

# 探究铝电解大修渣火法除氟除氰工艺

苏华阳 魏文

中环信环保有限公司 河南 南阳 474263

**摘要:** 铝电解大修渣中, 氟化物及氰化物含量超标, 属于危险废物。通过实验研究了以氧化钙作为除氟剂, 在高温条件下, 大修渣的球磨粒径、除氟剂用量、反应时间、温度对除氟除氰效果的影响。实验结果表明: 大修渣的球磨粒径越小, 其与除氟剂的反应就越充分, 除氟效果越好, 当大修渣的球磨粒径大于100目后, 对大修渣除氟除氰的效果影响不大; 大修渣与氧化钙的最佳用量为大修渣: 除氟剂 = 7~8: 1; 反应时间超出5h, 温度升高至1000℃后, 对大修渣除氟除氰的效果影响不大; 温度850℃, 反应时间1h, 大修渣中的氰化物就可完全分解。

**关键词:** 大修渣; 火法工艺; 除氟; 除氰

引言: 现代铝工业生产采用冰晶石-氧化铝熔盐电解法。熔融冰晶石是溶剂, 氧化铝作为溶质, 以碳素体作为阴阳两极, 通入强大的直流电后, 在950~970℃下, 在电解槽内的两极上进行电化学反应。在电解铝生产过程中, 由于高温熔融电解质的腐蚀、渗透作用, 导致电解槽内衬结构发生了形变和破裂, 槽内的电解质和铝液从裂缝漏入电解槽底部, 使电解槽无法正常使用。因此, 平均每隔一段时间就需要对铝电解槽进行大修, 其过程中清除的废渣被称为大修渣。目前大修渣无害化处理技术主要采用火法处理工艺<sup>[1]</sup>, 首先将大修渣破碎、磨细后加入一定量的石灰石混合均匀, 在回转窑内高温焙烧, 其中氟化物与石灰反应被固化, 同时高温下将氰化物分解, 焙烧残渣可用作水泥的辅助材料。本文研究大修渣的球磨粒径、除氟剂用量、反应时间、温度对除氟除氰效果的影响, 为实际生产的工艺参数设置提供数据支持。

## 1 实验方法

### 1.1 仪器设备

实验仪器包括: 破碎机、球磨机、电子天平、pH计、全自动翻转震荡仪、电热鼓风干燥箱、马弗炉、氰化物蒸馏装置、离子色谱仪等。

### 1.2 实验方法

实验料样需先经破碎机破碎, 经球磨后使用不同目数的筛子筛成不同粒径的料样, 测试料样的氟含量及氰化物含量, 分析球磨粒径对料样的氟含量及氰含量是否有影响。分别取等量的不同粒径的料样, 加入适量的除氟剂混匀, 在850℃下灼烧3h, 测试灼烧后样品的氟含量及氰含量, 分析球磨粒径对大修渣除氟除氰效果的影响, 确定合适的球磨粒径。选取适当粒径的料样, 加入适量的除氟剂混匀, 在850℃下灼烧, 控制反应时间, 测

试灼烧后样品的氟含量及氰含量, 分析反应时间对大修渣除氟除氰效果的影响, 确定合适的反应时间。选取适当粒径的料样, 控制除氟剂的添加量, 在850℃下灼烧一段时间, 测试灼烧后样品的含氟量, 分析除氟剂用量对除氟的影响, 找出除氟剂的最佳用量。选取适当粒径的料样, 加入适量的除氟剂混匀, 控制反应温度, 灼烧一段时间, 测试灼烧后样品的含氟量及氰含量, 观察反应温度对大修渣除氟除氰效果的影响<sup>[2]</sup>。

### 1.3 检测方法

#### 1.3.1 含水率测定

用已恒重的瓷坩埚在天平上称取约5g样品, 放入电热鼓风干燥箱内, 于105℃下烘干2h, 取出放入干燥器内, 冷却至室温后称重, 再重复烘干2h, 冷却, 称至恒重(两次称量值的误差小于±0.05g), 计算样品含水率。

#### 1.3.2 样品浸出

第一, 浸提剂配置: 用胶头滴管滴加10滴质量比为2:1的浓硫酸和浓硝酸混合液至5L水中, 使pH为3.20±0.05。第二, 翻转浸出: 称取30g样品, 置于2L翻转瓶内, 根据样品的含水率计算出所需浸提剂的体积(液固比10:1), 加入浸提剂, 合上内盖, 拧紧外盖, 倒转翻转瓶, 保证瓶内溶液不渗漏。将翻转瓶固定在全自动翻转震荡仪内, 转速设定为30r/min, 于室温下震荡18h。每翻转一批样品, 同时做一个浸出空白。翻转结束后, 取下翻转瓶, 置于通风橱内, 打开瓶盖并静置30min, 过滤收集浸出液, 用于氟化物的测定。参照上述步骤, 以纯净水为浸提剂, 浸出液用于氰化物的测定。

#### 1.3.3 氟化物检测

第一, 氟离子标准贮备液: 准确称取2.2100g氟化钠溶于适量水中, 移入1000ml容量瓶, 用水稀释定容至标线, 混匀, 氟离子浓度为1000mg/L。第二, 氟离子标准

使用液：移取25ml氟离子标准贮备液于500ml容量瓶中，稀释定容至标线，混匀，氟离子浓度为50mg/L。第三，淋洗贮备液：称取19.078g碳酸钠和14.282g碳酸氢钠溶于适量水中，移入1000ml容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。此溶液碳酸钠浓度0.18mol/L，碳酸氢钠0.17mol/L。第四，淋洗使用液：取10ml淋洗贮备液置于1000ml容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液碳酸钠浓度1.8mmol/L，碳酸氢钠浓度1.7mol/L。第五，氟离子标准曲线的绘制：分别准确移取0.00ml、1.00ml、2.00ml、5.00ml、10.00ml、20.00ml氟离子标准使用液于一组100ml容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。其浓度分别为0.00mg/L、0.50mg/L、1.00mg/L、2.50mg/L、5.00mg/L、10.00mg/L，按其浓度由低到高的顺序依次进入离子色谱仪，结束后对谱图进行处理，绘制标准曲线。第六，样品检测：量取50ml浸出液，依次经0.22 $\mu$ m滤膜及C18柱过滤，去除浸出液中的固体颗粒和有机物。移取过滤后的浸出液5ml于500ml容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。将稀释后的样品注入离子色谱仪测定氟离子浓度。若测定结果超出标准曲线范围，再根据所得结果选择适当的稀释倍数重新进样分析<sup>[3]</sup>。

#### 1.3.4 氟化物检测

第一，淋洗使用液：溶解20.5g无水乙酸钠至995ml水中，用0.2 $\mu$ m微孔滤膜过滤。而后加入5.20ml50%NaOH于995ml醋酸钠溶液中。此溶液氢氧化钠浓度100mmol/L，乙酸钠250mmol/L。第二，氢氧化钠溶液（250mmol/L）：称取10g氢氧化钠溶于水中，稀释至1000ml，摇匀，贮存于聚乙烯瓶中。第三，氟根离子标准使用液（1000 $\mu$ g/L）：移取10.00ml氟化物标准溶液（100mg/L）于1000ml棕色容量瓶中，用氢氧化钠溶液稀释至标线，摇匀，临用现配。第四，氟根离子标准曲线的绘制：分别准确移取0.00ml、0.25ml、0.50ml、1.00ml、2.00ml、4.00ml氟根离子标准使用液于一组100ml容量瓶中，用氢氧化钠溶液稀释定容至标线，摇匀。其浓度分别为0.0 $\mu$ g/L、2.5 $\mu$ g/L、5.0 $\mu$ g/L、10.0 $\mu$ g/L、20.0 $\mu$ g/L、40.0 $\mu$ g/L，按其浓度由低到高的顺序依次进入离子色谱仪，结束后对谱图进行处理，绘制标准曲线。第五，样品检测：准确量取10ml浸出液，移入蒸馏瓶，再加入200ml纯水的氢氧化钠溶液作为吸收液，快速加入10ml浓硫酸于蒸馏瓶中，立刻加盖。打开电炉，以2~4ml/min的速度加热蒸馏。接收瓶内试样临近100ml时停止蒸馏，用少量水冲洗馏出液导管后取出接收瓶，用水定容至100ml。将样品注入离子色谱仪测定氟根离子浓度，若测定结果超出标

准曲线范围，再根据所得结果选择适当的稀释倍数重新进样分析。

## 2 实验结果

### 2.1 球磨粒径

分别称取100g不同粒径的实验料样，各加9.44g除氟剂，混匀，在850 $^{\circ}$ C下灼烧3h，灼烧后料样氟化物、氟化物含量及变化趋势。由结果表明，球磨粒径越小，即大修渣料样磨的越细，灼烧后的样品氟化物越少，球磨粒径>100目时，灼烧后的样品氟化物含量差别不大，这就说明当球磨粒径>100目后，氟化物含量受球磨粒径的影响较小；灼烧后料样的氟化物均未检出。过小的球磨粒径即会增加生产成本也易造成粉尘污染，因此，大修渣的球磨粒径可定为100目。

### 2.2 反应时间

分别称取100g球磨粒径100目的实验料样，各加9.44g除氟剂，混匀，在850 $^{\circ}$ C下灼烧不同的时间，灼烧后料样氟化物、氟化物含量及变化趋势。由结果可知，随着灼烧时间的增长，灼烧后样品的氟含量随之降低，待灼烧5h后，氟含量趋于稳定；850 $^{\circ}$ C灼烧1h后，料样中的氟化物已完全分解。生产成本会随着反应时间的增长而增加，综合考虑除氟除氟的效果，结合生产及成本因素，5h是相对比较合适的反应时间<sup>[4]</sup>。

### 2.3 除氟剂用量

分别称取100g球磨粒径100目的实验料样，加入不同量的除氟剂，混匀，在850 $^{\circ}$ C下灼烧5h，灼烧后料样氟化物含量及变化趋势如图1所示。由图中可知，随着除氟剂用量的增加，灼烧后样品的氟含量随之降低，除氟剂用量达到12.58g，即当实验料样与除氟剂用量之比小于8后，氟含量降低趋势趋于平缓，但除氟剂用量增加会增加生产成本，因此考虑到生产成本因素，大修渣与氧化钙的最佳用量为大修渣：除氟剂=7~8：1。



图1 除氟剂用量对除氟除氟效果的影响

### 2.4 温度

分别称取100g球磨粒径100目的实验料样，加入12.58g除氟剂，混匀，在不同温度下灼烧5h，灼烧后料样氟化物、氟化物含量及变化趋势如图2所示。由图中可

知,随着温度的升高,灼烧后样品的氟含量随之降低,当温度超过1000℃后,小试样品的氟含量差别不大;在850℃下灼烧5h,料样中的氟化物已完全分解。因生产成本会随着温度的升高而增加,综合考虑除氟除氧的效果,结合生产及成本因素,最佳反应温度为1000℃<sup>[5]</sup>。

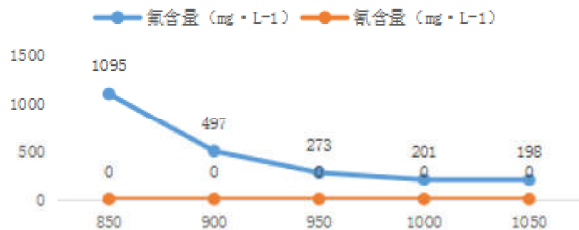


图2 温度对除氟除氧效果的影响

### 结束语

通过以上实验,得出大修渣火法除氟除氧过程中的工艺参数。实验结果表明:大修渣的球磨粒径越小,其与除氟剂的反应就越充分,除氟效果越好,当大修渣的球磨粒径大于100目后,对大修渣除氟除氧的效果影响不大;大修渣与氧化钙的最佳用量为大修渣:除氟剂 =

7~8:1;反应时间超出5h,温度升高至1000℃后,对大修渣除氟的效果影响不大;反应时间超出1h,温度升高至850℃后,大修渣中的氟化物就可完全分解。综合考虑除氟除氧的效果,结合生产及成本因素,大修渣球磨粒径可定为100目,最佳反应时间5h,大修渣与氧化钙的最佳用量为大修渣:除氟剂 = 7~8:1,温度1000℃。

### 参考文献

- [1]陈喜平.电解铝废槽衬处理技术的最新研究[J].轻金属,2011,(12):21-24+29.
- [2]王海斌,朱江凯,李勇等.电解铝大修渣的无害化处理研究进展[J].化工科技,2020,28(06):69-74.
- [3]董良民,焦芬,刘维等.电解铝大修渣处置研究进展[J].矿产综合利用,2023,(02):159-168.
- [4]刘丰.电解铝大修渣无害化处理任重道远[J].环境经济,2018,(17):62-63.
- [5]董贝.协同处置电解铝大修渣对熟料生产及环保排放影响分析[J].新世纪水泥导报,2023,29(05):8-11.