

铝型材碱洗废液再生工艺的应用价值探讨

苏志祥（广东兴发铝业有限公司佛山市三水分公司，广东 佛山 528000）

摘要：对于铝型材碱洗废液给出了生石灰处理工艺，以取代传统处理工艺。相比而言工艺并不复杂，效果理想，铝去除率能实现 97%，碱回收率能实现 80% 左右，能达到工业化生产。并且，此法原材料价格较低易于获取，采取闭路循环，副产品有着较大使用价值，能获取较好的社会及经济效益。

关键词：回收；铝型材；废液；综合使用

0 引言

从表面处理工艺来分析，碱蚀为不可或缺的前处理工序。为确保碱蚀槽正常运行，需要充分控制氢氧化钠及铝离子浓度，以定期排放及更新的手段来确保碱液质量。游离碱含量介于 40–70g/L 之间，铝离子含量约为 80g/L。废碱排放很大程度上影响生态环境，对此，部分厂家通过加酸中和之后，引入气浮法开展固液分离，除了消耗很多酸，铝离子浓度较大，不易气浮分离，导致生产费用提升。除去铝离子、回收碱有着不少方法，如离子交换及晶析法。然而这些方法由于经济或技术因素，很多没有能运用于生产。常用方法有拜尔法及水玻璃法。前者较为经济，能回收碱，然而铝去除率不高。后者去除率较高，然而碱回收率不高，生产费用较大，且二氧化硅易加速碱蚀液老化。通常而言，碱蚀液浓度介于 35–100g/L 时，溶铝量介于 10–55g/m²。在铝离子为 30g/L 时，逐渐沉淀：超过 50g/L 时，溶液极大老化。为降低排放，一般选用长寿碱蚀剂，也就是通过络合剂阻碍铝沉淀析出，且又可以达到表面工艺需求。然而，该碱蚀剂的形成造成拜尔法除铝率显著降低，这提高了碱回收难度，对此，探究一种可行的方法回收碱蚀液，有着较大的现实意义。

1 铝型材酸碱废液的形成

1.1 碱洗

碱洗腐蚀通常情况下将氢氧化钠当作处理液，旨在去除铝型材表面污物，同时把基体金属裸露，便于氧化正常开展，这一工艺是表面处理中铝溶解量最大的，腐蚀量大概有 20 μm，处理 1m² 铝型材能溶铝 50g。在溶铝量达到 30g/L 的情况下则形成氢氧化铝沉淀，逐渐堆积然后产生固体物，为避免沉淀，通常情况下在生产中加入柠檬酸钠（图 1）1.5g/L^[1]。在溶铝量达到 50g/L 的情况下，槽液极大老化失效。通常处理 1m² 铝型材能形成老化液 1.4–2L。另一方面，因碱

洗液粘度较高，1m² 铝型材表面能带出 0.2L 碱液。

1.2 中和

通过中和旨在去除腐蚀斑，进而获取光亮表面，并且也能起到中和碱液的效果。常用的中和液包括硝酸 100–400g/L 或硫酸 100–200g/L。中和工艺中铝型材表面带出槽液量是 0.1L/m²。

1.3 阳极氧化



图 1 柠檬酸铵

何谓阳极氧化，也就是在铝型材表面形成氧化膜的过程，其电解液类型较多，但生产过程常用这几种，也就是硫酸、硼酸及草酸等。很多厂家选择硫酸溶液来开展直流电解，让铝型材表面形成多孔质氧化膜。它的电解液成分是：硫酸 160–200g/L，硫酸铝 51–63g/L。当电解温度达到 20℃ 时，溶损铝是 12g/m²。在铝浓度偏大的情况下，产生胶体液膜，附于氧化膜，造成铝制品烧蚀，所以铝含量大于 10g/L 时，氧化膜质量降低，在大于 20g/L 的情况下，电解液失效无法利用。所以，处理 1m² 铝型材大概形成 1.2L 老化电解液，带

出量是 $0.1\text{L}/\text{m}^2$ 。根据以上分析可知,铝型材阳极氧化废水主要包括失效废液和处理液,整体来讲可以分成酸性及碱性废水。

2 铝型材碱洗废液作用原理

通常就铝型材而言,在其进入碱洗槽之后,一般出现铝基体和其氧化膜的溶解作用,形成次氯酸钠,在铝离子浓度超过 $30\text{g}/\text{L}$ 时,次氯酸钠便会持续水解,形成氢氧化铝。为抑制反应,可添加相关的络合剂有机物,如柠檬酸钠,它们有着仲醇羟基,其中的氢往往表现微酸性并能电离,基团和氢氧化铝产生作用,促使其转变为络阴离子。带一样电荷的离子彼此排斥,约束了氢氧化铝碰撞,也就是阻止了晶核长大和氢氧化铝沉淀产生。加入一定量的络合剂,就能让铝离子浓度实现 $140\text{g}/\text{L}$ 而不出现沉淀。即便也表现胶体状态,也难以过滤,也造成了拜尔法难以运用于这一类工艺。根据作用机理,基于大量试验,给出以下工艺:催化剂影响下,通过生石灰沉淀铝离子,让其转变为能够使用的副产品,碱返至碱蚀工序^[2]。图2所示为工艺流程。

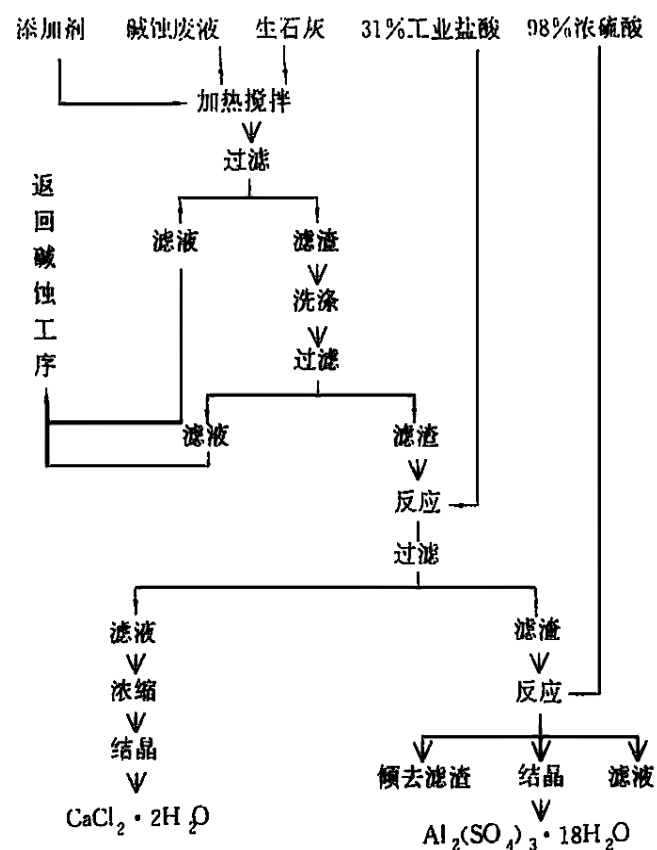


图2 工艺流程

3 生石灰用量、反应时长及温度等对除铝效果的影响

3.1 生石灰使用量

取废液各 200mL 加热到 80°C , 依次添加生石灰 96.5g 以及 120.6g , 反应时长半小时, 以下是生石灰用量和除铝效果: 生石灰用量 96.5g , 滤液体积 154mL , 碱浓度 $42.8\text{g}/\text{L}$, 铝离子浓度 $1.8\text{g}/\text{L}$, 除铝率 84.0% ; 生石灰用量 120.6g , 滤液体积 220mL , 碱浓度 $34.4\text{g}/\text{L}$, 铝离子浓度 $0.09\text{g}/\text{L}$, 除铝率 97.6% 。根据以上分析可知, 在过量 50% 的情况下, 能获得良好的除铝效果^[3]。但鉴于处理量及生产需求, 可适当减少氧化钙用量。

3.2 铝离子浓度和反应时间的关系

在 80°C 条件下, 取废液 500mL 添加生石灰 130.7g , 根据不一样的时间取上清液, 研究铝离子含量。在 30min 内铝离子浓度短时间内下降, 半个小时之后趋于平衡。所以本研究中反应时长选择 30min 。另取 200mL 废液, 常温条件下添加 50% 的石灰, 作用 30min 之后的除铝效果是: 滤液量 160mL , 碱含量 $87.78\text{g}/\text{L}$, 铝浓度 $3.01\text{g}/\text{L}$, 铝去除率 95.4% 。常温条件下, 通过这一工艺还能够实现良好的除铝效果。但试验说明, 常温条件下反应形成的沉淀颗粒很小, 不能达到固液分离, 提高了生产难度。所以, 保留加热条件。

3.3 副产品鉴定以及纯度

同时开展平行试验, 针对副产品开展定性分析, 结果表明依次是氯化钙和硫酸铝。以下是定量研究结果: 试验号 1#, 氯化钙含量 74.4% , 结晶水量 23.8 , 氧化铝含量 15.1% ; 试验号 2#, 氯化钙含量 74.2% , 结晶水量 22.9 , 氧化铝含量 14.8% ; 试验号 3#, 氯化钙含量 74.3% , 结晶水量 23.4 , 氧化铝含量 15.2% ; 试验号 4#, 氯化钙含量 74.3% , 结晶水量 23.3 , 氧化铝含量 15.0% 。定量研究结果说明, 副产品结晶物依次是二水氯化钙和十八水硫酸铝。

4 铝的去除效果及碱回收率

按照实验室分析结果, 在某一铝加工厂开展了现场扩大试验。

4.1 处理后碱液成分

每一次处理量是 100L , 原始废液成分: 氢氧化钠 $63.73\text{g}/\text{L}$, 铝离子 $74.16\text{g}/\text{L}$ 。以下是试验结果: 试验号 a, 氢氧化钠 $137.6\text{g}/\text{L}$, 铝离子 $1.08\text{g}/\text{L}$; 试验号 b, 氢氧化钠 $141.33\text{g}/\text{L}$, 铝离子 $1.26\text{g}/\text{L}$; 试验号 c, 氢氧化钠 $125.6\text{g}/\text{L}$, 铝离子 $1.08\text{g}/\text{L}$; 试验号 d, 氢氧化钠 $124.53\text{g}/\text{L}$, 铝离子 $0.72\text{g}/\text{L}$; 试验号 e, 氢氧化钠 $122.93\text{g}/\text{L}$,

铝离子 0.72g/L; 试验号 f, 氢氧化钠 121.07g/L, 铝离子 0.9g/L; 试验号 h, 氢氧化钠 131.73g/L, 铝离子 0.99g/L; 试验号 g, 氢氧化钠 133.6g/L, 铝离子 1.08g/L。结果说明, 使用这一工艺能够实现良好的除铝效果。

4.2 碱回收率及铝离子去除率

本研究旨在回收氢氧化钠, 所以碱回收率有着较大意义。理论层面上, 铝去除率越大越好, 然而从经济以及生产层面来分析没有此必要, 具体生产中可以保留一定的铝离子, 并且这也属于处理工艺的需求^[4]。所以当对碱回收率进行考虑时, 将铝离子浓度放宽至 20g/L 以内, 以下是试验结果: 原始废液, 氢氧化钠 63.73g/L, 铝离子 74.16g/L; 试验号 1#, 氢氧化钠 117.60g/L, 铝离子 9.18g/L, 碱回收率 77.5%, 铝去除率 87.3%; 试验号 2#, 氢氧化钠 127.73g/L, 铝离子 14.76g/L, 碱回收率 82.4%, 铝去除率 81.0%。

5 铝型材废液治理方法

5.1 中和处理法

一般情况下将废液、清洗水依次在中和槽中开展中和, 通过添加酸碱调整酸碱度值以便能够析出凝聚。因为脱脂以及碱洗液中存在磷酸钠以及柠檬酸钠等, 在进行中和处理时会形成各类磷酸盐和络合物。它们能够促使颗粒分散, 进而阻碍凝聚物的产生。使用絮凝剂促使氢氧化铝凝聚, 通过上浮或者沉淀, 将此之后的氢氧化铝当作凝聚物, 表现水胶状, 含水实现 85-90%, 无法深入脱水以及使用。针对含水氢氧化铝泥浆的处理有着较多的方法, 比如碱处理^[5]。然而这些方法都有着脱水与除去杂质的不足。同时设备费用较高, 所以对氢氧化铝泥浆实行经济可行的处理及使用还属于一项新技术。

5.2 碱回收

如今很多国家都使用废液回收处理系统, 除了降低了污染以及处理负担, 也能够回收很多的酸碱且让水的利用率实现 60-70%。若具备回收装置, 那么能够节约氢氧化钠 80%, 硫酸铝 45%。基于碱废液去除铝离子, 然后回收碱的方式包括渗析以及晶析法等。对于离子交换来讲, 由于处理量较大, 经济性不高。对于渗析法, 因为膜面有着水垢影响, 使用过程中存在一定难度。常常使用的是晶析法, 也就是将铝以含水氢氧化铝形式或者硅酸铝形式分离为副产品, 进而将氢氧化钠回收利用。拜尔法将碱液导入槽内加热加水让其进行分解, 为确保氢氧化铝形成结晶要提前把晶种置于晶析槽, 确保加热温度在 60℃。回收率能够

实现 95-98%。此方法碱回收率一般和品种特点有关, 也就是三水。三氧化二铝超过 95%, 镁、硅含量低于 0.1%; 物理特点: 含水率介于 10%-20%, 颗粒直径是 10 μm。将产生的氢氧化铝送到脱水分离机开展脱水操作, 能够获取结晶颗粒。这一副产品能够当作研磨剂等原材料, 碱液送至槽中利用, 水溶液送到滤液槽把悬浮物滤除, 溶液返至晶析槽, 图 3 所示为流程图。然而这一方法也存在一定的不足, 即除铝率不高, 晶析时长一般介于 8-10h 之间, 难以处理碱腐蚀液等。

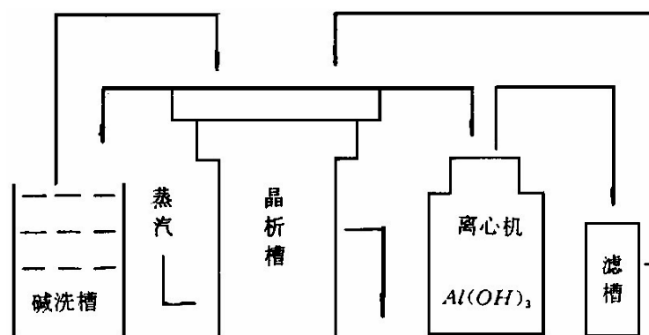


图3 回收碱的流程

6 结论

综述, 文章给出的碱洗废液回收方案, 除了切实降低了碱蚀剂在回收过程中的不良影响, 使得铝离子去除率满足了工业生产需要, 碱回收率能够实现 80%。并且, 同其他方法进行比较, 这一方案工艺不复杂, 原材料低廉, 达到闭路循环, 全部副产品均存在利用价值, 有着较好的社会以及经济效益。

参考文献:

- [1] 周道生, 方旭升. 铝合金表面处理过程中污染问题及防治措施 [J]. 中国金属通报, 2022(09):99+101.
- [2] 郑时标, 张君. 探讨表面处理工艺对铝合金防腐涂层性能的影响 [J]. 世界有色金属, 2022(12):154+156.
- [3] 王永广, 张健. 铝器高浓度碱性废水治理工艺的研究 [J]. 工业水处理, 2021(01):36-37.
- [4] 陈礼华, 冯东升. 苛性钠碱蚀液循环再生研究 [J]. 电镀与环保, 2021(04):20-22+1-2.
- [5] 郑梅玉, 施瑞祥. 铝型材碱蚀添加剂的研究和应用 [J]. 电镀与涂饰, 2020(02):25-28.

作者简介:

苏志祥 (1981-), 男, 汉族, 广东新兴人, 本科, 工程师, 主要从事化学工程工作。