doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.12.008

废旧阴极碱性浸出液制备冰晶石

邹维,刘俊场,付维琴,牟兴兵,王坤,杨睿潇

(昆明冶金研究院有限公司,昆明 650503)

摘要:以废旧阴极碱性浸出液为原料,采用二氧化碳气体碳分制备冰晶石。结果表明:在二氧化碳流量0.7 L/min、室温、反应时间2.0 h、终点pH 9~10的条件下,碳分产物中冰晶石含量可达到60%,杂质为硅酸铝、结晶水和氢氧化铝。采用氢氟酸除杂,在氢氟酸用量1.75倍理论用量、反应时间2.0 h、反应温度60 ℃、液固比3的条件下除杂,冰晶石品位可提升至99.50%以上,满足铝电解质量要求,实现了从废旧阴极碱性浸出液中回收利用冰晶石。

关键词:废旧阴极;碳分;除硅;冰晶石

中图分类号:TF821 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2022)12-0048-05

Preparation of Cryolite from Alkaline Leaching Solution of Spent Cathode

ZOU Wei, LIU Jun-chang, FU Wei-qin, MOU Xing-bing, WANG Kun, YANG Rui-xiao

(Kunming Metallurgy Research Institute Company Limited, Kunming 650503, China)

Abstract: Cryolite was prepared from alkaline leaching solution of spent cathode by carbonation with CO_2. The results show that content of cryolite in carbonation product can reach 60% under the conditions including CO_2 flow rate of 0.7 L/min, room temperature, reaction time of 2.0 h, and final pH value of 9—10. The main impurities are Al_2SiO_5, $Al(OH)_3$ and crystal water. Using hydrofluoric acid to remove impurities, the grade of cryolite rises to 99.50% above under the conditions including 1.75 times of theoretical dosage of hydrofluoric acid, reaction temperature of 60 ℃, reaction time of 2.0 h, and L/S=3. This cryolite satisfies the requirement of aluminum electrolysis, and it realizes the recycling of cryolite from alkaline leaching solution of spent cathode.

Key words: spent cathode; carbonation; silicon removal; cryolite

目前,氧化铝熔盐电解生产金属铝是提炼金属铝的主流工艺。电解槽是铝电解的重要设备,使用一定周期后,电解槽大修时产生废槽衬,其中主要组分为碳、还含有氟化钠、冰晶石等组分,具有回收利用价值[1-3]。废槽衬处理工艺有火法工艺和湿法工艺。火法工艺是在高温下处理废槽衬,高温能破除氰化物等危险组分,但有价组分碳却被浪费、未能回收利用[4-7]。因此,湿法工艺是目前处理废槽衬的主流工艺。湿法工艺处理废槽衬,通常采用水浸或碱浸将氟化钠、氰化钠、冰晶石等可溶性物质浸出至溶液中,从渣中回收碳,溶液进行无害化处置及有价组分的回收利用,实现废槽衬价值最大化[8-10]。本文针对废槽衬碱性浸出液回收冰晶石开展研究,考察各因素对冰晶石品位的影响,在较优条件下得到杂质含量合格的冰晶石产品。

收稿日期:2022-07-29

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFC1904205);云南省重大科技专项计划资助项目(202102AB080006)

作者简介:邹维(1989-),男,硕士,工程师。**通信作者**:刘俊场(1982-),男,硕士,高级工程师

1　试验原理和方法

1.1　试验原理

废旧阴极碱性浸出液主要元素含量为 Na 53.58 g/L、Al 2 969 mg/L、F 8 066.06 mg/L、Cl 0.004 g/L、Si 711.60 mg/L,溶液 pH=13。碱性体系下,铝主要以偏铝酸钠($NaAlO_2$)的形式存在,氟以氟化钠(NaF)形式存在,硅以硅酸钠(Na_2SiO_3)形式存在,溶液中还存在未反应完的氢氧化钠。当向废旧阴极碱性浸出液中通入二氧化碳气体时,溶液中的氢氧化钠与二氧化碳发生反应(1),使得溶液pH降低,随着反应进行,当pH降低至一定程度时,溶液中的偏铝酸钠发生反应(2)生成冰晶石。碳分生成冰晶石的过程中,溶液中的偏铝酸钠、硅酸钠等还可能发生3～5的副反应,分别生成氢氧化铝、硅酸铝、二氧化硅等杂质。

$$2NaOH+CO_2=Na_2CO_3+H_2O \tag{1}$$

$$NaAlO_2+2CO_2+6NaF=2Na_2CO_3+Na_3AlF_6\downarrow \tag{2}$$

$$2NaAlO_2+CO_2+3H_2O=Na_2CO_3+2Al(OH)_3\downarrow \tag{3}$$

$$2NaAlO_2+Na_2SiO_3+2CO_2=2Na_2CO_3+Al_2SiO_5\downarrow \tag{4}$$

$$Na_2SiO_3+CO_2=Na_2CO_3+SiO_2\downarrow \tag{5}$$

1.2　试验方法

用1 L烧杯取1 000 mL废旧阴极碱性浸出液,置于恒温水浴锅中加热,放置磁力转子并开启搅拌。当温度达到设定温度后,按一定流量将二氧化碳气体通入溶液,二氧化碳气体通过曝气头均匀分散在溶液中,开始碳分反应,计时。碳分反应结束后进行过滤,分别记录液体积、pH、渣重量,并分析铝、氟等主要元素含量。

2　试验结果和讨论

2.1　废旧阴极碱性浸出液碳分试验

2.1.1　二氧化碳流量条件试验

在溶液1 000 mL、反应温度室温、二氧化碳压力0.10 MPa、反应时间2.0 h的条件下,考察二氧化碳流量对冰晶石品位的影响,试验结果见表1。

表1　不同二氧化碳流量下碳分产物的成分

Table 1　Compositions of carbonation products under different CO_2 flow rates　/%

CO_2流量/(L·min^{-1})	Na	F	Al	Si	O	S	Ca	Fe	Zn
0.3	16.23	19.22	15.03	4.33	13.26	0.06	0.10	0.04	0.03
0.5	16.29	20.62	14.43	3.82	19.39	0.09	0.15	0.03	0.02
0.7	17.92	26.16	15.34	4.46	13.78	0.11	0.11	0.03	0.00
1.0	17.53	21.60	15.51	4.17	14.63	0.11	0.18	0.03	0.03
2.0	17.12	22.40	16.15	3.97	18.25	0.08	0.20	0.03	0.02

从表1可以看出,碳分产物中主要元素为钠、氟、铝,此外硅、氧含量较高,其他杂质元素含量较低。选取流量为0.7 L/min条件下的碳分产物进行XRD分析,结果见图1。从图1可以看出,碳分产物主要物相为冰晶石,其次为硅酸铝;此外,碳分过程还可能产生二氧化硅、氢氧化铝,由于其含量低,XRD物相检测不出。

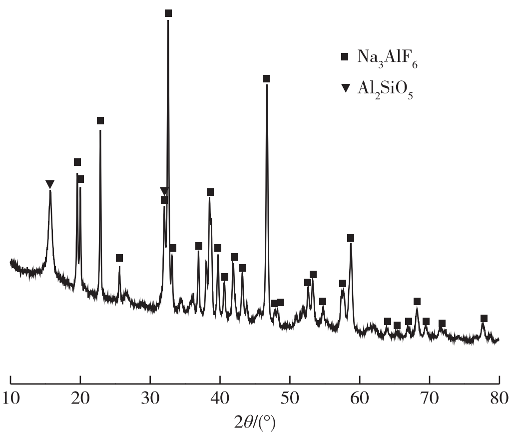

图1　二氧化碳流量0.7 L/min时碳分产物XRD谱

Fig. 1　XRD pattern of carbonation product at CO_2 flow rate of 0.7 L/min

结合表1分析结果,根据元素平衡,计算碳分产物中冰晶石、硅酸铝、二氧化硅,以及可能存在的二氧化硅、氢氧化铝、结晶水含量,以冰晶石/杂质比值来衡量碳分产物中冰晶石的品位,分析二氧化碳流量对冰晶石品位的影响,结果见图2。从图2可知,随着二氧化碳流量增加,冰晶石品位先增加后降低。二氧化碳流量为0.7 L/min时,冰晶石/杂质值达到最大值。这是因为,当二氧化碳流量较小时,碳分中

和过程较慢，产生的冰晶石晶粒不能充分长大，比表面积大，因此，导致夹带杂质含量高；当二氧化碳气体流量为 0.7 L/min 时，中和反应速度较为适宜，冰晶石晶粒均匀稳定析出并长大，附着生长及夹带的杂质含量较少，冰晶石品位较高；当二氧化碳流量较大时，碳分中和过程迅速，快速产生大量冰晶石晶粒，不利于冰晶石晶粒形成稳定晶体并逐步长大，故而杂质含量较高。因此，选择合适的二氧化碳流量为 0.7 L/min。

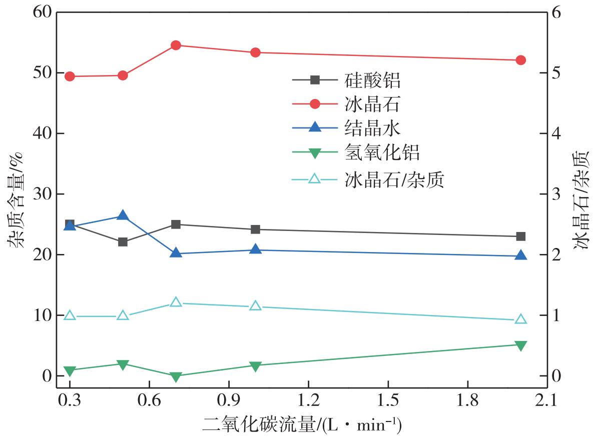

图 2　二氧化碳流量对冰晶石品位的影响

Fig. 2　Effects of CO_2 flow rates on cryolite grade

2.1.2　反应温度条件试验

在溶液 1 000 mL、二氧化碳气体压力 0.10 MPa、二氧化碳流量 0.7 L/min、反应时间 2.0 h的条件下，考察反应温度对冰晶石品位的影响，试验结果见图 3。从图 3 可以看出，随着反应温度的升高，冰晶石品位逐步提升。这是因为，随着通入二氧化碳气体中和，当 pH 降到一定程度时，开始发生化学反应生成冰晶石，同时还有硅酸铝、二氧化硅等杂质析出，反应温度升高，促进了溶液中各离子迁移、削弱了微观局部离子因结晶析出而产生的浓度差，使得结晶反应更为均匀地进行，结晶度高、比表面积相对更小，不利于杂质的附着生长，从而提高冰晶石品位。但同时也发现，反应温度升高，虽然冰晶石品位得以提升，但是提升幅度不大；而反应温度升高，能耗增加、生产成本增加，因此，结合实际生产情况，选择合适的反应温度为室温(不外加热)。

2.1.3　反应时间条件试验

在溶液 1 000 mL、二氧化碳气体压力 0.10 MPa、二氧化碳流量 0.7 L/min、反应温度为室温的条件下，考察反应时间对冰晶石品位的影响，

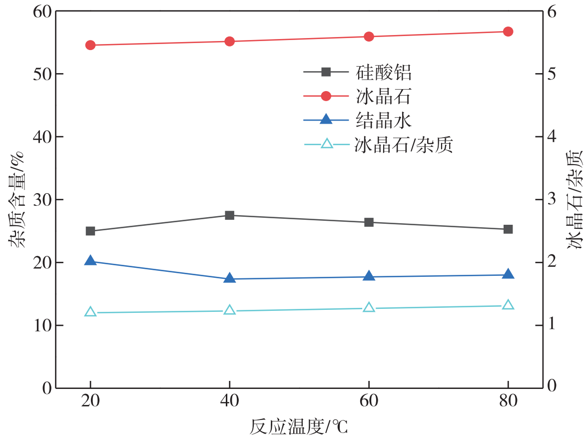

图 3　反应温度对冰晶石品位的影响

Fig. 3　Effects of reaction temperature on cryolite grade

试验结果见图 4。从图 4 可以看出，随着反应时间增加，冰晶石品位明显提升。当反应时间为 0.5 h 时，没有冰晶石产生，表明此时溶液 pH 还未中和到冰晶石析出所需达到的 pH。当反应时间从 1.0 h 延长至 2.0 h，冰晶石/杂质比值从 0.89 提升至 1.20。这是因为，在冰晶石生成初期，除了产生冰晶石外，还生成了硅酸铝、二氧化硅、氢氧化铝及结晶水，且这些杂质生成速度快于冰晶石产生速度，杂质在碳分初期快速结晶沉淀，因此碳分初期冰晶石品位较低；随着反应时间延长，产生的冰晶石增多，冰晶石细晶粒长大，冰晶石品位也得以提升。因此，选择合适的反应时间为 2 h。

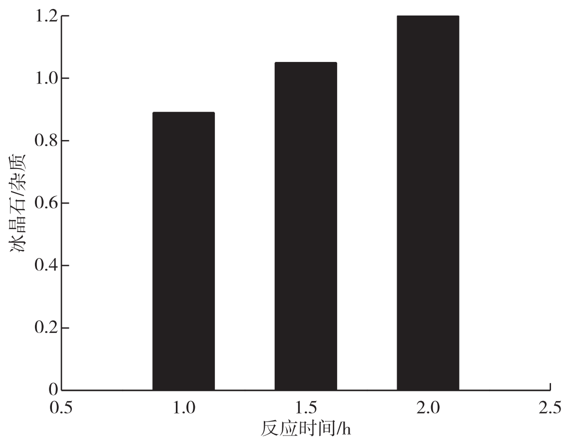

图 4　反应时间对冰晶石品位的影响

Fig. 4　Effects of reaction time on cryolite grade

2.1.4　终点 pH 对硅沉淀的影响

在溶液 1 000 mL、二氧化碳气体压力 0.10 MPa、二氧化碳流量 0.7 L/min、反应温度为

室温的条件下,考察终点 pH 对溶液中硅沉淀的影响。当终点 pH 分别为 12、11、9 时,溶液中硅含量分别为 35.84、22.20、23.18 mg/L,硅沉淀率分别为 94.96%、96.88%、96.74%。可以看出,随着碳分终点 pH 降低,硅沉淀率增加,但是增加幅度不大。当碳分终点 pH 为 12 时,碳分后液硅含量由原液的 711.60 mg/L 降至 35.84 mg/L,硅沉淀率达到 94.96%,这表明,在碳分过程中,硅很容易形成沉淀进入冰晶石产品。因此,要获得品质合格的冰晶石产品,需要进行脱硅处理。

2.2 碳分产物杂质脱除试验

2.2.1 杂质脱除剂选型试验

在碳分产物 100 g、液固比 3∶1、反应温度 60 ℃、脱硅试剂用量为 1.50 倍理论用量的条件下,考察不同脱硅试剂对硅脱除的影响,试验结果见表 2。从表 2 可以看出,1)采用硫酸、盐酸、氢氧化钠作为脱硅剂,脱硅效果不理想;2)采用氢氟酸脱硅效果好,当氢氟酸用量为 1.5 倍理论用量时,渣中二氧化硅含量可降低至 1.00%,硅脱除率达到 91.72%。因此,从碳分产物中脱除硅,氢氟酸是较佳的脱硅剂。

表 2　不同脱硅试剂对碳分产物中硅脱除的影响

Table 2　Effects of different reagents on silicon removal from carbonation product　/%

脱硅试剂	渣率	产物 SiO_2	硅脱除率
硫酸	52.50	17.24	6.01
盐酸	77.60	11.11	10.47
氢氧化钠	47.90	17.60	12.46
氢氟酸	79.80	1.00	91.71

2.2.2 氢氟酸用量条件试验

在碳分产物 100 g、液固比 3∶1、反应温度 60 ℃的条件下,考察氢氟酸用量对硅脱除的影响,试验结果见图 5 所示。从图 5 可以看出,随着氢氟酸用量增加,硅脱除率升高。氢氟酸用量达到 1.75 倍理论用量及以上时,硅脱除率趋于稳定。因此,适宜的氢氟酸用量为 1.75 倍理论用量。

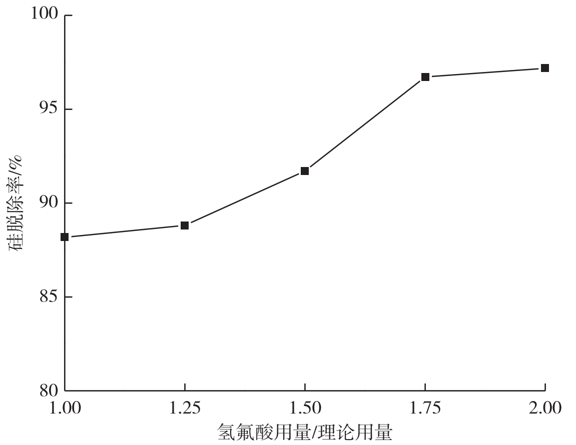

图 5　氢氟酸用量对硅脱除率的影响

Fig. 5　Effects of hydrofluoric acid dosage on silicon removal rate

2.3 综合条件试验

碳分较优条件为:废旧阴极浸出液 1 000 mL、二氧化碳流量 0.7 L/min、反应温度 60 ℃、反应时间 2.0 h;碳分产物除杂较优综合条件为:氢氟酸用量 1.75 倍理论用量、反应温度 60 ℃、反应时间 2.0 h、液固比 3∶1。在综合条件下,开展综合条件试验,制备得到冰晶石产品,冰晶石产品化学成分分析结果(%):Na 21.56、F 54.15、Al 14.63、SiO_2 0.17、S 0.02、Ca 0.13、Fe 0.01、Zn 0.01。可知,钠、氟主元素、硅、铁、硫等杂质元素含量均达到工业冰晶石产品的标准要求。对冰晶石产品进行物相分析,结果见图 6 所示。从图 6 可以看出,冰晶石产品主要物相为冰晶石(Na_3AlF_6),含有少量锥冰晶石($Na_5Al_3F_{14}$),结晶良好,满足铝电解用冰晶石品质要求。

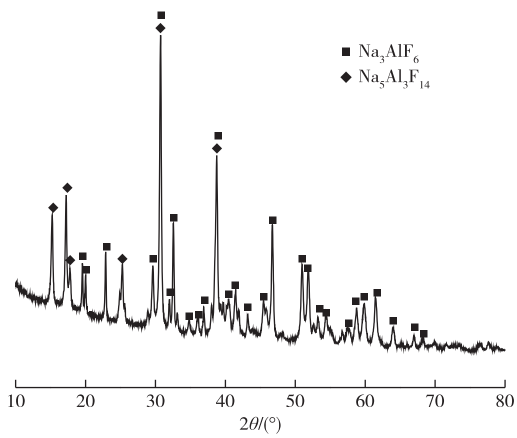

图 6　冰晶石产品 XRD 谱

Fig. 6　XRD pattern of cryolite product

3　结论

废旧阴极碱性浸出液采用碳分中和可以制备出冰晶石,但碳分产物中的硅酸铝、二氧化硅、结晶水等杂质影响冰晶石品质。碳分产物采用氢氟酸除杂,可以将硅酸铝等杂质脱除,获得高品质的冰晶石产品,实现了废旧阴极碱性浸出液的综合回收利用。

参考文献

[1] 黄尚展. 电解槽费槽衬现状处理及技术分析[J]. 轻金属,2009(4):29-32.
HUANG S Z. The treatment of SPL and its technical analysis[J]. Light Metals,2009(4):29-32.

[2] 徐硕,杨金林,马少健. 废旧铝电解槽材料回收利用研究进展[J]. 矿产资源综合利用,2022(2):177-180.
XU S, YANG J L, MA S J. Research progress on recycling of materials of spent aluminum electrolytic cells[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(2):177-180.

[3] 邹维,杨大锦,刘俊场,等. 铝电解槽废旧阴极资源化利用研究进展[J]. 中国有色冶金,2018,47(1):62-64.
ZOU W,YANG D J,LIU J C,et al. Research progress in resource utilization of waste cathodes in aluminum electrolytic cells[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2018,47(1):62-64.

[4] 辛鑫,赵俊学,王泽,等. 高温真空焙烧法去除铝电解废旧阴极中的浸出毒物[J]. 矿冶,2022,31(1):91-96.
XIN X,ZHAO J X,WANG Z,et al. High-temperature vacuum treatment of toxic substances leached from spent pot lining of aluminum electrolysis[J]. Mining and Metallurgy,2022,31(1):91-96.

[5] 罗铭洋,谷旭鹏,曲涛,等. 真空蒸馏电解铝废旧阴极炭块分离碳和电解质[J]. 有色金属工程,2020,10(7):47-52.
LUO M Y, GU X P, QU T, et al. Separation of electrolyte and carbon from electrolytic aluminum spent cathode carbon block by vacuum distillation[J]. Nonferrous Metals Engineering,2020,10(7):47-52.

[6] 路坊海,郑凯,苏向东,等. 废旧阴极-赤泥协同处理烧结熟料的溶出性能[J]. 中国环境科学,2020,40(7):3037-3043.
LU F H, ZHENG K, SU X D, et al. Digestion performance of roasted produced by co-treatment of spent pot-lining and red mud[J]. China Environment Science,2020,40(7):3037-3043.

[7] 袁杰,李松,肖劲. 响应曲面法优化铝电解废旧阴极碱熔提纯工艺[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(9):120-126.
YUAN J,LI S,XIAO J. Optimization of alkali fusion purification of spent cathode carbon from aluminum electrolysis by response surface methodology[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2020(9):120-126.

[8] 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.
XIONG F,TIAN J H,LIU W F,et al. Treatment of spent cathodes from aluminum electrolysis by high pressure alkali leaching[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2022(7):30-37.

[9] 鲍龙飞,赵俊学,唐雯聃,等. 铝电解槽废旧阴极的分选与回收利用[J]. 中国有色冶金,2014,43(3):51-54.
BAO L F,ZHAO J X,TANG W D,et al. Separation and recycling use of waste cathode in aluminum electrolysis cells[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2014,43(3):51-54.

[10] 曹晓舟,时园园,赵爽,等. 铝电解槽废旧阴极炭块中有价组分的回收[J]. 东北大学学报(自然科学版),2014,35(12):1746-1749.
CAO X Z, SHI Y Y, ZHAO S, et al. Recovery of valuable components from spent pot-lining of aluminum electrolysis reduction cells[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science),2014,35(12):1746-1749.