

碱酸法处理铝电解废防渗料

苏克箭^{1,2}, 胡宪伟^{1,2}, 张俊宇^{1,2}, 王兆文^{1,2}

(1. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 提出了碱酸浸出处理铝电解废防渗料的工艺. 以某铝厂废防渗料为原料, 分析其主要物相为 NaF, NaAlSiO₄, CaF₂, α -Al₂O₃, Na₃AlF₆, Si 和 β -Al₂O₃. 首先, 原料水浸分离得到质量分数为 98.84% 的 NaF. 其次, 采用单因素法得到碱浸处理水浸渣的最优工艺条件为温度 90 °C、液固比 5 cm³/g、碱渣质量比 0.25、反应时间 100 min, 该条件下 Na₃AlF₆ 浸出率为 94.04%. 再次, 通过单因素法得到酸浸处理碱浸渣的最优工艺条件为温度 58 °C、反应时间 45 min、酸浓度 0.6 mol/L、液固比 12 cm³/g, 该条件下 NaAlSiO₄ 和 CaF₂ 可被浸出. 将碱浸液滴入酸浸液中除去酸浸液中的硅, 当 pH 约为 3 时酸浸液中硅溶胶沉淀效果最好, 过滤后加热硅溶胶, 产物主要为 SiO₂·0.2Al₂O₃, 质量分数为 97.20%. 将过滤去除硅溶胶后的酸浸液加入碱浸液中沉淀回收氟盐, 当 pH 为 9 时, CaF₂ 和 Na₃AlF₆ 的回收率最高, 分别为 95.91% 和 92.44%, 质量分数分别为 48.41% 和 25.14%, 此外, 沉淀物中还含有质量分数为 25.32% 的 Al(OH)₃.

关键词: 铝电解; 废防渗料; 碱酸法; 硅溶胶; 资源化利用

中图分类号: TF 09

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2025)06-0040-10

Treatment of Spent Dry Barrier from Aluminum Electrolysis by Alkali-Acid Method

SU Ke-jian^{1,2}, HU Xian-wei^{1,2}, ZHANG Jun-yu^{1,2}, WANG Zhao-wen^{1,2}

(1. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: HU Xian-wei, E-mail: huxw@smm.neu.edu.cn.)

Abstract: The process of treating spent dry barrier from aluminum electrolysis with alkali and acid is proposed. Spent dry barrier sample from an aluminum company was taken as the raw material, and its main phases are NaF, NaAlSiO₄, CaF₂, α -Al₂O₃, Na₃AlF₆, Si and β -Al₂O₃. Firstly, the NaF with mass fraction of 98.84% is obtained by water leaching separation of the raw materials. Secondly, the optimal process condition for alkali leaching treatment of water leaching residue were obtained by single factor method as follows: temperature of 90 °C, liquid-solid ratio of 5 cm³/g, alkali-slag mass ratio of 0.25, and reaction time of 100 min, and under this condition, the leaching rate of Na₃AlF₆ was 94.04%. After that, the optimal process conditions for acid leaching treatment of alkali leaching residue were obtained by single factor method as follows: temperature of 58 °C, reaction time of 45 min, acid concentration of 0.6 mol/L, and liquid-solid ratio of 12 cm³/g, and under this condition, NaAlSiO₄ and CaF₂ can be leached. Subsequently, the alkali leaching solution was dropped into the acid leaching solution to remove silicon in the acid leaching solution. It was found that when the pH was about 3, the precipitation effect of silica sol in the acid leaching solution was the best, and the product obtained by heating the silica sol which was obtained through filtering was mainly SiO₂·0.2Al₂O₃, with a mass fraction of 97.20%. The acid leaching solution after filtering to remove the silica sol was added to the alkali leaching solution to precipitate and recover the fluoride salts, and it was found that when the pH was 9, the recovery rates of CaF₂ and Na₃AlF₆ were the highest, which were 95.91% and

收稿日期: 2023-12-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51974081); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N2225045).

作者简介: 苏克箭(1998—),男,安徽滁州人,东北大学硕士研究生; 胡宪伟(1981—),男,河北承德人,东北大学教授,博士生导师; 王兆文(1964—),男,辽宁沈阳人,东北大学教授,博士生导师.

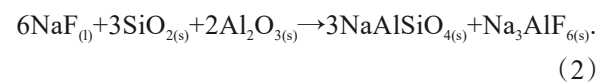
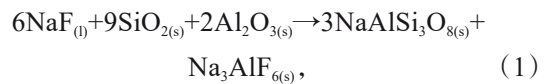
92.44%, respectively, and the mass fractions were 48.41% and 25.14%, respectively. In addition, the precipitate contains 25.32% (mass fraction) of $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Key words: aluminum electrolysis; spent dry barrier; alkali-acid method; silica sol; resource utilization

现代工业采用冰晶石-氧化铝熔盐电解法生产铝,在该过程中,电解液会使槽内的保温材料侵蚀而破坏,打破电解槽的热平衡,从而缩短电解槽的寿命^[1].干式防渗料与电解液生成黏稠的玻璃质从而可以有效防止电解液的侵蚀^[2].防渗料处于阴极炭块和底部保温材料之间,铝电解槽在长时间运行中,电解液通过破损的阴极炭块向下渗透,导致干式防渗料连同底部保温砖被电解液腐蚀,最终铝电解槽衬材料出现破损情况^[3],当铝电解槽衬材料受损严重时,需停产后更换废槽衬材料.废耐火材料是废槽衬材料的主要组成部分,废耐火材料中80%以上为废防渗料和底部保温材料.防渗料处于底部保温材料上部,先受到铝电解液的侵蚀,因此废防渗料中所包含的铝电解质多于底部保温材料,倘若处置不当,其中包含的氟化物电解质会对环境造成巨大危害.此外,废防渗料富含氟元素、矿物质,对其中有价元素进行回收具有重要意义.

目前处理铝电解废防渗料方面的研究主要集中于高温火法,包括高温法^[4]、石灰固化法^[5]、真空热还原法^[6-8]以及加入铝电解槽制备铝硅母合金^[9]等.采用湿法处理铝电解废防渗料,主要集中于铝电解大修渣的处理回收^[10-11],主要方法包括酸浸^[12-14]、碱浸^[15-16]等,其中铝电解大修渣和废防渗料中的难溶玻璃质硅酸铝钠物相的分解较为复杂^[13-15].国外大多使用 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 较高的干式防渗料^[17-18],Schøning等^[19]认为这种防渗料与电解液反应主要生成 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$,反应方程式如式(1)所示.Murata等^[20]的研究指出,在

架状硅酸盐中,当Al和Si的原子数比低于2:3时,硅酸盐结构可以被酸解破坏, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 的 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 明显低于2:3,Al和Si难以浸出,因此在湿法对废防渗料浸出处理方面的研究受到限制.国内使用 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 较低的干式防渗料^[21-22],其中氧化硅质量分数在50%~60%,氧化铝质量分数在35%~45%,与电解液反应主要生成 NaAlSiO_4 ^[19],反应方程式如式(2)所示. NaAlSiO_4 中Al和Si的原子数比为1,可以通过酸解浸出其中的有价元素.



本文开展了碱酸法化学浸出处理铝电解废防渗料的原理分析与工艺研究.首先,对铝电解废防渗料进行水浸处理.其次,采用单因素方法分析了碱浸处理原料水浸渣浸出过程中温度、时间、液固比、碱渣质量比和酸浸处理碱浸渣温度、时间、液固比、酸浓度对浸出效果的影响,得到最佳工艺参数.最后,先后调控酸浸液和碱浸液的pH,回收有价物质,以期实现铝电解废防渗料的资源化利用.

1 实 验

1.1 铝电解原料的成分和物相分析

实验原料来自国内某铝厂.使用的分析仪器如表1所示.

表1 实验所使用的分析仪器
Table 1 Analytical instruments used in the experiment

仪器	生产厂家	型号
X射线衍射仪	日本理学(Rigaku)公司	Smartlab SE
高频燃烧红外碳硫分析仪	美国LECO(力可)公司	CS244
原子吸收分光光度计	日本日立公司	180-80
电感耦合等离子体发射光谱仪	美国Perkin Elmer公司	Optima 4300D
扫描电子显微镜	德国蔡司显微镜有限公司	ULTRA PLUS

使用X射线衍射仪对原料进行物相分析,结果如图1所示,结果显示,铝电解废防渗料的主要

成分为 NaF , NaAlSiO_4 , CaF_2 和 Na_3AlF_6 . 使用高频燃烧红外碳硫分析仪、原子吸收分光光度计、电感

耦合等离子体发射光谱仪检测,以及硝酸钍滴定法^[23]对原料进行元素含量分析,结果如表2所示.由于实验原料主要由NaF和NaAlSiO₄组成,因此很难从图1中观察出含量较低物相的衍射峰.

对铝电解废防渗料进行水浸处理,计算得到原料中可溶物浸出率为31.4%.对浸出液蒸干得到的可溶组分及水浸后的剩余固相进行XRD分析,结果分别如图2,图3所示.观察图2发现浸出液中的可溶组分为NaF,进一步进行分析,蒸干固相得到的NaF质量分数为98.84%,为一级NaF产品^[24],此外,蒸干固相中LiF的质量分数为0.76%.观察图3可以发现,水浸后,原料中还包含CaF₂,

α -Al₂O₃, Na₃AlF₆, Si, β -Al₂O₃(NaAl₁₁O₁₇)等.

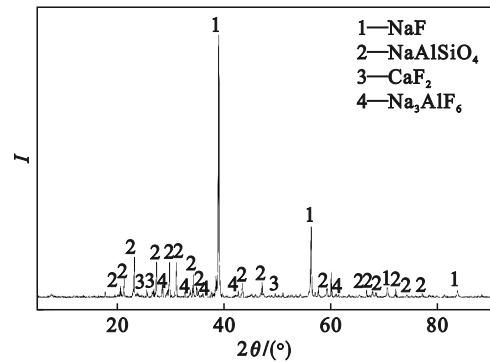


图1 铝电解废防渗料的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of spent dry barrier from aluminum electrolysis

表2 铝电解废防渗料的元素含量(质量分数)

Table 2 Element content of spent dry barrier from aluminum electrolysis (mass fraction) %

Na	F	Ca	Al	Fe	Li	C	Si	O	余量
25.63	22.90	5.73	10.46	0.96	0.18	0.30	15.06	17.02	1.76

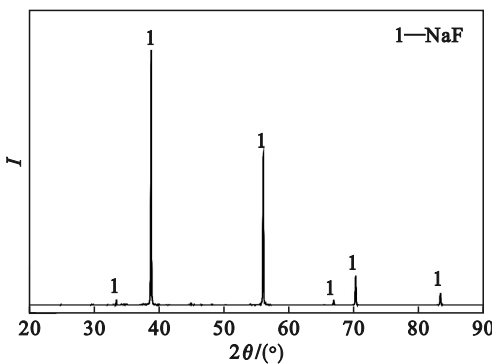


图2 铝电解废防渗料中可溶组分的XRD图谱

Fig. 2 XRD pattern of soluble components in spent dry barrier from aluminum electrolysis

1.2 化学浸出实验的参数设置

所有的化学浸出实验在常压状态下且使用磁力搅拌条件下进行,均采用粒径小于0.075 mm

表3 碱浸、酸浸实验参数设置

Table 3 Parameter settings for alkali and acid leaching experiments

浸出步骤	温度/°C	时间/min	碱渣质量比	浸出液浓度	液固比	搅拌速率
				mol·L ⁻¹	cm ³ ·g ⁻¹	r·min ⁻¹
碱浸	40~100	20~140	0.1~0.35	—	2~6	300
酸浸	室温~70	15~60	—	0.375~0.675	8~14	300
浸出液处理	室温	实时反应	—	—	—	200

1.3 浸出液处理

将碱浸液滴入酸浸液中,探究去除酸浸液中硅质的最佳pH;将去除硅溶胶后的酸浸液加入碱浸液中,探究不溶性氟盐生成量与pH的关系.使用雷磁仪器厂PHSJ-4A型pH计对反应溶液的pH进行实时检测.

的原料进行实验.使用单因素方法探究最佳浸出工艺条件,碱浸、酸浸实验参数如表3所示.

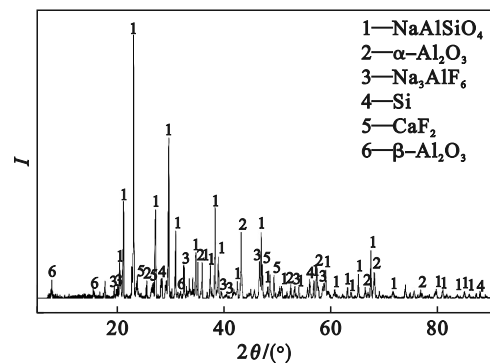


图3 水浸后剩余固相的XRD图谱

Fig. 3 XRD pattern of the remaining solid phase after water leaching

2 计算公式汇总

2.1 Na₃AlF₆, CaF₂和NaAlSiO₄浸出率的计算

碱浸实验中Na₃AlF₆浸出率计算公式为

$$\eta(\text{Na}_3\text{AlF}_6) = \frac{[m_{(\text{损})} - m_{(\text{Si})}]}{m(\text{Na}_3\text{AlF}_6)} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $m_{(\text{损})}$ 为反应造成的质量损失; $m_{(\text{Si})}$ 为参与反应的硅质量; $m(\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ 为水浸渣中 Na_3AlF_6 质量.

CaF_2 浸出率计算式为

$$\eta_1 = \frac{m_0}{m_1} \times 100\% \quad (4)$$

式中: m_0 为参与反应的 CaF_2 质量; m_1 为碱浸渣中 CaF_2 质量.

NaAlSiO_4 浸出率计算式为

$$\eta_2 = \frac{m_2 - m_0 - m_3}{m_4} \times 100\% \quad (5)$$

式中: m_2 为反应过程中损失的总质量; m_3 为参与反应的 Na_3AlF_6 质量; m_4 为碱浸渣中的 NaAlSiO_4 质量.

2.2 硅元素沉淀率的计算

硅元素沉淀率 $\eta(\text{Si})$ 的计算式为

$$\eta(\text{Si}) = \frac{w_1 - w_0}{w_1} \times 100\% \quad (6)$$

其中, w_1 和 w_0 分别是酸浸液中硅元素的质量分数和去硅酸浸液中硅元素的质量分数.

2.3 氟化物回收率和氟回收率的计算

氟化物回收率 $\eta(\text{CaF}_2)$ 和 $\eta(\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ 计算式为

$$\eta(\text{CaF}_2) = \frac{m'(\text{CaF}_2) \times \frac{m_6}{m_7}}{m(\text{CaF}_2)} \times 100\% \quad (7)$$

$$\eta(\text{Na}_3\text{AlF}_6) = \frac{m'(\text{Na}_3\text{AlF}_6)}{m(\text{Na}_3\text{AlF}_6)} \times 100\% \quad (8)$$

式中: $m'(\text{CaF}_2)$ 和 $m(\text{CaF}_2)$ 分别为除硅溶胶后的酸浸液加入碱浸液沉淀产物和水浸渣中 CaF_2 质量; m_6 为碱浸后的残渣质量; m_7 为用于酸浸的碱浸渣质量; $m'(\text{Na}_3\text{AlF}_6)$ 为除硅溶胶后的酸浸液加入碱浸液沉淀产物 Na_3AlF_6 质量.

3 结果与讨论

3.1 碱浸实验

将铝电解废防渗料进行水浸处理, 每次取处理后 20 g 产物进行碱浸实验. 由图 3 可知, 水浸处理后滤渣的主要成分为 NaAlSiO_4 , CaF_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Na_3AlF_6 , $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) 和少量单质 Si. 碱浸是为了浸出水浸渣中的 Na_3AlF_6 和少量 Si. Na_3AlF_6 与 NaOH 溶液反应生成 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 和 NaF , 反应方程式如式(9)所示. Si 与 NaOH 溶液反应生成 Na_2SiO_3 和 H_2 , 反应方程式如式(10)所示.



3.1.1 温度的影响

在碱渣质量比 ($m(\text{NaOH})/m(\text{水浸渣})$) 为 0.2, 反应时间为 80 min, 液固比为 $5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 条件下, Na_3AlF_6 浸出率与温度的关系如图 4 所示. 结果显示, 水浸渣中 Na_3AlF_6 的浸出率随着温度的升高而升高. 当反应温度为 $40\sim 90^\circ\text{C}$ 时, Na_3AlF_6 的浸出率显著升高; 当温度超过 90°C 时, 浸出率达到 78.96%. 因此, 认为 90°C 即为最佳反应温度. 当温度升高至 90°C 之后, 温度对于浸出率的影响明显减弱. 这个现象说明温度对反应速率常数 K 产生了影响, 温度越高 K 值越大, 温度达到 90°C 后, 浸出率几乎不再发生变化. 后续碱浸实验反应温度设为 90°C .

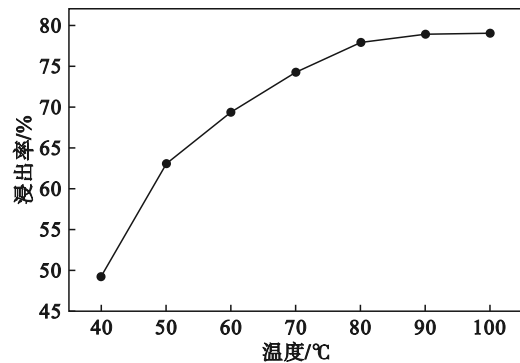


图4 温度对 Na_3AlF_6 浸出率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on leaching rate of Na_3AlF_6

3.1.2 浸出时间的影响

在碱渣质量比为 0.2, 反应温度为 90°C , 液固比为 $5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 条件下, Na_3AlF_6 浸出率与时间的关系如图 5 所示. 结果显示, 当浸出时间处于 $20\sim 100 \text{ min}$ 时, 随着浸出时间的延长, Na_3AlF_6 的浸出率升高. 当浸出时间达到 100 min 时, 浸出率达到 80.01%, 继续延长浸出时间, 浸出率不再发生明显变化. 故认为 100 min 是最佳反应时间.

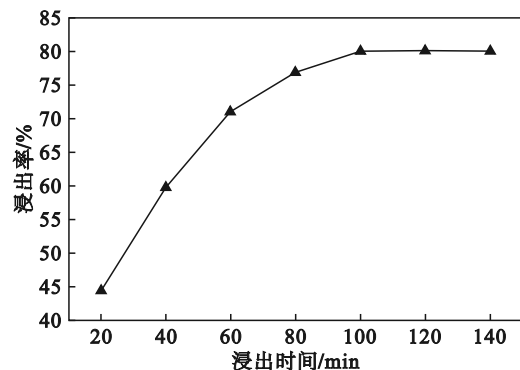


图5 浸出时间对 Na_3AlF_6 浸出率的影响

Fig. 5 Effect of leaching time on leaching rate of Na_3AlF_6

3.1.3 碱渣质量比的影响

在反应温度为 90 °C, 浸出时间为 100 min, 液固比为 5 cm³/g 条件下, Na₃AlF₆ 浸出率与碱渣质量比的关系如图 6 所示. 结果表明, 当碱渣质量比为 0.10~0.25 时, 随着碱渣质量比的增大, Na₃AlF₆ 的浸出率随之升高, 当碱渣质量比为 0.25 时, 浸出率达到 92.89%, 加入过量 NaOH 可以推动 Na₃AlF₆ 与 NaOH 的反应正向进行; 继续提高碱渣质量比, 浸出率不再发生明显变化. 故碱渣质量比达到 0.25 时, 碱浸效果最好.

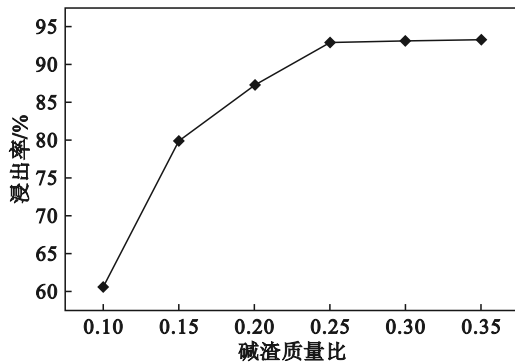


图 6 碱渣质量比对 Na₃AlF₆ 浸出率的影响
Fig. 6 Effect of alkali-slag mass ratio on leaching rate of Na₃AlF₆

3.1.4 液固比的影响

当反应温度为 90 °C, 浸出时间为 100 min, 碱渣质量比为 0.25 时, 液固比对 Na₃AlF₆ 浸出率的影响如图 7 所示. 结果显示, 液固比在 2~5 cm³/g 时浸出率明显升高, 当液固比达到 5 cm³/g 时, Na₃AlF₆ 的浸出率达到 94.04%, 继续增大液固比, 浸出率几乎不变. 因此, 认为 5 cm³/g 为碱浸实验的最优液固比.

综上所述, 碱浸工艺的最优条件为反应温度 90 °C、液固比 5 cm³/g、反应时间 100 min、碱渣质量

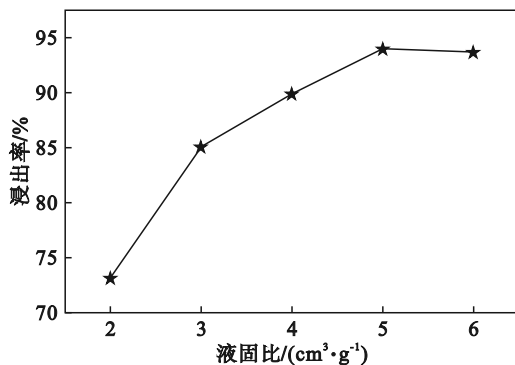


图 7 液固比对 Na₃AlF₆ 浸出率的影响
Fig. 7 Effect of liquid-solid ratio on leaching rate of Na₃AlF₆

比 0.25, 该条件下 Na₃AlF₆ 的最大浸出率为 94.04%.

图 8 是碱浸过程按最优条件反应所得滤渣的 XRD 图谱, 通过观察图 8 发现, 水浸渣中 Na₃AlF₆, Si 在碱浸过程中均反应进入溶液, 碱浸后滤渣的主要成分为 NaAlSiO₄, CaF₂, α-Al₂O₃ 和 β-Al₂O₃.

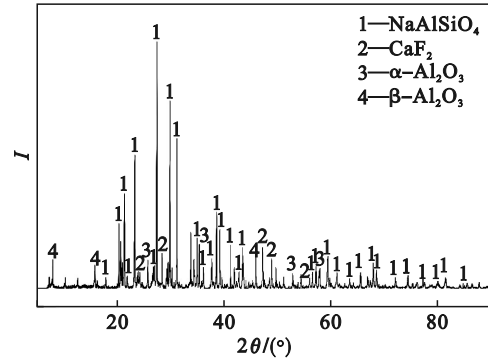


图 8 碱浸后典型滤渣的 XRD 图谱
Fig. 8 XRD pattern of typical residue after alkaline leaching

3.2 酸浸实验

使用碱浸后的滤渣进一步进行酸浸实验, 酸浸的目的是浸出碱浸渣中的 NaAlSiO₄ 和 CaF₂. NaAlSiO₄ 与盐酸反应生成 NaCl, AlCl₃ 和 Si(OH)₄, 反应方程式如式 (11) 所示. CaF₂ 与盐酸反应生成 CaCl₂ 和 HF·H₂O, 反应方程式如式 (12) 所示.



3.2.1 温度的影响

在酸浓度为 0.5 mol/L, 液固比为 13 cm³/g, 浸出时间为 60 min 条件下, 反应温度对 NaAlSiO₄ 和 CaF₂ 浸出率的影响如图 9 所示.

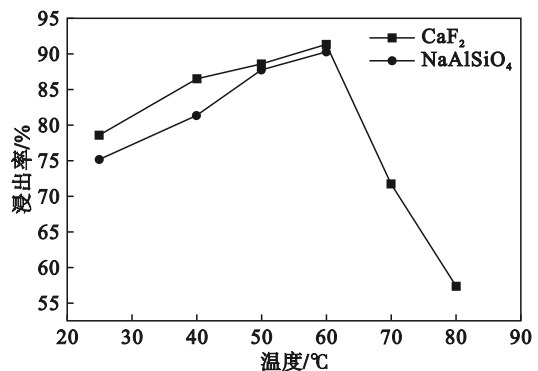


图 9 温度对 NaAlSiO₄ 和 CaF₂ 浸出率的影响
Fig. 9 Effect of temperature on leaching rates of CaF₂ and NaAlSiO₄

由图 9 可看出, 当温度处于 25~60 °C 时, 随着温度的升高, NaAlSiO₄ 和 CaF₂ 的浸出率逐渐增大; 升温至 60 °C 时, CaF₂ 和 NaAlSiO₄ 浸出率达到最大值 91.36% 和 90.31%; 当温度超过 60 °C 时, 浸

出率骤降,这是因为在酸性溶液中, $\text{Si}(\text{OH})_4$ 与胶核(胶核的基本成分为 SiO_2 ,其内部结构为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键相连接的立体网状结构,在胶核和水接触的界面上形成了 $\text{Si}-\text{OH}$ 硅羟基键)、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 之间通过形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键进而形成线性结构,线性结构相互交联,实现不同胶粒之间相互连接,构建

交联过程的模型如图 10 所示,最终溶胶凝胶化^[25]. 温度升高加快了硅溶胶粒子的布朗运动,线性结构之间交联作用的频率增加,加快了整个凝胶化过程^[26]. 溶液凝胶化导致溶胶组分与剩余液体难以过滤分离,可溶物浸出率不稳定,为了保证实验过程中的浸出率,酸浸工艺的反应温度为 $58\text{ }^\circ\text{C}$.

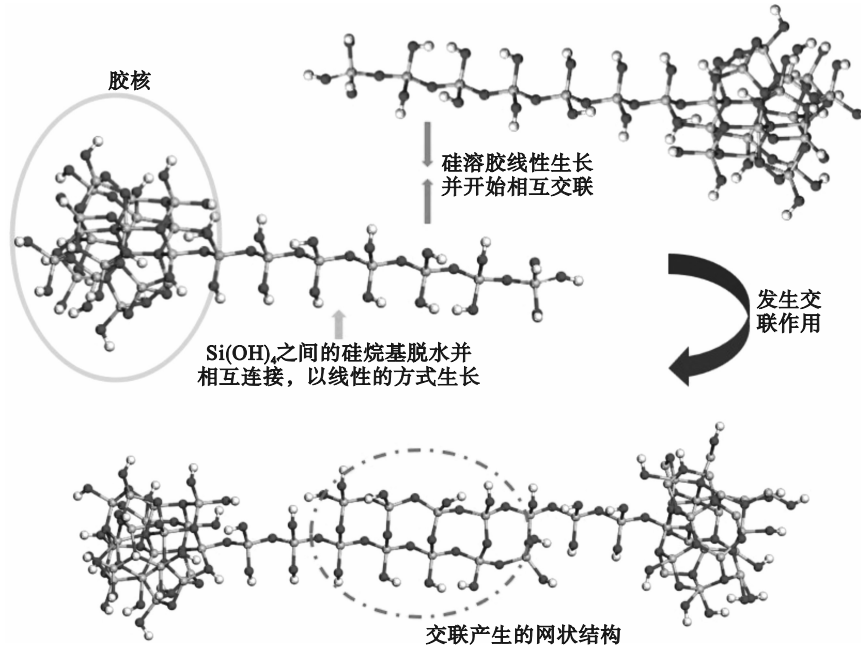


图 10 硅溶胶的线性生长及交联过程的模型

Fig. 10 Modeling of linear growth and cross-linking process of silica sols

3. 2. 2 浸出时间的影响

在反应温度为 $58\text{ }^\circ\text{C}$, 酸浓度为 0.5 mol/L , 液固比为 $13\text{ cm}^3/\text{g}$ 条件下, 浸出时间对 NaAlSiO_4 和 CaF_2 浸出率的影响如图 11 所示. 结果显示, 当浸出时间在 $15\sim 45\text{ min}$ 时 NaAlSiO_4 和 CaF_2 的浸出率有较为明显的升高; 当浸出时间为 45 min 时, CaF_2 和 NaAlSiO_4 的浸出率分别达到 90.48% 和 90.71% ; 当浸出时间在 $45\sim 60\text{ min}$ 时, NaAlSiO_4 和 CaF_2 的浸出率几乎没有变化, 但当浸出时间超过 60 min , CaF_2 浸出率大幅降低, 溶液出现凝胶化现象. 这是因为浸出时间过长, 延长了线性结构交联作用的时间, 导致溶胶更容易凝胶化. 因此认为当浸出时间为 45 min 时, CaF_2 和 NaAlSiO_4 的浸出率最高.

酸浓度, 浸出率几乎保持不变, 认为最佳酸浓度为 0.6 mol/L .

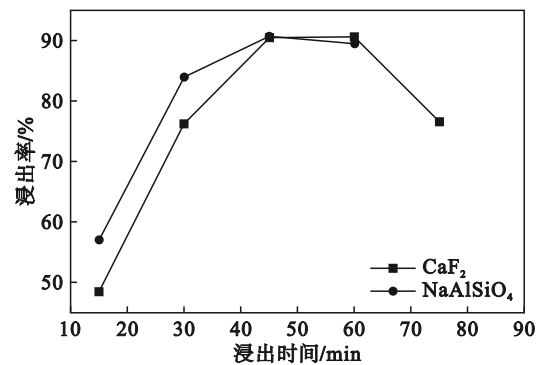


图 11 浸出时间对 CaF_2 和 NaAlSiO_4 浸出率的影响
Fig. 11 Effect of leaching time on leaching rates of CaF_2 and NaAlSiO_4

3. 2. 3 酸浓度的影响

当反应温度为 $58\text{ }^\circ\text{C}$, 液固比为 $13\text{ cm}^3/\text{g}$, 反应时间为 45 min , 酸浓度对 NaAlSiO_4 和 CaF_2 浸出率的影响如图 12 所示. 当酸浓度在 $0.375\sim 0.60\text{ mol/L}$ 时, 随着酸浓度的增加, CaF_2 和 NaAlSiO_4 浸出率增大. 当酸浓度达到 0.6 mol/L 时, CaF_2 和 NaAlSiO_4 的浸出率分别达到 99.96% 和 99.75% , 继续增加

3. 2. 4 液固比的影响

在反应温度为 $58\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间为 45 min , 酸浓度为 0.6 mol/L 条件下, 液固比对 NaAlSiO_4 和 CaF_2 浸出率的影响如图 13 所示. 结果显示, 液固比在 $7\sim 9\text{ cm}^3/\text{g}$ 时, CaF_2 浸出率迅速上升, 但 NaAlSiO_4 的浸出反应出现明显的硅凝胶化现象^[17], 因此无法进行 NaAlSiO_4 浸出率的计算. 继

续增加酸的用量,当液固比大于 9 cm³/g 时, CaF₂ 浸出率上升趋势变缓,此时溶液浓度较低,硅进入溶液形成离子,没有溶胶产生.当液固比处于 9~12 cm³/g 时, NaAlSiO₄ 和 CaF₂ 浸出率逐渐增大,液固比为 12~13 cm³/g 时浸出率变化不大.但液固比为 14~15 cm³/g 时, NaAlSiO₄ 和 CaF₂ 浸出率略微下降,这是因为用水量过多,导致酸溶液浓度下降.考虑成本,认为最佳液固比为 12 cm³/g.

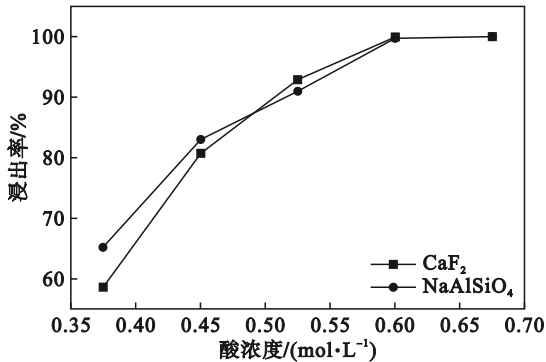


图 12 酸浓度对 CaF₂ 和 NaAlSiO₄ 浸出率的影响
Fig. 12 Effect of acid concentration on leaching rates of CaF₂ and NaAlSiO₄

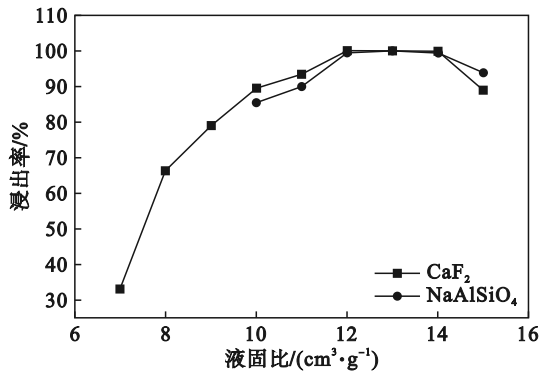


图 13 液固比对 CaF₂ 和 NaAlSiO₄ 浸出率的影响
Fig. 13 Effect of liquid-solid ratio on leaching rates of CaF₂ and NaAlSiO₄

综上所述,酸浸处理碱浸渣的最优工艺条件为反应温度 58 °C、反应时间 45 min、酸浓度 0.6 mol/L、液固比 12 cm³/g,该条件下 NaAlSiO₄, CaF₂ 接近完全浸出.

图 14 为酸浸实验最优反应条件所得典型滤渣的 XRD 图谱,通过观察发现,碱浸渣经过酸浸后滤渣主要成分为 α-Al₂O₃, SiO₂, β-Al₂O₃, FeSi₂ 和 NaAlSi₃O₈, 碱浸渣中的 NaAlSiO₄ 和 CaF₂ 在酸浸过程中均发生了反应.经检测,酸浸渣中氟质量分数小于 0.01%.酸浸残渣中的 FeSi₂ 为电解铝过程中 Fe 在高温富硅环境中反应的产物,所剩物相均具有良好的耐高温、耐腐蚀性能,可以用于建筑材料或直接进行填埋处理.

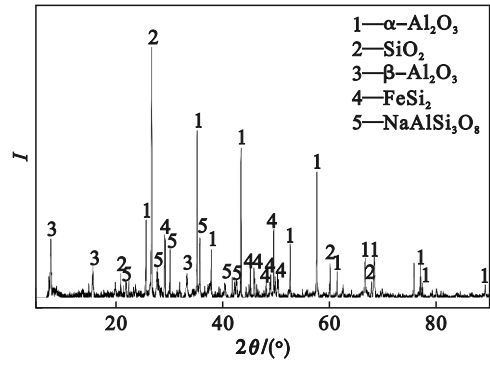


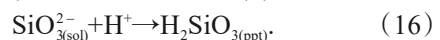
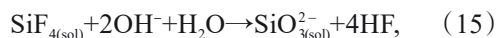
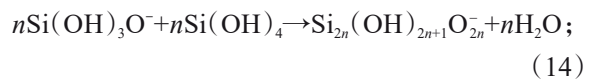
图 14 酸浸后典型渣相的 XRD 图谱
Fig. 14 XRD pattern of typical residue after acid leaching

3.3 浸出液的处理

3.3.1 硅溶胶凝胶化

酸浸实验中得到的酸浸液在静置 48 h 后,部分酸浸液出现了凝胶化现象.发现 pH 较高的酸浸液更容易出现凝胶化现象,因此,拟将碱浸液滴入酸浸液中,通过控制 pH 使硅质凝胶化,从而去除酸浸液中的硅质.

将碱浸液滴入酸浸液中,探究酸浸液中硅元素沉淀率随 pH 的变化,见表 4,发现 pH 越高,酸浸液中硅元素的沉淀率越高.相关研究表明^[27-28],当 pH 大于 2 时,酸性硅溶胶的聚合速度与 OH⁻ 浓度成正比.在酸性较强的硅溶胶溶液中,胶核表面由于水解反应,热力学电位 φ 以及胶粒的 ζ 电位为正,OH⁻ 的加入可以通过消耗 H⁺ 降低胶粒的 ζ 电位,同时胶粒稳定性下降^[28].此外,在该过程中 Si(OH)₄ 与 OH⁻ 可以迅速缩合,生成活性中间体 Si(OH)₃O⁻,其可进一步与 Si(OH)₄ 生成链式的 Si_{2n}(OH)_{2n+1}O_{2n}⁻,增大缩聚反应的速率^[26],反应过程如式(13),式(14)所示,反应式(14)是链式反应,每生成 1 个 Si_{2n}(OH)_{2n+1}O_{2n}⁻,会额外生成 1 个反应位点用以发生交联二聚反应,随着链式交联反应进行,体系的凝胶化速度会迅速增加.因此强碱溶液的加入不仅带入大量 OH⁻ 从而实现硅溶胶的迅速凝胶化,还可以使酸浸液中的 SiF₄ 和 OH⁻ 反应生成 SiO₃²⁻ 和 HF, SiO₃²⁻ 作为溶胶可以参与硅溶胶的凝胶化,反应过程如式(15),式(16)所示.



根据表 4 中的实验结果,当酸浸液的 pH≈3 时,可以去除酸浸液中 98.06% 的硅元素.将硅溶

胶置于 450 °C 加热脱水 2 h, 研磨为粉末, 然后进行 XRD 分析, 结果如图 15 所示. 观察图 15 发现, 凝胶化实验得到的主要产物为无定形相.

表 4 酸浸液中硅元素的沉淀率随 pH 的变化

Table 4 Variation of precipitation rate of silicon element in acid leaching solution with pH

pH	2.02	2.29	2.44	2.58	2.71	2.83	2.92	3.03	3.09
Si 沉淀率/%	0	19.23	40.77	72.33	84.92	89.65	95.41	98.06	98.11

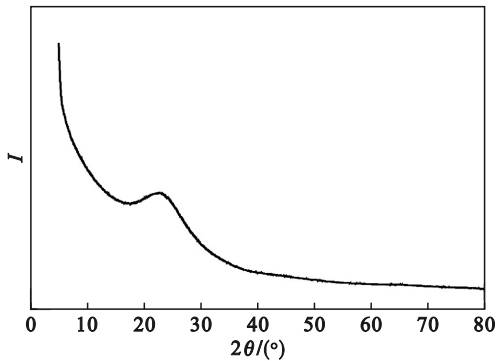


图 15 酸浸液凝胶化后所得产物的 XRD 图谱
Fig. 15 XRD pattern of product obtained after solution gelation

对粉末进行 SEM-EDS 检测, 结果如图 16 所示, 观察图 16 发现, 粉末颗粒大小不一, 图 16a 显示有纳米级颗粒吸附在较大的块状颗粒上. 选取图 16b 所示的 2 个点进行 EDS 实验, 对元素种类进行定性和定量分析, 同时使用电感耦合等离子体发射光谱(ICP)对粉末进行定量分析, 结果如表 5 所示. 实验结果表明, 粉末的主要成分为 SiO₂ 和 Al₂O₃, SiO₂ 和 Al₂O₃ 的质量分数分别为 80.76%, 16.54%, 化学式简写为 SiO₂·0.2Al₂O₃, 质量分数为 97.20%. 使用碳硫分析仪检测粉末, 发现粉末中还含有质量分数为 1.60% 的单质碳. SiO₂·0.2Al₂O₃ 可以作为原料生产铝电解防渗料、莫来石等.

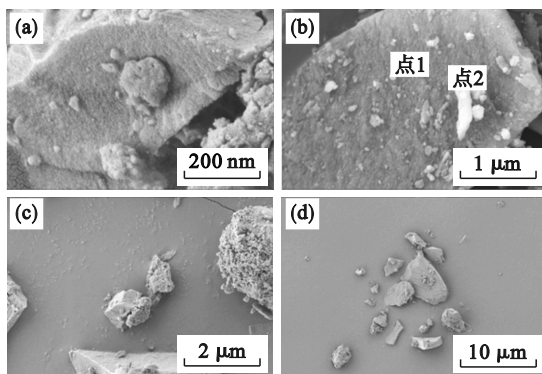


图 16 酸浸液中硅凝胶化沉淀物的形貌图
Fig. 16 Morphology of silica coagulation precipitate in acid leaching solution

3.3.2 氟化物的沉淀

常温下, 将去除硅溶胶的酸浸液缓慢倒入剩余的碱浸液中, 对所得沉淀物进行过滤、干燥并

进行 XRD 分析, 结果如图 17 所示. 观察图 17 发现沉淀物的主要成分为 CaF₂, Al(OH)₃ 和 Na₃AlF₆.

表 5 EDS 和 ICP 测得酸浸液中硅凝胶沉淀产物中 Si 和 Al 的质量分数

Table 5 Mass fraction of Si and Al in silica coagulation precipitation products in acid leaching solution measured by EDS and ICP %

元素	EDS		ICP
	点 1	点 2	
Al	8.44	9.06	8.76
Si	38.95	37.45	37.69

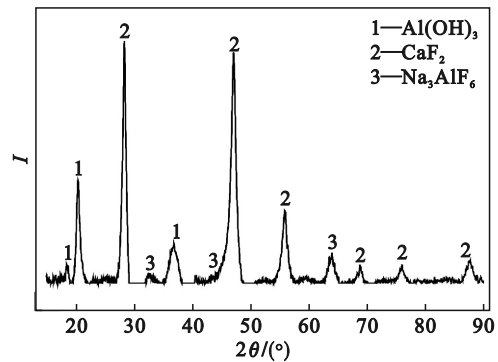


图 17 去除硅溶胶的酸浸液加入碱浸液后所得沉淀物的 XRD 图谱
Fig. 17 XRD pattern of precipitate obtained by adding alkali leaching solution to acid leaching solution after silica sol removal

不同 pH 对氟盐回收率的影响如图 18 所示. 结果表明, 当 pH 处于 2~8 之间时, 随着 pH 的升高, CaF₂, Na₃AlF₆ 的回收率也逐渐升高, 当 pH 达到 9 时, 回收率达到最高, 分别为 95.91%, 92.44%, 沉淀主要成分为 CaF₂, Al(OH)₃ 和 Na₃AlF₆, 质量分数分别为 48.41%, 25.32% 和 25.14%. 因此为了使氟盐回收率最大化, 混合液的 pH 调节至 9.

CaF₂, Na₃AlF₆, Al(OH)₃ 的溶度积 (K_{sp}) 如表 6 所示. 溶度积可以用来判断难溶物质沉淀的先后顺序, 由于 K_{sp}(CaF₂) < K_{sp}(Na₃AlF₆), 当去除硅溶胶的酸浸液加至碱液中, 认为 F⁻ 优先与 Ca²⁺ 结合生成 CaF₂ 沉淀. 酸浸液含有 Na⁺, HF, H₃O⁺, AlF_n⁽³⁻ⁿ⁾⁺, 当酸浸液加入到碱浸液中, 碱浸液中 Al(OH)₃ 和酸浸液中的 HF 和 Na⁺ 在适宜的 pH 反应生成 Na₃AlF₆ 沉淀, 反应过程如式 (17) 所示, 但

是 F^- 与 Ca^{2+} 结合之后, 剩余 F^- 的量不够与所有的 $Al(OH)_4^-$ 反应生成 Na_3AlF_6 沉淀, 故剩余 $Al(OH)_4^-$ 转化为 $Al(OH)_3$ 沉淀, 反应过程如式(18)所示.

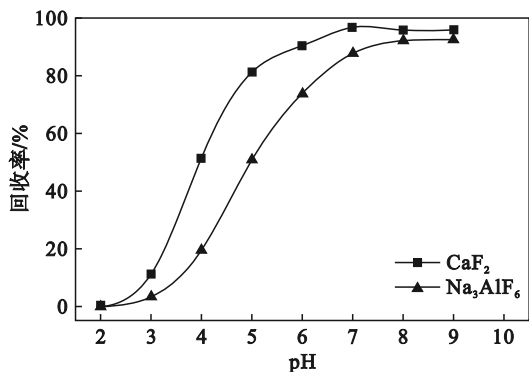
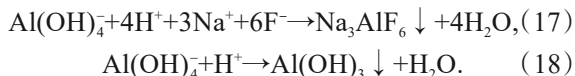


图 18 沉淀物中氟盐 (CaF_2, Na_3AlF_6) 回收率随 pH 变化

Fig. 18 Variation of fluoride salts (CaF_2, Na_3AlF_6) recovery rate with pH in precipitate

表 6 25 °C 下 $CaF_2, Na_3AlF_6, Al(OH)_3$ 的溶度积^[29]

Table 6 Solubility products of CaF_2, Na_3AlF_6 and $Al(OH)_3$ at 25 °C^[29]

种类	溶度积 K_{sp}
CaF_2	3.90×10^{-10}
Na_3AlF_6	4.22×10^{-10}
$Al(OH)_3$	1.30×10^{-33}

4 结 论

1) 碱浸处理的最优条件为反应温度 90 °C、反应时间 100 min、碱渣质量比 0.25、液固比 5 cm^3/g , Na_3AlF_6 的最大浸出率为 94.04%.

2) 酸浸处理的最优条件为温度 58 °C、反应时间 45 min、酸浓度 0.6 mol/L、液固比 12 cm^3/g , $NaAlSiO_4, CaF_2$ 接近完全浸出.

3) 在常温下将碱浸液滴入酸浸液中, 当混合液 pH 约为 3 时可过滤去除其中的硅溶胶, 加热硅溶胶 2 h 所得固体产物为 $SiO_2 \cdot 0.2Al_2O_3$.

4) 在常温下将去除硅溶胶的酸浸液加入碱浸液中, 反应得到沉淀物经烘干后的主要成分为 $CaF_2, Al(OH)_3$ 和 Na_3AlF_6 . 当 pH=9 时, CaF_2, Na_3AlF_6 的回收率最高, 分别为 95.91%, 92.44%, 此时二者的质量分数分别为 48.41%, 25.14%, 沉淀物中还含有质量分数为 25.32% 的 $Al(OH)_3$.

参考文献:

[1] Yurkov A. Refractories and carbon cathode materials for

aluminium reduction cells [M]// Yurkov A. Refractories for Aluminium. Cham: Springer International Publishing, 2014: 65-208.

[2] 王耀武, 彭建平, 狄跃忠, 等. 铝电解槽干式防渗料在电解过程中的反应机理探讨 [J]. 化工学报, 2019, 70(3): 1035-1041.

(Wang Yao-wu, Peng Jian-ping, Di Yue-zhong, et al. Mechanism of deterioration for dry barrier material in aluminum electrolysis cells [J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(3): 1035-1041.)

[3] 王耀武, 桓书星, 狄跃忠, 等. 铝电解槽废耐火材料的危害与处理方法的研究现状 [J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(3): 42-47.

(Wang Yao-wu, Huan Shu-xing, Di Yue-zhong, et al. The harmless of spent refractory in aluminum electrolysis cells and summary of its treatment [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(3): 42-47.)

[4] Kruger J, Thome R, Moritz D, et al. Rotating apparatus for manufacturing hydrogen fluoride: US4362701 [P]. 1982-12-07.

[5] Brooks D G, Cutshall E R, Banker D B, et al. Thermal treatment of spent pot liner in a rotary kiln [M]// Tomsett A, Johnson J. Essential Readings in Light Metals. Cham: Springer International Publishing, 2016: 1044-1048.

[6] 宋云霞, 薛济来, 朱骏, 等. 电热还原铝电解槽废旧防渗料制备粗铝硅合金的研究 [C]// 中国有色金属协会第八届冶金工程科学论坛论文集. 北京: 北京科技大学出版社, 2009: 199-202.

(Song Yun-xia, Xue Ji-lai, Zhu Jun, et al. Study on carbon-thermal reduction process of producing aluminum-silicon alloy from aluminum reduction pot linings [C]// Proceedings of the 8th Metallurgical Engineering Science Forum of China Nonferrous Metals Association (CNMA). Beijing: University of Science and Technology Beijing Press, 2009: 199-202.)

[7] 刘佳智, 王耀武, 张立达, 等. 真空热还原处理铝电解槽废防渗料的研究 [J]. 轻金属, 2021(4): 19-23.

(Liu Jia-zhi, Wang Yao-wu, Zhang Li-da, et al. Study on disposal process for spent dry barrier of aluminum pots by vacuum thermal reduction [J]. *Light Metals*, 2021(4): 19-23.)

[8] 王天, 王耀武, 张立达, 等. 真空热还原石灰固化法处理铝电解槽废耐火材料的研究 [J]. 材料与冶金学报, 2020, 19(3): 185-189, 195.

(Wang Tian, Wang Yao-wu, Zhang Li-da, et al. A study on the treatment of spent refractory materials of aluminum electrolytic cell by vacuum thermal reduction and lime solidification process [J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2020, 19(3): 185-189, 195.)

[9] Hou W Y, Li H S, Li M, et al. Recycling of spent refractory materials to produce Al-Si master alloys via the aluminum reduction cell [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 289: 125162.

[10] Liu F Q, Xie M Z, Liu W, et al. Footprint of harmful substances in spent pot lining of aluminum reduction cell [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(7): 1956-1963.

[11] Chen Y R, Li P, Bu X N, et al. Resource utilization strategies for spent pot lining: a review of the current state [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 300: 121816.

[12] Nie Y F, Guo X Y, Guo Z H, et al. Defluorination of spent pot lining from aluminum electrolysis using acidic iron-containing solution [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 194:

- 105319.
- [13] Yang K, Li J, Huang W L, et al. A closed-circuit cycle process for recovery of carbon and valuable components from spent carbon cathode by hydrothermal acid-leaching method[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 318: 115503.
- [14] Yuan J, Xiao J, Li F C, et al. Co-treatment of spent cathode carbon in caustic and acid leaching process under ultrasonic assisted for preparation of SiC [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 41: 608–618.
- [15] Xu Z B, Xu L, Han Z H, et al. Research on microwave hydrothermal alkaline leaching defluorination of spent cathode carbon from aluminum electrolysis [J]. *Minerals Engineering*, 2023, 201: 108168.
- [16] Xiao J, Yuan J, Tian Z L, et al. Comparison of ultrasound-assisted and traditional caustic leaching of spent cathode carbon (SCC) from aluminum electrolysis [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 40: 21–29.
- [17] Bonadia P, Valenzuela F A O, Bittencourt L R, et al. Aluminosilicate refractories for aluminum cell linings [J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 2005, 84(2): 26–31.
- [18] Allaire C. Refractory lining for alumina electrolytic cells [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, 75(8): 2308–2311.
- [19] Schöning C, Grande T, Siljan O J. Cathode refractory materials for aluminium reduction cells [M]//Tomsett A, Johnson J. *Essential Readings in Light Metals*. Cham: Springer International Publishing, 2016: 849–856.
- [20] Murata K J. Internal structure of silicate minerals that gelatinize with acid [J]. *American Mineralogist*, 1943, 28(11/12): 545–562.
- [21] 张爱芬, 马慧侠, 白万里. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定铝电解槽用干式防渗料中主次成分[J]. *冶金分析*, 2014, 34(5): 25–29.
(Zhang Ai-fen, Ma Hui-Xia, Bai Wan-li, et al. Determination of major and minor components in dry barrier of aluminum electrolytic cell by X-ray fluorescence spectrometry with sample fusion preparation [J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(5): 25–29.)
- [22] 朱新伟, 刘双, 熊毅. 铝电解槽用新型干式防渗料性能的研究[J]. *轻金属*, 2009(10): 26–30.
(Zhu Xin-wei, Liu Shuang, Xiong Yi, et al. Studies on a new phase plate dry barrier for aluminium electrolytic cell [J]. *Light Metals*, 2009(10): 26–30.)
- [23] 抚顺铝业有限责任公司. 氟化钠化学分析方法第2部分: YS/T 535.2—2009 [S]. 北京: 中华人民共和国工业和信息化部, 2010.
(Fushun Aluminum Co. Method of chemical analysis for sodium fluoride, part 2: YS/T 535.2—2009 [S]. Beijing: Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China, 2010.)
- [24] 中华人民共和国工业和信息化部. 氟化钠: YS/T 517—2009 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
(Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China. Sodium fluoride: YS/T 517—2009 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2009.)
- [25] Hench L L, West J K. The sol-gel process [J]. *Chemical Reviews*, 1990, 90(1): 33–72.
- [26] Wen L Y, Xu J C, Yang Q, et al. Gelation process of nanosilica sol and its mechanism: molecular dynamics simulation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2020, 216: 115538.
- [27] Terry B. The acid decomposition of silicate minerals, part II: hydrometallurgical applications [J]. *Hydrometallurgy*, 1983, 10(2): 151–171.
- [28] Moqadam M, Riccardi E, Trinh T T, et al. Rare event simulations reveal subtle key steps in aqueous silicate condensation [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(20): 13361–13371.
- [29] 马荔, 陈虹锦. 基础化学 [M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2011: 462.
(Ma Li, Chen Hong-jin. Basic chemistry [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 462.)