相变转化焙烧—水浸资源化回收铝电解炭渣试验研究

盛　双[1],马路通[2,3],林　艳[2,3,4]

(1.河池市科学技术情报研究所,广西 河池　547000;
2.昆明理工大学 冶金与能源工程学院,云南 昆明　650093;
3.云南省中老能矿分析与技术创新国际联合研发中心,云南 昆明　650093;
4.省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室,云南 昆明　650093)

摘要:研究了用相变转化焙烧—水浸工艺从铝电解炭渣中提取氟,考察了相变转化焙烧和水浸过程中各因素对氟化物浸出率的影响。结果表明:在碱熔温度 700 ℃、碱熔时间 2 h、碱料质量比为 1.25 最佳条件下,氟化物由不溶性冰晶石相转化为可溶性氟化钠和偏铝酸钠相;在水浸温度 65 ℃、液固体积质量比 22/1、水浸时间 2 h 最佳条件下,氟浸出率达95.86%。浸出渣 XRD 物相分析结果表明,渣中残留的氟化物为氟化钙;浸出渣中可溶性氟质量浓度为 48 mg/L,可满足无害化要求。通过焙烧转化氟化物赋存形态,再结合一步水浸工艺,可实现炭渣无害化和资源化回收。该工艺具有流程简单、反应速度快、处理效率高等优点,具有良好的工业化应用前景。

关键词:炭渣;铝电解;氟;提取;相转化;焙烧;水浸;无害化

中图分类号:TF803.25　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2025)06-0783-08

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2025.06.010

在电解铝过程中,炭素阳极因受到高温铝液和熔融电解质的不断冲刷和侵蚀,使得表面炭颗粒脱落电解槽中而形成阳极炭渣[1-4]。炭渣的产生不仅会增加电能单耗,还会进一步加快阳极选择性氧化和阴极破损速度,甚至缩短电解槽寿命[5-7]。为保证电解铝的高效稳定运行,必须定期清除炭渣。目前,炭渣已被列入《国家危险废物名录》,危废代码为 321-023-48,危险特性为 T(毒性)。炭渣兼具资源性和环保性双重属性,其中含有大量的氟,如处置不当会造成严重的环境污染,甚至对人体健康造成威胁,因此其安全处置和资源化利用已成为亟待解决的行业共性难题[8-10]。

目前炭渣资源化的方法主要包括湿法处置[11-16]和火法处置[17-20]等。湿法处置主要分为浮选法[11-12]和化学浸出法[13-16]:浮选法是利用炭和电解质疏水性差异进行初步分离,但所得的炭精矿和电解质纯度不足(通常<85%),且浮选产生的废水中氟浓度较高,须进行二次无害化处置;化学浸出法是通过酸碱试剂溶解氟化物,但对液固体积质量比要求极高,试剂消耗量大,在酸性条件下易生成氟化氢有毒气体,此外夹杂在炭空隙内的氟化物传质也受限,难以全部浸出。火法处置主要分为焙烧法和真空蒸馏法:焙烧法须在高温下焙烧炭素材料以获得电解质,易造成碳资源浪费,同时焙烧过程中会产生 CO_2 气体;真空蒸馏法通过控制真空度降低氟化物挥发温度,从而实现低温分离,但氟盐蒸汽的存在对设备材料要求较高。

针对湿法存在的化学浸出试剂量大、浸出不完全,以及火法处置易造成碳资源浪费和成本较高等问题,研究了采用碱焙烧—水浸工艺,通过重

收稿日期:2025-03-11

基金项目:云南省科技计划工业高新技术专项(202203AA080007)。

第一作者简介:盛双(1984—),女,硕士研究生,工程师,主要研究方向为生态学。

通信作者简介:林艳(1979—),女,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为金属电沉积绿色节能技术、大宗固废资源化回收利用。E-mail:yue_810416@126.com。

新构建氟化物晶体结构，实现铝电解炭渣中难溶性氟的高效提取，考察了碱熔温度、碱料比、碱熔时间、水浸温度、液固体积质量比、水浸时间等工艺条件对氟化物提取率的影响，以期实现炭渣的无害化、资源化利用。

1 试验部分

1.1 试验原料、试剂与设备

铝电解炭渣取自云南某铝业公司，经过破碎、研磨至－300 目，其化学成分见表 1。其中，碳质量分数为 23.59%；电解质总质量分数为 71.09%，其中氟质量分数占 41.70%。采用 XRD 对炭渣进行物相分析，结果如图 1 所示。可知，氟化物主要由 Na_3AlF_6 和 $Na_5Al_3F_{14}$ 构成，还含有少量的 $LiNa_2AlF_6$ 和 K_2NaAlF_6 物相。

试验试剂为氢氧化钠（分析纯）；水为去离子水，采用纯水仪（YK-RO-BZ，舒活泉）制备。

表 1 炭渣原料的化学成分

Table 1 Chemical composition of spent carbon anode raw material %

F	Na	Al	C	Ca	S	K	Fe	Li	其他
41.70	16.96	12.43	23.59	1.58	1.30	1.28	0.46	0.44	0.26

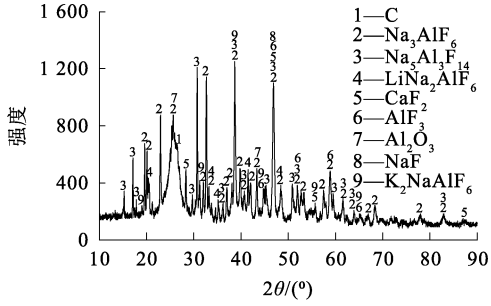


图 1 炭渣的 XRD 物相分析

Fig. 1 XRD physical analysis of spent carbon anode

主要设备：管式炉，OTF-1200X-S，合肥科晶材料技术有限公司；磁力搅拌器，MS-H280-PRO，SCILOGEX，大龙兴创实验仪器（北京）股份公司；鼓风干燥箱，WGL-45L，天津市泰斯特仪器有限公司；X 射线衍射分析仪，XRD，Ultima Ⅳ，日本理学株式会社；X 射线荧光光谱仪，XRF，PANalytical Axios，Malvern Panalytical 公司；离子计，PXSJ-216F，上海仪电科学仪器股份有限公司。

1.2 试验原理

炭渣主要成分是冰晶石类化合物，在碱熔环境下，与碱反应生成可溶性氟化钠和偏铝酸钠。再通过水浸，将氟化钠和偏铝酸钠转移到液相中，实现炭渣中氟化物和碳的分离。涉及的主要化学反应如下：

$$Na_3AlF_6+4NaOH=\!=\!=NaAlO_2+6NaF+2H_2O; \quad (1)$$

$$Na_5Al_3F_{14}+12NaOH=\!=\!=3NaAlO_2+14NaF+6H_2O; \quad (2)$$

$$LiNa_2AlF_6+4NaOH=\!=\!=NaAlO_2+5NaF+2H_2O+LiF; \quad (3)$$

$$LiF+NaOH=\!=\!=NaF+LiOH; \quad (4)$$

$$K_2NaAlF_6+4NaOH=\!=\!=NaAlO_2+4NaF+2H_2O+2KF。 \quad (5)$$

1.3 试验方法

碱熔：将炭渣与一定量氢氧化钠按一定质量比均匀混合后，加入到石墨坩埚中，密封。将石墨坩埚放入管式炉中，在升温速率10 ℃/min条件下加热至预设温度，并在设定时间内进行保温碱熔，之后自然冷却，取出。

水浸：将上述碱熔渣研磨后与一定量去离子水混合，置于水浴锅中进行水浸反应；反应结束后，通过真空过滤进行液固分离；滤渣送入 105 ℃鼓风烘箱干燥 2 h，之后称重，取样送分析；滤液测定体积后，采用离子选择性电极法测定氟浓度，计算氟浸出率 η。计算公式如下：

$$\eta=\frac{\rho V}{mw}\times 100\%。 \quad (6)$$

式中：ρ—水洗液中氟质量浓度，g/L；V—水洗液体积，L；m—炭渣质量，g；w—炭渣中氟质量分数，%。

2 试验结果与讨论

2.1 碱熔条件对氟浸出率的影响

2.1.1 碱料质量比

在碱熔温度 700 ℃、碱熔时间 2 h 条件下，控制不同的碱料质量比（氢氧化钠与炭渣质量比，g/g，下同）进行碱熔。将所得碱熔渣在浸出温度 65 ℃、液固体积质量比 22/1、搅拌速度 300 r/min、浸出时间 2 h 条件下进行水浸。碱料质量比对氟浸出率的影响试验结果如图 2 所示。

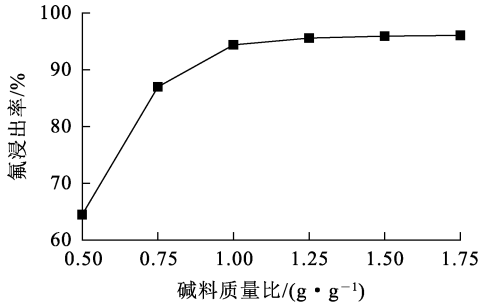


图 2　碱料质量比对氟浸出率的影响

Fig. 2　Effect of alkali ratio on fluorine leaching rate

由图 2 可知，随碱料质量比增加，氟浸出率先逐渐升高后趋于平稳：在碱料质量比为 0.50 时，氟浸出率仅为 64.46%；碱料质量比增至 1.00 时，氟浸出率可达 94.37%，碱料质量比继续增至 1.25 后趋于稳定。这主要是由于炭渣中氟化物与碱发生反应，在碱量不足的情况下，冰晶石类化合物反应不彻底，留在渣相中，造成氟浸出率偏低。考虑到碱料质量比过高(1.5～1.75)时，氟浸出率变化不大，确定最佳的碱料质量比为 1.25。

2.1.2　碱熔时间

在碱熔温度 700 ℃、碱料质量比 1.25 条件下，控制不同的碱熔时间。将所得碱熔渣在浸出温度 65 ℃、液固体积质量比 22/1、搅拌速度300 r/min、浸出时间 2 h 条件下进行水浸。碱料时间对氟浸出率的影响试验结果如图 3 所示。

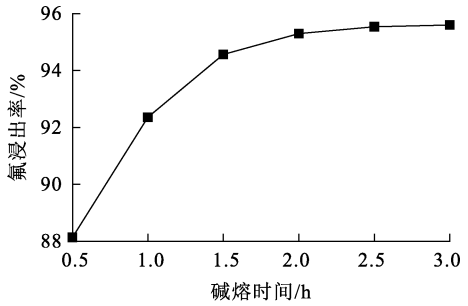


图 3　碱熔时间对氟浸出率的影响

Fig. 3　Effect of alkali fusion time on fluorine leaching rate

由图 3 可知，碱熔时间与浸出率呈正比关系：碱熔时间延长至 2 h 时，氟浸出率达95.30%；继续延长碱熔时间，氟浸出率趋于稳定。表明炭渣中冰晶石与碱反应 2 h 时已达到平衡，因此继续延长碱熔时间对氟浸出率影响不大。考虑到长时间保温还会增加能耗，因此，确定最佳碱熔时间为 2 h。

2.1.3　碱熔温度

在碱料质量比 1.25、碱熔时间 2 h 条件下，控制不同的碱熔温度。将所得碱熔渣在浸出温度 65 ℃、液固体积质量比 22/1、搅拌速度 300 r/min、浸出时间 2 h 条件下进行浸出。碱料温度对氟浸出率的影响试验结果如图 4 所示。

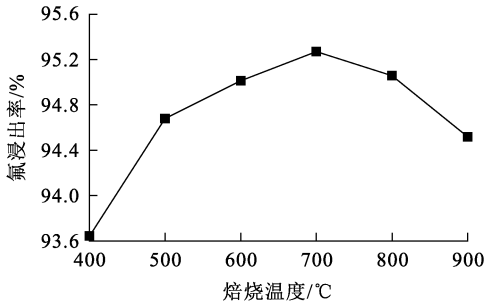


图 4　碱熔温度对氟浸出率的影响

Fig. 4　Effect of alkali fusion temperature on fluorine leaching rate

由图 4 可知，随温度升高，氟浸出率先升高后降低：碱熔温度为 700 ℃时，氟浸出率达最大值，为 95.30%，这是因为高温有助于碱熔反应进行，能促进炭渣中氟化物与碱不断反应并转变为可溶性氟化钠和偏铝酸钠；进一步升高温度，氟浸出率有所降低，这主要是由于温度超过 700 ℃后，炭渣中电解质达到熔融状态，包裹反应颗粒，从而阻碍传质。综合考虑，确定最佳碱熔温度为 700 ℃。

2.2　水浸条件对氟浸出率的影响

在上述最佳碱熔条件下对炭渣进行碱熔，再对所得碱熔渣进行水浸，考察浸出过程中液固体积质量比、温度、时间对氟浸出率的影响。

2.2.1　液固体积质量比对氟浸出率的影响

在浸出温度 65 ℃、浸出时间 2 h、搅拌速度 300 r/min 条件下，考察液固体积质量比(mL/g，下同)对氟浸出率的影响，试验结果如图 5 所示。可知：液固体积质量比为 6/1 时，氟浸出率仅为 43.86%；随浸出液固体积质量比增大，氟浸出率大幅升高，在液固体积质量比增至 18/1 时达 93.65%；之后进一步增大液固体积质量比，氟浸出率趋于稳定。这主要是由于碱熔渣中含有大量氟化钠，而氟化钠虽可溶，但溶度积较小，因此在低液固体积质量比条件下，浸出不完全，渣中还保留绝大部分氟化钠。综合考虑，确定适宜的水浸液固体

积质量比为 22/1。考虑到增大液固体积质量比可提高氟浸出率，但总液量会增大，建议通过多段逆流水浸以减少液量。

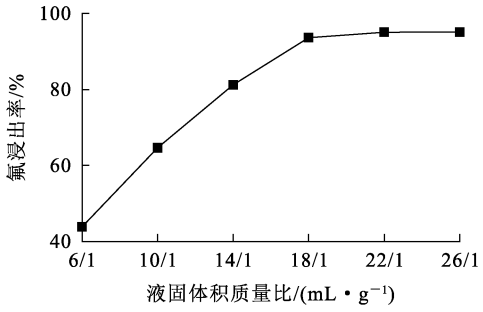


图 5 液固体积质量比对氟浸出率的影响

Fig. 5 Effect of liquid volume to solid mass ratio on fluorine leaching rate

2.2.2 水浸温度对氟浸出率的影响

在液固体积质量比 22/1、浸出时间 2 h、搅拌速度 300 r/min 条件下，考察水浸温度对氟浸出率的影响，试验结果如图 6 所示。

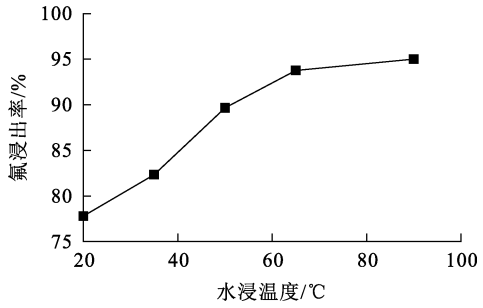


图 6 水浸温度对氟浸出率的影响

Fig. 6 Effect of water leaching temperature on fluorine leaching rate

由图 6 可知，氟浸出率与浸出温度呈正相关关系：水浸温度为 20 ℃时，氟浸出率为 77.79%；温度升至 65 ℃时，氟浸出率可达 93.75%；之后继续升高温度，氟浸出率变化不大，温度升至 90 ℃时，氟浸出率为 95.01%。这主要是由于渣中氟化钠溶解度与温度呈正相关关系，温度升高可加速分子运动速度，促进氟化钠溶出和扩散，提升浸出效率，但高温会增加能耗。综合考虑能耗和浸出率，确定适宜的水浸温度为 65 ℃。

2.2.3 水浸时间对氟浸出率的影响

在浸出温度 65 ℃、液固体积质量比 22/1、搅拌速度 300 r/min 条件下，考察浸出时间对氟浸出率的影响，试验结果如图 7 所示。

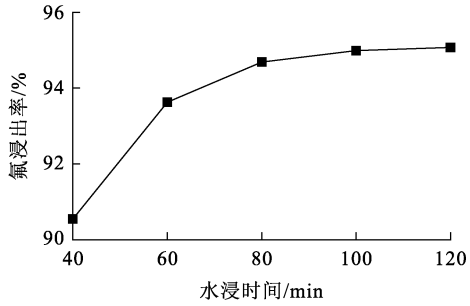


图 7 水浸时间对氟浸出率的影响

Fig. 7 Effect of water leaching time on fluorine leaching rate

由图 7 可知：水浸时间为 40 min 时，氟浸出率为 90.55%；延长水浸时间，氟浸出率逐渐升高并趋于稳定，水浸 120 min 时，氟浸出率可达 95.07%。综合考虑效率和浸出指标，确定适宜的水浸出时间为 2 h。

2.3 碱熔渣和水浸渣的表征

在碱熔温度 700 ℃、碱熔时间 120 min、碱料质量比 1.25 的最佳条件下处理炭渣，所得碱熔渣再在液固体积质量比 22/1、水浸温度 65 ℃、水浸时间120 min最优条件下进行水浸，氟浸出率达 95.86%。碱熔渣和浸出渣的 XRD 分析结果如图 8、9 所示。

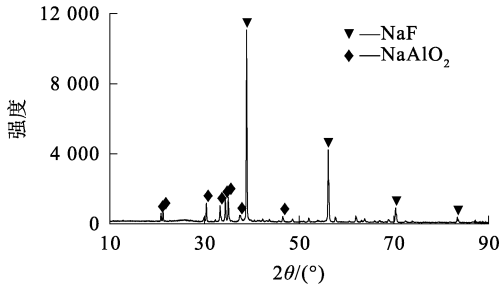


图 8 碱熔渣的 XRD 物相分析

Fig. 8 XRD phase analysis of alkali fusion slag

由图 8 可知，碱熔渣中氟化钠和偏铝酸钠的衍射峰较强，未发现冰晶石类物相。对比图 1、8 可知，炭渣经过碱熔反应，其中的冰晶石相均转化为可溶性氟化钠和偏铝酸钠。由图 9 可知，碱熔渣经过水浸后，浸出渣主要成分为炭、氟化钙和 α-氧化铝。说明通过水浸可将碱熔渣中的可溶性氟化钠和偏铝酸钠全部溶解进入浸出液中。

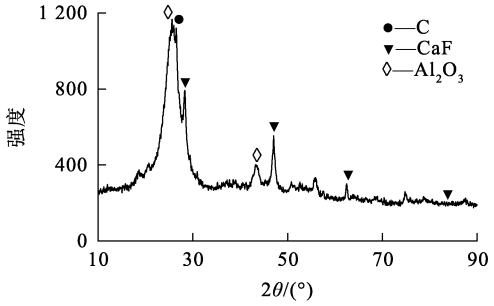


图 9　碱熔-水洗渣的 XRD 物相分析

Fig. 9　XRD phase analysis of alkali-fusion-wash slag

对水浸渣进行毒性浸出试验，并与《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》(GB5085.3—2007)进行对比，结果见表 2。可知：水浸渣中的可溶性氟质量浓度为 48 mg/L，低于国标要求(100 mg/L)，说明该工艺可实现炭渣的无害化处置。

表 2　碱熔-水浸渣中可溶性氟质量浓度与国标的对比

Table 2　Comparison of mass concentration of soluble fluorine in alkali melt-water leaching slag with national standard

项目	可溶性氟质量浓度/(mg·L^{-1})
试验 1	50
试验 2	49
试验 3	45
平均	48
国标	100

2.4　浸出动力学分析

碱熔渣的水浸，主要是 NaF 和 $NaAlO_2$ 溶解于水的过程，是典型的液-固界面非均相反应过程，而碳、CaF_2 和 α-Al_2O_3 则以固体产物保留，随反应不断进行，而未反应核逐渐变小，因此认为碱熔渣的水浸过程符合未反应收缩模型。常用的反应控制模型如下：

界面化学反应控制模型：

$$1-(1-x)^{\frac{1}{3}}=k_r t; \tag{7}$$

内扩散控制模型：

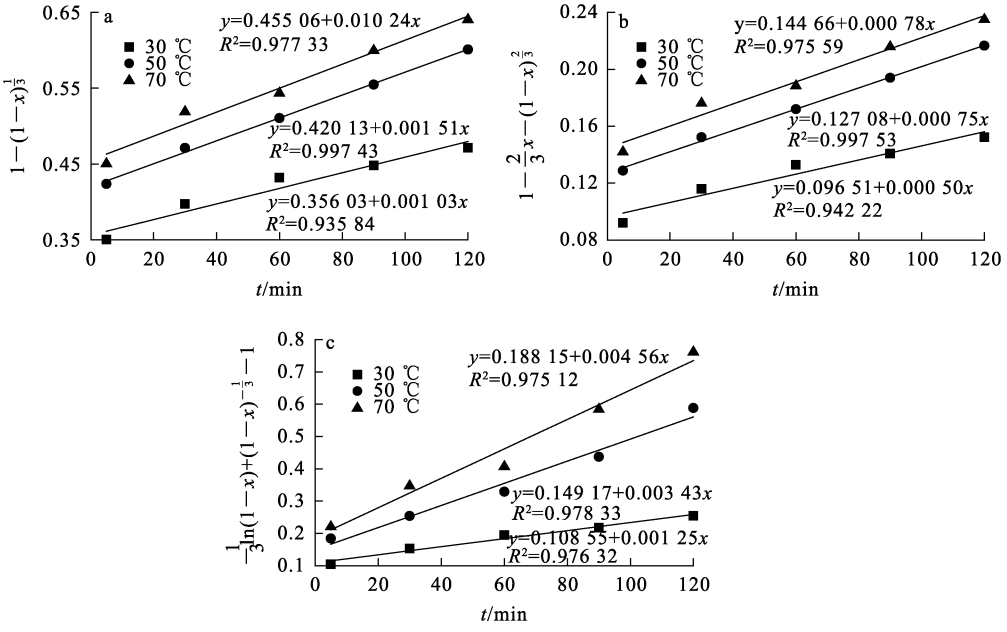
$$1-\frac{2}{3}x-(1-x)^{\frac{2}{3}}=k_d t; \tag{8}$$

混合控制模型：

$$\frac{1}{3}\ln(1-x)+(1-x)^{-\frac{1}{3}}-1=k_m t。 \tag{9}$$

式中：x—氟浸出率，%；k_r、k_d、k_m—界面化学反应控制、内扩散控制、混合控制表观速率常数，min^{-1}；t—反应时间，min。

将最优碱熔试验条件下所得碱熔渣在液固体积质量比 22/1、搅拌速度 300 r/min 条件进行浸出动力学试验，控制温度分别为 30、50 和 70 ℃，用上述 3 种模型对该试验数据进行拟合，结果如图 10 所示。



a—界面化学反应控制模型；b—内扩散控制模型；c—混合控制模型。

图 10　不同温度下 3 种模型的动力学拟合曲线

Fig. 10　Dynamic fitting curves of three model at different temperatures

Arrhenius 方程可用于描述速率常数与温度的关系，计算公式如下：

$$k = A\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right); \tag{10}$$

对等式两边取对数：

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A。 \tag{11}$$

式中：k—反应速率常数，min^{-1}；A—频率因子，min^{-1}；E_a—表观活化能，kJ/mol；R—摩尔气体常数，8.314 J/(mol K)；T—热力学温度，K。

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图，得到不同控制模型的 Arrhenius 曲线，如图 11 所示。3 种模型均表现出一定的线性关系，其中混合控制模型的拟合相关系数略高，为 0.961 69。基于 Arrhenius 方程计算得到的表观活化能 E_a=16.15 kJ/mol，说明氟浸出反应速率符合未反应收缩核模型的内扩散控制模型。

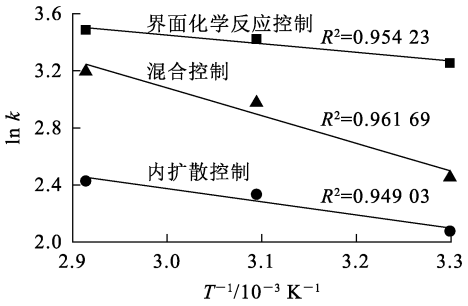


图 11 不同控制模型的 Arrhenius 曲线

Fig. 11 Arrhenius curves under different control models

3 结论

采用碱熔—水浸工艺处置铝电解危废炭渣可实现炭渣的短流程、无害化处置。在最佳工艺条件下，炭渣中氟浸出率可达 95.86%，水浸渣中残留的氟以氟化钙形式存在。经毒性浸出试验测定水浸渣中可溶性氟质量浓度为 48 mg/L，低于国标要求，可满足无害化要求。动力学分析结果表明，碱熔渣中氟的浸出动力学符合未反应收缩核模型的内扩散控制模型，表观活化能 E_a=16.15 kJ/mol。该工艺具有流程简单、浸出效率高、氟浸出率高等优点，具有一定推广应用价值。

参考文献：

[1] 李振，武奥环，王建城，等. 铝电解废渣资源化回收及无害化处理技术研究现状与展望[J]. 金属矿山，2023(12)：252-262.
LI Zhen，WU Aohuan，WANG Jiancheng，et al. Research status and prospects of resource recycling and harmless treatment technology for aluminum electrolysis waste residue[J]. Metal Mine，2023(12)：252-262.

[2] 李朝旭，李伟，张俊郎，等. 铝电解大修渣废旧阴极炭的处理技术研究现状及展望[J]. 湿法冶金，2024，43(2)：113-120.
LI Zhaoxu，LI Wei，ZHANG Junlang，et al. Research status and prospect of treatment technology of spent cathode carbon from aluminum electrolysis overhaul slag[J]. Hydrometallurgy of China，2024，43(2)：113-120.

[3] 唐煜晟，杨万章，陈本松，等. 铝电解典型危废的清洁回收技术研究进展[J]. 湿法冶金，2023，42(6)：551-558.
TANG Yusheng，YANG Wanzhang，CHEN Bensong，et al. Research progress on clean disposal and recovery technologies of typical hazardous solid waste from aluminum electrolysis process[J]. Hydrometallurgy of China，2023，42(6)：551-558.

[4] CHEN Y R，LI P，BU X N，et al. Resource utilization strategies for spent pot lining：a review of the current state[J]. Separation and Purification Technology，2022，300. DOI：10.1016/j. seppur. 2022. 121816.

[5] 刘长松，武士卫. 铝电解槽生产中炭渣生成的原因及处理方法的探讨[J]. 世界有色金属，2020(14)：19-20.
LIU Changsong，WU Shiwei. Discussion on causes and treatment for carbon residue during aluminum reduction pot production[J]. World Nonferrous Metals，2020(14)：19-20.

[6] 刘风琴，李劼，陈开斌，等. 我国铝工业固危废资源化利用现状及发展趋势[J]. 有色金属(冶炼部分)，2024(9)：1-13.
LIU Fengqin，LI Jie，CHEN Kaibin，et al. Current situation and technology development trend of resource utilization for solid hazardous waste in aluminum industry in China[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)，2024(9)：1-13.

[7] 涂新闯. 浅析铝电解生产中炭渣产生的根源及预防措施[J]. 山西冶金，2017，40(4)：126-128.
TU Xinchuan. Analysis of the causes of carbon residue in aluminum electrolysis production and preventive measures[J]. Shanxi Metallurgy，2017，40(4)：126-128.

[8] 霍强，王琛泉，李若洋，等. 电解铝炭渣污染防治技术的研究与应用现状[J]. 炭素技术，2023，42(2)：8-14.
HUO Qiang，WANG Chenquan，LI Ruoyang，et al. Research and application status of pollution prevention technology for carbon slag during electrolytic aluminum[J]. Carbon Techniques，2023，42(2)：8-14.

[9] 张亚楠，柴登鹏，周云峰，等. 铝电解炭渣资源化综合利用研究现状[J]. 世界有色金属，2018(7)：1-3.
ZHANG Yanan，CHAI Dengpeng，ZHOU Yunfeng，et al. Research progress on resource comprehensive utilization technology of carbon dust in aluminum electrolysis[J]. World Nonferrous Metals，2018(7)：1-3.

[10] 刘海锋，张彦荣，文钧德，等. 铝电解阳极炭渣综合利用研究进展[J]. 甘肃冶金，2023，45(1)：90-93.

LIU Haifeng, ZHANG Yanrong, WEN Junde, et al. Research progress on comprehensive utilization of anode carbon residue in aluminum electrolysis[J]. Gansu Metallurgy, 2023, 45(1): 90-93.

[11] 廖辉，李龙江，卯松. 阳极炭渣中炭组分浮选回收试验研究[J]. 化工矿物与加工，2022，51(4)：56-60.
LIAO Hui, LI Longjiang, MAO Song. Flotation tests for recovery of carbon component from anode carbon slag[J]. Industrial Minerals & Processing, 2022, 51(4): 56-60.

[12] 梅向阳，李俊，于站良. 浮选法回收利用碳渣实验研究[J]. 轻金属，2016(4)：28-30.
MEI Xiangyang, LI Jun, YU Zhanliang. The research on recycling carbon residue by floatation process[J]. Light Metals, 2016(4): 28-30.

[13] XU Z B, XU L, HAN Z H, et al. Research on microwave hydrothermal alkaline leaching defluorination of spent cathode carbon from aluminum electrolysis[J]. Minerals Engineering, 2023, 2018. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2023. 108168.

[14] MA L T, YANG W Z, CUI Y, et al. Regeneration of raw materials for aluminum electrolysis from spent carbon anodes via a closed-loop environmentally-friendly process based on aluminum-fluorine complexation[J]. Journal of Cleaner Production 2023, 402 (20). DOI: 10. 1016/j. jclepro. 2023. 136787.

[15] TANG Y S, MA L T, QIU Z S, et al. Research on synergistic disposal and high-value utilization of secondary aluminum dross and spent carbon anode[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 184: 1094-1105.

[16] CHEN R Z, CHEN Y R, LIANG X M, et al. Oxidative exfoliation of spent cathode carbon: a two-in-one strategy for its decontamination and high-valued application[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2023, 59(7): 262-269.

[17] 段中波，文钧德，刘海锋，等. 焙烧法回收阳极炭渣中电解质试验研究[J]. 中国有色冶金，2024，53(2)：107-113.
DUAN Zhongbo, WEN Junde, LIU Haifeng, et al. Recovery of electrolytes from anode carbon residue by roasting method[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(2): 107-113.

[18] 杨阳，虎兴茂，杨洪亮，等. 电解铝炭渣高温焙烧熔融试验与物相分析研究[J]. 绿色矿冶，2024，40(1)：21-26.
YANG Yang, HU Xingmao, YANG Hongliang, et al. Research on high temperature melting test and phase analysis of electrolytic aluminum carbon residue[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(1): 21-26.

[19] 陈喜平，赵淋，罗钟生. 回收铝电解炭渣中电解质的研究[J]. 轻金属，2009(12)：21-25.
CHEN Xiping, ZHAO Lin, LUO Zhongsheng. Study on recycling process for electrolyte in carbon dust from reduction cells[J]. Light Metals, 2009(12): 21-25.

[20] 柴登鹏，候光辉，黄海波. 真空冶金法处理铝电解碳渣试验研究[J]. 轻金属，2016(4)：25-27.
CHAI Dengpeng, HOU Guanghui, HUANG Haibo. Experimental study on the treatment of aluminum reduction carbon residue by vacuum metallurgy[J]. Light Metals, 2016(4): 25-27.

Resource Recovery of Aluminum Electrolysis Spent Carbon Anode by Phase Transformation Roasting—Water Leaching Process

SHENG Shuang[1], MA Lutong[2,3], LIN Yan[2,3,4]

(1. *Hechi Institute of Science and Technology Information, Hechi* 547000, *China*;
2. *Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming* 650093, *China*;
3. *Yunnan Sino-Laos International Joint R&D Center of Analysis and Technological Innovation for Energy, Mineral and Metallurgy, Kunming* 650093, *China*;
4. *State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming* 650093, *China*)

Abstract: Extracting fluorine from aluminium electrolysis spent carbon anode by phase transformation roasting—water leaching process was studied. The effects of various factors during phase transformation roasting and water leaching on fluoride leaching rate were investigated. The results indicate that under the optimal conditions of alkali fusion temperature of 700 ℃, alkali fusion time of 2 h, alkali-to-material mass ratio of 1. 25, insoluble cryolite is transformed into soluble sodium fluoride and sodium meta-aluminate phases. Under the optimal conditions of water leaching temperature of 65 ℃, liquid volume to solid

mass ratio of 22/1, water leaching time of 2 h, the fluorine leaching rate achieve 95.86%. XRD analysis of the leached residue reveal that the remaining fluoride existed as calcium fluoride. The soluble fluorine mass concentration in the residue is 48 mg/L, which can meet the harmless requirements. The harmless and resourceful recovery of carbon residue can be achieved by converting the fluoride occurrence form through calcination and combining it with a one-step water leaching process. The method offers advantages such as a simple process flow, rapid reaction kinetics, high treatment efficiency, and promising industrial application prospects.

Key words: spent carbon anode; aluminum electrolysis; fluorine; extraction; phase transformation; roasting; water leaching; harmless

(上接第 777 页)

Adsorption and Removal of Iron from High-concentration Sulfuric Acid by Chelating Resin

XIA Dong, JIANG Xiaoyun, YI Yanan, LI Zhiyun, LIU Yaqian

(*Changsha Hasky Environmental Protection Science and Technology Development Co., Ltd., Changsha* 410000, *China*)

Abstract: Adsorption and removal of iron from high-concentration sulfuric acid solution using sulfonated phosphonic acid resin and amino phosphonic acid resin was studied. The influence of sulfuric acid concentration on the adsorption of Fe^{2+} and Fe^{3+} by the two resins was investigated. The adsorption kinetics and adsorption isotherms of Fe^{3+} were analyzed. The effects of hydrochloric acid concentration and different additives on the elution of Fe^{3+} were explored. The structural characteristics of the resin before and after adsorption were analyzed by infrared spectroscopy comparison. The results show that the adsorption capacities of the two resins for Fe^{3+} in high-concentration sulfuric acid solution are 30 mg/g and 25 mg/g, respectively, and they hardly adsorb Fe^{2+}. The adsorption processes of Fe^{3+} by the two resins conform to the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir isothermal adsorption model. The reactions are endothermic and mainly chemical adsorption, which belongs to monolayer adsorption. High-concentration hydrochloric acid can desorb Fe^{3+} loaded on two types of resins, and acidic solutions with thiourea or ascorbic acid as additives can also achieve complete desorption of Fe^{3+} in sulfonated phosphonic acid resins. The results of infrared spectroscopy analysis show that the sulfonic acid and phosphate groups of sulfonated phosphonic acid resin, as well as the amino and phosphate groups of amino phosphonic acid resin, all participate in the adsorption of Fe^{3+}. The method has a good effect on iron removal and has certain application prospects.

Key words: sulfuric acid solution; chelating resin; adsorption; removal; iron; complexation; reduction