

采用低温循环焙烧工艺从碳渣中回收电解质试验

康泽双^{1,2}, 李 帅^{1,2,3}, 练以诚^{1,2}, 张林丰^{1,2}, 杨洪山^{1,2}

(1. 中铝郑州有色金属研究院有限公司, 河南 郑州 450041;

2. 国家铝冶炼工程技术研究中心, 河南 郑州 450041;

3. 中铝环保节能集团有限公司, 北京 101300)

[摘 要] 电解铝过程中产生大量的碳渣,约为5~15 kg/tAl,目前碳渣的处理方法主要有浮选法和坩埚炉熔炼法,这2种方法在处置成本和电解质纯度方面各有优劣,但均存在处置过程产生碳泥(危废)的问题。基于碳渣DSC-TG数据分析,提出了碳渣低温循环焙烧工艺,焙烧试验结果表明:采用从碳渣中回收电解质工艺技术上可行,在焙烧温度750℃的条件下,经两次循环焙烧综合碳脱除率可高达97.6%,循环焙烧后的碳渣主要成分为电解质(冰晶石)。该工艺成功避免了碳泥的产生,为碳渣的减量化和资源化处置提供了新思路,但国内电解铝产能受限,未来启动电解槽所需电解质越来越少,所回收电解质的开发利用是以后需要考虑的问题。

[关键词] 铝电解;碳渣;电解质回收;碳泥;低温循环焙烧;碳脱除率

[中图分类号] TF821

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2022)02-0019-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/TF.2022.02.003

0 引言

国家统计局公布的数据显示,2020年我国铝产量为3708万t,占全球总产量一半以上。碳渣是电解铝生产过程因阳极表面脱落进入电解质后被打捞出的固体废弃物。碳渣含氟具有浸出毒性,被列入《国家危险废物名录》(2021),废物代码:321-025-48,过去露天堆存甚至随意弃置的粗放处理方式已被明令禁止,要求电解铝企业在厂内进行无害化处理或者委托具有危险废物处理资质的单位处理。碳渣生产系数因阳极质量、电解工艺及水平的不同具有较明显差异,但通常为5~15 kg/tAl,如何有效合理利用碳渣是当前我国电解铝行业亟待解决的难题

之一。

近年来,科研人员及铝工业从业者对铝电解碳渣无害化处理及资源化综合利用方面开展了大量的研究工作^[1]。国外电解过程采用的阳极质量高,产生的碳渣量少,尚未见诸于碳渣处置相关的报道。国内公开报道的处理碳渣技术主要有浮选法^[2]、坩埚炉熔炼法、真空冶炼法^[3]、流化床技术^[4]等。但目前得到产业化推广应用的只有浮选法和坩埚炉熔炼法。碳渣浮选原理是利用碳的疏水性^[5]和电解质的亲水性通过添加药剂实现电解质回收。浮选法具有工艺简单、投资少、运行成本低优势(200~500元/t),但存在碳和电解质分离不彻底、电解质中碳含量高(5%~15%)的问题,副产碳泥仍然属于危废,此外,产生的浮选废水仍需治理。碳渣坩埚炉熔炼法的基本原理:将碳渣在高温下熔炼(温度 ≥ 950 ℃),使碳渣中的碳、氢等可燃物充分燃烧,所得熔炼产物即为电解质,从而实现碳渣中电解质与碳质材料分离。实际生产中,由于碳与氧接触不充分、氧化动力学条件差等原因导致熔融态电解质中仍含有一定量碳,需通过扒渣操作除去,扒出的渣称之为火法碳泥。坩埚熔炼法获得电解质纯度高,但处置成本高

[收稿日期] 2021-10-26

[作者简介] 康泽双(1983—),男,河南信阳人,硕士,高级工程师,主要从事铝工业环保技术研究。

[通信作者] 李帅(1989—),男,河北邢台人,硕士,工程师,主要从事铝工业环保技术研究。

[基金项目] 国家重点研发计划“固废资源化”重点专项“黄河流域中原城市群重点行业固废协同利用集成示范”(2020YFC1908800)。

[引用格式] 康泽双,李帅,练以诚,等.采用低温循环焙烧工艺从碳渣中回收电解质试验[J].中国有色冶金,2022,51(2):19-23.

(800~1400元/t),且存在含氟气体二次污染,另外,该方法也存在碳泥问题。

当前产业化应用的浮选法和坩埚熔炼法,各有自身的优点,但缺点也很明显。特别是2种方法处置过程中均因为分离不彻底,导致有碳泥产生,仍需按危废管理,电解铝企业迫切需要一种低成本、安全环保的处置技术,促进碳渣的减量化和资源化。基于碳渣DSC-TG数据分析,提出了碳渣低温循环焙烧工艺,旨在回收电解质的同时避免碳泥的产生,彻底实现碳渣由危废向固废的转变。

1 碳渣来源及主要性质

理论吨铝消耗碳阳极334 kg,实际电解生产过

程中吨铝阳极消耗约450 kg。电解过程中碳阳极始终有12~16 cm长度浸泡在电解质熔盐中,受电流冲击、电解质腐蚀及碳素阳极的不均匀燃烧、选择性氧化等多因素影响,部分阳极碳块来不及参与电化学反应,就直接从阳极碳块上脱落下来,在打捞过程中混入电解质中形成碳渣^[6-7]。

碳渣中的主要元素为碳、氟、钠、铝等。碳渣中碳的石墨化率通常不超过2%,主要原因是碳阳极在电解槽中停留时间较短不足以石墨化。典型的碳渣化学成分及物相构成如表1和图1所示。

由表1和图1可知,碳渣中氟的主要赋存状态为 Na_3AlF_6 和 CaF_2 ,碳以无定形态赋存,此外还有少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{LiNa}_2\text{AlF}_6$,其组成较为简单。

表1 碳渣的主要化学组成

Table 1 Chemical composition of carbon residue

成分	C	F	Na	Al	Ca	K	Mg	Fe	P	Si	V	其他
含量	28.12	39.19	15.93	8.16	2.05	1.16	0.33	0.082	0.03	0.024	0.012	4.912

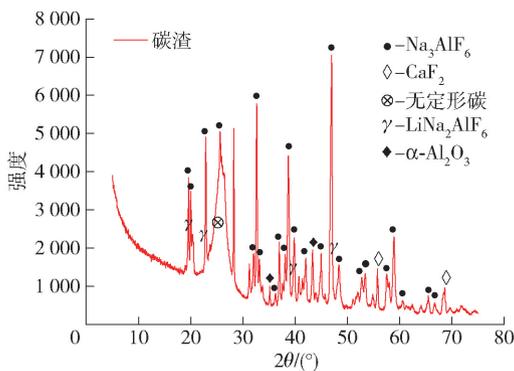


图1 碳渣的XRD谱图

Fig. 1 XRD pattern of carbon residue

铝电解碳渣的真密度约为 3000 kg/m^3 ,松散密度约为 1800 kg/m^3 ,莫氏硬度为 $2\sim 3$ ^[8],碳渣中碳起始氧化温度在 $570\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,超过 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 后碳渣中电解质会熔化^[4]。

2 碳渣低温循环焙烧工艺

针对当前碳渣处理过程电解质与碳质材料分离不彻底的问题,基于碳渣DSC-TG分析^[5](图2),提出了碳渣低温循环焙烧工艺。基本思路是将磨细后的碳渣在富氧控温电炉内进行焙烧,以提高碳质材料的燃烧效率和燃尽率,从而在获得高纯电解质

同时避免碳泥产生。为验证新工艺的可行性,在实验室开展了低温焙烧模拟试验。

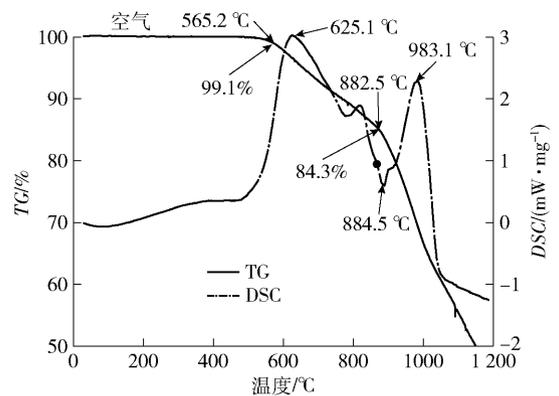


图2 碳渣差热分析曲线

Fig. 2 Differential thermal analysis curves of carbon residue

2.1 碳渣初次焙烧过程中碳脱除率与温度关系

对磨细后碳渣(80目筛下料)分别在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 进行焙烧试验,选择焙烧时间为60 min。采用红外吸收法分析焙烧后碳渣中碳含量,结果如图3所示。由图3可知,碳渣中碳脱除率随温度增加先升高后降低,这是因为随着温度升高,碳质材料氧化反应速率快,但是当温度 $\geq 800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,碳渣中电解质开始熔化,部分碳粒被电解

质包裹,阻碍了碳和氧的接触,恶化了氧化反应动力学条件,因此碳的脱除率反而有所下降。基于一次焙烧试验结果分析,碳渣焙烧脱碳的最佳温度为750~800℃,此时碳脱除率在60%左右。

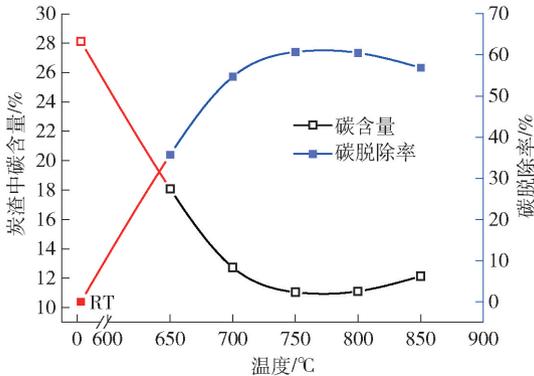


图3 初次焙烧过程中碳脱除率与温度关系

Fig. 3 Relationship between carbon removal rate and temperature in primary roasting process

不同温度下焙烧后物相如图4所示,可知在650~750℃范围内碳渣中无定形碳衍射峰强度逐渐降低,这与碳渣中碳含量变化一致;碳渣中其他物相衍射峰无明显变化,表明未参与化学反应,也未发生明显挥发或者升华等物理变化。

2.2 碳渣循环(二次)焙烧过程中碳脱除率与温度关系

碳渣一次焙烧结果表明碳脱除率仅为60%左右,未能实现电解质和碳的高效分离。将一次焙烧后物料进行研磨处置后(80目筛下料)再次进行焙烧处理,处置温度和时间同初次焙烧,试验结果如图5所示。

根据碳渣循环焙烧前后碳含量检测分析结果,可知在650、700、750、800℃条件下碳脱除率分别为74.72%、92.07%、93.8%和88.6%。与初次焙烧相比,不同温度下的二次焙烧碳脱除率均大于初次。基于初次焙烧和循环焙烧结果综合分析,在700~800℃范围内通过循环焙烧后,碳脱除率均在95.5%以上,其中最佳温度点为750℃,此时碳脱除率高达97.6%。循环焙烧后的碳渣主要成分为电解质(冰晶石),成分分析见表2。

表2 750℃循环焙烧后碳渣成分分析

Table 2 Chemical composition of carbon residue after cyclic roasting at 750℃

成分	C	F	Na	Al	Ca	K	Mg	Fe	P	Si	V	其他
含量	0.68	57.4	23.1	12.2	3.0	1.61	0.47	0.13	0.02	0.03	0.017	1.34

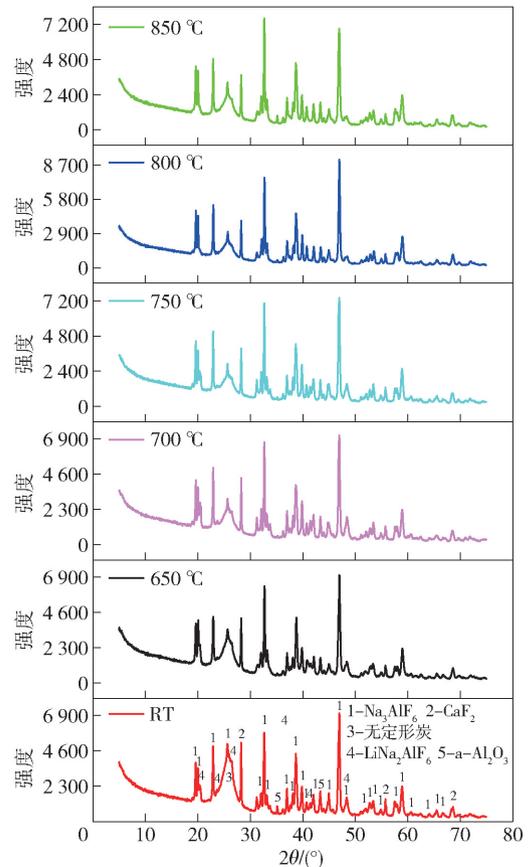


图4 不同温度下碳渣焙烧后的XRD谱图

Fig. 4 XRD pattern of roasted carbon residue at different temperatures

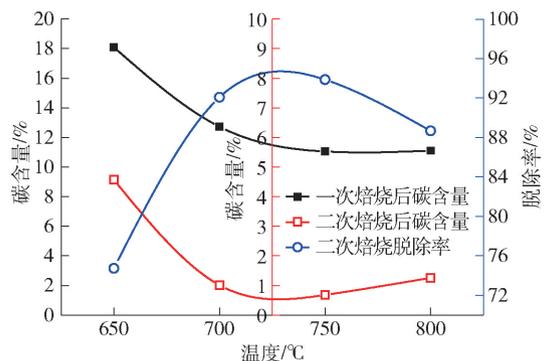
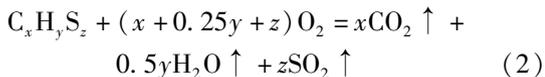


图5 循环焙烧过程中碳脱除率与温度关系

Fig. 5 Relationship between carbon removal rate and temperature in cyclic roasting

基于表2结果,可知碳渣低温循环焙烧工艺可实现碳渣中碳质材料的充分燃烧,其燃烧产物以 CO_2 、 SO_2 及水蒸气形式进入烟气,剩余碳渣为高纯电解质。焙烧过程中涉及的主要化学反应见式(1)、式(2)。



与传统浮选法和坩埚熔炼法相比,该工艺无碳泥产生,可有效降低电解铝企业的环保风险和压力,实现碳渣的资源化利用。此外,由于焙烧温度低于电解质熔化温度,焙烧过程中电解质始终为固态,对炉衬几乎无腐蚀,有利于炉衬寿命的延长,降低运行成本;另外低温焙烧的烟气中不含氟,主要成分为 CO_2 和 SO_2 ,尾气治理较简单。

2.3 碳渣处理技术经济分析及未来发展趋势

碳渣属于危险废物,其运输、处置过程均受到严格监管。当前,碳渣浮选法和坩埚熔炼法均有成熟技术和工程应用案例。浮选法吨处置成本在200~500元,国内采用碳渣浮选的企业有山西新材料、遵义铝业、山西兆丰铝电、青铜峡铝业、河南中孚等,技术在当前市场占有率约80%。坩埚熔炼法(火法)因处理工艺、加热方式不同,处理成本上存在较大差异,吨处理成本800~1400元,鉴于其回收的电解质品质好,也得到了一些企业青睐,包头铝业、连城铝业、兰州铝业、德福环保等均建有熔炼法处置线,该技术当前市场占有率约20%。经测算,本试验开发形成的碳渣低温循环焙烧工艺处置成本约750元/t,产品电解质纯度高,且无碳泥产生,可真正实现碳渣的无害化及资源化。仅从运行成本角度考虑,浮选法具有较强的竞争力,但是企业选择何种处理方法,还要综合考虑处理方法在技术上的优势及投资成本、工艺操作是否方便、最终产物附加值及副产品等问题。

3 结论及建议

针对目前碳渣处置方法有碳泥产生的问题,文基于碳渣DSC-TG数据分析,提出了碳渣低温循环焙烧工艺,并进行了试验分析,得到如下结论。

1)采用碳渣低温循环焙烧工艺从碳渣中回收电解质技术上可行,且避免了碳泥的产生。

2)一次焙烧较佳工艺条件为粒度80目、温度

750~800℃、焙烧时间60min,此条件下碳脱除率在60%左右;二次焙烧较佳工艺条件为粒度80目、温度750℃、焙烧时间60min,此条件下碳脱除率可达93.8%。一次焙烧和二次焙烧结果综合分析,在最佳焙烧温度750℃条件下,碳脱除率可高达97.6%,循环焙烧后的碳渣主要成分为电解质(冰晶石)。

虽然采用循环焙烧工艺回收的电解质可用于新建电解槽的启动,但是随着国内电解铝产能的限制,回收电解质的开发利用是以后需要考虑的问题。

受环境、资源、能源等因素影响,未来碳渣处置必将朝着低能耗、低成本、装备智能化、生产过程绿色化、产品高端化方向发展。加大碳渣处理工程装备的开发,提高碳渣处理产业化规模和智能化水平,同时开发电解质高值化利用新途径(如:电解质制备氟化铝),实现氟资源在铝行业的循环利用是未来需要攻克的难关。

[参考文献]

- [1] 李福文,徐卫东. 浅谈电解铝生产中的三废减排措施[J]. 有色冶金节能,2008(3):65-67.
LI Fuwen, XU Weidong. Measures for "three wastes" emission reduction in electrolytic aluminum production[J]. Energy Saving of Nonferrous Metallurgy, 2008(3):65-67.
- [2] LI H S, WANG J R, HOU W Y, et al. The study of carbon recovery from electrolysis aluminum carbon dust by froth flotation [J]. Metals, 2021, 11(1): 145. DOI: 10.3390/met11010145.
- [3] 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.
- [4] 周峻宇,伍成波,张江斌,等. 电解铝炭渣的特性及流化床回收研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2014(12):16-18,40.
ZHOU Junyu, WU Chengbo, ZHANG Jiangbin, et al. Study of characteristic of carbon residue from electrolytic aluminum and its fluidization recovery[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2014(12):16-18,40.
- [5] XING Y W, GUI X H, CAO Y J, et al. Clean low-rank-coal purification technique combining cyclonic-static microbubble flotation column with collector emulsification[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 153. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.11.057.
- [6] 刘业翔,李劫. 现代铝电解[M]. 北京:冶金工业出版社,2008.
LIU Yexiang, LI Jie. Modern aluminum electrolysis [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008.
- [7] 邱竹贤. 预焙槽炼铝[M]. 北京:冶金工业出版社,2005.

QIU Zhuxian. Aluminum smelting in prebaked electrolysis cell [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005.

- [8] 马利凤, 李仕亮, 张海亮. 回收利用某电解铝炭渣的浮选工艺[J]. 现代矿业, 2019, 35(11): 33-34, 43.

MA Lifeng, LI Shiliang, ZHANG Hailiang. Flotation process of recycling carbon slag from electrolytic aluminium [J]. Modern Mining, 2019, 35(11): 33-34, 43.

Recovering electrolyte from carbon dross with low temperature circulating roasting process

KANG Ze-shuang^{1,2}, LI Shuai^{1,2,3}, LIAN Yi-cheng^{1,2}, ZHANG Lin-feng^{1,2}, YANG Hong-shan^{1,2}

(1. Zhengzhou Non-ferrous Metal Research Institute Co. Ltd of CHALCO, Zhengzhou 450041, China;

2. China National Engineering Research Center for Aluminum Metallurgy, Zhengzhou 450041, China;

3. Chinalco Environmental Protection and Energy Conservation Group Co. Ltd, Beijing 101300, China)

Abstract: Quite a large quantity of carbon dross is produced in aluminum electrolysis, about 5 ~ 15 kg/t of Al. At present, the main methods for treating carbon dross are flotation process and crucible furnace smelting process, and these two methods have their respective advantages and disadvantages in disposal cost and electrolyte purity, but all have the issue of producing carbon slime (hazardous waste) in the disposal process. On the basis of the DSC-TG data analysis for carbon dross, the carbon dross low temperature circulating roasting process is put forward to recover electrolyte and avoid producing carbon slime at the same time. The roasting test result shows that using this process to recover electrolyte from carbon dross is technically feasible, after two times of circulating roasting under the roasting temperature of 750 °C, the comprehensive carbon removal rate can be as high as 97.6%, the main component of the carbon dross after circulating roasting is electrolyte (cryolite). This process can successfully avoid producing carbon slime, which provides a new idea for the reduction and resource-oriented disposal of carbon dross. However, the production capacity of aluminum electrolysis is subjected to limitation, the future needs for electrolyte for the startup of electrolytic cell will be less and less, the development and use of the recovered electrolyte will be the next step issue to be contemplated by research fellows in aluminum industry.

Key words: aluminum electrolysis; carbon dross; electrolyte recovery; carbon slime; low temperature circulating roasting; carbon removal rate

中国恩菲：“双碳”服务形成完整拼图

中国恩菲积极响应“双碳”目标,通过对相关政策、典型案例及先进技术工具箱的梳理,结合有色金属矿山和冶炼生产特点,搭建了有色矿冶“双碳”路线框架。

目前,中国恩菲已形成良好减碳效果和经济效益的代表技术有氧气底吹连续炼铜技术、重冶高温复杂烟气余热回收关键技术及成套装备、现代自然崩落法采矿技术、深井矿山智能按需通风技术及装备、矿山余热回收利用技术、危险废物逆流高效焚烧-高温熔融关键技术等,并在行业内推广。

中国恩菲已经在政策研究、碳达峰路径规划、碳排放核算、节能降碳诊断、技改方案策划、工程服务、碳业务投融资、碳资产智能管理、项目后评价等全流程服务上形成了完整拼图。

中国恩菲已编制《有色工程项目可行性研究报告碳排放章节》企业标准,正在牵头起草《有色金属冶炼业温室气体排放核算与报告导则》。此外,根据行业企业的节能降碳需求,该公司为白银有色编制完成了《白银有色集团股份有限公司碳达峰实施方案》。未来,中国恩菲将进一步发挥技术经验优势,为行业企业提供更多全流程优质服务,携手推动全行业低碳发展。

(资料来源:中国恩菲)