

引文格式:张选,许磊,任义尧,等. 超声强化铝电解废阴极炭水浸-碱浸工艺研究[J]. 中国有色冶金,2025,54(1):138-148.
ZHANG Xuan, XU Lei, REN Yiyao, et al. Ultrasonic enhanced water leaching-alkali leaching process for aluminum electrolysis spent cathode carbon[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025,54(1):138-148.

超声强化铝电解废阴极炭水浸-碱浸工艺研究

张选^{1,3}, 许磊^{1,2,3}, 任义尧^{1,3}, 李幸福^{1,3}, 魏群^{1,3}, 谢诚^{1,3}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093;

3. 昆明理工大学 微波能工程应用及装备技术国家地方联合工程实验室, 云南 昆明 650093)

[摘要] 铝电解过程会产生大量的废阴极炭,其中不仅含有大量碳,而且含有大量可溶性氟化物,堆积处理不仅污染环境,而且浪费资源。本文针对目前文献已有研究中处理工艺存在的问题,采用超声波辅助水浸-碱浸工艺处理废阴极炭,进行工艺条件优化试验,且对阶段性产物进行了表征分析,且对有无超声波辅助的水浸-碱浸效果进行了对比,得到以下主要结论。水浸较优工艺条件为水浸时间 50 min、水浸温度 25 ℃、液固比 7:1、超声波功率 300 W,此条件下除氟率为 32.31%,对浸出液进行蒸发结晶处理,回收得到纯度为 99.4% 的氟化钠;碱浸较优工艺条件为碱浸时间 60 min、碱浸温度 70 ℃时、液固比 10:1、初始 NaOH 溶液浓度 1.25 mol/L、超声波功率 400 W,该条件下除氟率可达 92.24%,所得碱浸液经盐酸中和处理后得到纯度为 95.7 wt.% 的冰晶石粉末;超声碱浸后的废阴极炭的 EDS 分析表明经过超声水浸和超声碱浸,废阴极炭中的氟化钠、冰晶石、氧化铝等组分被有效去除;超声碱浸主要由扩散过程控制,表观活化能为 18.61 kJ/mol;超声强化浸出工艺较常规搅拌浸出工艺的处理时间缩短了 92.4%,除氟率提升了 13.98%。本研究证实了超声水浸-超声碱浸工艺可以有效实现废阴极炭的无害化处理及有价值组分回收。

[关键词] 废阴极炭; 超声水浸-超声碱浸; 无害化处理; 氟化钠回收; 冰晶石回收; 炭回收; 扩散过程控制

[中图分类号] TF821; X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)01-0138-11

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.01.016

0 引言

熔盐电解法是生产铝最主要的方法,在铝电解过程中,阴极长时间暴露在高温熔盐环境。由于熔融金属铝和熔融电解质对阴极电解槽的机械冲刷和

化学侵蚀,杂质会侵入到阴极炭中,导致电解铝生产的功耗增加^[1-2]。因此,铝电解槽阴极需要频繁更换,据报道,电解槽每隔 5~8 a 便需要维修更换一次。每生产 1 t 原铝,就会产生 30~50 kg 的铝电解废阴极炭块^[3-4]。目前废阴极炭的最普遍处理方式是露天堆积^[5],其中含有大量的可溶性氟化物,会对自然生态环境产生严重破坏^[6-8],目前许多国家将其归类为有毒固体废物^[9]。废阴极炭中的氟化钠、冰晶石等氟化物为铝生产中必需的电解质,其中的碳组分石墨化度一般为 70%~90%^[10-11]。因此,如何有效回收废阴极炭中的有价值组分,是目前亟待解决的问题。

关于废阴极炭的处理方法,目前已进行了大量研究。常用处理方法包括湿法处理、火法处理两大

[收稿日期] 2024-09-06

[第一作者] 张选(1999—),男,河南鹤壁人,硕士研究生,主要从事废阴极炭无害化及石墨化研究。

[通信作者] 许磊(1983—),安徽宿州人,教授/博士生导师,主要研究方向为冶金物料电磁特性基础理论、微波冶金及资源综合利用。

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(52374305);云南省科技厅重点项目(202101AS070023);科技厅杰出青年项目(202301AV070009);国家重点研发子课题(2018YFC1901904)。

类。Zhu 等^[12]在高温有氧环境下对废阴极炭进行焙烧,使用收尘盒对氟化物烟尘进行收集。通过水浸出所得烟尘,水溶液蒸发结晶后得到氟化钠,滤饼干燥后得到冰晶石粉末。经过该处理后,虽然氟化物被回收,可是其中高价值的碳组分未被充分利用。刘艳等^[13]在高温真空环境下对废阴极炭进行处理,真空焙烧后氟化物挥发,氟化物充分分解,废阴极炭含碳量由 61.26% 提升至 93.02%;该工艺可使大部分氟化物蒸发,但需要在高真空度和 1 350 °C 的高温条件下进行,能量消耗巨大且设备投资高昂。Lisbona 等^[14]使用硝酸对废阴极炭进行浸出,然后通过向浸出液中加入 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液产生氟铝化合物并回收,过滤回收碳;该工艺中酸会与氟化物反应并生成有毒气体氟化氢,对生产环境及设备提出了较高要求。刘志东等^[15]采用碱浸浮选法处理大修渣中的废阴极炭块,通过浮选和强碱浸出两个过程最终得到较高纯度的炭与冰晶石;该工艺碱浸时间长达 3 h,且浸出率低。因此,如何实现的废阴极炭的经济高效无害化处理,已成为铝电解工业亟待解决的关键问题。

超声波作为一种机械波,其产生的机械效应和空化效应会破坏反应界面^[16-17]。这一特点有利于改善浸出过程中的扩散条件,从而有效提高反应速率。本文通过超声强化水浸及碱浸,分步去除废阴极炭中的电解质组分,研究了各试验因素对除氟率的影响,对比分析了常规搅拌及超声波强化的浸出效果。对水浸溶液及碱浸溶液进行处理,实现了氟化钠及冰晶石的回收,本研究为废阴极炭的无害化处理及资源化回收提供了有效的途径。

1 试验部分

1.1 原料及试剂

铝电解废阴极炭由山东某家铝电解冶炼厂提供。通过破碎机对大块废阴极炭破碎后,使用球磨机进行粉碎,过 200 目(0.074 mm)筛网筛分;然后在 60 °C 烘箱中干燥废阴极炭粉备用。废阴极炭的元素组成及含量见表 1;使用 XRD 对原料物相组成进行分析,结果如图 1 所示,主要成分为 C、 Al_2O_3 、NaF、 Na_3AlF_6 、 CaF_2 。

试验用到的水均为去离子水;NaOH(99.0%, AR)购自天津致远化学试剂有限公司;HCl(38%, AR)购自重庆川东化工有限公司;无水乙醇

(99.5%, AR)购自上海凌峰化学试剂有限公司。

表 1 铝电解废阴极炭的元素分析(质量比)

Table 1 Elemental Analysis of Aluminum Electrolytic Spent Cathode Carbon (mass percent) %

元素	C	O	F	Na	Al	Ca	其他
含量	60.22	8.93	12.20	10.41	5.27	1.15	1.82

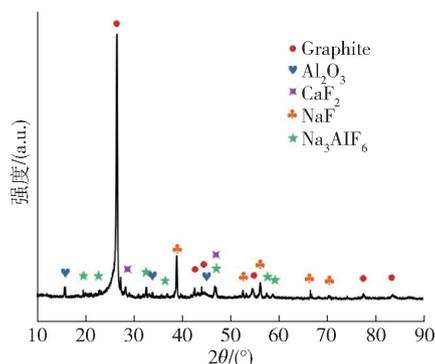


图 1 废阴极炭原料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectrum of spent cathode carbon raw material

1.2 试验装置及方法

试验装置如图 2(a)所示。超声波辅助浸出装置由功率为 100~900 W 的超声波发生器、超声波探头和恒温磁力搅拌器组成。所有的试验都是在一个 500 mL 的玻璃烧杯中进行,烧杯放置在恒温磁力搅拌器内,恒温磁力搅拌器温度范围 20~80 °C。超声波装置(AK-18 900 W)购自南京钰洁公司,超声波发生器的工作频率为 20.1 kHz,最大超声功率可达 900 W,直径约为 1 cm 的超声波探头与反应溶剂直接接触;恒温磁力搅拌器(DF-101A)产自深圳市。

超声浸出试验流程如图 2(b)所示,首先取 100~200 目(0.165~0.074 mm)的废阴极炭粉末 20 g,置于 500 mL 烧杯内,反应温度恒定为 25 °C。按水浸所需液固比向烧杯内加入去离子水,在不同浸出时间和超声功率下完成超声辅助水浸。浸出完成后,通过真空抽滤分离固体产物和溶剂。在 60 °C 的鼓风干燥箱中干燥固体产物后得到无氟化钠的废阴极炭。对溶剂进行蒸发结晶处理,得到氟化钠粉末。在最优水浸条件下重复试验,制得大量水浸废阴极炭。取 20 g 水浸处理后的废阴极炭粉末,放置在 500 mL 烧杯内,按所需液固比加入 NaOH 溶液并搅拌均匀,在不同反应温度、反应时间、液固比、碱浓

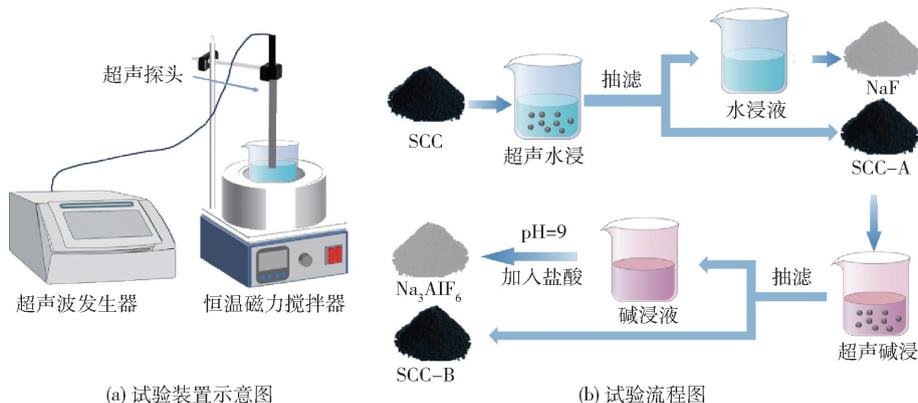


图2 试验装置示意及试验流程

Fig.2 Schematic diagram of experimental setup and experimental flowchart

度、超声功率下进行超声辅助碱性浸出。浸出完成后,过滤获得固体产物,用去离子水和乙醇洗涤3次,然后在60℃的鼓风干燥箱中干燥获得无害化的废阴极炭粉。使用盐酸调整碱浸废液pH值至9,搅拌陈化后,干燥获得回收冰晶石。

1.3 试验原理

1.3.1 氟化钠溶解度分析

氟化钠为可溶性氟化物,其在水中的溶解度如表2所示。可以看出,当温度为25℃时氟化钠溶解度为4.3,当温度升至60℃时,溶解度仅增至4.68,溶解度变化不大。

表2 氟化钠在水中的溶解度

温度/℃	10	20	25	30	40	60	80
溶解度/ (g·100 mL ⁻¹)	3.66	4.06	4.3	4.22	4.4	4.68	4.89

1.3.2 废阴极炭块碱浸

废阴极炭碱浸处理的目的是去除废阴极炭中的可溶性氟化物。碱浸过程中可能发生的反应如式(1)~(2)所示。使用热力学软件计算常压下相关反应在273~473K内的标准吉布斯自由能,如图3所示,Al₂O₃和Na₃AlF₆与NaOH的反应的吉布斯自由能均远小于0,碱浸除氟反应可自发进行,证明了碱浸除氟的可行性。

氧化铝和冰晶石可以在氢氧化钠存在条件下转化为NaAl(OH)₄和NaF,NaAl(OH)₄为易溶性物质,会溶于溶液内,在抽滤过程中被洗去^[18]。

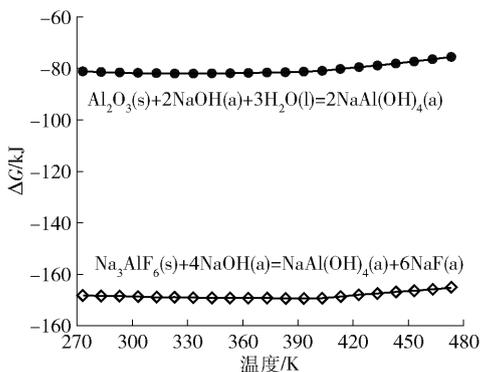
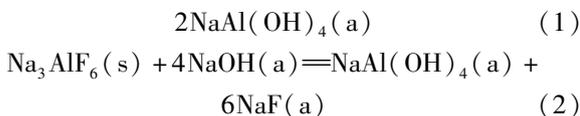
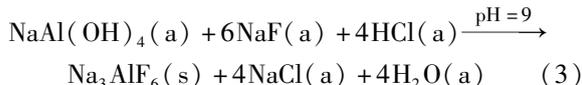


图3 标准状态下的碱浸反应热力学数据

Fig.3 Thermodynamic data of alkaline leaching reaction at standard state

1.3.3 盐酸中和碱浸液

在碱浸反应过程中,氧化铝组分及冰晶石组分与氢氧化钠反应后生成NaAl(OH)₄和NaF,生成物均为易溶性物质,溶于溶液中。而NaAl(OH)₄和NaF可与盐酸反应,在pH=9时会生成不溶性氟化物冰晶石(Na₃AlF₆)与易溶盐氯化钠^[19]。反应如式(3)所示。



1.4 分析及计算方法

1.4.1 分析方法

采用Cu Kα靶的X射线衍射仪(XRD, X'Pert Pro MPD)分析样品物相成分,电压为40kV,电流为

40 mA,扫描速率为 $5^\circ/\text{min}$,扫描角度为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, TESCAN MIRA LMS, 捷克)对样品的微观形貌进行观察,并使用配备的能量色散光谱仪(EDS)对样品表面的元素组成进行分析。通过X射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国)对样品表面的元素组成及元素价态进行分析。通过热重分析仪(Netzsch STA 2500, 德国)得到废阴极炭中的C元素含量,随后在合适的温度下将废阴极中碳元素转化为 CO_2 析出,收集灰分,采用ICP-OES(Agilent 5110(OES), 美国)分析灰分的钠、铝、钙、钾、硅、铁等元素,采用氧氮氢分析仪(LECO ONH2000, 美国)分析其O元素,采用氟离子计(PXSJ-216F, INESA, 中国)分析F元素含量,而后折算得到废阴极炭中的元素含量。

1.4.2 计算方法

按照GB/T 1555.11—1995规定的方法制备浸出溶液,并使用配备氟离子选择电极(PF-2-01)的离子计(PXSJ-216F, INESA, 中国)对溶液的氟离子浓度进行测量。氟浸出率指在某段浸出处理后,废阴极炭中累积去除的氟元素与原料中氟元素含量的比值。其具体计算公式如式(4)所示。

$$f_F = \left(1 - \frac{cV}{C_0}\right) \times 100\% \quad (4)$$

式中: f_F 为氟浸出率,%; c 为超声浸出所得废阴极炭制备出的浸出液中的氟离子浓度,g/mL; V 为浸出液的体积,mL; C_0 为废阴极炭原料中氟元素的含量,%。

2 结果与讨论

2.1 超声强化废阴极炭水浸工艺研究

在水浸温度 25°C 、液固比8:1、超声功率400 W的条件下,考察不同水浸时间对除氟率的影响,结果如图4(a)所示,随着水浸时间的增加,氟浸出率逐渐增加。当浸出时间为50 min时,浸出率达到32.16%;继续提升浸出时间,氟浸出率也没有明显变化。说明废阴极炭中的NaF在浸出50 min时已被基本浸出,故选择50 min为最佳浸出时间。

液固比是湿法冶金浸出工艺中的一个重要工艺参数,为实现浸出率和成本之间的平衡,确认最佳的液固比十分必要。在水浸温度 25°C 、水浸时间50 min、超声功率400 W的条件下,考察液固比分别为4:1、5:1、6:1、7:1、8:1时对水浸除氟率的影响,

结果如图4(b)所示。当液固比由4:1提升至5:1时,氟浸出率快速增加;液固比由5:1提升至7:1时,氟浸出率提升速度变缓,在7:1时达到32.26%;继续提升液固比,浸出率也没有明显变化。因此,选定液固比为7:1较适宜。

超声波的空化效应和力学效应可有效促进浸出反应的进行^[20],随着超声功率增加,氟浸出率逐渐升高。在水浸温度 25°C 、水浸时间50 min、液固比7:1的条件下,考察液固比分别为200 W、250 W、300 W、350 W、400 W时对水浸除氟率的影响,结果如图4(c)所示。当超声功率为300 W时,氟浸出率为32.19%;超声功率提升至350 W后,氟浸出率增加到32.59%,但是提升不大。考虑到生产成本,选择超声功率为300 W较适宜。

经过水浸条件试验的工艺优化,超声辅助废阴极炭水浸的最佳工艺参数为浸出时间50 min、浸出温度 25°C 、液固比7:1、超声波功率300 W。在该条件下,氟浸出率平均为32.31%。将在最优超声水浸条件下所得废阴极炭命名为SCC-A。

对浸出废液进行蒸发结晶处理,得到白色粉末。采用XRD对白色粉末进行物相分析,如图4(d)所示,该白色粉末XRD峰与NaF的PDF标准卡片(70-2508)一致。进行定量分析可得NaF含量为99.4wt.%,表明水浸可以有效从废阴极炭中回收NaF晶体。

2.2 超声强化废阴极炭碱浸工艺研究

在浸出温度 80°C 、液固比10:1、碱液浓度1.5 mol/L、超声功率400 W的条件下,考察碱浸时间分别为10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min、70 min时对除氟率的影响,结果如图5(a)所示。由图可知,碱浸时间对除氟率具有显著影响,超声碱浸10 min时,除氟率便已达到70.82%,这是因为在超声辅助条件下,超声波对废阴极炭的表面产生有效破坏,表面的废阴极炭被快速浸出;碱浸时间提升至20 min时,除氟率提升至78.93%;继续增加碱浸时间,除氟率增长逐渐变缓,在60 min时达到峰值92.24%。因此,选择碱浸时间为60 min较适宜。

在浸出时间60 min、液固比10:1、碱液浓度1.5 mol/L、超声功率400 W的条件下,考察浸出温度分别为 20°C 、 30°C 、 40°C 、 50°C 、 60°C 、 70°C 、 80°C 时对除氟率的影响,结果如图5(b)所示。当浸出温度从 20°C 提升到 30°C 时,氟浸出率从67.69%缓慢增

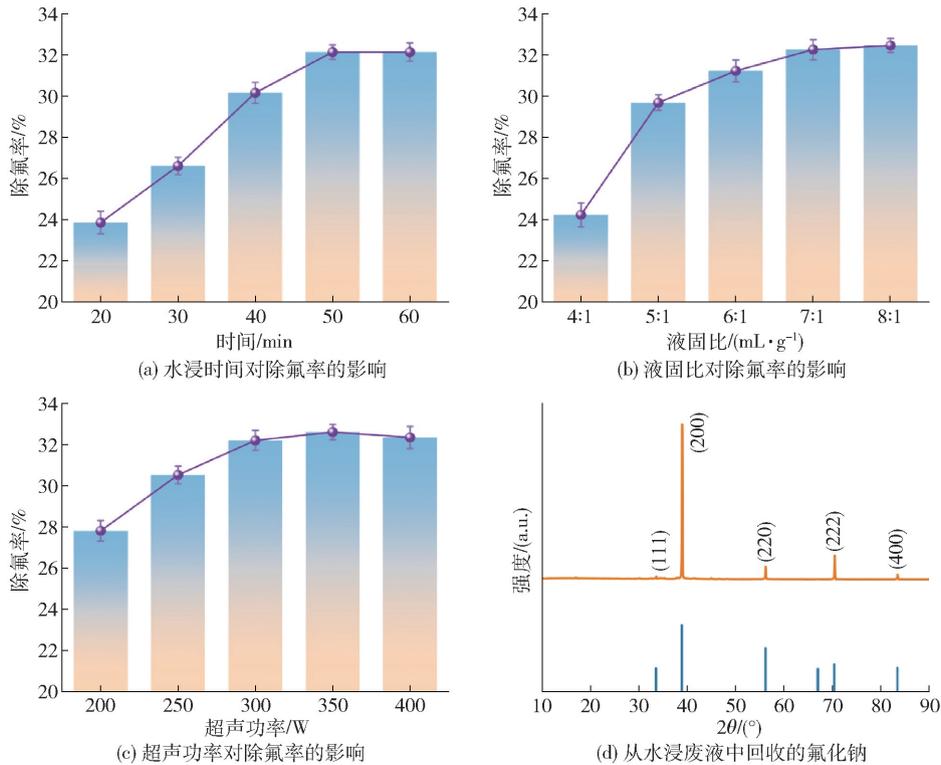


图4 水浸条件对除氟率的影响及回收产物 XRD 分析

Fig.4 Effect of water immersion conditions on fluorine removal rate and XRD analysis of recovered products

加至 69.81%，这是因为低温下体系的反应速率较慢，浸出效果较差；当浸出温度由 30℃ 升高到 70℃ 时，浸出率迅速增加，70℃ 时提升至 92.26%，这是因为随着温度升高，体系内分子由于获得的更高能量而频繁相互碰撞，导致反应速率急剧增大^[21]；继续增加温度至 80℃，氟浸出率仅提升至 92.56%，此时体系内的冰晶石和氧化铝已被基本浸出。基于经济考虑，选择浸出温度为 70℃ 较适宜。

在浸出时间 60 min、浸出温度 70℃、碱液浓度 1.5 mol/L、超声功率 400 W 的条件下，考察碱浸液固比分别为 4:1、6:1、8:1、10:1、12:1 时对除氟率的影响，结果如图 5(c) 所示。当液固比为 4:1 时，碱浸除氟效果不佳，除氟率仅为 66.57%，这是因为在液固比较低时，浸出体系中的 OH^- 离子低于反应所需计量要求，反应条件不足导致氟浸出率较低；当液固比提升至 6:1 时，氟浸出率迅速提升至 84.63%，因为液固比的提升会增加 OH^- 离子数量并降低反应体系的黏度^[16]，有助于提高碱对冰晶石的浸出效果；继续提升液固比，除氟率增长速度逐渐减缓，液

固比为 10:1 时，氟浸出率达到 92.37%，再增加液固比，除氟率变化不明显。因此，选择液固比为 10:1 较适宜。

在浸出时间 60 min、浸出温度 70℃、液固比 10:1、超声功率 400 W 的条件下，考察初始碱浓度分别为 0.50 mol/L、0.75 mol/L、1.00 mol/L、1.25 mol/L、1.50 mol/L 时对除氟率的影响，结果如图 5(d) 所示。当碱浓度由 0.50 mol/L 提升至 0.75 mol/L 时，除氟率由 79.52% 增加到 86.98%，因为初始碱浓度直接决定反应体系内的 OH^- 离子含量，随着 OH^- 离子含量的增加，除氟率逐渐上升；当碱浓度为 1.25 mol/L 时，除氟率达到峰值 92.25%。因此，选择初始碱浓度为 1.25 mol/L 较适宜。

超声波的机械和空化效应随能量增强而逐渐显现，导致溶液产生强烈振动，同时降低传质阻力和反应系统黏度^[22]；空化效应会导致微小气泡的产生，气泡破裂时会释放能量，形成微射流和冲击波，减小固液界面扩散层厚度，通过气蚀促进新的反应界面形成，从而推动反应进行^[23]。采用单因素试验探究

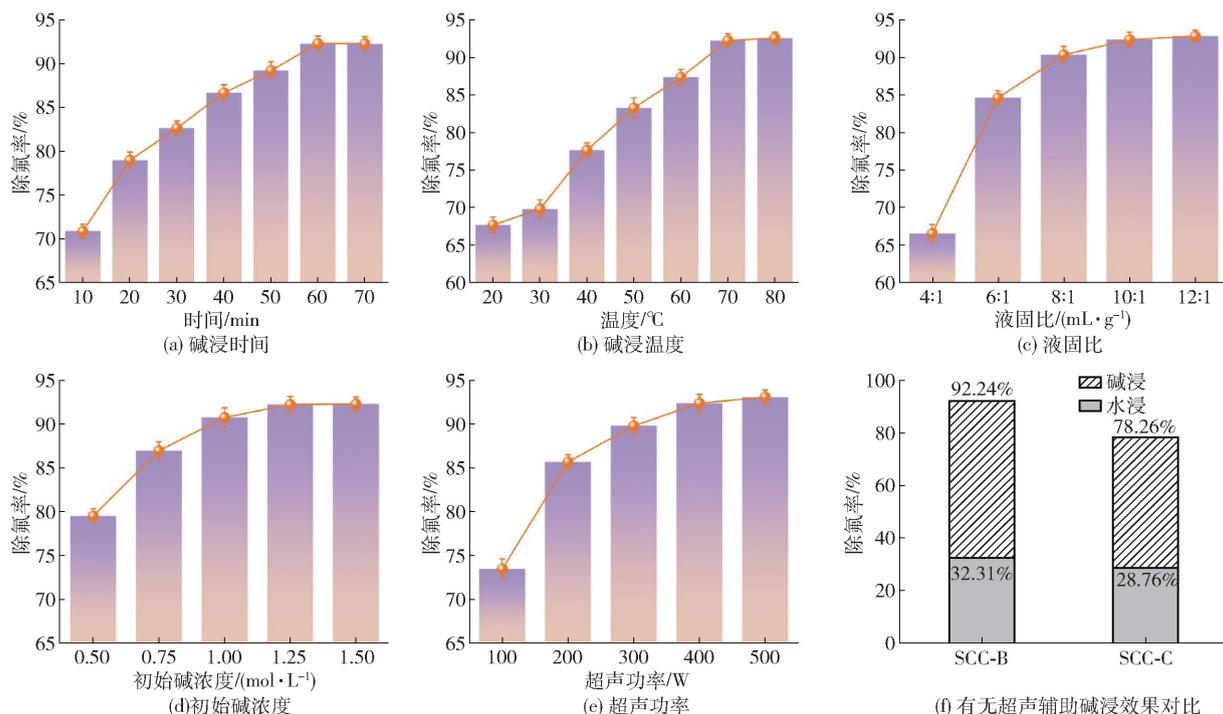


图5 碱浸条件对除氟率的影响及有无超声辅助碱浸效果对比

Fig. 5 Effect of alkali leaching conditions on fluorine removal rate and comparison of alkali leaching effects with and without ultrasound assistance

浸出时间对氟浸出率的影响。在浸出时间 60 min、浸出温度 70 °C、液固比 10:1、碱浓度 1.25 mol/L 的条件下,考察超声功率分别为 100 W、200 W、300 W、400 W、500 W 时对除氟率的影响,结果如图 5(e) 所示。超声强化碱浸过程中,当超声功率为 100 W 时,除氟率仅为 73.45%;超声功率增加至 400 W 时,除氟率提高至 92.38%;超声功率进一步增加至 500 W 时,除氟率为 93.07%,仅上升 0.69%。因此,选择超声波功率为 400 W 较适宜。

碱浸条件试验表明,超声辅助废阴极炭碱浸的最佳工艺参数为浸出时间 60 min、浸出温度 70 °C 时、液固比 10:1、碱浓度 1.25 mol/L、超声波功率 400 W,该条件下,氟浸出率约为 92.24%。在超声碱浸处理后,最终所得无害化废阴极炭命名为 SCC-B。

为探究在超声条件下及常规搅拌下浸出效果,本文常规浸出试验和超声浸出试验除超声波及浸出时间不同,其余条件均相同。首先在浸出时间 12 h、浸出温度 24 °C、液固比 7:1 的条件下进行常规水浸,所得样品的除氟率为 28.76%;然后将常规水浸所得废阴极炭进行常规碱浸处理,碱浸试验条件为浸出时间 12 h、浸出温度 70 °C、液固比 10:1、碱浓度

1.25 mol/L,所得样品的除氟率为 78.26%。常规浸出所得废阴极炭命名为 SCC-C,其与超声条件下浸出所得样品 SCC-B 在不同浸出阶段的对比数据如图 5(f) 所示。可以看出,在超声强化的条件下,通过 50 min 水浸和 60 min 碱浸,除氟率可达 92.24%,远高于常规水浸 12 h 和碱浸 12 h 所得样品的除氟率 78.26%。研究结果表明,超声强化浸出将浸出时间缩短了 92.4%,并有效提升了废阴极炭中氟化物的去除率。

为回收浸出液中的氟化物组分,使用盐酸将碱浸废液 PH 值调整至 9,溶液中生成白色悬浮物,迅速由透明变浑浊;在常温下搅拌溶液 3 h,促进反应进行,随后陈化 12 h,使白色悬浮物沉降;对溶液进行真空抽滤,将生成物在鼓风干燥箱中干燥 8 h 获得白色粉末;使用 XRD 对白色粉末进行分析,结果如图 6 所示,该粉末主要为冰晶石,质量含量为 95.7%。

2.3 超声碱浸动力学研究

废阴极炭超声碱浸去除的氟化物组分为冰晶石,冰晶石与碱溶液之间的反应是典型的液固反应,体系中的冰晶石颗粒可视为球体,且在冰晶石的碱

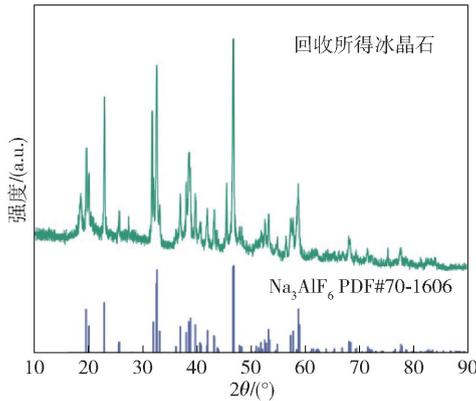
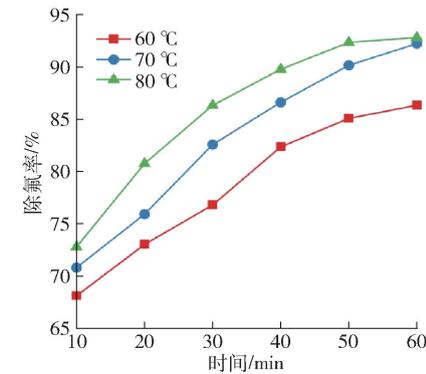


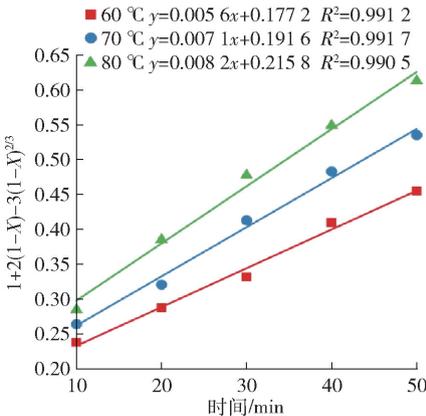
图6 碱浸废液回收冰晶石产物 XRD 图

Fig.6 XRD spectrum of cryolite product recovered from alkaline leaching waste liquid

浸过程中不会有惰性产物生成,整个碱浸过程符合收缩核模型^[24-25]。收缩核模型指出,浸出过程的总反应速率受到最慢环节的控制,可能是固体颗粒表面化学反应控制或扩散控制。



(a) 超声强化碱浸过程中温度和 时间对于除氟率的影响



(c) 试验数据代入扩散控制速率方程的拟合结果

当反应受表面化学反应控制时,速率方程可表示为式(5)。

$$k_1 = 1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

当反应受扩散控制时,速率方程可表示为式(6)。

$$k_2 = 1 + 2(1 - x) - 3(1 - x)^{\frac{2}{3}} \quad (6)$$

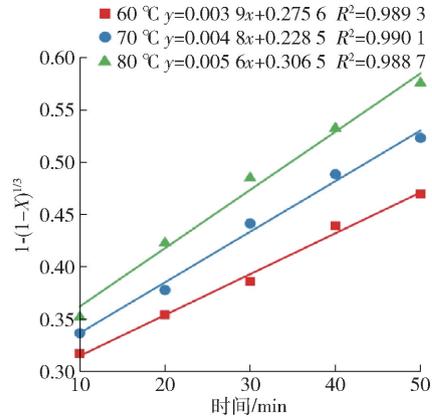
式中: x 代表了氟的浸出率,%; k_1 、 k_2 表示不同反应控制步骤的速率常数, s^{-1} 。 t 表示碱浸时间, s 。

根据 Arrhenius 方程,对 $\ln k$ 和 $1/T$ 的关系图进行绘制,并用以确定活化能。

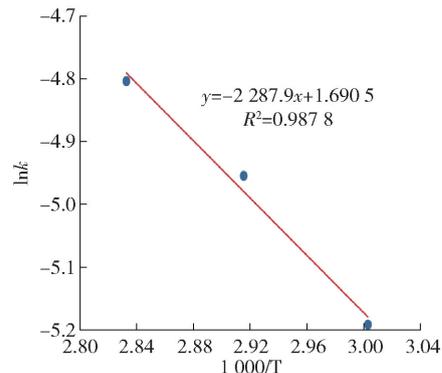
$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (7)$$

式中: k 表示收缩核模型的表现速率常数, s^{-1} ; A 代表前因子, s^{-1} ; E_a 是表现活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 是通用气体常数; T 表示热力学温度, K 。

控制液固比 10:1、碱浓度 1.25 mol/L、超声波功率 400 W,考察碱浸温度在 60 ~ 80 °C 范围内除氟率随时间的变化情况,结果如图 7(a) 所示。在 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min 时间条件



(b) 试验数据代入表面化学反应控制速率方程的拟合结果



(b) 根据扩散控制模型得到的 Arrhenius 图

图7 废阴极炭超声碱浸动力学分析

Fig.7 Kinetic analysis of ultrasonic alkali leaching of spent cathode carbon

下,除氟率随着温度的升高明显上升,这说明温度升高有利于冰晶石的溶解,通过相界面化学反应控制模型、扩散控制模型这两种动力学模型对不同温度下的废阴极炭除氟率随时间变化的数据进行线性拟合,所得拟合结果如图7(b)~(c)所示。

从图7(b)~(c)可知,相较于表面化学反应控制拟合模型,扩散控制拟合模型在60℃、70℃、80℃条件下均表现出更好的拟合度。扩散控制在60℃、70℃、80℃条件下的拟合系数分别为0.9912、0.9917、0.9905,均接近于1。这证明扩散控制模型可更加有效描述冰晶石的浸出动力学。

由图7(c)可知,随着浸出温度升高,扩散控制模型中的碱浸反应速率常数逐渐增加。这表明浸出温度直接影响反应速率,呈正相关关系。使用 Arrhenius 公式计算所得不同温度下的速率常数绘制表观活化能图,结果如图7(d)所示。对图7(d)中拟合曲线的斜率进行计算,所得冰晶石碱浸过程的表观活化能为18.61 kJ/mol。若体系受到扩散控制,则表观活化能应小于20 kJ/mol;而若受到表面化学反应控制,则表观活化能通常大于40 kJ/mol。因此冰晶石的超声辅助碱浸过程受扩散控制^[26]。超声波的空化效应带来的微小气泡破碎形成冲击波,对废阴极炭表面与酸液接触的界面进行冲击,削弱固液界面扩散层厚度。超声作用下,不断暴露的反应界面可有效促进扩散过程,从而促进浸出反应速率^[27]。

2.4 废阴极炭无害化处理前后结构分析

使用粒度分析仪对铝电解废阴极炭原料(SCC)及无害化处理所得样品(SCC-B)进行分析,结果如图8所示。可以看到,废阴极炭原料的粒径中值(D_{50})为5.537 μm,而90%粒径(D_{90})为12.894 μm;样品SCC-B的粒径中值为4.093 μm,90%粒径为7.491 μm。这是由于超声处理过程中会产生微射流,可以产生剪切力,通过破碎颗粒实现颗粒的细化^[28]。因此经过超声浸出后,废阴极炭颗粒被破碎,粒径明显变小,有助于扩大废阴极炭与碱液的接触界面,加速浸出反应速度。

使用SEM对废阴极炭原料样品SCC及无害化处理所得样品SCC-B进行表面形貌观察。可以看到原料样品SCC的表面夹杂着很多明亮颗粒,如图9(a)所示;使用EDS对其进行观察,可以看到这些明亮颗粒对应的元素主要为F、Na、Al,如图9(b)所

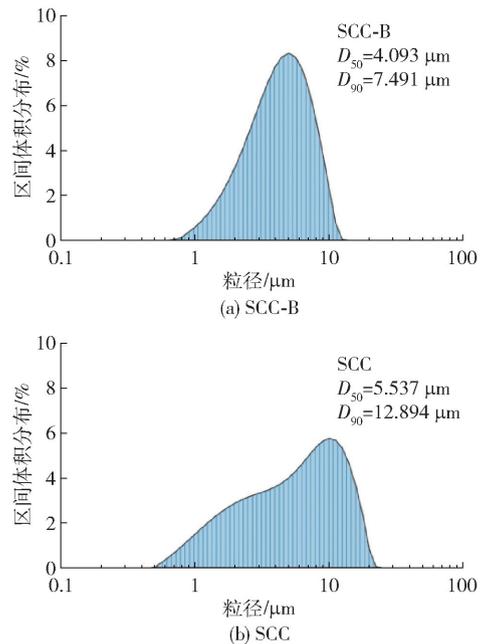


图8 超声强化浸出前后样品的粒度分析图
Fig.8 Particle size analysis of samples before and after ultrasonic enhanced leaching

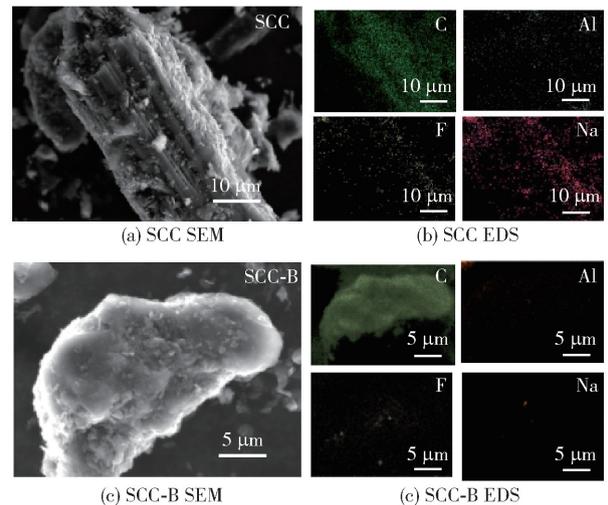


图9 SCC与SCC-B的SEM图及EDS图
Fig.9 SEM images and EDS images of SCC and SCC-B

示。这是因为在铝电解过程中,由于电解液对阴极碳块的机械冲刷和化学侵蚀,氟化钠、冰晶石、氧化铝等杂质嵌入到废阴极炭表面及缝隙内^[10]。超声碱浸后所得废阴极炭表面形貌如图9(c)所示,表面较为粗糙,这是因为随着超声碱浸反应的进行,表面及缝隙内夹杂的氟化物被浸出,形成孔蚀结构,使得

表面变粗糙;使用 EDS 对该样品进行观察,可以看到其表面基本只剩 C 元素,F、Na、Al 等元素基本被去除,如图 9(d) 所示。

所回收的炭纯度为 94.8%,其结构为石墨相(石墨化度为 70%~90%),可用于锂电池负极、铝电解槽阴极等多种电化学领域。

通过 XRD 对废阴极炭的物相组成进行分析,结果如图 10(a) 所示。可以看到原料中主要物相为碳、冰晶石、氟化钠、氧化铝、氟化钙等物质;超声水浸处理后,废阴极炭中的水溶性氟化物被去除,氟化

钠的特征峰消失,而冰晶石、氧化铝、氟化钙的特征峰没有明显变化;超声碱浸处理后,可以看到冰晶石、氧化铝的特征峰被基本去除。图 10(b) 为 SCC 与 SCC-B 的 XPS 总谱图,由图可看出,对废阴极碳进行碱浸后,Na、F 的峰减弱,C 和 O 的峰没有明显变化。图 10(c)、图 10(d) 分别是废阴极炭及碱浸处理废阴极炭的 Na、F 精细谱,可以看出,超声碱浸处理后 Na、F 的峰强度明显减小。以上分析表明,通过超声水浸和超声碱浸,废阴极炭中的氟化钠、冰晶石、氧化铝等组分被有效去除。

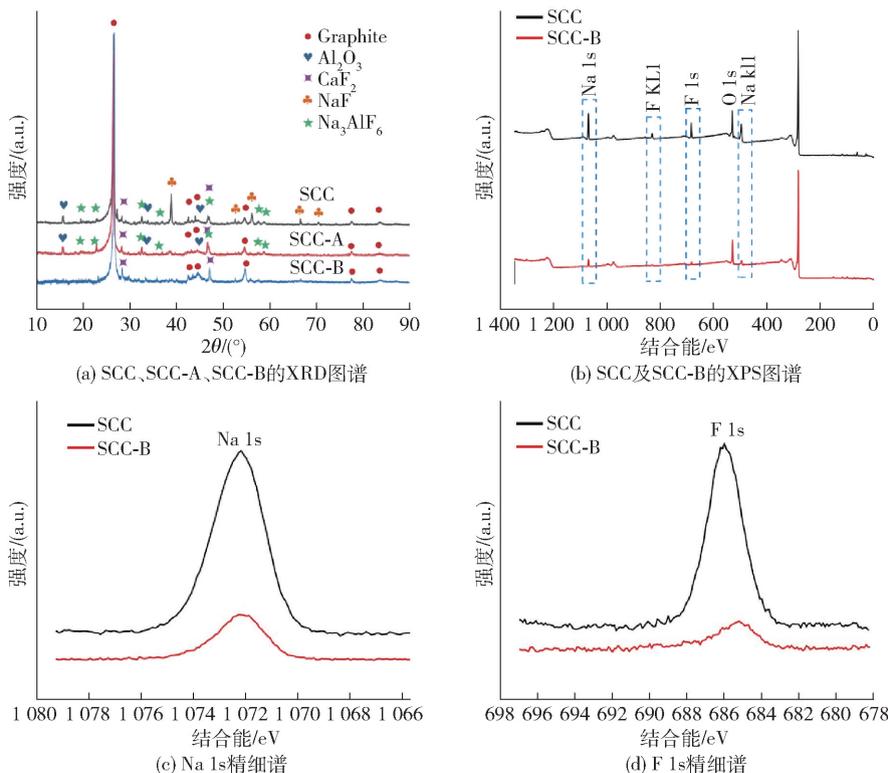


图 10 废阴极炭碱浸处理各阶段 XRD 图谱及处理前后 XPS 图谱

Fig. 10 XRD spectra of spent cathode at each stage of carbon-alkali leaching treatment and XPS spectra before and after treatment

3 结论

本文以铝电解废阴极炭为原料,通过超声强化浸出对其中的碳和氟化物组分进行分离并回收,得到以下主要结论。

1) 通过超声强化水浸对废阴极炭中的水溶性氟化钠进行浸出,在浸出时间 50 min、浸出温度 25 ℃、液固比 7:1、超声波功率 300 W 的条件下,除氟率可达 32.31%,浸出液的回收产物为氟化钠,其纯度为 99.4%。

2) 采用超声强化碱浸去除废阴极炭中的冰晶石及氧化铝组分,在碱浸时间 60 min、碱浸温度 70 ℃、液固比 10:1、初始 NaOH 溶液浓度 1.25 mol/L、超声波功率 400 W 的条件下,除氟率可达 92.24%,所得碱浸液经盐酸中和处理后得到纯度为 95.7% 的冰晶石粉末。

3) 对碱浸除冰晶石过程进行动力学分析,结果表明碱浸过程主要由扩散过程控制,其表观活化能为 18.61 kJ/mol。

4) 经超声浸出处理后,废阴极炭的 EDS 观察结

果基本只有 C 元素, 粒径中值 D_{50} 由 $5.537 \mu\text{m}$ 降至 $4.093 \mu\text{m}$, D_{90} 由 $12.894 \mu\text{m}$ 降至 $7.491 \mu\text{m}$; 该炭纯度为 94.8%, 结构为石墨相 (石墨化度为 70% ~ 90%), 可用于锂电池负极、铝电解槽阴极等多种电化学领域。

5) 相较于常规搅拌浸出 (水浸 12 h 后碱浸 12 h, 除氟率为 78.26%), 超声强化浸出处理时间缩短了 92.4%, 除氟率提升了 13.98%。本研究实现了废阴极炭的无害化处理及有价值组分回收。

[参考文献]

- [1] YANG K, GONG P, TIAN Z, et al. Recycling spent carbon cathode by a roasting method and its application in Li-ion batteries anodes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 261: 121090.
- [2] YAO Z, ZHONG Q, XIAO J, et al. An environmental-friendly process for dissociating toxic substances and recovering valuable components from spent carbon cathode[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124120.
- [3] XIE M, LI R, ZHAO H, et al. Detoxification of spent cathode carbon blocks from aluminum smelters by joint controlling temperature-vacuum process[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 249: 119370.
- [4] HUI S, LI B, ZHOU S, et al. Extraction of ferronickel concentrate from laterite nickel ore by reduction roasting-magnetic separation using spent cathode carbon[J]. *Minerals Engineering*, 2023, 201: 108194.
- [5] YU Yong, WANG Hua, HU Jianhang. Co-treatment of electroplating sludge, copper slag, and spent cathode carbon for recovering and solidifying heavy metals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 126020.
- [6] LI P, CHEN Y, ZENG H, et al. Structure characteristics and adsorption performance of graphene oxide prepared by spent carbon cathode—an ultra-low temperature graphitized carbon material [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30 (57): 120515 - 120527.
- [7] LI M, ZHOU S, LI B, et al. Migration of fluorine during the reduction of copper slag from spent cathode carbon produces copper-iron alloys [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 23: 1821 - 1833.
- [8] 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.
- [9] YUAN J, DING S, LI H. Purification of spent cathode carbon from aluminum electrolysis cells by alkali fusion-acid leaching process[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2022, 24(6): 2608 - 2619.
- [10] ZHU Z, XU L, HAN Z, et al. Defluorination study of spent carbon cathode by microwave high-temperature roasting [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 302: 114028.
- [11] 胡聪聪, 陈开斌, 徐正伟, 等. 阴极炭块在铝电解过程中的石墨化研究[J]. *轻金属*, 2018(9): 30 - 33.
HU Congcong, CHEN Kaibin, XU Zhengwei, et al. Study of graphitization of cathode carbon blocks in aluminum reduction [J]. *Light Metals*, 2018(9): 30 - 33.
- [12] ZHU C, ZHOU S, WEI Y, et al. Recovery of fluoride from spent cathode carbon block by combustion combined with water leaching process[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 408: 137229.
- [13] 刘艳, 王帅, 骆有发, 等. 隔氧超高温热处理对废阴极炭块的脱毒机理[J]. *有色金属 (冶炼部分)*, 2022(5): 138 - 146.
LIU Yan, WANG Shuai, LUO Youfa, et al. Detoxification mechanism of spent cathode carbon blocks by oxygen isolation ultra high temperature thermal treatment[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2022(5): 138 - 146.
- [14] LISBONA D F, SOMERFIELD C, STEEL K M. Leaching of spent pot-lining with aluminium nitrate and nitric acid: Effect of reaction conditions and thermodynamic modelling of solution speciation[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 134: 132 - 143.
- [15] 刘志东, 俞小花, 谢刚, 等. 碱浸浮选法处理铝电解废旧阴极的工艺研究[J]. *轻金属*, 2012(3): 30 - 33, 59.
LIU Zhidong, YU Xiaohua, XIE Gang, et al. Study on alkaline leaching and flotation process to deal with spent pot linings[J]. *Light Metals*, 2012(3): 30 - 33, 59.
- [16] KAUER M, BELOVA-MAGRI V, CAIRÓS C, et al. High-speed imaging of ultrasound driven cavitation bubbles in blind and through holes[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 48: 39 - 50.
- [17] 崔维, 易武平, 蔡安. 超声波强化浸出铝灰中氯的机理[J]. *过程工程学报*, 2017, 17(4): 757 - 762.
CUI Wei, YI Wuping, CAI An. Mechanism of ultrasound-assisted leaching chlorine from aluminum dross[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2017, 17(4): 757 - 762.
- [18] XU Z, XU L, HAN Z, et al. Research on microwave hydrothermal alkaline leaching defluorination of spent cathode carbon from aluminum electrolysis [J]. *Minerals Engineering*, 2023, 201: 108168.
- [19] DONG L, JIAO F, LIU W, et al. Harmless recovery and utilization of electrolytic aluminum spent cathode carbon block: A comprehensive review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 429: 139326.
- [20] LIANG Y, LUO B, ZHAO L, et al. Strong magnetic and ultrasonic fields enhanced the leaching of Ga and Ge from zinc powder replacement residue [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125572.
- [21] 张兴志, 张汉平, 李明晓, 等. 钛粗精矿超声波提质除杂试验研究[J]. *非金属矿*, 2023, 46(6): 65 - 69.
ZHANG Xingzhi, ZHANG Hanping, LI Mingxiao, et al. Experimental study on ultrasonic quality improvement and impurity removal of titanium crude concentrate[J]. *Non-Metallic Mines*, 2023, 46(6): 65 - 69.
- [22] ZHOU S, ZHANG Y, MENG Q, et al. Recycling of LiCoO2

- cathode material from spent lithium ion batteries by ultrasonic enhanced leaching and one-step regeneration [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 277: 111426.
- [23] CHOI J, SON Y. Quantification of sonochemical and sonophysical effects in a 20 kHz probe-type sonoreactor; Enhancing sonophysical effects in heterogeneous systems with milli-sized particles [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2022, 82: 105888.
- [24] 吴选高, 龚傲, 喻小强, 等. 复杂高硅白金硫酸氧化浸出工艺及提铜的动力学研究 [J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(5): 1358 - 1368.
- WU Xuangao, GONG Ao, YU Xiaoqiang, et al. Study on process and kinetics of extracting copper from complex high silicon white alloy by sulfuric acid oxidation leaching [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(5): 1358 - 1368.
- [25] SADEGHI N, MOGHADDAM J, ILKHCHI M O. Kinetics of zinc sulfide concentrate direct leaching in pilot plant scale and development of semi-empirical model [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(10): 2272 - 2281.
- [26] LIU H, WANG S, FU L, et al. Mechanism and kinetics analysis of valuable metals leaching from copper-cadmium slag assisted by ultrasound cavitation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 379: 134775.
- [27] LI X, ZHU R, HU S, et al. Leaching of arsenic from flue gas desulphurisation gypsum using ultrasound-enhanced sulfuric acid [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 381: 135163.
- [28] XU Y, XIA H, ZHANG Q, et al. Ultrasonic enhanced hydrazine sulfate acid leaching of low-grade germanium dust [J]. *Applied Energy*, 2023, 332: 120485.

Ultrasonic enhanced water-alkali leaching process for aluminum electrolysis spent cathode carbon

ZHANG Xuan^{1,3}, XU Lei^{1,2,3}, REN Yiyao^{1,3}, LI Xingfu^{1,3}, WEI Qun^{1,3}, XIE Cheng^{1,3}

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

3. National Local Joint Laboratory of Engineering Application of Microwave Energy and Equipment Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Aluminum electrolysis generates a significant amount of spent cathode carbon, which not only contains a substantial amount of carbon but also a considerable amount of soluble fluoride. The improper disposal of this waste not only leads to environmental pollution but also results in the loss of valuable resources. In this paper, in order to solve the problems existing in the treatment processes studied in the current literature, an ultrasonic-assisted water-alkaline leaching method to treat spent cathode carbon. The process was investigated and the process conditions were optimized. The intermediate products were characterized and analyzed, and the effects of water-leaching-alkaline leaching, both with and without ultrasonic assistance, were compared. The following key findings were obtained. The optimal conditions for water leaching are a leaching time of 50 min, a temperature of 25 °C, a liquid-to-solid ratio of 7:1, and an ultrasonic power of 300 W. Under these conditions, the fluorine removal rate is 32.31%, and the recovered product is sodium fluoride, with a purity of 99.4 wt.%. The optimal process conditions for alkali leaching are 60 min of alkali leaching time, 70 °C of alkali leaching temperature, 10:1 liquid-to-solid ratio, 1.25 mol/L initial NaOH solution concentration, and 400 W of ultrasonic power. Under these conditions, the fluorine removal rate can reach 92.24%, and the obtained alkali leaching solution is treated with hydrochloric acid to obtain cryolite powder with a purity of 95.7 wt.%. EDS analysis of spent cathode carbon following ultrasonic alkali leaching revealed that it primarily contained only carbon, indicating that ultrasonic water and alkali leaching effectively removed sodium fluoride, cryolite, alumina, and other components. The ultrasonic alkali leaching process was primarily controlled by diffusion, with an apparent activation energy of 18.61 kJ/mol. The ultrasonic-enhanced leaching process reduced the processing time by 92.4% compared to the conventional stirring leaching process, while the fluorine removal rate increased by 13.98%. This study demonstrated that the combined ultrasonic water and alkali leaching process effectively facilitates the harmless treatment of spent cathode carbon and the recovery of valuable components.

Key words: spent cathode carbon; ultrasonic water leaching-ultrasonic alkali leaching; harmless treatment; sodium fluoride recovery; cryolite recovery; carbon recovery; diffusion process control