

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.02.010

铝电解质钙化焙烧多元素回收利用研究

刘风琴,李爱杰,李荣斌,杨新,吴泽港

(北京科技大学 冶金与生态工程学院,北京 100083)

摘要:针对我国铝电解工业每年约产生 60 万 t 过剩铝电解质的全元素资源化利用进行了研究。在分析铝电解质化学成分和物相组成的基础上,研究了有效氧化钙添加量对铝电解质钙化焙烧反应的影响,揭示了铝电解质钙化焙烧产物在碱性溶液中的浸出及反应产物。试验结果表明,有效氧化钙添加量为 40%~50% 的条件下进行钙化焙烧反应并在碱液中浸出,铝电解质中的铝、钠、氟元素回收率分别为 93.35%、90.21%、90.53%,实现铝电解质中的氟、钠、铝、钙等多组分有价元素的资源化利用。

关键词:铝电解质;钙化焙烧;回收利用

中图分类号:TF821

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)02-0067-05

Study on Recovery and Utilization of Multiple Elements in Aluminum Electrolyte by Calcified Roasting

LIU Feng-qin, LI Ai-jie, LI Rong-bin, YANG Xin, WU Ze-gang

(School of Metallurgy and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Recovery and utilization of multiple elements in aluminum electrolyte of extra 0.6 million tons produced in China every year was studied. Based on chemical analysis and mineral tests for aluminum electrolyte, effect of available lime additions on calcified roasting reactions of aluminum electrolyte was investigated and leaching and reaction products of calcified roasted products in caustic solution were revealed. The results show that recovery of Al, Na, F in aluminum electrolyte is 93.35%, 90.21%, and 90.53%, respectively by calcified roasting under the conditions of 40%—50% of available lime and following caustic leaching for roasted products. Multiple valuable elements in aluminum electrolyte such as Na, Al, F and Ca can be recovered and resource utilized.

Key words: aluminum electrolyte; calcified roasting; recovery and utilization

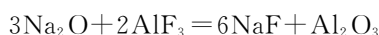
随着国民经济的快速发展,节能减排已成为 21 世纪经济发展的主题^[1]。改善生态环境,提高资源利用率,促进人与自然和谐,实施可持续发展是我国经济发展的战略。2019 年我国电解铝产量达到 3 580 万 t,约占世界电解铝产量的 56.7%。在铝电解生产中,加入的氧化铝原料中往往含有约 0.35% 的氧化钠,在铝电解质中积累后会提高铝电解质的

温度和分子比,而低分子比有利于降低电解温度,提高电流效率。通常采用添加氟化铝来调整电解质成分,达到控制分子比和温度的目的,每生产 1 t 原铝大约需要消耗约 20 kg 氟化铝。电解槽有规律地添加氟化铝可以使电解质的分子比稳定在 2.25~2.45,在这个过程中氧化钠与氟化铝发生反应生成冰晶石:

收稿日期:2020-10-24

基金项目:国家重点研发计划重点专项项目(2019YFC1908403)

作者简介:刘风琴(1963-),女,河南孟州人,教授,博士生导师



随着氧化铝的加入、消耗,长期积累会导致电解槽中电解质的增加,因此需定期取出电解质,保持铝电解槽内电解质的平衡,维持合适的电解质水平,这些取出的电解质长期处于堆存状态^[2]。生产1 t 铝理论上大概产生17 kg以冰晶石为主的氟化盐过剩铝电解质,我国将年产过剩铝电解质约60万t。如果不能实现对这些铝电解质的合理回收利用,不但会造成资源的浪费,而且会对环境造成巨大危害。目前有报道涉及高锂铝电解质的回收处理工艺,但都只着眼于锂的回收利用,对铝电解质中其他有价元素的回收未予以考虑和关注,造成了资源浪费。由于是采用酸法浸出工艺处理铝电解质,会对生产设备产生较为严重的腐蚀,回收物质较为单一,容易对环境造成二次污染,而且大部分研究仍处于实验室阶段^[3-5]。因此实现堆存的铝电解质资源的循环综合回收利用,将减少对生态环境造成的影响,保障铝工业资源循环发展。

本文以铝电解质为原料,碳酸钙作为钙源添加剂,通过“焙烧活化转相—碱法深度浸出”协同处理法,同时实现对铝电解工业固废的处理与再利用和铝电解质中有价金属元素的回收。工艺技术简单,能耗成本低,产品质量高,整个处理过程无废水、废气、废渣产生,是一种绿色高效以及废铝电解质高值资源化利用的处理方法,在资源循环和低碳经济的大背景下,具有更大意义。

1 试验

1.1 试验原料与试剂

试验用铝电解质来自宁夏青铜峡某铝厂。

试验试剂:碳酸钙(AR)、氢氧化钠(AR)。聚乙烯醇溶液(10 g/L)、水杨酸钠(100 g/L)、氯化钡溶液(30 g/L)、乙酸钠-乙酸缓冲溶液(pH=5.2~5.7)、绿光-酚酞混合指示剂、酚酞指示剂、二甲酚橙指示剂(3 g/L)EDTA标准溶液(0.098 mol/L)、硝酸锌标准溶液(0.019 62 mol/L)、盐酸标准溶液(0.322 6 mol/L)、氢氧化钠标准溶液(0.322 6 mol/L)。

试验设备:马弗炉、快速压紧制样粉碎机、恒温水浴锅、电磁搅拌机、真空抽滤机、电子天平、X射线衍射仪、X射线荧光光谱仪。

试验原料的X射线衍射分析结果如图1所示,可以看出铝电解质的主要物相组成为 Na_3AlF_6 、 CaF_2 、 AlF_3 。对试验原料进行X射线荧光分析,主要化学成分(%):F 54.10、Na 24.89、Al 13.93、

Ca 1.90、其他 5.18。可以看出铝电解质主要元素为F、Al、Na等。

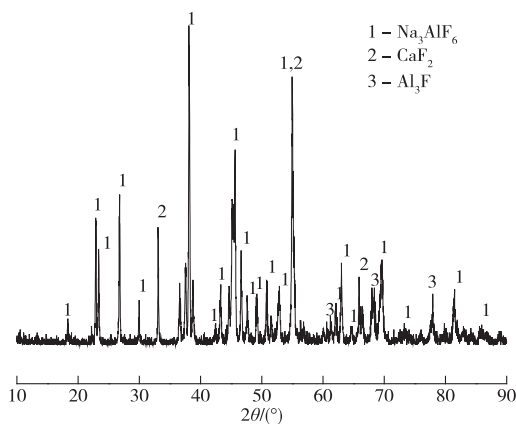


图1 铝电解质的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of aluminum electrolyte

1.2 试验方法

铝电解质原料进行机械破碎、筛分后与碳酸钙在行星式球磨机上以100 r/min的转速研磨2 h,然后将混匀物料在40 MPa下制成柱状样品,再将样品放入马弗炉中以不同温度进行高温烧结1 h。对溶出液中的氧化铝和苛性钠进行滴定测量,计算铝和钠的回收率。

1.3 铝、钠的测定

滤液中的铝、钠含量按照铝酸钠溶液化学分析方法测定。移取5 mL待测溶液于100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液供苛性碱、全碱、氧化铝含量的测定。

1)分取10 mL上述溶液于500 mL锥形瓶中,加入氯化钡混合溶液60 mL和10 mL水杨酸钠溶液,混匀后,加入绿光-酚酞混合指示剂20滴,立即用盐酸标准溶液滴定至灰绿色为终点。

2)分取10 mL上述溶液于事先盛有适量EDTA标准溶液的500 mL锥形瓶中,加入15 mL盐酸标准溶液,用水洗瓶壁,并稀释至100 mL左右,加热煮沸3 min取下,加入6滴酚酞指示剂,NaOH标准溶液滴定至呈微红色。立即加入20 mL乙酸钠-乙酸缓冲溶液,以流水冷却至室温,加入4~5滴二甲酚橙指示剂,用硝酸锌标准溶液滴定至溶液呈玫瑰红色为终点。

2 结果与讨论

2.1 有效氧化钙添加量对焙烧产物的影响

有效氧化钙添加量是指钙源添加剂碳酸钙中氧

化钙质量占整个反应体系的质量分数。有效氧化钙添加量对焙烧产物成分的影响及分析结果见图2。从图2a可以看出,当有效氧化钙加入量为20%时,产物主要物相为 CaF_2 、 NaF 、 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 。氧化钙与冰晶石反应生成氧化铝后,又与生成的氧化铝结合成 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$,其反应方程式如表1中的式4

所示。此时物相里没有氧化铝,说明有效氧化钙添加量为20%时,电解质里的冰晶石与氟化铝都已经和氧化钙反应,其中的铝元素以氧化铝的形式存在于铝酸钙中^[6]。当有效氧化钙添加量增加到30%时,焙烧熟料的主要成分由 CaF_2 、 NaF 、 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 变为 CaF_2 、 NaF 、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (如反应式5所示)。

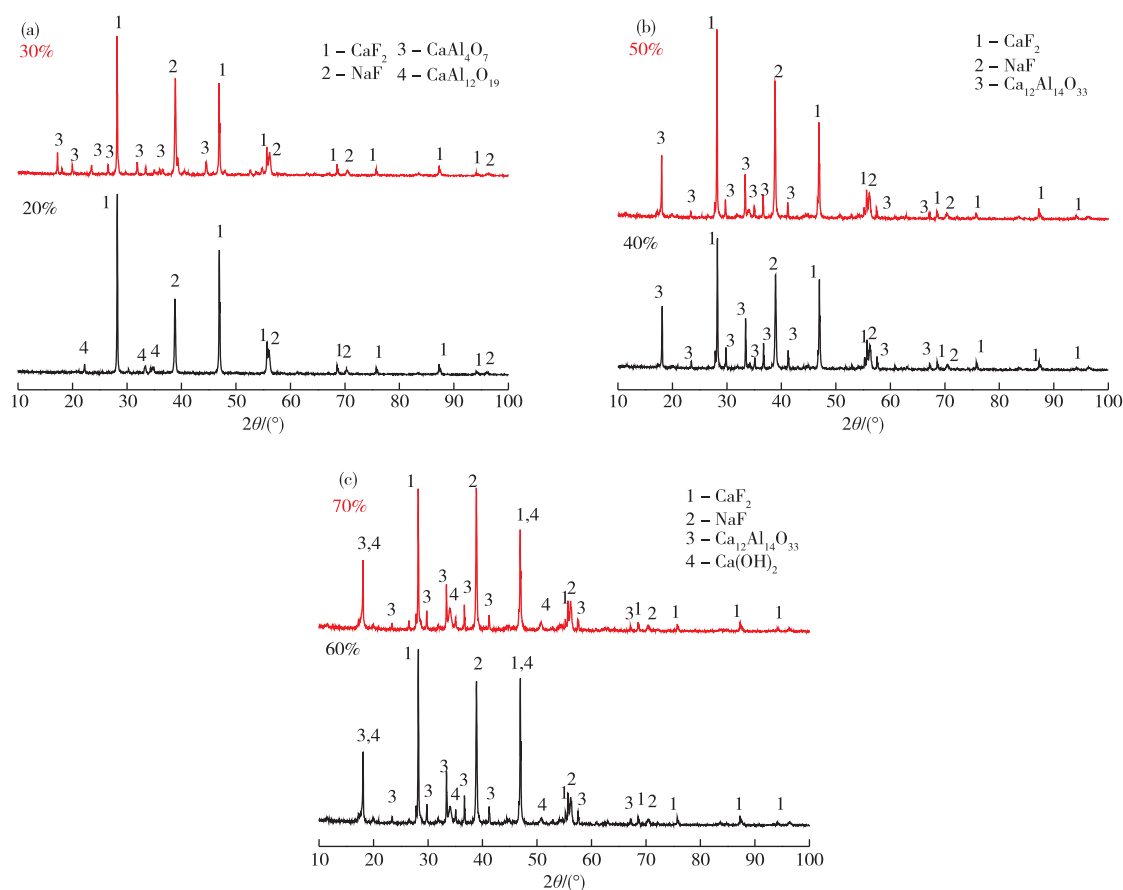


图2 不同有效氧化钙添加量焙烧产物的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of calcined products with different effective Cao contents

由图2b可知,当混合料中有效氧化钙添加量达到40%后,焙烧熟料的主要成分由 CaF_2 、 NaF 、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 变为 CaF_2 、 NaF 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 。铝酸钙以 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 形式存在。

由图2c可知,当有效氧化钙添加量达到60%后,焙烧熟料中出现了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 物相。由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在500~600℃就会分解,所以焙烧熟料中出现的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 物相可能是样品在检测前其中的氧化钙物相与空气中水分反应生成的。说明有效氧化钙添加量为60%时,氧化钙的配入量是过量的,且会对后续碱液溶出氧化铝试验造成影响,使其溶出率降低。

铝电解质的主要成分为冰晶石,另外还含有少量的氧化铝、氟化钙和过剩的氟化铝。由于铝电解

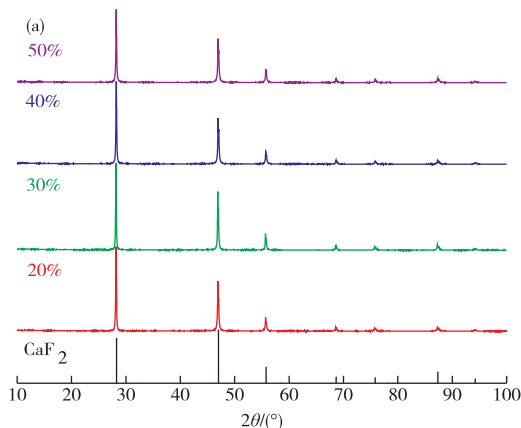
质中的铝主要以冰晶石的形式存在,冰晶石的晶体结构由孤立的八面体 AlF_6^{3-} 在六个顶点与 Na^+ 结合,形成一个规则的八面体,具有良好的稳定性,一般情况很难分解。当铝电解质与钙源添加剂混合焙烧时^[7-10],碳酸钙分解产生的高活性氧化钙会与冰晶石反应生成氧化铝(反应式1、2),生成的氧化铝继续与氧化钙结合成为铝酸钙(反应式3~5),铝酸钙中的氧化铝可通过碱液溶出。

表1是焙烧试验可能发生的化学反应及其标准吉布斯自由能变计算结果(1000℃),表中各反应的标准吉布斯自由能均远小于零,即都满足发生条件,可见通过采用碳酸钙作为钙源添加剂来处理回收利用铝电解质在热力学上是可行的。

表1 主要反应过程及其标准吉布斯自由能变

Table 1 Main reaction process and its standard Gibbs free energy change

序号	反应式	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	$2\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{CaO} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NaF} + 3\text{CaF}_2$	-53.43
2	$3\text{CaO} + 2\text{AlF}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaF}_2$	-451.46
3	$12\text{CaO} + 7\text{Al}_2\text{O}_3 = 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	-308.21
4	$\text{CaO} + 6\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	-67.23
5	$\text{CaO} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	-49.19



2.2 有效氧化钙添加量对浸出渣的影响

在相同的条件下(焙烧温度 1 000℃,焙烧时间 60 min),不同有效氧化钙添加量对浸出产物物相组成的影响如图 3 所示。当有效氧化钙加入量少于 60%时,浸出产物的物相比较单一为 CaF_2 (图 3a);继续提高物料体系中有效氧化钙的添加量至 60%时,浸出产物开始出现 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 物相(图 3b),影响最后回收的氟化钙的纯度。

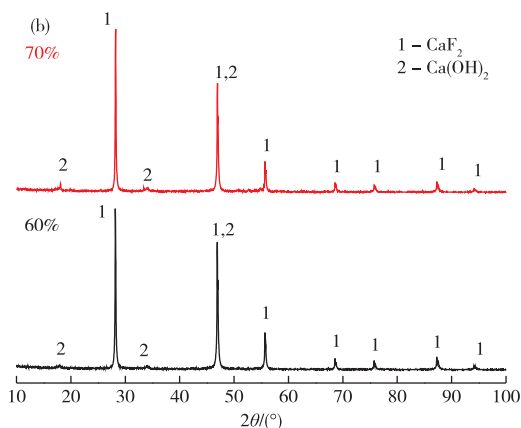
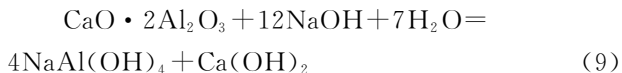
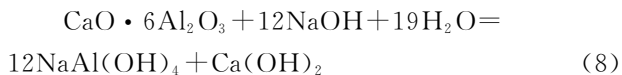
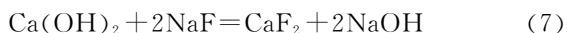
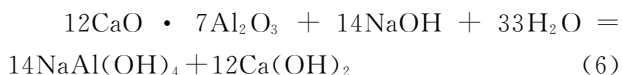


图3 不同有效氧化钙添加量浸出产物的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of leaching products with different effective CaO contents

2.3 有效氧化钙添加量对铝、钠、氟回收率的影响

在进行氧化铝的溶出试验过程中,焙烧熟料中的铝酸钙会与碱液发生反应,生成铝酸钠进入碱液中,同时生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会与溶液中的 F 离子反应生成 CaF_2 沉淀:



在温度 90℃、时间 90 min、NaOH 浓度 5%、液固比 10:1 的条件下溶出,有效氧化钙添加量对铝、钠回收率的影响如图 4 所示。由图 4 可见,随着有效氧化钙加入量的增加,铝、钠的回收率先升高再降低。这是由于,在铝钙化合物中, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 在碱液中的溶解性能好于 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$,而 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 的溶解性能又好于 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ [11]。 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 由密堆积的亚纳米尺寸的“笼子”组成, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 O^{2-} 和 Ca^{2+} 之间的空间距离为 0.60 nm,而 O^{2-} 和 Ca^{2+} 的半径总和只有 0.24 nm,使得形成直径为

0.1 nm 的孔状结构,离子基团可以由此微孔进出“笼子”[12-13]。在溶出试验过程中,碱溶液可由此微孔进出,从而提高 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 Al_2O_3 浸出率。

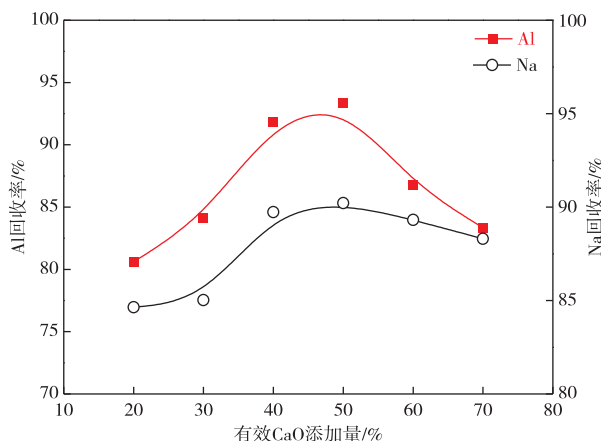


图4 有效氧化钙添加量对铝钠回收率的影响

Fig. 4 Effects of effective CaO addition on recovery of Al and Na

当有效氧化钙添加量在 60%以上时,焙烧熟料中多余的 CaO 会抑制铝酸钙在碱液中的溶出反应,从而使氧化铝溶出率降低;当有效氧化钙添加量在

30%以下时,焙烧熟料中的铝酸钙物相为碱溶性差的二铝酸钙、六铝酸钙;当有效氧化钙添加量在40%~50%时,焙烧熟料中的铝酸钙成分为碱溶性能良好的七铝酸十二钙。此时铝电解质中的铝、钠、氟元素回收率较高,分别为93.35%、90.21%、90.53%。

3 结论

1)通过对铝电解质钙化焙烧多元素回收利用的研究,创新提出了“钙化焙烧转相—碱法深度浸出”铝电解质回收利用的方法,并经过热力学计算验证了此方法是完全可行的。

2)有效氧化钙添加量是影响铝电解质钙化焙烧多元素回收利用的主要影响因素。有效氧化钙添加量在30%以下时,焙烧产物中铝酸钙物相为溶出性能差的 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 。有效氧化钙添加量为40%~50%时,焙烧产物中铝酸钙为溶出性能良好的 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 。有效氧化钙添加量在60%以上时,焙烧产物主要是 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和多余的 CaO ,故铝电解质钙化焙烧的合适条件为有效氧化钙添加量40%~50%。

3)有效氧化钙添加量40%~50%条件下铝电解质经钙化焙烧,然后在溶出温度90℃、溶出时间90 min、 NaOH 浓度5%、液固比10:1的条件下浸出分离后,铝、钠、氟的回收率分别可达93.35%、90.21%、90.53%。

参考文献

- [1] 赵中义. 探究电解铝生产节能减排技术[J]. 世界有色金属, 2019(8): 28-31.
ZHAO Z Y. Exploring the technology of energy saving and emission reduction in electrolytic aluminum production[J]. World Nonferrous Metals, 2019(8): 28-31.
- [2] 李海峰. 电解质粉替代冰晶石在铝电解槽焙烧启动中的应用技术研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
LI H F. Research on the application technology of electrolyte powder instead of cryolite in the firing start-up of aluminum reduction cell[D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.
- [3] 王建萍, 叶家铭, 林立丰, 等. 电解铝废渣提锂工艺研究[J]. 河南化工, 2020, 37(1): 36-39.
WANG J P, YE J W, LIN L F, et al. Research on lithium extraction process from electrolytic aluminum waste residue[J]. Henan Chemical Industry, 2020, 37(1): 36-39.
- [4] 王兆文, 陶文举, 杨西坚. 一种将废铝电解质无害化及资源化处理方法: CN108677020A[P]. 2018-10-19.
WANG Z W, TAO W J, YANG Y J. A method for the harmless and resource utilization of waste aluminum electrolyte: CN108677020A[P]. 2018-10-19.
- [5] WANG W, CHEN W J, LI Y Z, et al. Study on preparation of lithium carbonate from lithium-rich electrolyte[M]//CHESONIS C. Light Metals 2019, The Minerals, Metals & Materials Series, 2019: 923-927.
- [6] 杨帆, 曾义君, 毕延雪, 等. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 基高铝高锰钢保护渣理化性能研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(9): 67-73.
YANG F, ZENG Y J, BI Y X, et al. Study on physicochemical properties of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ basis slag for high aluminum and manganese steel mold powder[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2018(9): 67-73.
- [7] 杨再明, 吕中阳, 潘晓林, 等. 低钙石灰烧结法处理粉煤灰高效提取氧化铝研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(9): 64-68.
YANG Z M, LV Z Y, PAN X L, et al. Extraction of alumina from desiliconized fly ash by low-calcium lime sinter process [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(9): 64-68.
- [8] 王焱, 江熠, 姜传宁, 等. 高铝粉煤灰钙矿相转化行为研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(3): 85-90.
WANG Y, JIANG Y, JIANG C N, et al. Phase transformation behavior of calcium-bearing minerals in high-alumina fly ash[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2020(3): 85-90.
- [9] 桓书星, 王耀武, 狄跃忠, 等. 二次铝灰钙化煅烧提取氧化铝的试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(3): 34-39.
HUAN S X, WANG Y W, DI Y Z, et al. Experimental study on extraction of alumina from secondary aluminum ash calcination [J]. Mineral Resources Protection and Utilization, 2020, 40(3): 34-39.
- [10] 张迪, 古霖, 刘二康, 等. 高温烧结非稳态含钠铝酸钙矿相转变机理[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(8): 1740-1748.
ZHANG D, GU L, LIU E K, et al. High-temperature sintering non-steady state sodium-containing calcium aluminate phase transformation mechanism [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(8): 1740-1748.

- France; ‘Furnaces’ and slags from La Capitelle du Broum (Peret, France) [J]. The Journal of the Historical Metallurgy Society, 2013(1):60-74.
- [16] DILLIS S, HAM-MEERT A L, LEEMING P, et al. Antimony as a raw material in ancient metal and glass making: Provenancing Georgian LBA metallic Sb by isotope analysis[J]. Science & Technology of Archaeological Research, 2019(11):1-15.
- [17] 吴礼彬, 柳丙全, 虞积荣, 等. 安徽省锑矿资源潜力分析及成矿远景区[J]. 国土资源情报, 2011(2):40-44.
- WU L B, LIU B Q, YU J R, et al. Potential analysis and prospecting zones of the antimony resource in Anhui province[J]. Land and Resources Information, 2011(2):40-44.

(上接第 71 页)

- [11] 孙会兰, 涂赣峰, 毕诗文, 等. 七铝十二钙的合成及其在高碳钠铝酸钠溶液中的溶出性能[J]. 轻金属, 2007(11): 17-19.
- SUN H L, TU G F, BI S W, et al. Synthesis of seven-aluminum twelve calcium and its dissolution performance in high-carbon sodium aluminate solution [J]. Light Metals, 2007(11):17-19.
- [12] TODA Y, MIYAKAWA M, HAYASHI K, et al. Thin film fabrication of nano-porous $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ crystal and its conversion into transparent conductive films by light illumination[J]. Thin Solid Films, 2003, 445(2):309-312.
- [13] CHATTERJEE A, NISHIOKA M, MIZUKAMI F. A periodic first principle study to design microporous crystal $12\text{MO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ for selective and active O radicals encaging[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 390(4/5/6):335-339.