

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2023.02.016

铝电解电极废渣的无害化与资源化研究进展

张宁宁^{1,2}, 武美圻¹, 韩瑞¹, 石忠钰¹, 李振^{1,2}, 于跃先¹

(1. 西安科技大学 化学与化工学院, 西安 710054;

2. 自然资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室, 西安 710021)

摘要: 铝电解电极废渣(包括大修渣、阳极炭渣等)作为铝电解工业的主要固体废弃物, 不仅含有氟化物和氰化物等有害组分, 同时还含有大量优质的炭质和电解质等有价值组分, 兼具危险固废和二次资源的双重属性, 对其进行综合处置不仅可以实现资源循环和变废为宝, 还能有效缓解其造成的环境污染问题。以无害化处置、资源化回收以及资源化利用为主线, 对铝电解电极废渣的无害化与资源化研究现状进行了综述, 指出了目前各技术方法存在的主要问题, 并对我国铝电解电极废渣处置的发展方向提出了合理建议, 为铝电解电极废渣的综合处置提供参考, 对我国铝电解行业的绿色可持续发展具有借鉴意义。

关键词: 电解铝; 电极废渣; 无害化; 资源化; 综合利用

中图分类号: X758

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2023)02-0102-09

Research Progress on Harmless Treatment and Resource Utilization of Electrode Waste Residue from Electrolytic Aluminum Industry

ZHANG Ning-ning^{1,2}, WU Mei-qi¹, HAN Rui¹, SHI Zhong-yu¹, LI Zhen^{1,2}, YU Yue-xian¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;

2. Key Laboratory of Coal Resources Exploration and Comprehensive Utilization, Ministry of Natural Resources of China, Xi'an 710021, China)

Abstract: As the main solid waste in aluminum electrolysis industry, electrode waste (including overhaul slag, anode carbon residue, etc.) not only contains harmful components such as fluoride and cyanide, but also contains valuable components such as high-quality carbon and electrolytes. It has the dual attributes of hazardous solid waste and secondary resources, so its comprehensive disposal can not only realize resource recycling and turn waste into treasure, but also effectively alleviate the environmental pollution caused by it. The research status of comprehensive disposal of electrode waste residues in electrolytic aluminum industry were reviewed with the main lines of harmless disposal, resource recovery and resource utilization. At the same time, the main problems of current technical methods were pointed out, and reasonable suggestions for development direction of electrode waste disposal in electrolytic aluminum industry were put forward. It can provide a reference for the comprehensive disposal of electrode waste residues in electrolytic aluminum industry, and has reference significance for green and sustainable development of electrolytic aluminum industry in China.

Key words: electrolytic aluminum; electrode waste residue; harmless; resource utilization; comprehensive utilization

收稿日期: 2022-10-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51904240); 陕西省技术创新引导专项基金项目(2021QFY04-01)

作者简介: 张宁宁(1990-), 男, 博士, 副教授

2021年我国原铝产量达到3 850.3万t^[1],主要采用Hall-Heroult电解法(冰晶石-氧化铝熔盐法)生产,在此过程中,因电解槽阴极内衬和阳极碳素材料长期被高温熔体侵蚀而产生大量阴极大修渣和阳极炭渣(统称电极废渣)。有数据显示,每生产1t电解铝大约产生40~70kg的电极废渣^[2],我国每年产生的铝电解电极废渣高达150万t以上。

铝电解电极废渣中含有一定量的可溶性氟化物和氰化物,其浸出浓度远远超过GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》中无机氟化物限值100mg/L、氰化物限值5mg/L的规定,2016年被《国家危险废物名录》列为危险固体废弃物^[3]。同时,铝电解电极废渣中的主要组成还包括炭及冰晶石等电解质成分^[4],它们都是铝电解工业所需的宝贵原料。因此,除了属于危废外,铝电解电极废渣还是一种可综合回收利用的有价二次资源。当前对铝电解电极废渣的主要处理方式有填埋、焚烧、海洋丢弃等^[5],这不仅对生态环境造成很大危害,同时也是对资源的极大浪费。

基于铝电解电极废渣同时为危险固废和二次资源的双重属性,本文以铝电解电极废渣的无害化处置、有价组分回收及其资源化利用为主线,就我国铝电解行业电极废渣的综合处理现状进行系统总结与论述,并就其存在的主要问题及未来发展方向进行展望。

1 铝电解电极废渣的无害化处置

无害化处置是将含有污染物的铝电解废渣转化为符合环境标准的物质进行填埋或再加以利用,以满足环境要求。铝电解废渣中的有害成分主要包括氰化物和氟化物,因此铝电解废渣的无害化处置主要是对其中的氰化物和氟化物进行处置。

铝电解废渣中氰化物的存在形式主要有NaCN和Na₄[Fe(CN)₆]两种,氟化物的存在形式主要有Na₃AlF₆和NaF两种,其中可溶氟以NaF形式存在。通常采用加入化学药剂、浸出、焙烧等方法处理,使氰化物被氧化或分解,而氟化物溶解到溶液中并使氟离子浓度达到排放标准,或转化为稳定的氟化盐^[6]。

张弟等^[7]使用次氯酸钙作为铝电解大修渣的除氰剂、氢氧化钙作为除氟剂,在大修渣破碎研磨时将次氯酸钙和氢氧化钙按一定比例加入磨机中,在次氯酸钙作用下氰化物中的CN⁻被完全氧化为N₂和CO₂^[8],而可溶氟与氢氧化钙反应转化为CaF₂。

NaF在水中的溶解度为3.66~5.08g/L(15~100℃)^[9],易溶于水。由此,在水溶液中处置氟化

物主要是大量NaF发生溶解。美国力拓公司采用低碱度浸出石灰工艺处置大修渣^[10],首先将磨细后的大修渣通过水浸提取可溶氟,而后通过低碱度溶液浸出剩余氟化物,浸出液经加压可分解氰化物。

除了将有毒物质浸至溶液中以外,还可通过回转窑焙烧降低其毒性。中国铝业股份有限公司2005年在河南省沁阳冶炼厂建立了一个年处理3 000t废槽衬的中试工厂^[11],其主要工艺流程为:将粉碎研磨后的大修渣与石灰石和煤渣按规定比例混合,送入温度为900~1 050℃的回转窑中焙烧,氰化物在700℃时充分分解,氟化物转化为稳定的固化物,得到的最终产品为氟化铝和固体残渣。

2 铝电解电极废渣的资源化回收

铝电解电极废渣的资源化回收,主要是对炭质材料和电解质进行回收。炭质材料主要包括石墨化炭和无定形炭;电解质主要包括冰晶石、氧化铝和氟化钠等^[12]。

2.1 炭质的回收

2.1.1 浸出法

浸出法是将铝电解电极废渣中的冰晶石和氧化铝等物质通过碱溶液或酸溶液浸出脱离固体混合物,从而提高碳的比例^[13]。熊凤等^[14]利用高压碱浸工艺处理废旧阴极炭块,在NaOH浓度1.5mol/L、液固比20、浸出温度200℃、浸出时间8h条件下获得了碳含量为88.63%的炭粉。袁杰等^[15]在盐酸浸出铝电解废阴极试验过程中发现,在超声波场中,当初始酸浓度1.5mol/L、温度65℃、时间60min时,所得炭粉产品的纯度可达94.76%。

不论是单独碱浸还是单独酸浸,所得炭粉中的杂质含量均较高,而碱浸与酸浸联合能够进一步提高炭粉纯度。李伟^[16]采用碱浸出与酸浸出两步联合来处理铝电解废旧阴极炭块,当原料粒度0.147mm、反应温度80~85℃、反应时间3h、液固比4:1、搅拌速率600r/min、氢氧化钠和浓盐酸用量分别500g和1 000mL时,所得炭粉的纯度可达96.4%。

浸出法虽然可得到较高的碳回收率和高纯度炭粉产品,但是存在反应温度较高、对设备腐蚀性较大、工艺流程长、处理成本高等缺点。

2.1.2 浮选法

铝电解电极废渣中的电解质主要存在于炭块裂缝和孔洞之中,且与炭存在明显的界面,故可通过物理碎磨将他们解离开;铝电解电极废渣中炭的石墨

化程度高,使得其疏水性强,而电解质则具有较强的亲水性,即相互解离后的炭和电解质在润湿性上存在较大差异,因此可通过浮选法回收炭质材料。

浮选法回收炭质材料通常选用煤油作捕收剂、松醇油作起泡剂。任昊晔等^[17]采用一粗一扫二精浮选流程对碳含量仅为 20.455% 的铝电解废阴极进行分选,所得炭粉产品的碳回收率为 78.18%。选择合适的调整剂也是浮选工艺的关键,卢慧民等^[4]将水玻璃和高分子化合物 AH_6 联合用作调整剂,同样采用一粗一扫二精浮选流程进行铝电解阴极炭块浮选,所得炭粉中碳含量可达 90%。

浮选法回收炭质材料具有操作简单、处理量大等优点,但也存在产品纯度低、浮选废水需进一步处理^[18]等问题。

2.1.3 碱熔法

碱熔法是在高于碱性物质熔点的温度下,使熔融的碱性物质与氧化物和硅酸盐等发生反应来去除杂质,从而获取高纯度的炭质材料^[19]。袁杰等^[20]通过响应曲面法优化铝电解废阴极碱熔提纯工艺,得出初始碱料比对碱熔效果影响最大。YANG 等^[21]采用碱熔法处理铝电解废炭阳极,当 NaOH/SCA 碱料质量比 5.5 : 1、反应温度 600 °C、反应时间 6.5 h 时,所得产品的含碳量可达 99.10%。碱熔过程中机械活化对混合物的理化性质具有显著影响,YAO 等^[22]用碱熔法处理废阴极炭块时辅以机械活化技术,发现废阴极炭块发生了粒径和热稳定性减小、比表面积增大及晶体结构向无定形态转化等变化,这些变化促进了电极废渣中氟化物和石墨炭在碱熔处理过程中的分离,从而提高石墨炭的回收率。

碱熔法得到的炭质纯度较高,同时可以实现多种氟化物的转化和氟化物氧化分解;但存在碱性物质消耗量大、经济成本高、处理时间长等缺点。

2.1.4 高温法

传统高温处理是在有氧环境中以铝电解废渣中炭质材料为燃烧物,不仅无法对碳进行回收,还产生大量无用废渣。刘艳等^[23]提出了铝电解槽炭质固废隔氧超高温处理技术,在此处理过程中炭素不再被燃烧,而是以固体形式排至炉外,焙烧后产品中的碳含量由 61.26% 提高至 93.02%。同样,XIN 等^[24]采用高温真空处理废阴极炭块,当处理温度 1 000 °C、压力 10 Pa 和时间 2 h 时,产品中碳含量可达到 89.89%。

隔氧高温处理使铝电解废渣中的氟化物和氟化物充分分解并挥发除去,可用于制备不含有害元素的中高端碳素产品。但是该方法存在的处理温度高、

对设备气密性要求严苛等问题限制了其工业化进程。

2.2 电解质的回收

2.2.1 焙烧法

焙烧法是通过高温焙烧使铝电解电极废渣中的炭燃烧掉。在该过程中,焙烧温度应控制在合适的范围内,一方面要保证电解质不挥发,另一方面要保证炭充分燃烧。周峻宇等^[25]研究表明,可以通过在 565~725 °C 流态化燃烧技术回收电解铝炭渣中的电解质。在焙烧过程中,可加入催化剂以加速反应进行,同时可加入分散剂以防止熔化的电解质黏连设备。陈喜平等^[26]在 760 °C 的焙烧温度下添加质量分数 12% 的催化剂和 15% 的分散剂,使铝电解槽炭渣的平均反应率达 95.31%。

焙烧法利用铝电解废渣的炭材料产生热能,可在温度达到 700 °C 时使氟化物被充分分解,所得电解质可直接作为电解原料使用。缺点是该工艺产生含氟废气和温室气体 CO_2 ,造成环境污染。

2.2.2 浸出法

浸出法主要是根据铝电解废渣中物相的化学性质不同,通过水浸、碱浸、酸浸等方式将电解质转移到水溶液中,再对溶液进行中和、蒸发和结晶等得到产品,从而达到回收电解质的目的。张博^[27]对铝电解废阴极进行水浸处理,氟离子浸出率 11.25%,浸出液蒸发后可以得到纯度较高的 NaF。范志平等^[28]用碱浸法处理铝电解废旧阴极,混合物中冰晶石在氢氧化钠溶液中发生反应生成铝酸钠,再用浸出液制备纯的冰晶石。崔竞波^[29]采用硫酸-硫酸铝溶液浸出冰晶石方法对氟元素进行回收,当浸出温度 95 °C、浸出时间 4 h、浸出硫酸初始 pH 3、液固比 8 和氟铝比 3 时,析出物质是纯的碱式氟化铝,经分解得到的氧化铝、氟化铝可用于工业铝电解生产。

浸出法回收得到的电解质,可直接用于电解铝行业生产冰晶石,实现电解质的循环利用。但缺点是流程繁多,所需设备较多,不适合在中小型企业中推广应用。

2.2.3 浮选法

与浮选法回收炭质材料不同,浮选法回收电解质是将电解质作为目标产品进行上浮,所用捕收剂一般为烷基羧酸类捕收剂。翟秀静等^[30]使用十二烷基硫酸钠为捕收剂,利用浮选法回收废阴极中的电解质,所得电解质产品的浮选回收率达到 85% 左右。由于浮选法需在水溶液中进行,不可避免会有氟离子浸出问题,可以从浮选废水中回收冰晶石。郑丽英等^[31]采用结晶法对浮选含氟废水中的冰晶

石进行回收,在 AlCl_3 和 NaCl 物质的量比为1:3、 $\text{pH}=6$ 和温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,冰晶石回收率最高且氟离子去除彻底。

浮选法具有工艺流程简单、成本较低且处理量大等优点,但由于铝电解电极废渣中的电解质成分复杂且亲水性强,浮选法回收电解质还有很多值得深入探索的内容,可在浮选药剂、浮选设备、浮选工艺等方面开展进一步研究^[32]。

2.2.4 真空蒸馏法

真空蒸馏法是利用铝电解电极废渣中大部分氟化物饱和和蒸气压较高的特点,通过真空蒸馏使氟化物等挥发结晶,与炭质分离并得以回收。冯乃祥等^[33]发明了一种真空热还原蒸馏处理铝电解槽废耐火材料的方法,其基本原理是废料经破碎后与铝灰混匀制成球团并进行高温真空还原和蒸馏,金属钠和氟化物熔点不同而在不同部位结晶,从而将氟化物和钠分离出来。

真空蒸馏法可很大程度回收铝电解废渣中的氟化物,但挥发性氟化物的排放经常堵塞燃烧器和炉膛喷嘴^[34]。此外,一些挥发性低的氟化盐未参加反应而转移到炭残渣中^[35],氟化物回收率有待提高。

2.2.5 高温水解法

高温水解法可从铝电解电极废渣中回收氟、氧化铝和氧化钠等有价材料。其工艺流程为:将磨碎的电极废渣加热到 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$,同时通入水蒸气使之燃烧,氟化物在水蒸气的作用下发生高温水解生成铝酸钠和氟化氢气体,氟化氢气体用水吸收后,经过富集、液化、再蒸发,用来制造工业氟化铝^[36]。

高温水解法实现了氟化物的转化回收,同时可以将氟化物分解掉。此方法操作简单,但由于能耗高、对设备材质要求高等问题,未能得到广泛应用。

2.3 炭质和电解质的协同回收

除了对铝电解电极废渣中的炭质或电解质分别进行单独回收处理外,还有很多学者通过优化工艺以及多种方法联合使用等方式对两者进行协同回收处理。

LIU等^[37]通过对废旧阴极炭块进行矿物学研究,发现废旧阴极炭块中的石墨与电解质结晶紧密且相互包含,认为先碱浸后酸浸可以更好地回收碳和电解质。SHI等^[38]对铝电解槽废旧阴极炭块采用先碱浸再酸浸的方法进行处理,得到的冰晶石析出率为 95.6% 、炭粉纯度为 96.4% 。

李楠等^[39]使用 75% 汽油+ 25% 煤油(质量分数)配比的复配捕收剂,水玻璃与松醇油分别作为抑

制剂与起泡剂,采用一粗一扫二精闭路工艺进行废旧阴极浮选试验,同时获得了炭粉(浮选精矿)和电解质(浮选尾矿)产品,两种产品中碳回收率和电解质回收率分别为 85.25% 和 82.28% 。

刘志东等^[40]采用碱浸—浮选联合法处理废旧阴极内衬,在碱浸过程中 NaOH 溶液与废旧阴极中的 Na_3AlF_6 和 Al_2O_3 反应,控制溶液 pH 可回收部分 Na_3AlF_6 和 NaF ;碱浸后的残渣进行浮选试验,所回收炭粉和电解质的纯度分别可达 95% 和 98% 。

姚清涛等^[41]通过对废旧阴极进行真空煅烧处理来协同回收炭质和电解质,当原料粒径 $1\sim 5\text{ mm}$ 、煅烧温度 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 、煅烧时间 3 h 时,碳和电解质的回收率均达到 85% 以上。

曹晓舟等^[42]采用化学浸出—煅烧工艺回收铝电解槽废旧阴极炭块中的炭粉和氟化物,以硫酸铝溶液为浸出液,当浸出温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、浸出时间 24 h 时,炭粉的纯度可达 89.6% ;浸出液中氟离子主要以羟基氟化铝的形式从溶液中析出,经高温煅烧后可得 AlF_3 和 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 。

在不改变炭和电解质化学性质的前提下,铝电解废渣中各组分协同回收可使它们各尽其用,实现铝电解废渣的价值最大化。但是受制于同时分离多种组分工艺的复杂性,会产生多种副产品,技术水平有待提升。

3 铝电解电极废渣的资源化利用

因铝电解电极废渣中同时含有炭质材料以及 Na_3AlF_6 、 NaF 等电解质^[43],因此铝电解电极废渣可视为“石墨化炭矿”和“氟的富集矿”^[44],可对其中的有价组分进行资源化利用。

3.1 炭质的资源化利用

3.1.1 用作燃料

铝电解电极废渣中的炭质材料具有高固定碳和高热值,将其与煤以适当的比例掺混可作为燃料。GAO等^[45]将铝电解槽衬作为替代燃料注入高炉,结果证明废槽衬在燃烧过程中可以释放足够能量作为替代燃料。CHEN等^[46]发现煤中掺入 10% 废阴极炭块后燃烧性能较好。贵州铝厂将大修渣代替无烟煤用于氧化铝厂烧结法生产系统,取得了较好的效果^[47]。燃烧过程中的高温使得铝电解电极废渣中的氟化物被破坏,而氟化物则被冶金炉渣吸收。铝电解电极废渣作为燃料不仅有利于减少燃料消耗量,而且有助于解决有害废物和污染物的管理问题。

3.1.2 用作还原剂

铝电解电极废渣中的炭质含有大量高石墨化度的碳元素,可替代焦炭作为还原剂。ZHAO等^[48]用废阴极炭块作为还原剂从转炉渣中回收铜和钴,在温度1 673 K、废阴极炭块添加量12%时,铜和钴回收率分别达到98%和96%以上。路坊海^[49]探索了以废旧阴极炭粉高温焙烧还原赤泥中的铁元素的工艺条件,得出最佳工艺参数为焙烧温度1 050 ℃、焙烧时间100 min、废阴极炭粉配量15%。毛凯旋等^[50]提出以铝电解废阴极炭块为添加剂熔融还原回收铜渣中铁和铜,在温度1 300 ℃、喷吹时间20 min、保温时间60 min的条件下加入3.4% SiO₂和2.8%废阴极炭,尾渣中残余铜含量可降至0.45%。铝电解电极废渣作为还原剂具有操作方便、适应性强的优点,得到了广泛的应用。

3.1.3 生产预焙阳极

铝电解电极废渣中的炭质材料在铝电解生产过程中已达到较高的石墨化程度,其比电阻、密度及强度指标均较好,因此可用于生产预焙阳极。孙波涛等^[51]将破碎后的铝电解废阴极与石油焦混配,进入回转窑高温煅烧,生产出了满足电解生产需求的预焙阳极。杨万章等^[52]发现,电解废旧阴极炭素材料的配入量占总质量的3%~4%时预焙阳极的反应率较好。需要注意的是,该方法生产的预焙阳极虽然在短期内对电解槽运行和金属质量无明显有害影响^[53],但因其钙含量较高,若长期使用可能会对电解铝液产生一定影响。

3.1.4 制备锂电池负极材料

铝电解电极废渣中的炭质组分具有导电性好、充放电过程体积变化小等优点,可作为制备锂电池负极材料的优质原料^[54]。YANG等^[55]将铝电解废阴极焙烧后得到的纯度为100%的炭质用作锂离子电池的负极材料,发现其可逆容量明显优于普通石墨。田忠良等^[56]以铝电解阳极炭渣和纳米硅粉为原料制备出了Si/C复合材料,其嵌锂容量大,放电比容量可高达382.4 mAh/g。

3.2 电解质的利用

3.2.1 用作添加剂

生铁铸造时需添加石灰石和萤石作熔剂来降低化铁炉中炉渣的熔点和黏度,而铝电解电极废渣中含有大量的CaF₂(萤石的主要成分),因此可以代替萤石作熔剂用于冶炼行业。邱竹贤^[57]将磨碎后的废旧阴极与石灰石粉末混合作化铁炉的添加剂,试验证明,化铁炉可以正常运行且没有对产品的质

量产生影响。此外,铝电解废渣的物相组成与炼钢工艺的物质需求契合,王永刚等^[58]发现,废阴极炭块含有的氟化物可与炼钢工艺中产生的炉渣组生成低熔点的3CaO·CaF₂·2SiO₂,加速石灰的熔解,终点钢液质量稳定、可控。但是铝电解电极废渣中的氟化物对熔铁炉腐蚀严重,故不适宜推广使用^[59]。

3.2.2 用作水泥工业的补充原料

铝电解废渣中赋存的物质和水泥熟料生产工艺的物质需求相匹配,其经破碎后充当水泥的补充原料不仅可以消耗废渣,而且可作为燃料代替部分燃煤。杨会宾等^[60]进行了废阴极在干法水泥生产中添加的工业试验,结果表明,废阴极中的氟化物对提高烧结反应速率有利,可降低窑炉运行温度,烧结后氟化物固化在水泥中。GHENAI等^[61]将废旧阴极炭块作为水泥工业的替代燃料,通过研究该过程中的燃烧性能和排放特性,结果表明水泥制备成本显著降低。但在实际生产过程中铝电解废渣的添加量不宜过高,且由于铝电解槽材料是高碱性的,其不适合用于制造低碱水泥^[62]。

4 总结与展望

4.1 总结

铝电解电极废渣的无害化处置是将其中的主要有害成分氟化物和氟化物进行脱除或转化。通常采用加入化学药剂、浸出、焙烧等方法,将氟化物氧化或分解,将氟化物浸取至溶液中,或固化为氟化盐。

铝电解电极废渣的资源化回收主要是针对其中的炭质材料和电解质进行回收。炭质材料的回收方法有浸出法、浮选法、碱熔法和高温法等,其中浮选法的处理量大,但是后续分离纯化、废水处理会增加能耗;浸出法、碱熔法和高温法得到的炭质纯度较高,但是存在能耗高、对设备要求较高、容易造成二次污染等问题。电解质的回收方法有焙烧法、浮选法、浸出法、真空冶炼法和高温水解法等,其中浮选法和浸出法的能耗相对低,但是所得电解质产品中的杂质含量高,且溶解的氟离子会腐蚀设备;焙烧法、真空蒸馏法和高温水解法所得电解质产品的纯度较高,但会产生大量的无用废渣。炭质和电解质的联合回收方法有碱浸—酸浸、浮选、碱浸—浮选、煅烧、化学浸出—煅烧等,两者的协同回收可实现铝电解废渣资源价值的最大化,但是受制于同时分离多种组分工艺的复杂性,技术水平有待提升。

铝电解电极废渣的资源化利用是基于其中含有价组分的理化性质,将其应用于某些特定行业。对于

其中的炭质材料,因其在燃烧过程中可以产生大量热能,故可作为燃料;因其石墨化程度较高,故可替代焦炭作为还原剂;因其比电阻、密度及强度指标较好,故可用于生产预焙阳极;因其导电性好、充放电过程体积变化小,故可用于制备锂电池的负极材料。对于其中的电解质,因含有丰富的氟化物,可用作炼铁、炼钢等的添加剂;因其化学成分与水泥的主要成分有较好的匹配性,故可用作水泥工业的补充原料。但目前铝电解电极废渣的资源化消纳量仍较小,未能实现大规模工业应用;此外其在资源化利用过程中是否会对原有工艺及产品性能产生不利影响还有待考证。

4.2 展望

虽然目前铝电解电极废渣的无害化处理和资源化回收及利用已经取得了一些进展,但是仍存在较多的问题。因此,未来对该领域的研究应重点考虑以下几个方面:

1)目前铝电解电极废渣的无害化处理、资源化回收、资源化利用等环节相对独立,各环节之间的衔接性不强。各领域研发人员应加强学科交叉及技术联合攻关,打破三个环节之间的技术壁垒,实现三者的有效衔接和协同耦合。

2)铝电解电极废渣的处理方法应随其形成时间等的不同而有所不同。例如,对于使用时间较短的废渣,由于其中炭比例较高、炭与电解质嵌合程度低,可以考虑资源化回收;而对于使用时间过久的废渣,由于其中成分复杂、不易分离,考虑到经济因素应当无害化处置或资源化利用。

3)由于铝电解电极废渣中氟、氢、碳等元素的化学活性强,反应过程中会产生难以将氟化物充分溶出、产生含氟的固废等问题,因此大部分工艺技术对设备性能要求高,对工艺细节要求苛刻。应加大对适宜的药剂、设备和处理方法的研发力度,从而降低处理成本高和设备腐蚀等问题,促进其工业化应用进程。

4)铝电解电极废渣中的危险废物种类繁多,利用技术多样,政府部门及相关行业协会等应主导制定一些较为全面的涉及铝电解危废的行业标准和技术标准,确保与环保标准的有效对接。

参考文献

[1] 李雪莲,曾华,徐芮,等. 铝电解废槽衬资源化利用技术进展[J]. 矿冶,2022,31(30):50-58.
LI X L, ZENG H, XU R, et al. Resource utilization status of aluminium electrolytic waste cell lining[J].

Mining and Metallurgy,2022,31(3):50-58.
[2] 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 Metals,1999(11):42-44.
[3] 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(6):69-74.
WANG H B, ZHU J K, LI Y, et al. Progress in treatment of electrolytic aluminum spent pot lining[J]. Science & Technology in Chemical Industry,2020,28(6):69-74.
[4] 卢惠民,邱竹贤. 浮选法综合利用铝电解槽废阴极炭块的工艺研究[J]. 金属矿山,1997(6):33-35.
LU H M, QIU Z X. Study on comprehensive utilization technique for treating spent potlining of aluminium electrolysis cells by flotation method[J]. Metal Mine, 1997(6):33-35.
[5] 郭志华. 电解铝生产固体废物大修废渣无害化处置技术[J]. 冶金与材料,2018,38(5):133,135.
GUO Z H. Harmless disposal technology of overhaul slag solid waste produced in electrolytic aluminum process[J]. Metallurgy and Materials, 2018, 38(5):133,135.
[6] 李楠. 浮选法综合回收利用低碳品位废旧阴极工艺研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2015.
LI N. Research on comprehensive recovery and utilization of low-carbon grade waste cathodes by flotation method[D]. Kunming:Kunming University of Science and Technology,2015.
[7] 张弟,刘昌明,任玉宝,等. 探索大修渣除氟除氰工艺[J]. 山东工业技术,2021(5):9-12.
ZHANG D, LIU C M, REN Y B, et al. Exploring the process of removing fluorine and cyanide from overhaul slag[J]. Journal of Shandong Industrial Technology, 2021(5):9-12.
[8] 谭震军. 浅析铝电解大修渣无害化处理方式[J]. 石河子科技,2020(1):33-34.
TAN Z J. Analysis of the harmless treatment method of aluminum electrolysis overhaul slag [J]. Shihezi Science and Technology,2020(1):33-34.
[9] 刘凤琴,杨新,张拥军,等. 铝电解废阴极炭块中氟化钠浸出动力学研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(2):93-98.
LIU F Q, YANG X, ZHANG Y J, et al. Study on leaching kinetics of sodium fluoride in waste cathodes of aluminum reduction cells [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2021(2):93-98.

- [10] 杜婷婷,陈开斌,孙丽贞,等. 铝电解大修渣处置技术探讨[J]. 世界有色金属,2020(1):14-15.
DU T T, CHEN K B, SUN L Z, et al. Discussion on spent potlining disposal technology[J]. World Nonferrous Metals,2020(1):14-15.
- [11] LI W X, CHEN X P. Development status of processing technology for spent potlining in China[J]. Essential Readings in Light Metals, Electrode Technology for Aluminum Production,2016,4:1064-1066.
- [12] XIAO J, ZHANG L Y, YUAN J, et al. Co-utilization of spent pot-lining and coal gangue by hydrothermal acid-leaching method to prepare silicon carbide powder[J]. Journal of Cleaner Production,2018,204:848-860.
- [13] 赵俊学,张博,鲍龙飞,等. 铝电解槽废旧阴极氟化物的浸出研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2015(3):30-32,40.
ZHAO J X, ZHANG B, BAO L F, et al. Fluoride leaching test from spent pot lining of aluminum electrolysis cell [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2015(3):30-32,40.
- [14] 熊凤,田景卉,刘文芳,等. 高压碱浸法处理铝电解废旧阴极炭块[J]. 有色金属(冶炼部分),2022(7):30-37.
XIONG F, TIAN J H, LIU W F, et al. Treatment of spent carbon cathodes from aluminum electrolysis by high pressure alkali leaching [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2022(7):30-37.
- [15] 袁杰,秦佳欣,姜艳,等. 铝电解废阴极酸浸提纯工艺研究[J]. 世界有色金属,2021(3):3-4,7.
YUAN J, QIN J X, JIANG Y, et al. Hydrochloric acid leaching process of spent cathode carbon from aluminum electrolysis[J]. World Nonferrous Metals, 2021(3):3-4,7.
- [16] 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. Study on reclaiming spent pot lining of aluminium electrolysis cells by alkaline leaching and acid leaching[D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.
- [17] 任昊晔,张翠玲,常青,等. 电解铝废阴极炭的浮选条件优化[J]. 轻金属,2017(9):26-31.
REN H Y, ZHANG C L, CHANG Q, et al. Optimization of flotation conditions for spent pot lining carbon of aluminum reduction[J]. Light Metals,2017(9):26-31.
- [18] 罗铭洋,谷旭鹏,曲涛,等. 真空蒸馏电解铝废旧阴极炭块分离碳和电解质[J]. 有色金属工程,2020,10(7):47-52.
LUO M Y, GU X P, QU T, et al. Separation of electrolyte and carbon from electrolytic aluminum spent cathode carbon block by vacuum distillation [J]. Nonferrous Metals Engineering,2020,10(7):47-52.
- [19] WANG H, FENG Q M, TANG X K, et al. Preparation of high-purity graphite from a fine microcrystalline graphite concentrate: Effect of alkali roasting pre-treatment and acid leaching process [J]. Separation Science & Technology,2016;51(14):2465-2472.
- [20] 袁杰,李松,肖劲. 响应曲面法优化铝电解废阴极碱熔提纯工艺[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(9):120-126.
YUAN J, LI S, XIAO J. Optimization of alkali fusion purification of spent cathode carbon from aluminum electrolysis by response surface methodology [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2020(9):120-126.
- [21] YANG K, GONG P Y, XIN X, et al. Purifying spent carbon anode (SCA) from aluminum reduction industry by alkali fusion method to apply for Li-ion batteries anodes from waste to resource[J]. Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020, 116:121-127.
- [22] YAO Z, ZHOU Q F, XIAO J, et al. Efficient separation of fluoride and graphite carbon in spent cathode carbon from aluminum electrolysis by mechanical activation assisted alkali fusion treatment[J]. Minerals Engineering, 2021,161:106717. DOI:10.1016/j.mineng.2020.106717.
- [23] 刘艳,王帅,骆有发,等. 隔氧超高温热处理对废阴极炭块的脱毒机理[J]. 有色金属(冶炼部分),2022(5):138-146.
LIU Y, WANG S, LUO Y F, et al. Detoxification mechanism of spent cathode carbon blocks by oxygen isolation ultra-high temperature thermal treatment[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2022(5):138-146.
- [24] XIN X, ZHAO J X, HU A L, et al. High-temperature vacuum treatment of aluminum electrolytic spent carbon cathode[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2022,8(3):1204-1214.
- [25] 周峻宇,伍成波,张江斌,等. 电解铝炭渣的特性及流化床回收研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2014(12):16-18,40.
ZHOU J X, WU C B, ZHANG J B, et al. Study of characteristic of carbon residue from electrolytic aluminum and its fluidization recovery[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2014(12):16-18,40.
- [26] 陈喜平,赵淋,罗钟生. 回收铝电解炭渣中电解质的研究[J]. 轻金属,2009(12):21-25,37.
CHEN X P, ZHAO L, LUO Z S. Study on recycling process for electrolyte in carbon dust from reduction cells[J]. LightMetal,2009(12):21-25,37.
- [27] 张博. 铝电解槽废旧阴极处置过程中 F^- 的迁移规律[D]. 西安:西安建筑科技大学,2015.
ZHANG B. The migration law of F^- in spent pot lining

- disposition processes of aluminum electrolysis cell[D]. Xi'an; Xi'an University of Architecture and Technology, 2015.
- [28] 范志平, 蒋常菊, 雷占昌, 等. 从废铝电解阴极电解质中碱浸铝[J]. 湿法冶金, 2022, 41(2): 122-125.
FAN Z P, JIANG C J, LEI Z C, et al. Leaching of aluminum from waste cathode electrolyte using alkali[J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(2): 122-125.
- [29] 崔亮波. 铝电解中电解质的综合回收利用[D]. 沈阳: 东北大学, 2020.
CUI J B. Comprehensive recovery and utilization of electrolytes in aluminum electrolysis[D]. Shenyang: Northeastern University, 2020.
- [30] 翟秀静, 邱竹贤. 浮选法从废旧阴极碳块中回收电解质的研究[J]. 轻金属, 1992(8): 24-27.
ZHAI X J, QIU Z X. Study on recovery of electrolyte from waste cathode carbon block by flotation[J]. Light Metals, 1992(8): 24-27.
- [31] 郑丽英, 陈红辉, 张松柏, 等. 从电解铝阴极炭块处理废水中回收冰晶石[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(11): 889-892.
ZHENG L Y, CHEN H H, ZHANG S B, et al. Recovery of cryolite from the wastewater produced from the treatment of carbon block used as a cathode in aluminum electrolysis[J]. Electroplating & Finishing, 2021, 40(11): 889-892.
- [32] 刘艳, 胡广艳, 孙伟, 等. 铝电解槽炭质固体废弃物综合利用进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(1): 166-171.
LIU Y, HU G Y, SUN W, et al. Progress in comprehensive utilization of carbon solid waste in aluminum electrolytic cell[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(1): 166-171.
- [33] 冯乃祥, 王耀武. 一种电解铝铝灰和耐火材料内衬废料的回收处理方法: 201510296489. 6[P]. 2017-05-17.
FENG N X, WANG Y W. A kind of recycling processing method of aluminum ash and refractory lining waste of electrolytic aluminum: 201510296489. 6[P]. 2017-05-17.
- [34] LI N, GAO L, CHATTOPADHYAY K. Migration behavior of fluorides in spent potlining during vacuum distillation method[J]. Light Metals, 2019: 867-872.
- [35] 柴登鹏, 候光辉, 黄海波. 真空冶金法处理铝电解碳渣试验研究[J]. 轻金属, 2016(4): 25-27.
CHAI D P, HOU G H, HUANG H B. Experimental study on the treatment of aluminum reduction carbon residue by vacuum metallurgy[J]. Light Metals, 2016(4): 25-27.
- [36] HUBERT B N, 王养毅. 铝电解槽废内衬的高温水解[J]. 轻金属, 1986(1): 33-37.
HUBERT B N, WANG Y Y. High temperature hydrolysis of waste lining of aluminum electrolytic cell[J]. Light Metals, 1986(1): 33-37.
- [37] LIU H Y, WANG J L, SHEN S F, et al. Study on process mineralogy of a used cathode of carbon block from electrolytic aluminum factory[J]. Procedia Environmental Sciences, 2012(16): 749-757.
- [38] SHI Z N, LI W, HU X W, et al. Recovery of carbon and cryolite from spent pot lining of aluminium reduction cells by chemical leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(1): 222-227.
- [39] 李楠, 谢刚, 高磊, 等. 复配捕收剂在铝电解废旧阴极浮选中的应用[J]. 轻金属, 2014(11): 28-31.
LI N, XIE G, GAO L, et al. The application of composite collector in recycling SPL by froth floatation[J]. Light Metals, 2014(11): 28-31.
- [40] 刘志东, 俞小花, 谢刚, 等. 碱浸浮选法处理铝电解废旧阴极的工艺研究[J]. 轻金属, 2012(3): 30-33, 59.
LIU Z D, YU X H, XIE G, et al. Study on alkaline and flotation process to deal with spent pot linings[J]. Light Metals, 2012(3): 30-33, 59.
- [41] 姚清涛, 高盼盼, 刘雪珂. 铝电解危险废弃物的绿色回收研究[J]. 节能与环保, 2021(7): 83-85.
YAO Q T, GAO P P, LIU X K. Study on green recycling of hazardous waste from aluminum electrolysis[J]. Energy Conservation & Environmental Protection, 2021(7): 83-85.
- [42] 曹晓舟, 时园园, 赵爽, 等. 铝电解槽废旧阴极炭块中有价组分的回收[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2014, 35(12): 1746-1749.
CAO X Z, SHI Y Y, ZHAO S, et al. Recovery of valuable components from spent pot-lining of aluminium electrolytic reduction cells[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2014, 35(12): 1746-1749.
- [43] 张继刚, 韩奎华, 赵环帅, 等. 铝电解废阴极炭块资源化利用研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2021, 50(12): 30-36.
ZHANG J G, HAN K H, ZHAO H S, et al. Research Progress on resource utilization of spent cathode carbon blocks from aluminum electrolysis[J]. Industrial Minerals & Processing, 2021, 50(12): 30-36.
- [44] 卢惠民, 邱竹贤. 铝电解槽炭渣的综合利用研究[J]. 矿产综合利用, 1997(2): 45-47.
LU H M, QIU Z X. Comprehensive utilization of carbonaceous slag from aluminium reduction cells[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1997(2): 45-47.
- [45] GAO L, MOSTAGHEL S, RAY S, et al. Using SPL

- (spent pot-lining) as an alternative fuel in metallurgical furnaces[J]. *Metallurgical and Materials Transactions E*, 2016, 3(3):179-188.
- [46] CHEN Z H, LIU J Y, CHEN L G, et al. Emission-to-ash detoxification mechanisms of co-combustion of spent pot lining and pulverized coal [J]. *Journal of hazardous materials*, 2021, 418:126380. DOI:10.1016/j.hazmat.2021.126380.
- [47] 李鸿. 铝电解槽大修渣的污染防治及综合利用[J]. *有色金属*, 2003, 55(增刊1):92-94.
- LI H. Pollution prevention and utilization of dregs from aluminum reduction cell overhaul [J]. *Nonferrous Metals*, 2003, 55(S1):92-94.
- [48] ZHAO H L, MA B Z, HONG S, et al. Recovery of copper and cobalt from converter slags via reduction-sulfurization smelting using spent pot lining as the reductant[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(11):4234-4246.
- [49] 路坊海. 废旧阴极炭粉高温还原高铁赤泥试验[J]. *轻金属*, 2015(1):9-11, 44.
- LU F H. Experiment on roasting reduction of red mud with high iron by spent pot lining at high temperature[J]. *Light Metals*, 2015(1):9-11, 44.
- [50] 毛凯旋, 李磊. 铝电解废阴极炭还原贫化转炉铜渣工艺[J]. *有色金属工程*, 2020, 10(10):65-72.
- MAO K X, LI L. Reduction and dilution of converter slag with spent cathode carbon in aluminum electrolysis[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2020, 10(10):65-72.
- [51] 孙波涛, 孙传杰, 李磊, 等. 废阴极混配生产铝用阳极的工业实验[J]. *轻金属*, 2020(3):21-25.
- SUN B T, SUN C J, LI L, et al. Industrial experiment with spent cathode mixture to produce aluminum anode[J]. *Light Metals*, 2020(3):21-25.
- [52] 杨万章, 陈本松. 铝电解废旧阴极制备阳极试验及应用实践[J]. *轻金属*, 2017(4):30-33.
- YANG W Z, CHEN B S. Experiment and application practice of preparation anode blocks by aluminum reduction waste cathodes[J]. *Light Metals*, 2017(4):30-33.
- [53] 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.
- LI F Y, LI Q. Recovery of waste cathode inner liner of cell in aluminium electrolyzer [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2001(4):51-54.
- [54] SHI Q L, XIAO P, ZHENG F. Grinding effect of C/C-SiC composites prepared by isothermal chemical vapour infiltration during braking process [J]. *Advances in Information Sciences & Service Sciences*, 2012, 4(3):192-200.
- [55] YANG K, ZHAO Z, XIN X, et al. Graphitic carbon materials extracted from spent carbon cathode of aluminium reduction cell as anodes for lithium ion batteries; converting the hazardous wastes into value-added materials[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 104:201-209.
- [56] 田忠良, 龚培育, 辛鑫, 等. 铝电解阳极炭渣球磨制备 Si/C 复合材料及其电化学性能研究[J]. *矿冶工程*, 2021, 41(3):110-113, 119.
- TIAN Z L, GONG P Y, XIN X, et al. Electrochemical properties of Si/C composite materials prepared from discarded carbon anode residue from aluminium electrolysis by ball milling method [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2021, 41(3):110-113, 119.
- [57] 邱竹贤. 工业铝电解槽的现代生产技术(十):工业铝电解槽废旧阴极材料的回收利用[J]. *轻金属*, 1989(9):25-28.
- QIU Z X. Modern production technology of industrial aluminum electrolyzer (10): recycling and utilization of waste cathode materials of industrial aluminum electrolyzer[J]. *Light Metals*, 1989(9):25-28.
- [58] 王永刚, 陈亚团, 张俊同. 铝业废阴极炭块资源化利用技术研究[J]. *矿冶工程*, 2021, 41(3):107-109.
- WANG Y G, CHEN Y T, ZHANG J T. Resource utilization technology for discarded carbon cathode block in aluminium industry [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2021, 41(3):107-109.
- [59] 徐硕, 杨金林, 马少健. 废旧铝电解槽材料回收利用研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2022(02):177-180.
- XU S, YANG J L, MA S J. Research progress on recycling of materials of spent aluminum electrolytic cells[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(2):177-180.
- [60] 杨会宾, 田金承, 曹继利. 废阴极炭块在水泥生产中的应用研究[J]. *轻金属*, 2008(2):59-61, 64.
- YANG H B, TIAN J C, CAO J L. The research of spent cathode used in dry-process cement sintering[J]. *Light Metals*, 2008(2):59-61, 64.
- [61] GHENAI C, INAYAT A, SHANABLEH A, et al. Combustion and emissions analysis of spent pot lining (SPL) as alternative fuel in cement industry [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 684 (C):519-526.
- [62] 谢刚. 铝电解废炭素阴极利用现状及发展趋势[J]. *云南冶金*, 2012, 41(5):44-47.
- XIE G. Utilization status of spent carbon cathode from aluminum electrolysis and its development trend[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2012, 41(5):44-47.