

废旧铝电解槽材料回收利用研究进展

徐硕, 杨金林, 马少健

(广西大学 资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004)

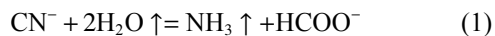
摘要: 铝电解槽内衬及废旧阴极等材料的无害化处理及回收利用, 不仅能解决其堆存导致的严重环境污染, 还可实现资源再用, 同时可满足生态文明建设与保障资源安全供给的国家重大战略需求。本文总结了废旧铝电解槽材料回收利用的研究现状, 分析了这些废旧材料的应用前景, 为之后废旧铝电解槽材料处理提供思路。

关键词: 铝电解槽; 内衬; 废旧阴极; 无害化处理

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.02.031

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 02-0177-04

我国是铝制造大国, 氧化铝和电解铝产量均占世界 50% 以上。我国电解铝产量 2019 年达 3504.40 万 t, 已经成为最大的原铝生产国^[1]。在铝电解过程中, 电解槽在高温、强腐蚀条件下工作, 其使用寿命一般为 2000~2500 d。废旧的电解槽内衬、阴极等材料含有强烈腐蚀性的氟化物和微量的剧毒的氰化物。如果对废旧的铝电解槽内衬采用露天堆放或填埋处理, 其有害的可溶性氟化物和剧毒的氰化物会对土壤和水源等产生严重污染进而对生态环境和人身健康造成危害^[2]。并且, 废旧内衬遇水反应可生成有害的剧毒气体 HCN, 主要反应如下:



此外, 铝电解槽废旧阴极中含有炭和固体电解质等有价值材料^[3-4]。据报道, 在上世纪, 美国凯撒铝公司下属铝厂已经实现对废旧铝电解槽内衬中冰晶石和一些化学物质的回收; 我国也对铝电解槽废旧内衬回收利用展开研究, 如东北大学与抚顺铝厂合作研究废旧铝电解槽阴极的综合回收利用, 并进行了半工业实验, 实验效果较好。但是, 仅我国每年产生废槽衬 100 万 t 以上, 无害化处置率不足 10%。因此, 对废旧铝电解槽阴极和内衬等材料进行无害化处理, 具有重要的现实

意义和经济价值。铝电解槽内衬及废旧阴极等材料的无害化处理及回收利用, 不仅能解决上述危废堆存导致的严重环境污染, 还可实现资源再用, 同时可满足生态文明建设与保障资源安全供给的国家重大战略需求。

1 废旧铝电解槽材料组成

废旧铝电解槽内衬主要含有耐火保温材料和炭质材料、氟化物、氰化物等; 其物相成分含有碳、氧化铝、冰晶石、氟化钠、碳酸钠、石英、氟化钙和其他微量物质^[5], 其中氰化物为剧毒物质, 氟化钠具有强烈的腐蚀性, F^- 和 CN^- 会对土壤和水源产生严重污染^[6]。我国铝电解槽内衬一般组成见表 1, 废旧电解槽内衬物相分析结果见表 2, 废旧阴极炭块中电解质的主要成分和含量见表 3^[7]。

铝电解槽在高温具有腐蚀性的电解液以及铝液中工作, 阴极炭块会被液体侵蚀。阴极炭块受液体侵蚀的直观表现为: 随着侵蚀程度的加深, 其颜色由黑色向白色过渡, 直接与液体接触的一面受侵蚀严重而呈青白色, 称之为渗入层; 阴极炭块的另一面与液体距离较远, 所受侵蚀轻微而呈黑色, 称之为最底层; 在最底层与渗入层之间呈青灰色的层间, 称之为过渡层。此外, 废旧

收稿日期: 2020-06-03; 改回日期: 2020-06-30

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFC1901905, 2018YFC1901901)

作者简介: 徐硕 (1994-), 男, 在读硕士研究生, 从事矿物加工方面研究。

通信作者: 杨金林 (1975-), 男, 博士, 副教授, 主要从事矿物加工及复杂难选矿产资源高效处理方面研究,

E-mail: 492300968@qq.com。

表 1 我国铝电解槽内衬组成/%
Table 1 Composition of aluminum electrolytic cell lining in China

耐火保温材料	炭质材料	氟化物	氰化物	其他
30	37	30	0.20	2

表 2 废旧铝电解槽内衬物相分析结果/%
Table 2 Phase analysis results of waste cell liner

碳	氧化铝	冰晶石	氟化钠	碳酸钠	石英	氟化钙	其他
30	26	13	8	6	3	3	11

表 3 废旧阴极炭块中电解质的主要成分和含量/%
Table 3 Main composition and content of electrolyte in waste cathode carbon block

NaF	Na ₃ AlF ₆	Al ₂ O ₃	NaAl ₁₁ O ₁₇	CaF ₂	LiF
12.7	65.7	5.6	4.6	2.9	2.7

阴极炭块中的碳也由原来的无烟煤转化为石墨化程度到 70%~80% 的纯碳和碳化合物^[8]。

2 废旧铝电解槽材料阴极回收处理工艺

国外用两种工艺处理废旧铝电解槽阴极材料，一是将废旧阴极无害化处理后用于其他工业的替代品，二是回收废旧阴极中的有用成分用于铝工业循环^[7]。国内对废旧铝电解槽阴极多采用火法工艺进行无害化处理，主要是去除氰化物和氟化物等有害成分；也有采用湿法工艺分离回收其有用成分^[9]。处理方法有燃烧法、浮选法、碱浸出法和水热高温法等。

2.1 燃烧法

上世纪 90 年代末，基于废旧阴极奥斯迈特处理技术，美国铝业公司建立了 12000 t/a 产量的废旧阴极处理厂。该技术是向 1300℃ 温度焚烧的废旧阴极中加入熔剂，使氟成为氟化氢，并回收制得氟化铝，炉渣则用作建筑辅助材料^[10]。加拿大开发出将废旧阴极破碎磨细后，与硫酸钙混合高温煅烧的处理技术。该技术可使剧毒氰化物转化为无毒物质，氟化物得到固化，反应产物可填埋处理^[11]。我国采用回转窑烧结工艺处理废旧阴极，该工艺是向破碎磨细后的废旧阴极中掺入石灰石和粉煤灰，放入回转窑中焙烧，氰化物在高温下热解为无毒物质，氟化物被石灰固化，收集氟化氢，可制得氟化铝，残渣可以用作建筑材料的添加剂。显然，火法工艺相对简单，主要为高温煅烧，使氟化物固化和对氰化物解毒处理。火法工艺对废旧内衬进行无害化处理，可以解决剧毒物氰化物和氟化物的危害，并得到可以利用的残渣。在用燃烧法处理废旧阴极时，既可以利用

其炭材料的热能，又可在温度达到 700℃ 时使氰化物 100% 被分解。

2.2 浮选法

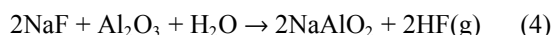
根据废旧铝电解槽内衬阴极中各物质的疏水性差异，可用浮选方法分离炭和电解质。电解槽废旧阴极炭块石墨化程度可达 80% 左右，石墨表面疏水性良好，浮选时易于被泡沫粘附带出水面，从而与电解质分离。鲍龙飞等^[8]浮选实验结果表明，采用柴油作为捕收剂时，浮选分离效果最好，炭回收率可达 91.6%，纯度为 67.5%。翟秀静等^[12]分别采用溴化十六烷基吡啶、十六胺和 8-羟基喹啉配成浓度为 0.1% 的乙醇溶液作为捕收剂，对电解槽阴极炭块中的炭和电解质进行浮选分离，结果表明，溴化十六烷基吡啶作为捕收剂时，可得到纯度大于 90% 的电解质和炭粉。浮选方法具有流程简单，成本低，便于推广的优点。

2.3 碱浸出法

碱浸出方法主要是将废旧阴极磨细后进行氢氧化钠浸出，使氟化物等有害物质留在碱溶液中。加拿大采用废旧阴极浸出—浸出液处理—浸出渣处理技术，建立了 80000 t/a 的处理厂，分离得到回收率达 76.5%，纯度达 83% 的炭粉^[13]。李伟等^[14]采用碱浸出和酸浸出两步联合工艺回收处理废旧铝电解槽阴极，在浸出温度 100℃、浸出时间 3 h 时，浸出率最高可达 97.2%，该方法可回收高纯度炭粉和含有价氟离子的溶液。黄展等^[15]采用单一碱浸法对某废旧阴极进行处理，发现在固液比 1:6、温度 100℃ 和碱浸时间 3 h 时浸出效果较好，但此方法成本高和腐蚀性强。冉少念等^[16]利用超声波碱浸和加压酸浸联合处理方法，先通过超声波碱浸处理阴极炭块中容易浸出的电解质，并抑制氟离子和氰根离子；再通过加压酸浸处理难以浸出的电解质，该方法工艺复杂，但可得到高纯度炭粉。碱浸出法处理废旧阴极可以得到高纯度炭粉和电解质成分，但工艺复杂，成本较高，不适合大规模使用。

2.4 高温水解法

高温水解法是将废旧阴极在 1200℃ 温度下进行燃烧处理，并通入水蒸气。废旧阴极中的有毒物质在高温下完全分解，生成的 NaF 可与水蒸气发生反应。收集的 HF 溶液用于氟化铝工业，反应得到的铝酸钠溶液可用在拜耳法制作氧化铝。主要反应如下：



3 废旧铝电解槽材料回收利用

3.1 残极炭块废热利用

铝电解过程中更换下来的碳素阳极携带有大量的残余热能,其释放过程会对周围环境产生影响,同时阳极中的氟化物会与空气中的水蒸气发生反应产生 HF 有毒气体。更换后,新的阳极需要预热后通电才能使用,在此期间又要浪费大量的热能。威喜全^[17]设计了一个新型旧阳极换热的模型装置,既可以回收利用残极热能,并减少 HF 气体产生,又可以为新阳极预热,减少热量的浪费。其模拟换热效果良好,经 8 h 换热后,残极降温 230℃ 以下,新阳极可平均升温 100℃。挪威 Goodteeh 的能源回收技术公司,开发了以热管技术为基础,以油为导热介质的电解槽主动冷却和热回收技术,该技术可回收大约 50% 的废热,相当于每吨铝节电 3000 kW·h,经济效益明显。该技术已经工业上应用,并得到广泛推广。

3.2 电解质回收利用

采用燃烧方法可以去除残极炭块中的炭和水分,以回收电解质。如在马弗炉中以 600℃ 温度焙烧 4 h,可以得到纯度大于 99% 的电解质。对这些电解质可以少量掺入新电解质直接返回利用,其中氟化物还可用于冶金添加剂、防腐剂、皮革制造和制造冰晶石等领域^[18]。

3.3 残极炭块回收利用

废旧电解槽炭块可以用作锅炉燃料,炭块中的有害成分在锅炉中会热解得以无害化处理。不过,铝电解过程会加入一些添加剂,锅炉长时间使用残极炭作为燃料会产生积炭,且残极炭中的钠会对锅炉使用寿命产生不利影响。残极炭块也可代替在炼铁生产中的焦炭和煤粉,作为燃料使用,其碳含量高、可磨性好,但残极中的钠含量较高,在炉中富集对高炉顺行和炉子寿命产生不利影响。残极炭块作为燃料,还可用于发电厂和铸造行业,也有国外公司把残极炭块用于垃圾焚烧的燃料。

残极炭块可用作钢铁行业中的燃料和萤石的替代品,炭块中的碳用来替代冶金焦,残极中的氟盐则可以作为炼钢熔剂萤石的替代品,可为炼钢造渣提供 F⁻,与萤石相比,其中含氟较低,虽然不能作为造渣的主要熔剂,但可以辅助使用;另外,萤石的使用有诸多限制,而残极炭块使用限制较少。美国对冲天炉进行残极炭块替代萤石熔剂进行了研究,实验表明,采用残极炭块做熔剂,冲天炉可以正常运转,并得到质量良好的铸铁产品,但残极中的氟化物对熔铁炉腐蚀严重,

故不适宜推广使用。

废旧残极炭块还可用于水泥生产,残极炭块的渗入成分与水泥相似,但钠含量较高,不适于生产低碱水泥。法国学者以 0、0.3% 和 0.55% 的残极炭块掺入比例进行水泥生产实验,结果表明,用掺入残极炭块的原料可正常生产,其质量和环保要求均达到相关标准要求^[19]。

残极炭块也可用于制造铝电解槽的预焙阳极,实现铝电解工业的回收利用。美国诺雷公司进行了多种配比实验,发现残极炭块比例为 4.5% 的 70 kA 阳极电流效率更高,电能消耗更少,适当添加残极炭块有利于改善预焙阳极的性能^[20]。

4 结 论

废旧铝电解槽材料的回收利用与处理已经引起学者们的重视,前人已经做了大量的研究工作,并部分成功回收利用炭块材料和电解质等。但是,仅我国每年产生废旧电解槽衬 100 万 t 以上,但无害化处置率不足 10%,问题相当严峻。因此,应该继续加大对废旧铝电解槽材料回收利用研究力度,继续完善废旧铝电解槽材料的分离提纯工艺,拓宽这些废旧材料的应用范围,如考虑炭块经石墨化处理后应用于其他领域,电解质可进一步提取氟盐、冰晶石和铝化合物等,实现废旧铝电解槽材料的全组分回收利用。

参考文献:

- [1] 星占雄. 铝电解槽节能技术发展历程及特点分析[J]. *世界有色金属*, 2019(8):16-18.
- [2] 李玉红, 李宏. 电解铝废阴极炭块资源化处理[J]. *矿产综合利用*, 2018(4):126-129.
- [3] 张杨. 利用铝电解槽废旧炭块开发增碳化渣剂的试验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
- [4] 郑冬. 延长超大型铝电解槽槽寿命的生产实践研究[J]. *世界有色金属*, 2019(10):17-18.
- [5] 李方义, 李清. 铝电解槽废阴极内衬的回收利用[J]. *矿产保护与利用*, 2001(4):51-54.
- [6] LI F Y, LI Q. Recycling and utilization of waste cathode lining

- in aluminium electrolytic cell[J]. *Protection and Utilization of Mineral Resources*, 2001(4):51-54.
- [6] 陈喜平, 李旺兴, 周子民, 等. 铝电解废槽内衬的危害性研究[J]. *轻金属*, 2005(12):33-38.
- CHEN X P, LI W X, ZHOU J M, et al. Research on the hazards of aluminum electrolysis waste tank lining[J]. *Light Metal*, 2005(12):33-38.
- [7] 邱竹贤, 翟秀静, 卢惠民, 等. 铝工业废旧碳阴极材料的综合利用[J]. *轻金属*, 1999(11):42-44.
- QIU Z X, ZHAI X J, LU H M, et al. Comprehensive utilization of waste carbon cathode materials in aluminum industry[J]. *Light Metal*, 1999(11):42-44.
- [8] 鲍龙飞, 赵俊学, 唐雯晴, 等. 铝电解槽废旧阴极的分选与回收利用[J]. *中国有色冶金*, 2014, 43(3):51-54.
- BAO L F, ZHAO J X, TANG W D, et al. Separation and recycling of waste cathodes in aluminum reduction cells[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2014, 43(3):51-54.
- [9] 邹维, 杨大锦, 刘俊场, 等. 铝电解槽废旧阴极资源化利用研究进展[J]. *中国有色冶金*, 2018, 47(1):62-64.
- ZOU W, YANG D J, LIU J C, et al. Research progress in resource utilization of waste cathodes in aluminum electrolytic cells[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2018, 47(1):62-64.
- [10] Personnet PB. Treatment and reuse of spent potlining and industrial application in a cement kiln[C]. Warrendale: Minerals, Metals and Materials Society, 2013.
- [11] Sierre R P P. Treatment of spent potlining and update, part 1[J]. *Aluminum Smelting Industry*, 1997, 73:51-52.
- [12] 翟秀静, 邱竹贤. 铝电解槽废旧阴极炭块的处理[J]. *环境化学*, 1993(2):139-143.
- ZHAI X J, QIU Z X. Treatment of waste cathode carbon blocks in aluminum electrolysis Cells[J]. *Environmental Chemistry*, 1993(2):139-143.
- [13] Karpel S. Finding solutions for spent potlining[J]. *Metal Bulletin Monthly*, 2004, 397(2):31-31.
- [14] 李伟. 碱酸法处理铝电解废旧阴极的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
- LI W. Research on the treatment of aluminum electrolysis waste cathode by alkaline acid method[D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.
- [15] 黄展. 电解槽废旧阴极现状及技术分析[J]. *轻金属*, 2009(4):29-32.
- HUANG Z. Current Status and Technical Analysis of Waste Cathode in Electrolyzer[J]. *Light Metal*, 2009(4):29-32.
- [16] 冉少念, 刘显彬, 马灵菊, 等. 一种超声波碱浸和加压酸浸联合处理电解铝废阴极炭块的方法[P]. 中国专利: CN107857263A, 2017-11-28.
- RAN S N, LIU X B, MA L J, et al. A combined method of ultrasonic alkali leaching and pressure acid leaching for treating electrolytic aluminum waste cathode carbon blocks[P]. Chinese Patent: CN107857263A, 2017-11-28.
- [17] 戚喜全. 铝电解槽残极余热回收利用研究[J]. *轻金属*, 2013(8):33-35+43.
- QI X Q. Research on the recovery and utilization of residual pole heat from aluminum reduction Cells[J]. *Light Metal*, 2013(8):33-35+43.
- [18] 姚娜, 兴超, 张利武. 氟化钙对高铝烧结矿相组成、冶金性能的影响[J]. *矿产综合利用*, 2018(2):118-120+124.
- YAO N, XING C, ZHANG L W. The influence of calcium fluoride on the mineral phase composition and metallurgical properties of high alumina sinter[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(2):118-120+124.
- [19] 李涛平. 利用高碱原料生产低碱水泥的技术经验——赴美考察报告[J]. *水泥技术*, 1985(2):59-61+24.
- LI T P. The technical experience of using high-alkali raw materials to produce low-alkali cement—the report of investigation in the United States[J]. *Cement Technology*, 1985(2):59-61+24.
- [20] 曾超林, 赵庆云, 祁文良. 一种铝电解槽废弃阴极炭块的再循环环保利用方法[P]. 中国专利: CN105401169A, 2016-03-16.
- ZENG C L, ZHAO Q Y, QI W L. A recycling and environmental protection method for waste cathode carbon blocks of aluminum electrolytic cells[P]. Chinese Patent: CN105401169A, 2016-03-16.

Research Progress on Recycling of Materials of Spent Aluminum Electrolytic Cells

Xu Shuo, Yang Jinlin, Ma Shaojian

(College of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning, Guangxi, China)

Abstract: The innocuous treatment and recycling of materials such as spent aluminum electrolytic cell lining and waste cathode can not only solve the serious environmental pollution caused by its stacking, but also realize the reuse of resources, and at the same time meet the national strategic needs of ecological civilization construction and resource security supply. This paper summarizes the research status of the recycling of waste materials in the spent aluminum electrolytic cell, analyzes the application prospects of these waste materials, and provides ideas for the future research of waste materials in spent aluminum electrolytic cells.

Keywords: Aluminum electrolytic cell; Lining; Waste cathode; Innocuous treatment