

电解铝炭渣高温焙烧熔融试验与物相分析研究

杨阳 虎兴茂 杨洪亮 尚文祥 张军立 马青山
(国家电投集团宁夏能源铝业科技工程有限公司, 宁夏 青铜峡 751603)

[摘要] 炭渣是电解铝生产过程中产生的一种危险固体废弃物, 含有较多电解质。某公司通过高温焙烧法处理炭渣并回收其中的电解质。本文研究了工业化高温焙烧处理电解铝炭渣的工艺条件, 并采用X射线衍射分析法研究高温焙烧处理电解铝炭渣过程中各环节主要产物的物相组成。结果表明, 采用高温焙烧法, 炉内整体温度达到1 200 °C以上时, 炭渣中的电解质完全熔融且流动性良好, 无固化状态, 炭渣中的电解质和碳质组分得到有效分离, 高温焙烧后形成新的物相。其中电解质主要由 Na_3AlF_6 、 CaF_2 、 Al_2O_3 、 K_2NaAlF_6 、 $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$ 、 Li_3N 、 LiF 、 $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 和 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 等组成; 尾渣主要由 Na_3AlF_6 、 CaF_2 、 Al_2O_3 、 K_2NaAlF_6 、 $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$ 、 Li_3N 和C等组成; 收尘灰主要由 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 、 Na_3AlF_6 、 $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$ 、 AlF_3 、 NaAlF_4 和 $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$ 等物相组成; 炭渣中的钙盐始终以游离的 CaF_2 形式存在, 一部分夹杂在回收的电解质中, 另一部分存在于尾渣中。

[关键词] 铝电解; 炭渣; 高温处理; XRD; 物相

[中图分类号] TF821 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 2097-2423(2024)01-0021-06

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.01.004

0 前言

近年来, 我国铝工业生产发展迅猛, 已成为世界主要的铝生产和消费大国^[1]。据统计, 仅电解铝生产板块, 2019—2021年我国电解铝产量分别为3 504万t、3 708万t、3 850万t^[2]。每生产1t金属铝, 约产生炭渣10~20 kg, 据此, 我国电解铝企业每年产生炭渣量约50万t。

在铝电解生产过程中, 由于受到炭素阳极的不

均匀燃烧、选择性氧化、铝液和电解质的侵蚀冲刷、炭块质量没有达到标准或日常操作管理不精细等因素的影响, 部分碳颗粒从阳极脱落进入熔盐电解质中, 从而产生大量的炭渣^[2]。炭渣是铝电解生产过程中的必然产物^[3], 同时也是一种危险固体废弃物, 其危害性在于含有较多的可溶氟化物和少量氰化物。此外, 在捞排炭渣过程当中, 电解质因粘附在炭渣表面被带走, 因此炭渣中通常含有60%~80%的电解质, 20%~40%的碳^[4]。

目前国内对炭渣的处理方式主要有高温焙烧法、浮选法、真空冶炼法和流化床燃烧处理法等^[5-6]。其中, 高温焙烧法处理炭渣主要包括磨料、焙烧、冷却等工序, 可使炭渣中的碳、氢等可燃物充分燃烧, 所得焙烧产物即为电解质, 从而实现炭渣中电解质与碳质组分的分离, 尽可能提高电解质含量^[7]。某公司采用高温炉在1 200 °C温度条件下对炭渣进行高温熔融和燃烧, 使炭渣变成电解质和碳质组分的混合熔体, 同时炭渣燃烧给电解质的熔融补充热能, 炭渣中的氰根离子发生氧化分解, 实现炭渣的脱毒。由于密度的不同, 碳质组分漂浮于电解质表面, 通过扒渣、搅拌、分离、脱模等工艺处理, 最后得到产品电解质, 尾渣经脱毒后填埋处理。产品电解质可返电解槽循环利用, 或因富集有氟化锂而成为提取锂盐的原料。该工艺实现了电解铝危废的高值产品化利用, 产生良好的经济、社会和生态环保

[收稿日期] 2023-10-26

[基金项目] 宁夏回族自治区重点研发计划重大项目(2022BFE01004)

[作者简介] 杨阳(1985—), 男, 宁夏银川人, 硕士, 主要研究方向为有色冶金电解铝。

[通讯作者] 杨洪亮(1993—), 男, 宁夏银川人, 博士, 有色金属冶金专业, 主要研究方向为有色冶金固废/危废处理与利用、湿法冶金热力学及动力学。

[引用格式] 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.

效益。

然而,由于炭渣的形成过程及成分复杂多样,高温焙烧回收电解质变得较为困难。因此,通过工程实践得到高温焙烧处理电解铝炭渣的工艺参数,并准确分析高温焙烧过程中各环节主要产物的物相变化,有利于把握炭渣的物相组成及元素走向,从而有针对性地回收电解质。本文以高温焙烧法处理炭渣过程为例进行研究,对各个环节的主要产物进行物相分析与测定,以期工业化处理利用炭渣及回收其中的电解质提供科学依据。

1 试验

1.1 工艺流程

高温焙烧法处理炭渣的工艺流程如图 1 所示。

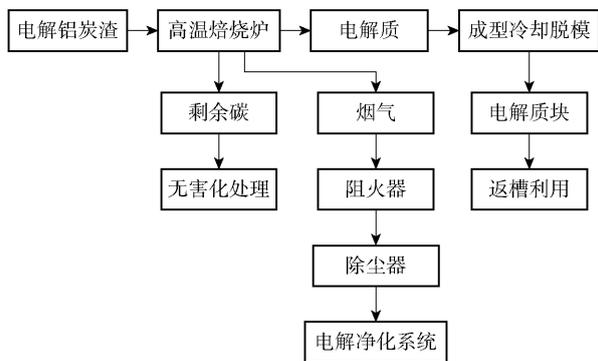


图 1 高温焙烧法处理炭渣工艺流程

具体步骤为:1)采用旋转叉车专用加料斗将磨碎后的炭渣加入煅烧炉中,然后将料面扒平;2)启动燃气系统进行高温煅烧,炭渣在煅烧炉中经过 1 100~1 300 ℃ 的煅烧,其中的电解质熔化成电解质液体;3)电解质与尾渣分离,表面未燃烧干净残余的混合杂质作为尾渣扒出,熔融的电解质液体由出料口溢流冷却回收;4)将成型冷却模斗中的电解质块脱模后破碎,转运到电解车间使用。

焙烧过程中产生的烟气经焙烧炉的排烟口进入除尘管,然后进入旋风除尘器,烟尘中的大颗粒粉尘进行沉降处理,然后烟气进入高温布袋除尘器进行过滤处理,过滤后的烟气进入电解烟气净化系统。为了防止烟气中有带火星的烟尘进入布袋除尘器和电解烟气净化系统,在烟气进入布袋除尘器前和电解烟气净化系统前均配置阻火器。

1.2 高温焙烧炉

电解铝炭渣高温焙烧炉如图 2 所示。焙烧炉主要由钢结构炉体、耐腐蚀耐火材料、电动炉门、碳化硅溢流口、燃气系统、温控系统、供风系统、烟气处理

系统等组成。

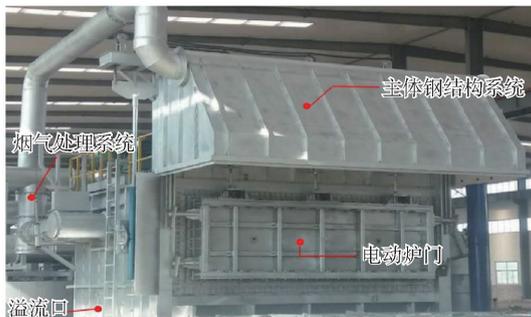


图 2 高温焙烧炉

1.3 分析方法

原料电解铝炭渣取自宁夏能源铝业宁东分公司某电解槽,按照高温焙烧法处理炭渣工序,分别取炭渣原料、融出电解质、尾渣、烟道收尘灰作为待测样品,样品具有代表性。

将各组样品缩分至 1 000 g,采用棒磨机研磨至 200 目以下作为待测样品,并置于样品袋中密封保存,用于物相测试分析。采用德国 Bruker AXS 有限公司生产的 D8 ADVANCE 型全自动旋转靶 X-射线衍射仪分析样品的物相组成,其管电压 40 kV,管电流 80 mA,扫描范围 10°~90°,扫描速度为 10°/min,步长为 0.02°。使用日本理学株式会社公司生产的 ZSX Primus II 型 X 射线荧光光谱仪确定原料成分及各元素的相对含量,其光管电压 60 kV,电流 150 mA。按照《固体废物 氟的测定 碱熔-离子选择电极法》(HJ 999—2018)中规定要求测定各组原料的氟元素含量。

2 结果与讨论

2.1 炭渣熔融试验

2.1.1 温度试验

将炭渣放置于高温炉(温度 1 200 ℃)中,当温度达到 1 000 ℃ 时,炭渣表面的电解质开始熔化。对于厚度 350 mm 的炭渣,焙烧 1 h,高温焙烧过程中不同区域位置的温度测量结果见表 1。

表 1 炭渣焙烧温度测量结果

测量位置	温度/℃	炭渣状态
炭渣表面	1 000	电解质初熔
表面下 50 mm	870	炭渣发黑
表面下 100 mm	650	炭渣发黑
表面下 150 mm	430	炭渣发黑
表面下 250 mm	200	炭渣发黑

由表1可知,要使炭渣中的电解质完全熔融,必须使炉内炭渣整体温度达到1 000 ℃以上。对炉内炭渣进行间断性的搅拌,每隔15~20 min搅拌一次,使炭渣的整体温度达到1 000 ℃以上,炭渣中的电解质初熔。整个过程中,炉内温度要保持在1 200 ℃(测温点在炉顶),搅拌几次后,电解质熔为液态。

在熔融过程中,炭渣中的碳质组分在温度850 ℃以上时开始燃烧,同时给熔炉提供热量。电解质的比重为1.9~2.15 g/cm³,碳质组分的堆积密度为0.83 g/cm³,由于电解质和碳质组分的密度不同,未完全燃烧的碳质组分漂浮于电解质液面之上,被扒出后形成尾渣。在熔融过程中,当温度低于950 ℃时,电解质开始出现固化情况,变得黏稠,无法自高温炉中放出。炉内温度、出液口电解质液温度测量和电解质状态检测情况见表2。

表2 电解质温度测量及电解质状态

炉内温度/℃	电解质温度/℃	液态流动状况
1 200	1 050	流动良好,无固化状态
1 200	960	流动较差,边缘有固化状态
1 200	900	不流动,电解质固化
1 100	1 000	流动较良好,无固化状态
1 100	960	流动较差,边缘有固化状态
1 100	900	不流动,电解质固化
1 000	960	不流动,电解质固化
1 000	900	不流动,电解质固化
1 000	860	不流动,电解质固化

经过上述分析,将焙烧炉内温度确定为1 200 ℃,电解质出炉温度≥960 ℃。

2.1.2 尾渣含量分析

高温焙烧处理过程中有部分碳质组分不能完全燃烧,漂浮于电解质表面,这部分碳质组分自电解质表面扒出后称为尾渣。扒出的尾渣量统计结果见表3。表3中各组样品分别为同一工艺条件下的不同批次样品。由表3可知,尾渣剩余量较少,最大占比为21.35%,平均仅占炭渣总量的17.68%。

尾渣中的氟化物浸出含量见表4。由表4可知,各组尾渣中氟化物的含量均低于100 mg/L,达到一般工业固废的标准。表3与表4数据分析结果表明,采用高温焙烧法处理电解铝炭渣,可有效分离并回收电解质,达到资源化与无害化的目的。

表3 电解质表面扒出的尾渣量统计结果

样品编号	处理炭渣量/	尾渣剩余量/	剩余占总量 比例/%
	t	t	
1#	629.04	83.75	13.31
2#	610.51	103.54	16.96
3#	649.94	124.22	19.11
4#	564.36	120.49	21.35
平均	613.46	108.00	17.68

表4 尾渣中氟化物检测结果

样品编号	腐蚀性(pH)	氟化物浸出含量/mg·L ⁻¹
1#	6.82	30.86
2#	7.04	37.11
3#	6.80	33.22
4#	6.92	32.02
限定值	5~9	100

2.1.3 电解质化验分析

焙烧温度分别为800 ℃和1 200 ℃时回收得到的电解质成分见表5。

表5 回收电解质的成分 %

温度/℃	F	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO
800	40.90	28.37	19.80	2.00
1200	40.97	29.37	21.50	3.50

由表5可见,经高温焙烧法处理炭渣回收得到的电解质成分较好,符合《冰晶石》(GB/T 4291—2007)及《氟化铝》(GB/T 4292—2007)标准要求。而且经过焙烧再结晶后,这种电解质在电解槽中很容易被熔化使用,其各项指标满足电解使用要求。

2.2 物相分析

2.2.1 炭渣物相分析

炭渣的形貌如图3所示。从图3中可见,炭渣主要以黑色块状为主,表面附着有白色结晶物。

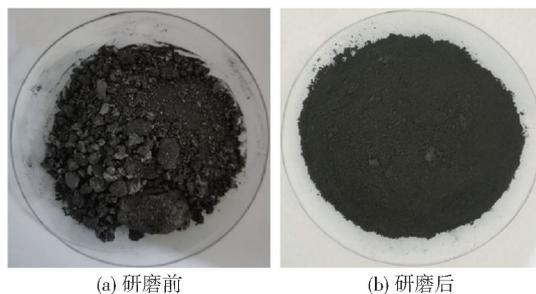


图3 炭渣形貌

炭渣的XRD图谱如图4所示。由图4可知,电

解铝炭渣原料主要由 Na_3AlF_6 、 CaF_2 、 Al_2O_3 、 K_2NaAlF_6 、 $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$ 、 Li_3N 、 C 、 $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 以及非晶质等组成。

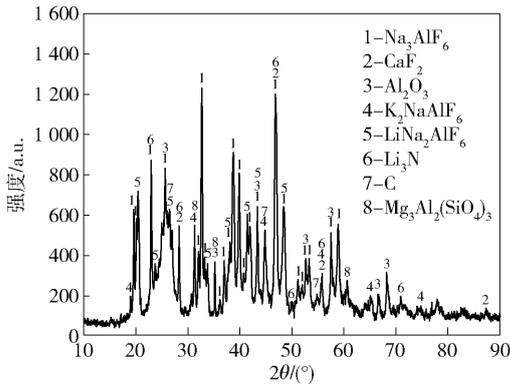


图4 炭渣的 XRD 图谱

现代电解铝工业生产主要采取冰晶石-氧化铝熔盐电解法生产金属铝,采用氟化盐等作为电解质。氟化盐一般包括冰晶石、氟化铝、氟化钙、氟化镁、氟化锂、氟化钾等,主要作用是减小铝的溶解度、降低其蒸汽压,且不影响氧化铝在该溶液中的溶解度,提高导电率等。

炭渣主要是浮于铝熔体表面的一种浮渣,主要来源为:1) 预焙阳极在使用过程中其表面与空气接触氧化形成的掉渣;2) 阴极炭素内部的冲蚀剥落与破碎;3) 新建电解槽装炉时使用的焦粒打捞不干净导致的遗留;4) 电解槽中的电化学反应产生的炭渣。因此,炭渣的组成十分复杂,这一点从图4就可以看出来,物相组成多达8种以上。炭渣不仅包含组成电解质的氟化盐类(Na_3AlF_6 、 CaF_2)、金属铝液氧化形成的 Al_2O_3 、阴极炭素剥落的石墨质等,同时还含有在电解槽中温环境下反应形成的多种复杂复合盐类(K_2NaAlF_6 、 $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$ 、 Li_3N 、 $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$)。

炭渣中的主要物相为 Na_3AlF_6 ,即冰晶石,其熔点为 $1009\text{ }^\circ\text{C}$,不易挥发,易受杂质影响而呈现白色或微黄色,因此,可以通过高温焙烧的方式将炭渣中的电解质融出。

2.2.2 高温回收的电解质物相分析

高温焙烧回收的电解质形貌如图5所示。由图5可知,电解质熔融出炉冷却后呈现白色块状结晶形态。

电解质的 XRD 图谱如图6所示。由图6可知,电解质主要由 Na_3AlF_6 、 CaF_2 、 Al_2O_3 、 K_2NaAlF_6 、 $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$ 、 Li_3N 、 LiF 、 $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 和 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 等组成。



图5 电解质形貌

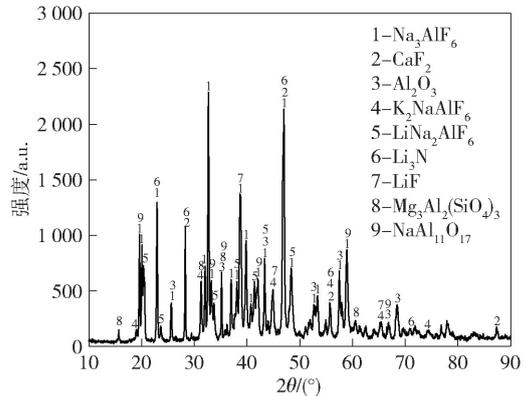


图6 电解质的 XRD 图谱

从图6可以看出,对比图4,高温焙烧法可以有效除去炭渣中的挥发分,大幅提升电解质的纯度,但在融出冷却过程中也会夹杂少量其他物质,如 Al_2O_3 、 K_2NaAlF_6 、 $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$ 、 Li_3N 和 LiF 等。在高温环境下,这些杂质在熔融电解质中生成新的物相: LiF 、 $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 、 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 等。值得注意的是,钙盐在熔融电解质中仍以 CaF_2 物相存在,这与王玉棉^[8]、高炳亮^[1]等的研究一致。同时,王玉棉^[8]等研究表明, $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$ 较 $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$ 稳定,在电解质酸性较弱时, $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$ 先消失,反应过程见式(1)。图6中存在明显的 LiF 相也证实了这一点,同时也表明回收的电解质呈酸性(氟化钠和氟化铝的摩尔比小于3)。



2.2.3 尾渣物相分析

尾渣的形貌如图7所示。由图7可见,尾渣的宏观形貌同炭渣相似,也是以黑色块状为主,表面附着有少量的白色结晶物,这是由于经高温焙烧后电解质未能完全回收,仍有少量残余进入尾渣中。

尾渣的 XRD 分析结果如图8所示。由图8可知,尾渣主要由 Na_3AlF_6 、 CaF_2 、 Al_2O_3 、 K_2NaAlF_6 、 $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$ 、 Li_3N 和 C 等组成。

尾渣中存在明显的 C 相,表明高温焙烧法处理

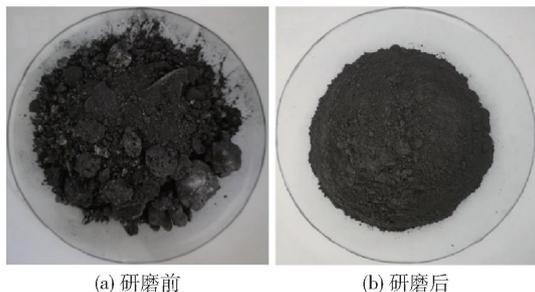


图7 尾渣形貌

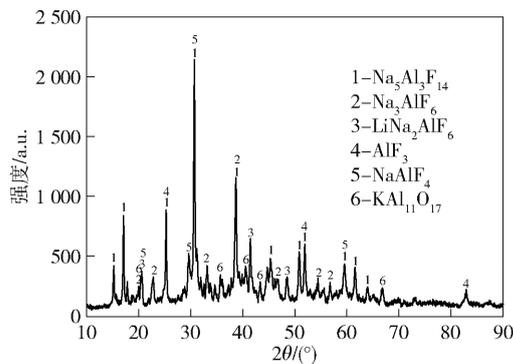


图10 烟道收尘灰的XRD图谱

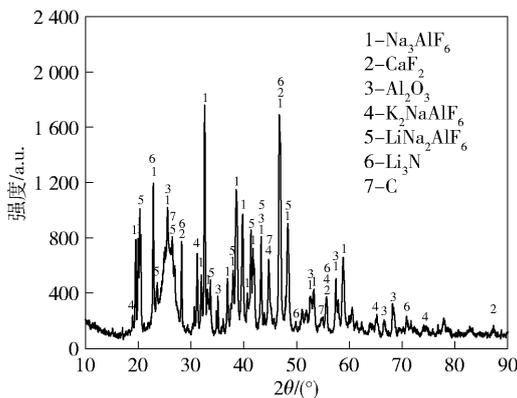


图8 尾渣的XRD图谱

炭渣后,不可燃烧的碳颗粒与熔融的电解质分离后进入尾渣中,也说明高温焙烧法能较好回收电解铝炭渣中的电解质,分离除去其中的碳颗粒。

2.2.4 收尘灰物相分析

收尘灰取自收尘烟道中,其形貌如图9所示。从图9中可见,收尘灰的宏观形貌呈较为松散的黄褐色粉末状。

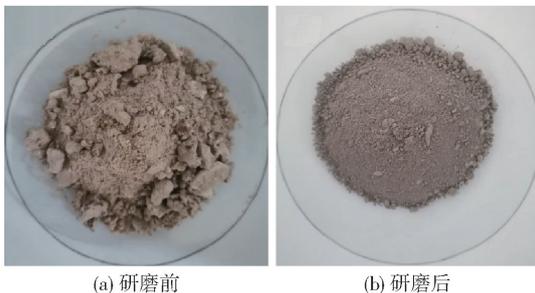


图9 收尘灰外观形貌

烟道收尘灰的XRD分析结果如图10所示。

由图10可知,收尘灰主要由 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 、 Na_3AlF_6 、 $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$ 、 AlF_3 、 NaAlF_4 和 $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$ 等物相组成。物相结果表明,高温焙烧使炭渣中低熔点物质挥发,挥发分在烟道中冷却凝集,形成新的物相组成,以氟化盐类为主,尤其是 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$,其发生的反应如式(2)所示。



3 结论

1) 采用高温焙烧法处理电解铝炭渣,炉内整体温度达到 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 以上时炭渣中的电解质完全熔融且流动性良好,无固化状态,从而有效分离并回收电解质。融出的电解质主要物相为 Na_3AlF_6 ,碳质组分主要进入尾渣中,尾渣平均剩余量仅占炭渣总量的17.68%。

2) 炭渣中部分物质经高温焙烧后形成新的物相,其中 Li_3N 、 LiF 、 $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 和 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 存在于电解质中, $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 、 AlF_3 、 NaAlF_4 和 $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$ 存在于烟道收尘灰中。

3) 在炭渣的复杂物相组成中,钙盐始终以游离的 CaF_2 形式存在,经高温焙烧处理后,一部分夹杂在回收的电解质中,另一部分存在于尾渣中。

4) 炭渣高温焙烧处理工艺和成套装备为电解铝企业炭渣无害化、资源化和减量化处置提供了成熟可靠的工业化生产技术,回收得到的电解质提纯后可返回铝电解槽中循环利用。

[参考文献]

- [1] 高炳亮, 蒋奇武, 邱竹贤, 等. 复杂铝电解质物相的组成[J]. 东北大学学报, 2002(1): 28-31.
- [2] 中华人民共和国工业和信息化部 2021 年铝行业运行情况[R/OL]. [2022-01-29]. https://www.miit.gov.cn/gxjs/tjfx/yclgy/ys/art/2022/art_fb55f11972294b4bb179de9fe2aac870html.
- [2] 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, 5.
- [3] 虎兴茂, 尚文祥. 铝电解槽阴极炭块高温处理技术的研究与应用[J]. 有色冶金节能, 2020, 36(4): 22-25.
- [4] 高文义, 边友康. 铝电解生产过程中炭渣产生的根源及预防[C]//中国有色金属学会第十届学术年会论文

- 集, 2015: 1 - 5.
- [5] 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.
- [6] 赵成. 铝电解质的物理化学性质分析[J]. 化工设计通讯, 2022, 48(11): 109 - 111.
- [7] 曹阿林, 李春焕. 复杂铝电解质体系研究[M]. 重庆大学出版社, 2022.
- [8] 王玉棉, 赵忠兴, 张明谦, 等. 复杂铝电解质体系固体物相变化过程分析[J]. 兰州理工大学学报, 2013, 39(1): 10 - 13.

Research on High Temperature Melting Test and Phase Analysis of Electrolytic Aluminum Carbon Residue

YANG Yang, HU Xingmao, YANG Hongliang, SHANG Wenxiang, ZHANG Junli, MA Qingshan

(State Power Investment Group Ningxia Energy Aluminum Technology Engineering Co., Ltd., Qingtongxia 751603, China)

Abstract: Carbon slag is a kind of dangerous solid waste produced in the process of electrolytic aluminum production, which contains high content of electrolyte. A company treated carbon residue by high temperature roasting and recovered the electrolyte. In this paper, the process conditions of industrial high temperature roasting treatment of electrolytic aluminum carbon slag were studied, and the phase composition of the main products in the process of high temperature roasting treatment of electrolytic aluminum carbon slag was studied by X-ray diffraction analysis. The results show that when the overall temperature in the furnace reaches more than 1 200 °C, the electrolyte in the carbon slag is completely melted and has good fluidity and no curing state, the electrolyte and carbonaceous components in the carbon slag were effectively separated. After high temperature roasting, a new phase will be formed. The electrolyte is mainly composed of Na_3AlF_6 , CaF_2 , Al_2O_3 , K_2NaAlF_6 , $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$, Li_3N , LiF , $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ and $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$. Tailings are mainly composed of Na_3AlF_6 , CaF_2 , Al_2O_3 , K_2NaAlF_6 , $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$, Li_3N and C; the dust is mainly composed of $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, Na_3AlF_6 , $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$, AlF_3 , NaAlF_4 and $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}$. The calcium salts in the carbon residue in aluminum electrolysis always exist in the form of dissociative CaF_2 , part of which is included in the recovered electrolyte, and the other part exists in the tail residue.

Key words: aluminum electrolysis; adone carbon residue; high-temperature processing; XRD; phase