文章编号: 0253-6099(2023)03-0137-03

Leaching Cryolite from Spent Cathode Carbon Block After Aluminum Electrolysis

LEI Zhanli, HUAN Ying, QI Yugang, YUAN Fuxin

(Xining Ecology and Environment Bureau, Xining 810008, Qinghai, China)

Abstract: The spent cathode carbon block after aluminum electrolysis was treated by acid leaching with a mixed solution of sulfuric acid and ammonium sulfate, and the effects of factors, such as molar ratio of sulfuric acid to ammonium sulfate, liquid-solid ratio, leaching temperature and time, on the leaching rate of cryolite from this spent cathode carbon sulfate were investigated. The results show that at a leaching temperature of 70 °C, with liquid-solid ratio of 8 mL/g, sulfuric acid and ammonium sulfate in a molar ratio of 4, a 120-min leaching process can lead to the leaching rate of cryolite up to 99.48%. The leaching residue, being composed of carbon and calcium fluoride and free of leaching toxicity, can be treated as a general solid waste.

Key words: aluminum electrolysis; spent cathode carbon block; acid leaching; cryolite

废阴极碳块是铝电解槽大修时产生的主要固体废弃物, 属危险废弃物^[1-4]。废阴极碳块氟化物含量高^[1], 其处置难题是氟化物的去除。国内外废阴极碳块处理方法主要分为两类: 以高温热处理为主的火法工艺和以浮选、浸出为主的湿法工艺。火法工艺主要有高温法、水泥窑协同处置法及炼钢转炉处置法等^[5-8]。目前湿法处置废阴极碳块主要有浮选、水浸、碱浸及酸浸等工艺, 难点是冰晶石的浸出^[2, 9-10]。浮选法药剂消耗量较大; 水浸法及碱浸法浸出率低; 酸浸工艺中, 浓硫酸浸出时浸出液黏度大、液固分离难; 碱浸-酸浸联合处置工艺流程较长^[11-12]。废阴极碳块仍缺乏有效处置方式, 目前仍以堆存为主, 堆存处置费用高且危害环境。本文采用硫酸和硫酸铵混合溶液酸浸处理废阴极碳块, 研究冰晶石的浸出特性, 以期提高冰晶

石浸出率。

1 试验部分

1.1 试验原料与设备

废阴极碳块主要组成如表 1 所示。由表 1 可知, 废阴极碳块主要由碳、钠、铝、氟、钙、硅、锂等组成, 其中碳含量达 59.71%, 氟含量为 8.84%。

表 1 废阴极碳块主要组成(质量分数) %

C	Na	Al	F	Ca	Si	Li
59.71	4.78	3.77	8.84	1.55	1.04	0.53

废阴极碳块 XRD 图谱如图 1 所示。废阴极碳块主要组成物相为石墨化的炭、氟化钙、冰晶石、氟化钠、

① 收稿日期: 2022-11-27

作者简介: 雷占丽(1984—), 女, 青海人, 工程师, 主要从事工业污染防治、工业固废利用及管理工作。

氟化锂。氟主要以冰晶石、氟化钠、氟化锂及氟化钙的形式存在,其中冰晶石含量约为 29.31%。

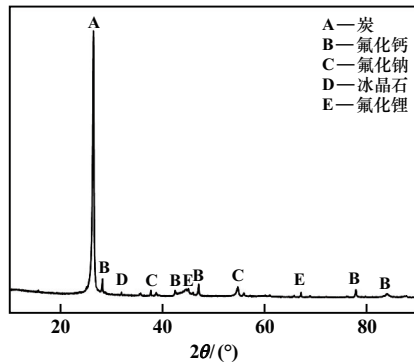
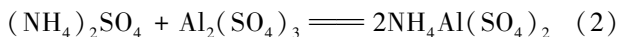
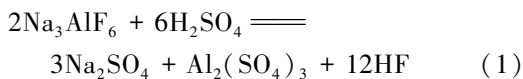


图1 废阴极碳块 XRD 图谱

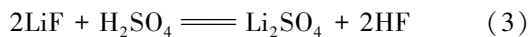
试验用硫酸、硫酸铵、硝酸均为分析纯试剂。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(赛默飞 iCAP 6300)分析浸出液中的铝含量。

1.2 试验原理与方法

废阴极碳块的酸浸发生如下反应:



酸浸过程中冰晶石与硫酸反应生产硫酸铝,硫酸铝与硫酸铵反应生成硫酸铝铵。硫酸铝铵的溶解度大于硫酸铝的溶解度,促进了冰晶石与硫酸的反应,进而提高了废阴极碳块酸浸中冰晶石的浸出率。此外,废阴极中少量的氟化锂也会与硫酸反应:



酸浸反应在玻璃三口烧瓶中进行。首先称取一定质量的废阴极碳块,放入三口烧瓶中,然后按不同的液固比倒入不同体积的硫酸、硫酸铵混合溶液,采用恒温水浴锅加热溶液。采用电动搅拌器对溶液进行搅拌,反应结束后,过滤得浸出液。浸出过程主要是冰晶石(Na_3AlF_6)与酸发生反应,可根据浸出液中铝含量来计算冰晶石浸出率:

$$\eta = \frac{Vw_1}{Mw_2} \quad (4)$$

式中 η 为浸出率,%; V 为浸出液体积, mL; w_1 为浸出液中铝含量, mg/L; M 为废阴极碳块质量, g; w_2 为废阴极碳块中铝的质量分数, %。

2 试验结果与讨论

2.1 硫酸与硫酸铵配比对浸出率的影响

固定硫酸浓度 1.5 mol/L、浸出温度 90 °C、液固比 10 mL/g、反应时间 180 min,硫酸与硫酸铵物质的量比

对冰晶石浸出率的影响如图 2 所示。由图 2 可知,硫酸与硫酸铵物质的量比增大,浸出率总体呈逐渐降低的变化趋势。当硫酸与硫酸铵物质的量比为 1~4 时,浸出率变化不大;当硫酸与硫酸铵物质的量比大于 4 后,浸出率明显降低。硫酸与硫酸铵物质的量比增大,意味着硫酸铵添加量减小,成本有所降低。综合考虑浸出率及试剂成本,选择硫酸与硫酸铵物质的量比为 4。

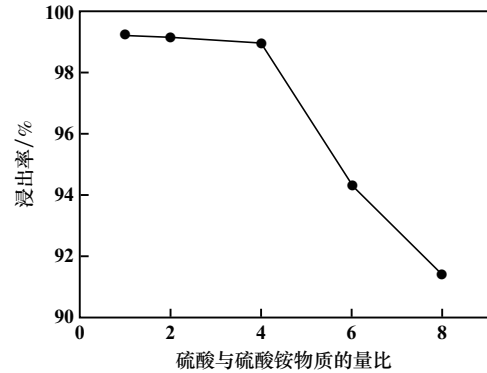


图2 硫酸与硫酸铵物质的量比对冰晶石浸出率的影响

2.2 液固比对浸出率的影响

硫酸与硫酸铵物质的量比为 4,其他条件不变,浸出溶液体积与废阴极碳块质量的比即液固比对冰晶石浸出率的影响见图 3。由图 3 可知,冰晶石浸出率随液固比增大而增大。当液固比从 4 mL/g 增大至 8 mL/g 时,浸出率从 73.40% 明显升高至 99.51%;液固比大于 8 mL/g 后,浸出率基本保持恒定。液固比增大会降低废阴极碳块和硫酸-硫酸铵溶液混合体系的黏度,促进液固相反应的传质,进而提高铝浸出率。此外,液固比增大,也会促进废阴极碳块中氟化钠等可溶性组分的溶解。因此,选择液固比 8 mL/g。

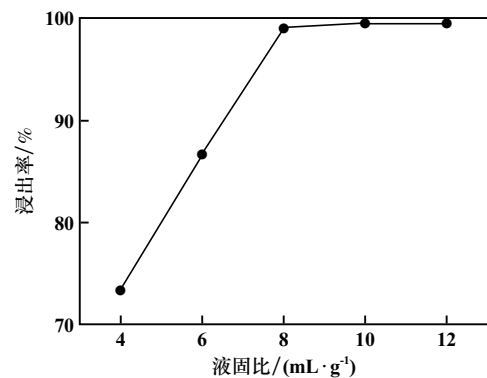


图3 液固比对冰晶石浸出率的影响

2.3 浸出温度对浸出率的影响

液固比 8 mL/g,其他条件不变,浸出温度对冰晶石浸出率的影响见图 4。由图 4 可知,废阴极碳块中铝浸出率随浸出温度升高而增大。当浸出温度从 40 °C 升

至 70 ℃ 时, 浸出率从 55.30% 大幅增大至 99.33%; 之后继续升高浸出温度, 浸出率变化不大。因此, 选择浸出温度 70 ℃。

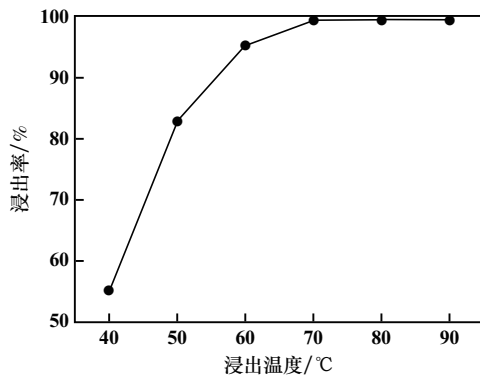


图 4 浸出温度对冰晶石浸出率的影响

2.4 浸出时间对浸出率的影响

浸出温度 70 ℃, 其他条件不变, 浸出时间对冰晶石浸出率的影响见图 5。由图 5 可知, 随着浸出时间延长, 浸出率增大。反应前 60 min, 浸出率随浸出时间延长明显增大; 60~120 min 时, 浸出率随浸出时间延长小幅增大; 浸出时间大于 120 后, 浸出率基本保持恒定。因此, 选择浸出时间 120 min。

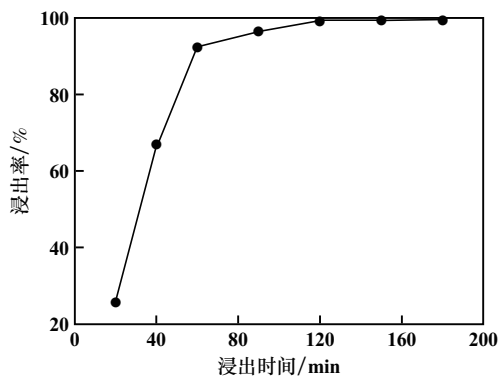


图 5 浸出时间对冰晶石浸出率的影响

2.5 优化条件试验

通过单因素试验, 得到优化试验条件为: 浸出温度 70 ℃、液固比 8 mL/g、硫酸与硫酸铵物质的量比 4、浸出时间 120 min, 此条件下冰晶石浸出率达 99.48%, 表明废阴极碳块中的冰晶石几乎被完全浸出。

优化条件下所得废阴极碳块浸出渣物相分析结果如图 6 所示。浸出渣物相主要为炭和氟化钙, 未发现冰晶石、氟化钠和氟化锂, 表明废阴极碳块中的冰晶石、氟化钠和氟化锂基本被浸出。用 $\text{pH} = 3.20 \pm 0.05$ 、质量比 2:1 的硫酸和硝酸混合液对浸出渣进行浸出毒性分析, 浸出液中氟化物质量浓度为 40.6 mg/L, 低于危害物规定限值。经硫酸和硫酸铵混合溶液浸出后,

废阴极碳块实现无害化, 浸出渣为一般固体废弃物。

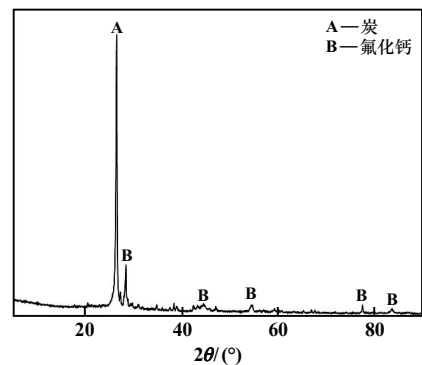


图 6 浸出渣物相分析结果

3 结 论

1) 采用硫酸与硫酸铵的混合溶液浸出废阴极碳块, 在浸出温度 70 ℃、液固比 8 mL/g、硫酸与硫酸铵物质的量比 4、浸出时间 120 min 条件下, 废阴极碳块中冰晶石浸出率达 99.48%。

2) 废阴极碳块浸出渣主要由炭和氟化钙组成, 为一般固体废弃物, 无浸出毒性, 实现了无害化处理。

参考文献:

- [1] 王永刚, 陈亚团, 张俊同. 铝业废阴极炭块资源化利用技术研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(3): 107-109.
- [2] 范志平, 蒋常菊, 雷占昌, 等. 从废铝电解阴极电解质中碱浸铝[J]. 湿法冶金, 2022, 41(2): 122-125.
- [3] 张继刚, 韩奎华, 赵环帅, 等. 铝电解废阴极炭块资源化利用研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2021, 50(12): 30-36.
- [4] 李雪莲, 曾 华, 徐 芮, 等. 铝电解废槽衬资源化利用技术进展[J]. 矿冶, 2022, 31(3): 50-58.
- [5] 陈永健, 刘 朋, 刘海营, 等. 铝电解废阴极炭块处理技术现状及展望[J]. 矿冶, 2021, 30(3): 47-50.
- [6] 富志生, 王永刚. 炼钢转炉处理铝电解废阴极炭块的试验研究[J]. 上海金属, 2022, 44(5): 99-103.
- [7] 曾 卓. 铝电解危险废弃物的绿色回收研究[J]. 中国金属通报, 2021(10): 19-20.
- [8] 刘 艳, 王 帅, 骆有发, 等. 隔氧超高温热处理对废阴极炭块的脱毒机理[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(5): 138-146.
- [9] 蒋勇军, 赵文新, 陈东玖, 等. 铝电解槽废阴极炭块资源化研究进展[J]. 广州化工, 2022, 50(13): 23-26.
- [10] 熊 凤, 田景卉, 刘文芳, 等. 高压碱浸法处理铝电解废旧阴极炭块[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(7): 30-37.
- [11] 叶智青. 铝电解废阴极固体废物的处理技术[J]. 环境科学导刊, 2019, 38(S2): 100-103.
- [12] 智鹏阔. 铝电解废旧阴极中碳和氟化钠的回收工艺研究[D]. 兰州: 兰州理工大学石油化工学院, 2020.

引用本文: 雷占丽, 桓 莹, 祁玉刚, 等. 铝电解废阴极碳块中冰晶石浸出研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(3): 137-139.