

膜电解在碱溶碳分法氧化铝生产工艺中的应用

赵 峰 余章龙 钮因健 潘军青 陈咏梅 万平玉*
(北京化工大学 理学院, 北京 100029)

摘 要: 对碱溶碳分法氧化铝生产工艺中直接影响离子交换膜电解效果的碳分母液除杂方案、电解槽结构设计、阳极评选、阳极区碳酸钠电解液浓度及电解深度、阴极区氢氧化钠浓度、操作温度、电流密度等关键技术及要素进行了初步的设计、研究和评估。研究表明:碳分母液中少量残留的铝酸根可以通过添加适量碳酸氢钠下调 pH 值至 10.2 以下,絮凝析出再滤除,然后直接移接氯碱厂的电解技术方法。电解碳酸钠生产氢氧化钠和碳酸氢钠的适宜的操作条件为:阳极 Na_2CO_3 溶液浓度 1.5~1.8 mol/L,阴极 NaOH 溶液浓度 5~7 mol/L,电解温度 80~85℃,电流密度 1000~2500 A/m²,电解深度 85~90%。采用析氧过电位较低的镍涂钎电极作阳极替代钛涂钎阳极,可以降低槽压 400 mV,但其耐过钝化腐蚀性能有待研究提高。

关键词: 离子交换膜;电解;碳酸钠;氧化铝;槽电压

中图分类号: TF821; TQ028.3; TQ151.1

引 言

目前,国内外氧化铝生产大多采用拜耳法工艺^[1],该工艺主要包括碱法溶矿、添加晶种分解铝酸钠溶液、蒸发浓缩碱液再溶矿等工序。由于种分的效率只有 50%左右,约有一半的铝酸钠随碱液进入下一生产循环,且种分时间长达 70 多小时,工效较低;此外蒸发浓缩碱液还要耗费大量能源。最近提出的碱溶碳分法氧化铝生产新工艺^[2],由碱溶工序、碳分工序和膜电解再生循环工序所组成。在碱溶工序中,是采用高浓度纯净氢氧化钠溶液进行溶矿,可避免铝酸钠的无效循环,提高溶出效果和产能。在碳分工序中,采用碳酸氢钠分解铝酸钠溶出液,可使铝酸钠很快以氢氧化铝的形式全部分解析出,大幅缩短氢氧化铝生产周期,与此同时碳酸氢钠转换为碳酸钠。在膜电解再生循环工序中,将碳分工序副产物碳酸钠溶液作为阳极液,通过膜电解过程,在阳极区获得碳酸氢钠溶液,在阴极区获得氢氧化钠溶液,这样就实现了物料氢氧化钠和碳酸氢钠的循环利用。与拜耳法相比,碱溶碳分法的优势在

于可以显著提高溶出工效、缩短分解时间、提高分解效率并省去了耗能的蒸发浓缩工序。

在碱溶碳分法氧化铝生产工艺中,膜电解碳酸钠分解为碳酸氢钠和氢氧化钠步骤是整个工艺过程的关键。其中有许多技术问题有待研究解决^[3-6]:如何经济有效地去除碳分母液中的杂质,有效延长阳离子膜的使用寿命;选择合适的电极材料,使槽电压较低且稳定,等等。本文针对上述问题开展初步研究,为碱溶碳分法氧化铝生产工艺实现工业化奠定基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

碳分母液,中国铝业公司河南分公司;碳酸钠、氢氧化钠、碳酸氢钠、盐酸,分析纯,北京化工厂。

万用表,DT9205 型,苏州仪通机电科技有限公司;数显恒流泵,HL-2B 型,上海沪西分析仪器厂;阳离子交换膜, F-4602 全氟磺酸-羧酸离子交换膜,日本旭化成公司。

1.2 膜电解实验装置及实验条件

膜电解实验装置如图 1 所示。阳极区的电解液为 Na_2CO_3 - NaHCO_3 溶液,阴极区的电解液为 NaOH 溶液;用阳离子交换膜将阳极区和阴极区隔开;阴阳极间距为 4 mm 左右;电极为网状,有利于在保持较小极间距的情况下保证电解液的更新,以降低槽电压;端板为不锈钢材质,电解有效面积为 0.012 m²。

收稿日期: 2008-12-15

基金项目: 中国铝业公司科技专项基金(08063901)

第一作者: 男,1983 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: pywan@mail.buct.edu.cn

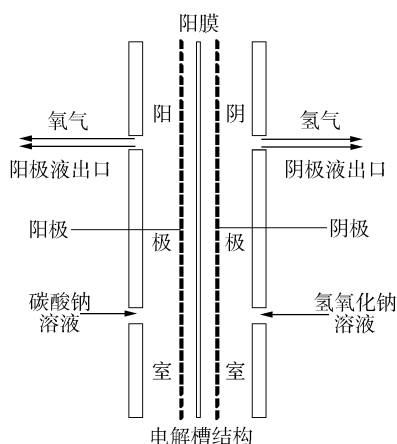
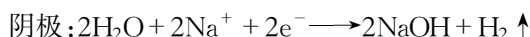
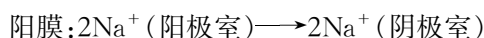
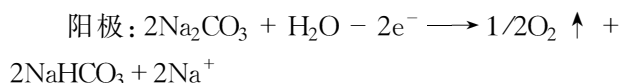


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

1.3 电解反应原理

电解时在电解槽内发生以下反应和变化。



通过电解,在阳极区可得到碳分工序所需的碳酸氢钠,在阴极区得到溶出工序所需的氢氧化钠。

2 结果与讨论

2.1 碳分母液净化除杂

碳分母液是以碳酸氢钠分解铝酸钠溶液后,经压滤机滤去氢氧化铝后的滤液,主要成分是碳酸钠,还含有少量残留的铝酸根以及铁、钙、镁、硅等从矿石中溶出的杂质。

碳分母液的 pH 值通常大于 12,少量残留在其中的铝酸根可以稳定存在,很难以沉淀的形式析出。逐渐向碳分母液中添加碳酸氢钠的实验结果表明,向 1 L、2 mol/L 浓度的碳酸钠溶液中加入碳酸氢钠,添加 0.3 mol 以上即可将 pH 值降至 10.2 以下。当碳分母液的 pH 值降至 10.2 以下时,碳分母液中的铝酸根将全部转化为絮状沉淀析出,过滤去除即可达到离子膜电解的指标要求,不必继续调低 pH 值。

2.2 电解电极材料的选择

为了降低碳酸钠电解的槽电压,应在考虑成本、使用寿命的前提下,尽量选择析氢和析氧过电位较低的阴、阳极。由电解反应原理可知,膜电解碳酸钠的阴极反应过程与离子膜法氯碱生产的阴极反应一致,因此本文中以商品化的网状镍涂钉电极作阴极,

分别以网状钛涂钉电极、铂电极、石墨电极、镍涂钉电极作为阳极,测试电解槽的槽电压,结果如图 2 所示。

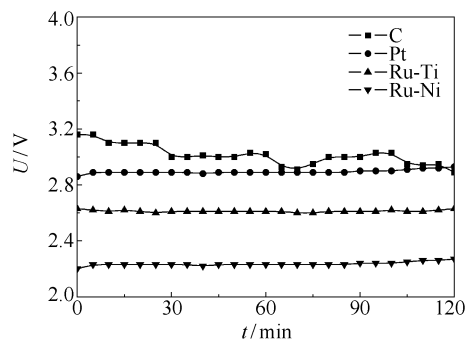


图2 阳极材料对槽电压的影响

Fig. 2 Effect of the anode material on cell voltage

由图 2 可见,以镍涂钉电极、钛涂钉电极和铂电极作阳极时的槽电压比较平稳,而以石墨作阳极时的槽电压较高且波动较大。可能与石墨电极表面活性较低、析氧过电位较高或与石墨电极表面气体附着、脱落、搅动等因素有关。

钛涂钉电极造价适中、耐蚀性强,选作阳极时使用寿命长,不足之处在于其析氧过电位不及其析氯过电位低,电解时槽电压较高,还有较大的降压空间待挖掘。铂电极价格昂贵,而且用作阳极时的槽电压高于钛涂钉电极,不宜选作阳极。用镍涂钉电极作阳极时的槽电压可比钛涂钉电极作阳极时的槽电压低 400 mV,这可能与涂钉层下裸露出的金属镍被氧化生成析氧过电位很低的低价氧化镍有关^[7]。用镍涂钉电极替代钛涂钉电极作阳极可望节电 15%,但尚需研究解决因外露镍发生过钝化腐蚀溶解而导致涂钉层脱落的问题。综合考虑,还是钛涂钉电极作阳极比较合适。

2.3 阳极区碳酸钠电解液适宜的浓度范围

提高阳极区电解液浓度,有利于提高电导率降低电耗,有利于提高单位碳分液的碳分能力,但必须考虑高浓度 Na_2CO_3 溶液在深度电解和温度较低的情况下容易出现过饱和和结晶析出的问题。阳极区碳酸钠电解液的浓度上限主要受 Na_2CO_3 - NaHCO_3 - H_2O 体系的相图制约,根据碳酸钠和碳酸氢钠的溶解度关系^[8]绘制的相图见图 3。从图 3 可以看出,对于一定浓度的碳酸钠电解液而言,随着电解的深入和温度的降低,由于溶解度的关系,碳酸钠和碳酸氢钠出现过饱和和结晶析出的可能性增加;为了防止电解液饱和析出,在操作温度分别为 75, 50, 25 °C 的

条件下,电解液中碳酸根的总浓度应分别不高于 2、1.5 和 1 mol/L。考虑到实际电解温度一般在 75℃ 左右,为保险起见,阳极区碳酸钠电解液浓度应控制在不超过 1.8 mol/L 为宜。

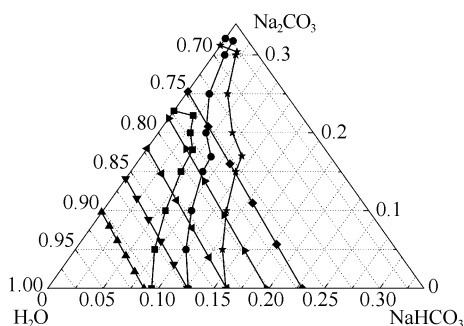


图3 碳酸钠-碳酸氢钠溶解度相图

Fig.3 Solubility phase diagram of sodium carbonate sodium bicarbonate

不同浓度的碳酸钠溶液,电解时的槽电压也不一样。图4是以钛涂钌电极为阳极、镍涂钌电极为阴极,在阴极液为 6 mol/L 的 NaOH 溶液,电解温度为 75℃,电流密度为 1000 A/m² 的条件下的电解结果。

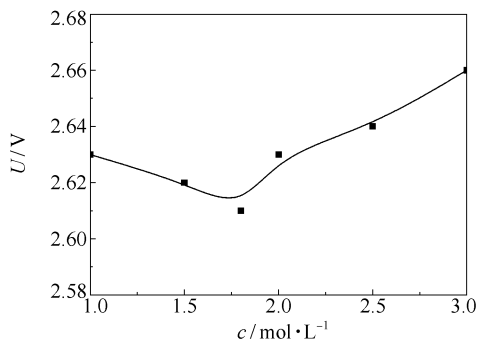


图4 碳酸钠浓度对槽电压的影响

Fig.4 Effect of sodium carbonate concentration on cell voltage

从图4可以看出,在 Na₂CO₃ 浓度为 1.8 mol/L 附近时,槽电压出现最低值,若继续增加碳酸钠溶液浓度,槽电压不降反升,可能与溶液浓度过高时活度系数下降导致导电能力下降有关,也可能与电解生成的溶解度较低的碳酸氢钠析出并附着在阳离子交换膜上有关^[9]。因此选用 1.5~1.8 mol/L 的碳酸钠溶液进行电解。

2.4 阳极碳酸钠电解深度对电解槽电压的影响

阳极电解深度是指阳极液中被电解了的碳酸钠占碳酸钠总质量的分。

图5是以钛涂钌电极为阳极、镍涂钌电极为阴

极,在阴极液为 6 mol/L 的 NaOH 溶液,阳极液为 1.8 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液,电解温度为 75℃,电流密度为 1000 A/m² 的条件下的电解结果。

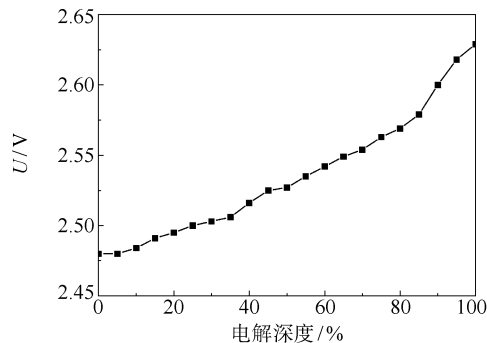


图5 碳酸钠电解深度对槽电压的影响

Fig.5 Effect of sodium carbonate electrolysis depth on cell voltage

从图5可以看出,随着阳极碳酸钠溶液电解深度的增加,槽电压缓慢上升,当电解深度超过 90% 时槽电压上升较快。这是因为随着电解的深入,碳酸氢钠浓度越来越高,析出的二氧化碳气体的量增加,致使碳酸钠浓度越来越低,溶液导电性越来越差。综合考虑,碳酸钠电解深度控制在 85%~90% 为宜。

2.5 阴极区氢氧化钠浓度对膜电解碳酸钠槽电压的影响

改变阴极液浓度会对槽电压产生影响。阴极区氢氧化钠溶液浓度对槽电压的影响见图6,其实验条件为:阳极为钛涂钌电极,阴极为镍涂钌电极,阳极液为 1.8 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液,电解温度为 75℃,电流密度为 1000 A/m²。

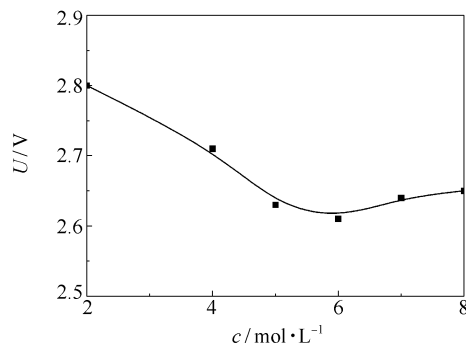


图6 氢氧化钠浓度对槽电压的影响

Fig.6 Effect of sodium hydroxide concentration on cell voltage

由图6可以看出,随着氢氧化钠浓度的升高,电解槽电压先降后升,在氢氧化钠浓度达到 6 mol/L 附近时槽电压出现最低值,究其原因可能有两方面:

(1)阴极液导电性随着氢氧化钠浓度升高而升高,致使槽电压下降;(2)随着阴极室 Na^+ 浓度升高,阳极室的钠离子通过阳离子膜进入阴极区变得困难,致使槽电压升高,在阴极液中氢氧化钠浓度升高至 6 mol/L 左右时,后者的影响开始大于前者。由此可得出适宜的阴极液浓度范围为 5~7 mol/L 的氢氧化钠溶液。

2.6 温度对膜电解碳酸钠槽电压的影响

电解过程中会放出热量使电解液温度升高,随电流密度大小而增减,工业中应根据实际情况予以充分考虑。本实验中使用小电解槽,放出的热量较少,在水浴锅中可基本保持温度恒定。

温度的升高,有利于提高电解液的电导率和膜的透过能力,从而使槽电压降低。温度对碳酸钠膜电解槽电压的影响如图 7 所示。实验条件为:阳极为钛涂钉电极,阴极为镍涂钉电极,阳极液为 1.8 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液,阴极液为 6 mol/L 的 NaOH 溶液,电流密度为 1000 A/m^2 。

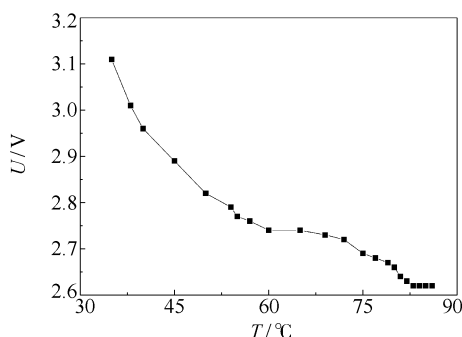


图 7 温度对槽电压的影响

Fig. 7 Effect of temperature on cell voltage

由图 7 可知:槽电压随温度的升高而降低,在 60 °C 左右下降速度开始减缓,在 82 °C 以后稳定在 2.6 V 左右,继续升温槽电压基本无变化,而且温度高于 90 °C 时,会导致膜起泡使膜寿命降低,因此温度以控制在 80~85 °C 为宜。

2.7 电流密度对电解的影响

由于膜电解碳酸钠是一个新的体系,在实验过程中阳离子交换膜的性能、状态对电解过程有着非常重要的影响,它不仅影响了膜电解的槽电压,同时密切关系着电流效率的高低。当前的阳离子交换膜主要针对氯碱工业的特性而设计,该阳离子交换膜在碳酸钠溶液中的电化学特性和使用寿命仍需要大量的实验加以研究^[10]。

电流密度与阳离子膜的膜电压降关系见图 8

(a)。在电流密度为 1000 A/m^2 时,膜电压降约为 0.13 V,阴阳两极间溶液总电压降约为 0.148 V,而槽电压却高达 2.6 V,由此可见,寻找更好的电极材料,降低阴极析氢过电位和阳极析氧过电位,进一步降低槽电压具有较大的余地。由于阳极液比阴极液电阻大得多,从降低槽电压角度考虑,电解时应使阴极液的压力大于阳极液,使离子膜贴在阳极上^[11]。

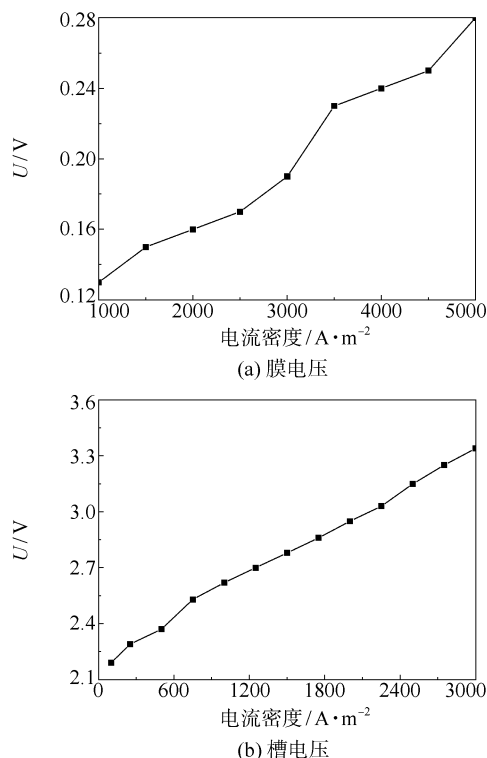


图 8 电流密度对膜电压降和槽电压的影响

Fig. 8 Effect of current density on membrane voltage and cell voltage

提高电流密度有利于提高产能,但势必使槽电压升高引起电耗增加,二者相互矛盾,需统筹考虑。图 8(b)是不同电流密度下槽电压的变化图。实验条件为:阳极为钛涂钉电极,阴极为镍涂钉电极,阳极液为 1.8 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液,阴极液为 6 mol/L 的 NaOH 溶液,温度为 75 °C。

由图 8(b)可知:槽电压随着电流密度的升高而升高,基本呈现线性关系。在电解碳酸钠实验中发现,控制电流密度在 $1000 \sim 2500 \text{ A/m}^2$,有利于得到大于 96% 的较高电流效率、较低的膜电压降及较长的离子膜使用寿命。因此电流密度控制在 $1000 \sim 2500 \text{ A/m}^2$ 为宜。

2.8 工艺能耗的评价

若在 1000 A/m^2 的较低的电流密度下进行电

解,可望将槽电压控制在 2.6 V 以下,折合每吨氧化铝耗电 1438 kW·h,再按电厂标煤发电效率为 0.341 kg/(kW·h) 计算,这部分能耗相当于 491 kg 标煤。籍此可以测算,采用碱溶碳分法氧化铝生产新工艺,每吨氧化铝的总能耗不超过 577 kg 标煤,因为其它工序的能耗仅占总能耗的 15% 左右。与烧结法氧化铝生产工艺每吨氧化铝 1447 kg 标煤、联合法氧化铝生产工艺每吨氧化铝 1113 kg 标煤的能耗相比^[12],碱溶碳分法氧化铝生产新工艺的节能降耗效果显著。

3 结论

(1)残留在碳分液中的铝酸根,可以通过添加碳酸氢钠将 pH 值降至 10.2 以下使之沉淀析出,进而被滤除。

(2)可以直接移接氯碱厂电解氯化钠生产氢氧化钠的技术方法,用于电解碳酸钠生产氢氧化钠和碳酸氢钠。适宜的电解操作条件为:阳极液 1.5~1.8 mol/L Na₂CO₃,阴极液 5~7 mol/L NaOH,电解温度 80~85 °C,电流密度 1000~2500 A/m²,碳酸钠电解深度 85%~90%。

(3)研究析氧过电位较低且持久耐用的阳极替代析氧过电位较高的钛涂钌电极,可以显著降低槽电压和电耗。采用镍涂钌电极作阳极替代钛涂钌阳极,可以降低槽压 400 mV,但其耐过钝化腐蚀性能有待研究提高。

参考文献:

- [1] 刘彤. 浅议拜耳法氧化铝生产中原矿浆配料控制[J]. 冶金自动化, 2006 (增刊 S2): 921-923.
Liu T. A simple discussion of the mineral slurry control in alumina production of Bayer process[J]. Metallurgical Industry Automation, 2006 (supple S2): 921-923. (in Chinese)
- [2] 钮因健, 万平玉, 吕子剑, 等. 一种碱溶碳分法生产氧化铝的工艺. 中国, 200710178670.2[P]. 2007-12-04.
Niu Y J, Wan P Y, Lv Z J, et al. A new method of alkali-dissolution and carbonization-precipitation in alumina production. China, 200710178670.2[P]. 2007-12-04. (in Chinese)
- [3] 程殿彬, 陈伯森, 施孝奎. 离子膜法制碱生产技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 1-6.
Cheng D B, Chen B S, Shi X K. Alkali production technology by ion membrane electrolysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 1-6. (in Chinese)
- [4] 库尔特 M O. 现代氯碱技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1980: 177-192.
Coulter M O. Modern chlor-alkali technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1980: 177-192. (in Chinese)
- [5] Jagannadh S N, Muralidhara H S. Electrokinetics methods to control membrane fouling[J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35: 1133-1140.
- [6] Lokhandwala K A, Segelke S, Nguyen P, et al. A membrane process to recover chlorine from chlor-alkali plant tail gas[J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38: 3606-3613.
- [7] 潘军青, 万平玉, 孙艳芝, 等. 低钴羟基氧化镍的合成、结构表征和电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(9): 1384-1389.
Pan J Q, Wan P Y, Sun Y Z, et al. Synthesis, characterization and electrochemical performance of low cobalt content[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(9): 1384-1389. (in Chinese)
- [8] 吕秉玲, 林志祥. 纯碱生产相图分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991: 248-250.
Lv B L, Lin Z X. Phase graph analysis in soda production[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1991: 248-250. (in Chinese)
- [9] 李方清, 李展飞, 黄淑佐. 离子膜电解槽运行中几个常见问题的简述[J]. 氯碱工业, 2003(4): 16-17.
Li F Q, Li Z F, Huang S Z, et al. Some common problems in the running of ion-exchange membrane electrolyzer[J]. Chlor-Alkali Industry, 2003(4): 16-17. (in Chinese)
- [10] Huguet P, Innocent C, Persin F, et al. Contribution of Raman spectroscopy to the comprehension of limiting phenomena occurring with a vinylpyridinium anion exchange membrane during the electrolysis of Cr(VI) solutions[J]. Physical Chemistry B, 1999, 103: 11366-11371.
- [11] 谷玉山, 余勇. 离子膜电解槽槽电压上升原因探析[J]. 中国氯碱, 2002(6): 4-5.
Gu Y S, Yu Y. Cause analysis of cell voltage increase for ion membrane electrolyzer[J]. China Chlor-Alkali, 2002(6): 4-5. (in Chinese)
- [12] 全玉. 氧化铝能耗及能源经济效益指标浅析[J]. 有色冶金节能, 2003, 20(5): 14-16.
Quan Y. Humble analyzing of energy consumption and energy resources economic benefits in alumina production

[J]. Energy Saving of Non-ferrous Metallurgy, 2003, 20

(5): 14 – 16. (in Chinese)

Application of membrane electrolysis in alumina production by alkali-dissolution and carbonization-precipitation

ZHAO Feng YU ZhangLong NIU YinJian PAN JunQing CHEN YongMei WAN PingYu

(School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The factors that directly affect ion exchange membrane electrolysis in alumina production by alkali-dissolution and carbonization-precipitation, such as the purification of the mother liquid, the design of the electrolysis cell, the electrode materials, the concentration of sodium carbonate, the electrolysis extent, the concentration of sodium hydroxide, the operating temperature and the current density, have been investigated. Aluminates in the mother liquid can be precipitated and filtered by adding sufficient sodium bicarbonate to regulate the pH value to under 10.2. The electrolysis technology used in the chlor-alkali industry can then be directly employed. Suitable operating conditions for preparation of NaOH and NaHCO₃ by membrane electrolysis of Na₂CO₃ were found to be as follows: Na₂CO₃ anolyte with concentration of 1.5 – 1.8 mol/L, NaOH catholyte with concentration of 5 – 7 mol/L, temperature of 80 °C, current density of 1000 – 2500 A/m², and electrolysis extent of 85% – 90%. The cell voltage was decreased by 400 mV when the Ru-Ti anode was replaced by Ru-Ni, which has lower overpotential of oxygen evolution, but the resistance of the latter to transpassive corrosion needs to be improved.

Key words: ion exchange membrane; electrolysis; sodium carbonate; alumina; cell voltage