

电极铝箔生产废渣制备高纯度氧化铝工艺初探

陈郑楚 涂维 葛家俊 孟紫阳 马俊红 汪远星

新疆大学 化工学院 新疆维吾尔自治区乌鲁木齐市 830000

DOI: 10.12238/ems.v7i3.12265

[摘要] 电极铝箔生产过程中产生的含铝酸在中和处理时,会产生大量氢氧化铝废渣,造成铝资源的浪费,不利于企业的可持续发展。本文以电极箔生产废渣为原料,通过水热酸洗,种分分解以及种分分解耦合水热酸洗的方法对其进行处理,从资源化利用的角度将废渣转化成高纯度的氧化铝产品,以实现绿色生产。实验结果表明:种分分解耦合水热酸洗法能够显著降低氢氧化铝废渣中主要杂质元素钠及磷的含量,以该氢氧化铝焙烧可制备纯度>99.5%的氧化铝产品,具有一定应用价值,并且通过调整晶种的粒度可以实现对所制备氧化铝产品粒度的控制。本研究为电极箔废渣资源化利用提供了一条有效途径。

[关键词] 电极铝箔; 废渣处理; 资源化利用; 氧化铝

前言

电极铝箔是铝电解电容器的关键组成材料,电容器的储能能力与电极箔材料的厚度、相对面积有关,只有缩小电极箔厚度或者扩大表面积才能获得更大的电容。然而,为了避免电容材料被电流击穿,对电容器的生产都有最小安全厚度的要求,所以扩大表面积成为了提升电容的重要途径。电极箔的腐蚀工艺就是通过强酸等溶液使电极箔表面产生坑体,从而有效增大其表面积从而提高比电容,在此基础上,再通过化成工艺将腐蚀箔进行氧化获得氧化膜介质。电极箔的腐蚀和化成工艺是生产电极箔的核心工序,也是铝电解电容器技术含量与附加值最高的部分。

在电极箔的生产的腐蚀和化成工艺中,都涉及到酸处理过程,会产生大量的含酸废液,且废液中含有大量铝盐。目前对于电极铝箔含酸废液的处理方法是化学中和法,通过加入生石灰等碱性物质来中和废液中的酸性物质^[3-4]。这种方法简单易行,但会产生大量含铝(主要是氢氧化铝)固体废物,造成铝资源的浪费,对其进行资源化利用有重要意义。

在本工作中我们以新疆众和有限公司电极箔生产废渣为原料,分别利用水热处理、种分分解及种分分解耦合水热处理等^[5-9]方式对电极铝箔废渣中的氢氧化铝进行提纯处理,通过优化实验条件,最终获得了纯度>99.5%,粒度不同的 γ -氧化铝产品,为电极铝箔废渣中铝资源的回收和利用提供了一种有效途径^[10-11]。

1 实验

1.1 主要原料

电极箔生产废渣:固含量 25%,新疆众和股份有限公司;氢氧化钠:分析纯(A.R),天津市鑫铂特化工有限公司;氢氧化铝(晶种 1),分析纯(A.R),天津市致远化学试剂有限公司;氢氧化铝(晶种 2),99.5%,扬州帝蓝化工原料有限公司;盐酸:分析纯(A.R),天津盛淼精细化工有限公司。

1.2 实验仪器

85-1 磁力搅拌器:金坛市医疗仪器厂;KJ GROUP 真空抽滤泵:深圳科晶智达科技有限公司;GSL-1100 马弗炉:合肥科晶材料技术有限公司;KQ5200E 超声波清洗机:昆山市超声仪器有限公司;DZF-6020 真空干燥箱:上海齐欣科学仪器有限公司;TGL-16G 台式离心机:上海安亭科学仪器厂;JF2004 电子天平:余姚市金诺电子天平有限公司。

1.3 物理化学表征方法

采用德国布鲁克公司 D8 advance 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)对样品的晶体结构进行分析;采用日本日立公司高分辨场发射扫描电镜 Hitachi SU8010 耦合的能谱仪(EDS 测试)面扫及日本理学的 Rigaku ZSX Primus III+ X 射线荧光光谱仪(XRF),分析样品的元素种类及含量;采用的是丹东百特仪器有限公司 BT-9300S 激光粒度分析仪测试粒度。

1.4 废渣提纯工艺

弱酸环境水热处理提纯过程:利用稀盐酸配置不同 pH 的水溶液,将 2 克干燥后的废渣与 30 ml 一定 pH 的溶液置入水热反应釜,在 200℃ 下反应 4h,得到的产物经过滤、洗涤,在 105℃ 干燥至恒重,控制不同 pH 值获得系列提纯的氢氧化铝样品。

种分分解法提纯过程:将一定量干燥后的废渣及氢氧化钠加入蒸馏水中,在 120℃ 搅拌至完全溶解,获得偏铝酸钠溶液,溶液中苛性比值(Na_2O 和 Al_2O_3 的摩尔比)控制在 1.40~1.70 之间,废渣的浓度控制在 150g/L。在上述溶液中加入一定量氢氧化铝作为晶种(晶种系数为 0.75),自然降温至 65℃ 搅拌 12 小时,再降温至 55℃ 继续搅拌 5 小时,继续降温至 50℃ 搅拌 5 小时,最后自然降温至 45℃,搅拌 20 小时获得种分分解样品。将得到的固体样品过滤、洗涤,在 105℃ 干燥至恒重,控制不同苛性比值获得系列提纯氢氧化铝样品。

种分耦合水热法提纯过程:在以上种分法获得的优化苛性比值条件下,分别利用两种粒度的氢氧化铝作为晶种,种分得到相应的氢氧化铝样品,然后将种分得到样品在以上水热处理法中获得的优化 pH 值条件下进行水热处理,然后过滤、洗涤,干燥得到提纯的氢氧化铝样品。

1.5 氧化铝制备

将以上获得的氢氧化铝样品,在马弗炉中(空气氛围)以 10℃·min⁻¹ 升温速率加热到 900℃ 焙烧 4 h,获得相应的氧化铝产品,对其进行组成和结构分析。

2 结果与讨论

2.1 原料分析

干燥后氢氧化铝废渣经焙烧后得到样品的 XRF 分析结果如表 1 所示,可以看出,样品中主要成分为氧化铝,其含量在 74.26 wt % 左右,除此以外,样品中还含有大量的 P_2O_5 (约

21.31 wt%), 表明废渣中含有大量含磷物质, 另外 Na_2O 的含量也较高。EDS 面扫谱图中主要出现了 O、Al、P 及 Na 元素的信号峰 (图 1), 并且 EDS 定量结果显示 P/Al、Na/Al 元素质量比分别为 0.236 和 0.009, 与 XRF 的得到的相应值(0.237 和 0.010) 接近。通过以上分析看出, 电极箔生产中产生的

表 1 废渣焙烧后得到样品的 XRF 化学成分分析

组分	Al_2O_3	P_2O_5	Na_2O	SiO_2	MgO	CaO	SO_3	Fe_2O_3
Wt (%)	74.26	21.31	0.552	0.324	0.212	0.096	0.0434	0.0241

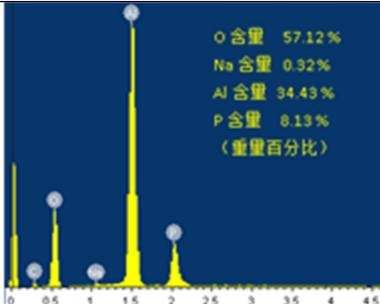


图 1 废渣焙烧后得到样品的 EDS 元素含量分析

2.2 制备氧化铝的组成及结构分析

在 pH 值分别为 3,4,5 和 6 的溶液中水热处理后的废渣, 经焙烧得到的氧化铝样品 EDS 面扫分析的结果如图 2 所示: 可以看出, 与利用废渣直接焙烧转化得到的氧化铝样品比较 (图 1), 在酸性溶液中水热处理能明显降低相应氧化铝样品中的 Na 含量, 并且随着溶液 pH 值的降低, 样品中的 Na 含量呈下降趋势 (由 0.22%降低至 0.06%); 另一方面可以看到样品中的 P 的含量并没有降低。以上结果表明, 利用弱酸溶液水热处理是脱除 Na 的有效方式, 但对于 P 的脱除没有明显作用。由于在 pH 值为 3 时, 样品的收率<90%, 因此确定 pH 值为 4 时为除 Na 最佳条件。

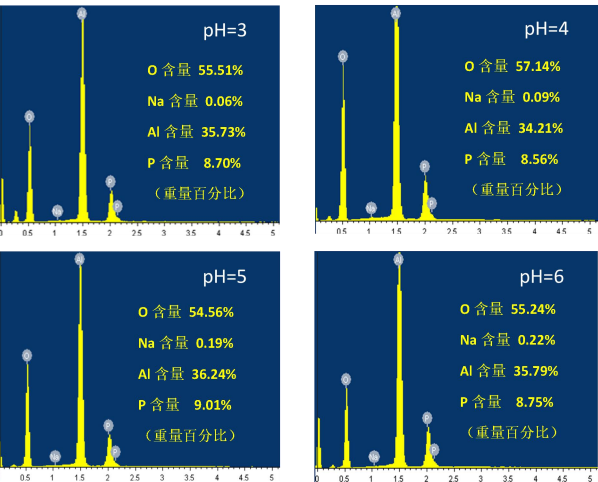


图 2 基于水热法制备氧化铝的 EDS 定量分析结果 (wt %)

图 3 给出了在不同苛性比值条件下种分获得的氢氧化铝样品, 焙烧后得到氧化铝样品的 EDS 分析结果, 可以看出, 该氧化铝样品中 Na 的含量都明显高于废渣原料中的氧化铝 (图 1), 这是由于种分分解过程中需要按照一定苛性比值加入氢氧化钠, 因此所得到的样品中 Na 含量较高, 并且会随着苛性比值增加而增加。然而, 通过对比我们可以看到, 种分分解得到的样品中 P 的含量只有 0.32-0.75%, 明显地低于废

氢氧化铝废渣中, P 杂质元素含量最高, 这应该与电极箔生产中磷酸处理工艺密切相关。其次, 废渣中 Na 杂质元素含量也相对较高, 因此在提纯过程中首先利用 EDS 对样品中 Na 和 P 的含量给予重点检测, 筛选优化工艺条件。

渣原料对应样品中的 8.13%, 表明种分分解法对除去废渣中的 P 物种具有显著作用。综合考虑样品中 Na 和 P 的含量, 选取苛性比值为 1.5 作为进一步优化的条件。另外, 不同苛性比值下种分分解率 (氢氧化铝提取率) 接近, 约为 50%。

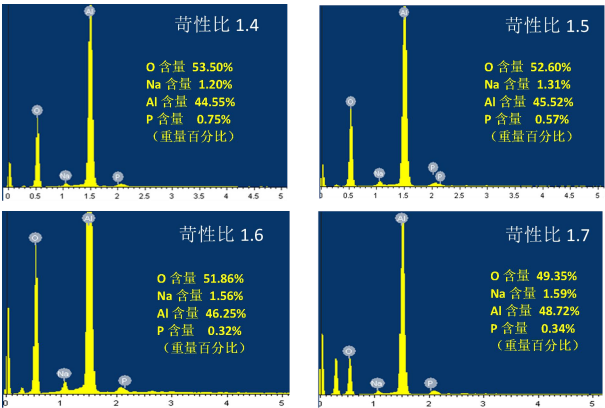


图 3 基于种分分解法制备氧化铝的 EDS 定量分析结果 (wt %)

表 2 是分别采用两种不同粒度的晶种, 基于种分耦合水热法提纯, 得到氧化铝样品的 XRF 表征结果

晶种类型		Al_2O_3	P_2O_5	Na_2O	SiO_2	CaO	SO_3	Fe_2O_3
1		99.67	0.1534	0.0511	0.0587	0.0351	0.0205	0.0107
2		99.5	0.126	0.0635	0.229	0.0358	0.0172	0.0087

从分析结果可知, 利用两种晶种制得的氧化铝纯度均在 99.5%以上, 明显高于废渣直接制备的氧化铝的纯度 (表 1), P_2O_5 和 Na_2O 的含量均显著降低。以上结果表明种分耦合水热工艺能有效降低废渣中的主要杂质含量, 显著提升所制备氧化铝产品的纯度, 并且晶种粒度对所得样品的纯度影响不大。两样品的单程收率均达到 40%。以上结果表明通过种分耦合水热法, 结合焙烧过程能够获得高纯度的氧化铝产品。

接下来对以上高纯度氧化铝产品进行粒度及晶型做进一步深入分析, 其结果如图 4 和 5 所示。从图 4 中可以看出晶种 1 的粒度主要分布在 0.5-50um 之间, 其中 15um 大小粒度占比较高 (图 4a), 由其制备的氧化铝样品粒度分布在 0.4-100um 之间, 相对晶种粒度范围增加, 且分布更不均匀 (图 4c)。晶种 2 的粒度分布在 20-200um 之间, 粒度呈良好的正态分布, 其中 90um 大小粒度占比最高 (图 4b), 由其制备的氧化铝样品粒度分布曲线也出现宽化趋势, 但主要粒度分布范围与晶种 2 类似 (图 4d)。以上结果表明, 种分分解过程中使用的晶种粒度大小及分布直接影响着所制备氧化铝样品的粒度, 两者呈正相关关系, 用粒径分布窄及粒度尺寸

大的品种有利于得到相应粒度较大, 粒度分布较均匀的氧化

铝样品, 反之亦然。

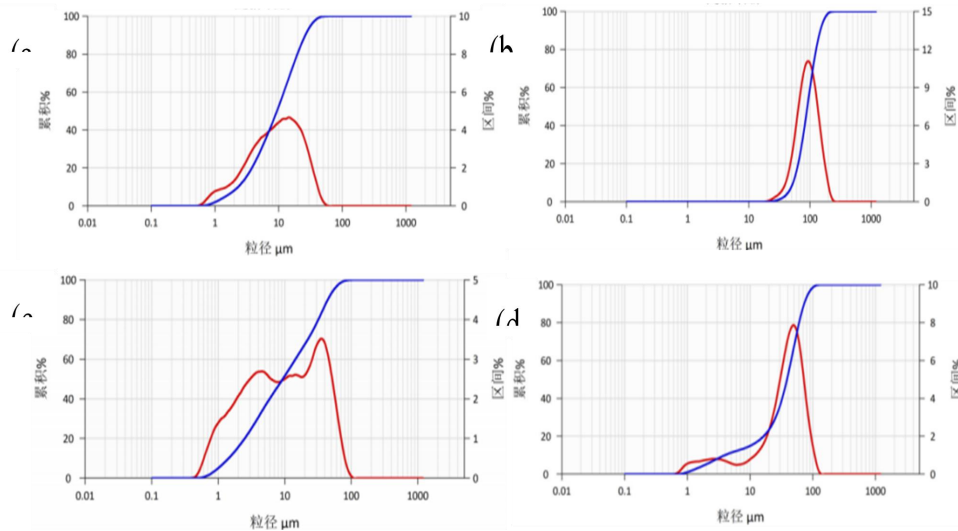


图4 氢氧化铝晶种1(a)、晶种2(b)及其对应的氧化铝样品(c和d)的粒度分析

从图5可以看出两样品均显示典型 γ - Al_2O_3 (PDF#29-0063)的特征衍射峰, 没有其他明显的杂质峰, 表明制备的氧化铝以 γ - Al_2O_3 晶型为主。

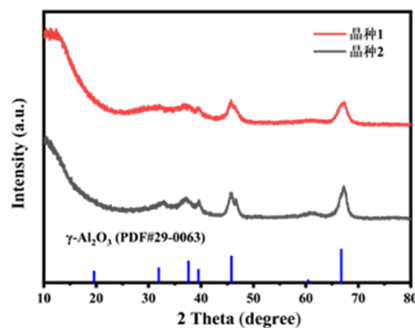


图5 不同晶种碳分耦合水热制备化铝样品的XRD分析

2.3 电极箔废渣制备高纯度氧化铝流程设计建议

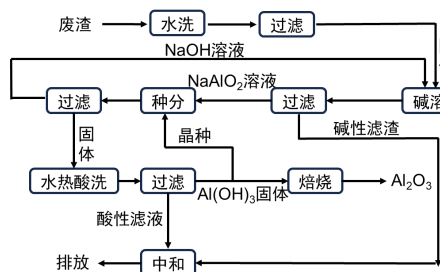


图6 种分-水热耦合工艺制备氧化铝流程图

根据以上研究结果, 对电极箔废渣制备高纯度氧化铝流程进行了设计, 如图6所示, 该工艺设计中将种分后得到的氢氧化钠溶液进行回收及循环利用, 可以进一步增加种分分解收率; 另外该工艺中将碱溶过程中少量为溶解碱性废渣与水热过程产生的弱酸性废液进行中和和后排, 实现了绿色生产。

3 结论

采用种分分解耦合弱酸环境水热处理工艺, 显著降低了电极箔废渣中主要杂质元素P和Na的含量, 在此基础上, 获得了纯度大于99.5%的 γ -氧化铝产品; 通过调变晶种粒度实

现了对所制备氧化铝粒度的控制; 所制备的氧化铝有望应用于陶瓷材料、催化剂载体及电解铝生产等领域。

[参考文献]

- [1] 陈文莲, 谢悦, 沈梓涵, 等. 金属离子对电极箔扩面腐蚀影响的研究进展[J]. 广州化工, 2021, 49 (16): 14-15.
- [2] 王伟, 张蕾. 铝电解电容器用电极箔发展现状及市场预测[J]. 有色金属加工, 2021, 50 (02): 9-10+31.
- [3] 朱洪标, 唐敏, 袁思宇, 等. 中和过滤-缺氧反硝化-好氧硝化工艺处理电极箔生产废水[J]. 水处理技术, 2024, 50 (04): 153-156.
- [4] 张莉, 姜玉峰, 蓝靖, 等. 膜集成工艺在处理铝箔腐蚀废酸中的应用研究[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40 (04): 330-338.
- [5] 姚元元. 拜耳法种分条件对氢氧化铝粒度控制影响研究[J]. 世界有色金属, 2024, (09): 40-42.
- [6] 吴文涛. 拜耳法氧化铝生产中溶液成分与氧化铝品质关系的研究[J]. 冶金与材料, 2024, 44 (08): 19-21.
- [7] 任倩, 徐婷, 张晨, 等. 氢氧化铝制备过程中铝酸钠溶液稳定性研究[J]. 轻金属, 2022, (12): 10-14.
- [8] 袁杰, 李敏, 袁着迪, 等. 超声场中偏铝酸钠溶液碳分制备氢氧化铝[J]. 湿法冶金, 2021, 40 (05): 422-426.
- [9] 刘艳玲, 卫艳丽. 二段种分法制备氢氧化铝微粉的工艺[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2021, 41 (04): 378-383.
- [10] 尹海鉴. 铝土矿资源特征及矿业可持续发展研究[J]. 内蒙古煤炭经济, 2022, (10): 153-155.
- [11] 高陇桥. 我国高纯度氧化铝电子陶瓷的技术进步[J]. 真空电子技术, 2019, (01): 32-36.

基金项目: 新疆维吾尔自治区重点研发任务专项, 磷酸废水资源化回收及处理工艺关键材料性能测试技术研发; 2022B01022;

大学生创新训练计划项目: 电极箔废渣制备高纯度氧化铝技术路线开发 (项目编号: S202310755043)