

铝电解废阴极处理工艺研究进展

袁杰, 广田田, 龙海, 何荣芳

(六盘水师范学院化学与材料工程学院, 贵州 六盘水 553004)

摘要: 废阴极是铝电解业不可避免的固体废弃物, 含有大量的毒害物质, 且有很高的回收潜能。综述了废阴极三类处理方法研究现状, 重点回顾了废阴极综合处理工艺进展, 对比了三类方法优劣。全面分析铝电解废阴极综合回收处理技术, 发现高温热处理具有处理量大、反应速率快、二次污染小等优势, 超声波辅助浸出具有产物纯度高、反应速率快、流程简单等特点, 两种工艺发展前景广阔, 需加强工业化应用探索。

关键词: 铝电解废阴极; 综合回收; 浸出; 热处理

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.01.019

中图分类号: TF813; TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 01-0141-07

铝已经成为日常生活中必不可少的有色金属之一, 但原铝工业冶炼工艺却较为单一。Hall-Héroult 熔盐电解法 is 唯一的工业级铝冶炼生产工艺^[1]。在直流电作用下, 以氧化铝为原料、冰晶石为电解质, 溶解于电解质中的氧化铝与炭素阳极反应生成气体 CO_2 和 CO , 铝离子在石墨阴极得到电子而析出单质铝。

1 铝电解废阴极简介

1.1 废阴极的产生

运行一定年限的铝电解槽内衬材料会破损, 停槽大修排放的废槽衬主要包含废耐火材料、阴极炭块、保温材料等^[2]。铝电解废阴极是阴极材料在服役期间遭受高温、高腐蚀性熔体的持续性侵蚀冲刷以及强电流强磁场的直接作用下发生不同程度的破损而产生的。阴极炭块破损机理主要有: 高温电解质和金属钠的侵蚀^[3], 碳化铝作用, 底部隆起^[4], 机械磨损^[5]等。阴极材料质量、槽温的瞬时改变、筑炉质量、日常管理等均可能降低阴极炭块服役寿命。

1.2 废阴极组成

废阴极是铝电解工业的重要固体废弃物之

一。大量的炭质材料、氟化物、氧化铝、氢氧化铝以及其他价组分构成了废阴极, 见图1。文献表明: 废阴极中固定碳含量一般约 30%~70%, 炭的石墨化程度较高^[6], 具有很高的热值; 氟化物含量约为 20%~60%, 另有 β -氧化铝、霞石/莫来石、铁铝合金、铝硅酸盐、微量氰化物 (约 0.2%~1%) 等物质。废阴极成分复杂多样, 但国内铝电解企业所排放的废阴极中所含元素和物相种类趋于一致, 表1为五家不同企业排放废阴极的元素组成。据文献报道^[7], 全世界废阴极以年排放量超 100 万 t 速度增长。

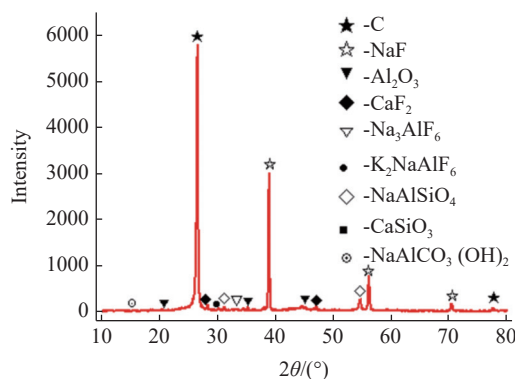


图1 铝电解废阴极 XRD

Fig.1 XRD diagram of spent cathode carbon

收稿日期: 2020-12-22; 修回日期: 2021-02-07

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (51904150); 贵州省科技计划项目 (黔科合基础 [2020]1Y225); 贵州省普通高等学校科技拔尖人才项目 (黔教合 KY 字 [2019]056); 六盘水市科技计划项目 (52020-2022-PT-04)

作者简介: 袁杰 (1985-), 男, 博士, 副教授, 从事冶金固废资源化利用研究。

表 1 国内五家铝电解企业排放废阴极元素分析/%
Table 1 Ultimate analysis of spent cathode carbon from five aluminum smelters

原料	C	F	Na	Al	O	Si	Ca	K	Fe	其他
①	77.32	8.27	4.76	3.33	3.62	0.74	0.80	0.45	0.32	0.39
②	64.94	13.97	10.57	5.21	2.92	0.52	1.05	0.23	0.45	0.28
③	61.06	14.37	8.71	7.09	5.47	0.43	1.35	0.68	0.43	0.29
④	72.10	11.39	6.70	4.81	3.39	0.10	0.93	0.23	0.11	0.24
⑤	68.59	10.87	5.92	6.97	4.96	0.58	1.14	0.37	0.31	0.29

1.3 铝电解废阴极危害

废阴极中含有大量有毒物质氟化物和氰化物，被多个国家列为工业危险废物，严禁露天堆存，企业需要对其进行无害化处理^[8]。

露天堆存的铝电解废阴极是潜在的集中危险源，受雨水冲刷或吸收空气中的水分而形成危险废物。废阴极所含可溶氟化物和氰化物可随雨水混入江河、渗入地下，除污染土壤和水体外，还会与水发生反应。废阴极遇水反应剧烈，常温常压下即可发生并释放大量气体，遇酸雨产生的氰化氢（HCN）气体有剧毒。

铝电解废阴极是一种富含有价物质的工业废弃物，同时也是对动植物生长及生态环境平衡存在巨大威胁的固体废弃物^[9]。无论是法律层面还是基于社会经济效益，未经处理的废阴极不可随意弃置于露天环境，需对其进行有效地处理以降低或杜绝对环境的威胁。而且，矿产资源的日趋匮乏也要求我们必须正视这种具有重要回收价值的工业废弃物。

2 铝电解废阴极处理现状

随着我国铝电解工业的快速发展，废阴极污染问题已成为制约铝电解企业资源节约、降污减排的瓶颈问题。如何处理废阴极炭块已成为影响我国铝电解工业可持续发展的重大问题之一。

国内外关于铝电解废阴极处理的研究报道有很多，为便于借鉴前人的研究经验，根据大量文献查阅，现将国内外铝电解废阴极（可扩大到废槽衬）处理工艺分为三大类：第一类，以铝电解废弃物无害化为主要目的，处理其中含有的有害物质，降低废弃物对环境威胁至可承受范围，称之为无害化处理方法；第二类，以回收铝电解废弃物中有价组分为主要目的，同时处置其中的有毒物质使之符合环保要求，称之为回收处理方

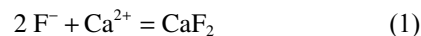
法；第三类，基于铝电解废弃物中有价组分的理化性质，直接用于某些特定行业，称为第三方应用。

2.1 无害化处理

填埋是现有废阴极炭块最主要的处理方法，将废阴极在土地中或指定地点堆积起来置于储存设备中，这些设备的寿命一般在 7~10 年。基于经济、技术和环境保护等方面的考虑，Ghazizade 等^[10]描述了伊朗 Almahdi 铝厂产生的铝电解废弃物经无害化处理后选择的最合理有效的填埋处理。Agrawal 等^[11]介绍了印度铝电解废阴极处理现状，主要为填埋或储存处理：印度铝业公司选择环保型方式进行保存或填埋，部分企业通过石灰和漂白粉无害化处理后再贮存。

废阴极中含有的氰根离子、氟离子是主要毒害物质，而将可溶有害离子浸出分离并将之固化或者氧化分解是最为便捷有效的方法之一。以下为氟离子和氰根离子常用脱除方法。

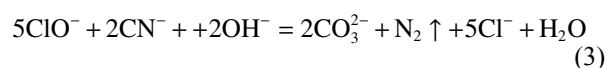
氟离子固定法：



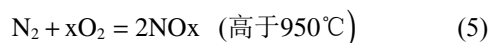
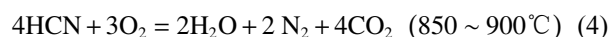
氰根离子过氧化氢氧化脱除法：



氰根离子氯化氧化法：氯气、次氯酸等



氰根离子燃烧脱除法：



为实现无害化，科尔马克铝业公司^[12]选择碱液和石灰混合液浸泡废阴极以固定可溶氟离子。赵俊学等^[13]水浸废阴极以溶出氟化物，结果表明：可溶 F 离子浸出率达 97.8%，废阴极炭块经水浸处理后可作为非危固废排放。王一飞等^[14]以

40%白云石+60%废阴极炭，在850℃条件下反应氧化分解氟化物，NaF与白云石分解产生的CaCO₃快速反应转化为氟化钙，实现了废阴极无害化处理。

为脱除氟根离子，多位研究人员选择超声波场辅助浸出，在分离石墨与非碳物质的同时通过超声波场作用产生的H₂O₂氧化脱除氟根离子。Xiao等^[15]研究了超声波作用下溶液中产生的强氧化性物质H₂O₂对氟化物的破坏与脱除。Saterlay等^[16]研究发现：废阴极所含F⁻、CN⁻等离子在超声波场辅助作用20 min内完成溶解，超声波场产生的强氧化性H₂O₂可以将CN⁻离子氧化为无害性的CNO⁻离子。氯化氧化法、高温燃烧分解法也是常用的氟根离子脱除方法。Pulvirenti等^[17]以NaOCl溶液在近中性条件下破坏处理铝电解废阴极中的氟化物，氟化物被0.5 M H₂SO₄强酸浸出提取；通过2.5%的次氯酸钠溶液（pH=6.5）5 h可以将97%以上的氟化物破坏掉。

无害化处理可以使得铝电解废阴极中的毒害物质大幅降低或通过隔离措施使其不能对环境产生危害，是一种简单有效的危险固体废弃物处理方法。但是，废阴极中含有的大量优质石墨资源、铝资源等未能实现循环利用，这对铝电解行业是一种资源浪费。

2.2 综合处理

固废综合处理、资源循环利用是当前废弃物处理的主要思路。铝电解废阴极综合处理主要工艺有浮选法、溶液浸出法、热处理法等，工艺对比见表2。

① 浮选法

浮选是矿物加工常用工艺^[18]。利用废阴极中主要成分石墨和无机化合物的亲疏水性不同，可通过浮选法实现石墨与非碳化合物的分离。废阴极浮选工艺一般选择煤油为捕收剂、2#油为起泡剂、水玻璃为抑制剂，利用石墨的天然疏水性及电解质的亲水性捕收石墨粉。

李楠^[19]以低品位废阴极（炭纯度36.1%）为实验对象，在较优条件90%物料粒径-0.074 mm、搅拌速率1700 r/min、矿浆浓度25%下得到含碳量80%以上的精矿。任昊晔^[20]通过浮选回收废阴极中有价物质，正交实验发现：以碳品位为评价指标时，粒径对浮选结果影响最大，其次为矿浆

浓度，最小为主轴转速，较优条件下炭粉品位为64.37%；当以碳回收率为评价指标时，充其量对浮选效果影响最大，刮板速度影响最小，较优条件下炭回收率78.18%。

② 浸出法

除可溶于水的氟化钠外，废阴极中含有较多的氧化铝、氢氧化铝、冰晶石、碳化铝、氮化铝等可溶于酸碱溶液的铝化合物，另有氟化钙等可溶于酸。水浸、酸浸、碱浸、盐浸是铝电解废阴极综合回收常用工艺。

刘志东^[21]采用碱浸-浮选法对铝电解废阴极进行综合处理，得到纯度为95%的炭粉、纯度98%的电解质，废水通过添加漂白粉氧化脱除溶解的氟化物并回收氟化钙粉体。Shi^[22]通过两步碱浸-酸浸法处理铝电解废阴极，得到含碳量96.4%的炭粉，冰晶石沉淀率为95.6%、氟化钙和NaAl₁₁O₁₇回收率96.2%。曹晓舟等^[23]采用水洗-化学浸出-煅烧工艺回收废阴极中有价组分，选择硫酸铝溶液浸出纯化石墨，所得炭粉纯度为89.6%，氟化物以析出后经高温煅烧后得到AlF₃和Na₅Al₃F₁₄。

一般说来，酸浸、碱浸可以实现废阴极中可溶化合物的快速、深度溶解，非碳物质浸出率较高；但是酸碱浸出存在着腐蚀性强、设备要求高等弊端。因此，部分研究人员选择相对更加温和的盐溶液进行浸出实验。Li等^[24]通过铝阳极氧化废水浸出分离铝电解废阴极中的非碳物质，可浸出氟化钠、氟化钙、Na₃AlF₆、NaAl₁₁O₁₇等化合物后得到碳含量95.5%的石墨粉。Nie等^[25]通过含铁酸性溶液浸出废阴极中的氟化物，发现含氟配合物在溶液中的分布和浓度随着Fe³⁺浓度的增加而显著变化，这使得Fe³⁺和F⁻具有较强的络合能力，过量的Fe³⁺浓度促进了不溶性氟化物的溶解，抑制了HF气体的挥发。

溶液浸出可以完成废阴极中可溶物质与炭的分离，但很多时候机械搅拌浸出效果并不理想。科研人员选择了超声波辅助浸出。超声波空化效应使得溶液中极短时间、极小空间内温度可达5000℃以上、压强约5.05×10⁵ KPa，从而使得固体颗粒由缝隙、微孔处分离。超声波辅助浸出已经在湿法冶金领域得到了广泛应用^[26]。Saterlay等^[16]选择超声波场辅助水浸提取废阴极炭块中所含氟

化物和其他离子, 结果表明: 废阴极所含 F⁻、Na⁺、CN⁻等离子均可以在超声波场辅助作用 20 min 内完成溶解, 超声波场作用下水溶液中可产生强氧化性物质 H₂O₂, 有利于有毒物质氰化物的破坏与脱除。Yuan 等^[27] 选择超声波辅助碱浸废阴极, 相比于常规机械搅拌碱浸过程, 超声波辅助浸出时间缩短 55.6%, 所得石墨粉纯度更高、粒径更小。

③ 热处理

废阴极中氟化物在超过其沸点后挥发, 几乎不受废阴极颗粒燃烧的影响。氟化物挥发是一个缓慢的过程。氰化物在高温条件下受热分解为无害的 N₂ 和 NO^[28]。因此, 高温热处理废阴极可以实现其中有害物质氟化物的挥发、氰化物的热分解^[29]。

废阴极高温炉分离炭和其他物质得到了广泛研究, 其 TG-DSC 分析见图 2。由图 2 可知, 当温度高于 900℃ 时, 升温有利于废阴极中氟化物的挥发脱除。Yao 等^[30] 通过碳酸钠高温碱熔实现废阴极中石墨的高效纯化, 在此过程中氰化物分解率为 99.12%、氟化物可溶出率为 96.63%, 所得石墨粉含碳量 95.41%。Yang 等^[31] 通过高温焙烧实现了废阴极中石墨的纯化, 在 1600℃ 下将 -0.074 mm 废阴极粉末热处理 1 h 可获得纯度 97.22% 的石墨粉。张博等^[32] 研究发现氟化钠和冰晶石在无氧状态下 800~1100℃ 发生分解反应并挥发, 而在有氧环境中 500~800℃ 下炭燃烧、氟化钠和冰晶石的分解反应受到抑制。研究结果为铝电解废阴极的高温分离提供了理论参考。

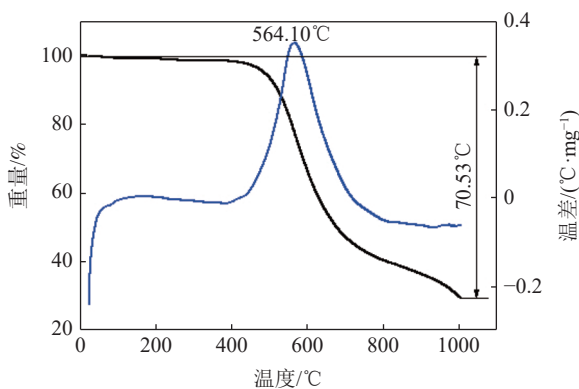


图 2 废阴极 TG-DTA (空气气氛)
Fig.2 TG-DTA of spent cathode carbon (in Air)

真空蒸馏法是最近几年开始应用于废阴极高温热处理的一种新工艺^[33]。通过控制真空蒸馏过程的温度、炉内压强, 可以使得氟化物受热转化

为蒸汽后在冷凝器中回收, 在此过程中氰化物受热分解。

Xie 等^[34] 通过温度-真空联控工艺, 高温挥发氟化物的同时热分解氰化物, 在 1700℃、3000 Pa 条件下反应 2 h 可完全分解氰化物并将可溶氰化物降低至 3.5 mg/L, 所得炭粉中固定碳含量为 97.89%。Wang 等^[35] 采用真空精馏工艺分离回收炭, 结果表明: 在 1200℃, 真空蒸馏法能有效地从废阴极中分离出 Na₃AlF₆、NaF 和金属钠, 精馏率达 80% 以上; 蒸馏后的废阴极碳含量在 91% 以上, 杂质主要为 CaF₂ 和氧化铝。

表 2 铝电解废阴极综合处理工艺对比
Table 2 Comparison of comprehensive treatment of spent cathode carbon from aluminum electrolysis

分类	浮选	浸出	热处理
主要工艺	浮选	酸浸 碱浸 盐液浸出 超声波辅助浸出	真空蒸馏 碱熔 焙烧 与赤泥协同处置 有价物质利用率高
优点	流程简单 处理量大	流程简单 产物纯度高	产物纯度高 二次污染小 高温、操作条件差 设备要求高
弊端	产物纯度低	产生二次污染源	

2.3 第三方应用

废阴极中主要组分为石墨, 具有极高的燃烧性能, 碳在高温火法冶金中也是常用的还原剂, 因此废阴极常用作第三方工业生产以替代燃料或还原剂。此外, 废阴极中的铝化合物、氟化合物在高温反应中也可以一定程度上改变高温冶炼渣的黏度、活性等理化性能。基于此, 第三方工业应用越来越成为废阴极处理的有效途径之一, 对此科研人员和生产技术人员都投注了大量注意力。

① 冶金生产

Gao 等^[36] 选择废阴极作为冶金炉燃料替代品, 通过热力学模型计算证明了废阴极具有替代焦炭(煤)的可行性, 且氟化物进入炉渣、氰化物高温分解, 降低了铝电解废阴极的有害性。Bruna Meirelles 等^[37] 将废阴极作为氟石替代物用于炼钢生产, 通过调整工艺参数实现生产成本降低。

利用炭和氟化物的理化性质, Yu 等^[38] 仿真模拟了废阴极用于铜转炉渣回收铜的生产过程, 发现钠化合物和氟化物可降低炉渣粘度以加快冰铜液滴沉降速率, 氰化物高温下分解, 为满足环保要求可将氟化物稀释于铁硅酸盐渣中。毛凯旋等^[39] 以废阴极为还原剂贫化转炉铜渣, 考查了废

阴极加入量、 SiO_2 加入量、 N_2 喷吹流量对渣中铜贫化效果的影响规律。

Flores 等^[40] 研究发现, 废阴极炭块中硫含量非常低, 将之作为炼铁厂替代燃料在铁水炼制过程中产生的硫排放量较低, 环保与经济效益显著; 而且废阴极机械性能强, 有利于作为颗粒材料在还原炉中使用; 但所含的氟化物和碱化合物对设备和产品质量产生一定影响。

Yu 等^[41] 实验研究了含尖晶石和冰铜/合金颗粒的法耶利钛镍转炉渣在 1573 K 下的清渣 (或冰铜沉降) 过程, 考查了废阴极添加量对冰铜沉降和金属整体回收率的影响, 发现熔渣中固体尖晶石颗粒的存在阻碍了熔渣的聚结和凝固, 添加少量废阴极可以有效地促进钨沉降; 在废阴极存在下熔渣粘度降低也加速了冰铜的沉降, 增加更多的废阴极可以获得更大的金属回收率; 在 1573 K 时熔渣的快速还原通过熔渣中加速成核促进了高度分散的金属颗粒/团簇的形成, 从而增加了整体粘度。

②水泥生产

基于废阴极高燃烧值的炭质材料及高含量耐火材料, Gomes Valério 等^[42] 于巴西将废阴极作为次级原料和燃料应用于水泥生产。Alfonso Aranda Usón 等^[43] 选择铝电解废阴极作为水泥生产过程中的原料和替代燃料, 在降低能源和物质资源消耗的同时有效处理了铝电解工业固体废弃物, 降低了经济成本, 提高了环保效益。

Chaouki Ghenai 等^[44] 对水泥工业中使用的废阴极或替代燃料燃烧与传统燃料 (煤) 燃烧的结果进行了比较, 模拟了废阴极位于炉膛不同位置燃烧产生的温度差异; 发现水洗后进行 NaOH 和 H_2SO_4 处理过的废阴极燃料与煤相比, 燃烧温度更低, 炉口 NO 和 CO_2 排放更低; 结果表明, 最终处理后的燃料具有良好的稳定性, 可作为水泥工业的代用燃料替代煤炭以减少水泥工业燃烧器的污染物排放。

③其他行业

Do-Prado 等^[45] 选择铝电解废弃物作为原料制备蛋白石玻璃: 废槽衬与石灰混合加热以脱除炭、减少氟化物挥发分, 然后与其他玻璃体混合熔化、淬火以制备包括萤石晶体的玻璃。Xiao 等^[46] 将废阴极和煤矸石混合后通过热液酸浸法分离提取可溶物, 浸出渣用于制备碳化硅粉。Yang 等^[47]

通过高温焙烧纯化废阴极中石墨后用作锂离子电子负极材料, 可逆容量在 0.1 C 电流循环 1000 圈后为 365.5 mAh/g, 电化学性能表现良好。

3 结 论

铝电解废阴极含有的可溶氟化物和氰化物会对环境生态产生威胁, 有价值组分炭质材料、氟化物、铝化合物等使其回收潜能巨大。综合回顾分析铝电解废阴极现有处理方法, 分析对比工艺优缺点, 不难发现, 铝电解废阴极炭块处理发展趋势为: 综合回收处理。虽然存在着流程长、经济效益差的弊端, 但综合回收处理工艺可以实现废阴极中有价组分的合理分离与循环利用, 这吻合于冶金行业的发展趋势。

综合回收处理工艺中, 超声波辅助浸出和真空蒸馏有其独特技术特性: 超声波辅助浸出可以在缩短反应时间、提高浸出效率的同时通过产生的 H_2O_2 实现氰化物的氧化无害处理, 真空蒸馏在不产生二次污染的前提下通过物理方法实现氟化钠与石墨的分离并达到回收纯度较高产物的目的。科研人员和业界人士可以加强这两种工艺工业化应用方面的探索研究。

参考文献:

- [1] Gamal M. A. Mahran, Mohamed M. Ali. Numerical simulation of cathodic voltage drop in Hall-Héroult cell[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 157:106534.
- [2] 李玉红, 李宏. 电解铝废阴极碳块资源化处理[J]. *矿产综合利用*, 2018(4):126-129.
- [3] LI Y H, LI H. Resource Treatment of Electrolytic Aluminum Cathode Block Waste[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(4):126-129.
- [4] Li J, Li J, Zhang H, et al. Structural characteristics and sodium penetration behaviors in anthracite cathodes: a combination study using Monte Carlo and molecular dynamics simulations[J]. *Carbon letters*, 2020, 30(3):259-269.
- [4] 王建鲁. 基于细观结构的铝电解阴极炭块钠扩散膨胀和力学特性研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2016.
- WANG J L. Research on diffusion expansion and mechanical properties of sodium based on meso-structures in cathode carbon blocks of aluminum electrolysis[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2016.
- [5] Senanu S, Wang Z, Ratvik A P, et al. Carbon Cathode Wear in Aluminium Electrolysis Cells[J]. *JOM*, 2020, 72(1):210-217.
- [6] 申士富, 刘海营, 骆有发, 等. 铝电解废阴极的矿物学特性研究[J]. *有色金属工程*, 2020, 10(10):80-87.
- SHEN S F, LIU H Y, LUO Y F, et al. Study on mineralogical

characteristics of spent cathode from aluminium electrolysis process[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2020, 10(10):80-87.

[7] Pong T K, Adrien R J, Besida J, et al. Spent Potlining-A Hazardous Waste Made Safe[J]. *Process Safety & Environmental Protection*, 2000, 78(3):204-208.

[8] Mann V, Buzunov V, Pingin V, et al. Environmental Aspects of UC RUSAL's Aluminum Smelters Sustainable Development[C]. *TMS Light Metals*, 2019.

[9] Freitas A S, Cunha I M F, Andrade-Vieira L F, et al. Effect of SPL (Spent Pot Liner) and its main components on root growth, mitotic activity and phosphorylation of Histone H3 in *Lactuca sativa* L[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, 124:426-434.

[10] Ghazizade M J, Safari E. Land filling of produced spent pot liner in aluminium industries: proposed method in developing countries[C]. 1st International Conference on Final Sinks. 2010.

[11] Agrawal A, Sahu K K, Pandey B D. Solid waste management in non-ferrous industries in India[J]. *Resources Conservation & Recycling*, 2004, 42(2):99-120.

[12] Kidd I L, Rodda D P, Wellwood G A. Treatment of solid material containing fluoride and sodium including mixing with caustic liquor and lime: US, US5776426[P], 1998.

[13] 赵俊学, 张博, 鲍龙飞, 等. 铝电解槽废阴极氟化物的浸出研究[J]. *有色金属 (冶炼部分)*, 2015(3):30-32.

ZHAO J X, ZHANG B, BAO L F, et al. Fluoride leaching test from spent pot lining of aluminium electrolysis cell[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2015(3):30-32.

[14] 王一飞, 陈喜平. 铝电解废阴极炭块的资源化利用探讨[J]. *轻金属*, 2020(5):31-35.

WANG Y F, CHEN X P. Discussion on recycling of spent cathode carbon blocks from aluminum smelters[J]. *Light Metals*, 2020(5):31-35.

[15] Xiao J, Yuan J, Tian Z, et al. Comparison of ultrasound-assisted and traditional caustic leaching of spent cathode carbon (SCC) from aluminum electrolysis[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 40:21-29.

[16] Saterlay A J, Hong Q, Compton R G, et al. Ultrasonically enhanced leaching: removal and destruction of cyanide and other ions from used carbon cathodes[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2000, 7(1):1-6.

[17] Pulvirenti A L, Mastropietro C W, Barkatt A, et al. Chemical treatment of spent carbon liners used in the electrolytic production of aluminum[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, 46(1):13-21.

[18] 邹锋, 殷志刚, 陈思竹. 攀枝花白马选铁尾矿综合回收利用研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(6):19-25.

ZOU F, YIN Z G, CHEN S Z. Research on Comprehensive Utilization of Iron Tailings from Baima Panzhihua[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(6):19-25.

[19] 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. Study on comprehensive recovery and utilization of low carbon waste cathode by flotation[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.

[20] 任昊晔. 铝电解废旧阴极中碳和电解质的分离及回收利用[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2018.

REN H Y. Separation and Recycling of Carbon and Electrolyte in Spent Potlining[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2018.

[21] 刘志东. 铝电解槽废阴极综合利用研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012.

LIU Z D. Study on comprehensive utilization of spent cathode in aluminum electrolysis[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2012.

[22] Shi Z, Li W, Hu X, 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.

[23] 曹晓舟, 时园园, 赵爽, 等. 铝电解槽废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.

[24] Li X, Yin W, Fang Z, et al. Recovery of Carbon and Valuable Components from Spent Pot Lining by Leaching with Acidic Aluminum Anodizing Wastewaters[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2019. DOI:10.1007/s11663-018-1485-3.

[25] Nie Y, Guo X, Guo Z, et al. Defluorination of spent pot lining from aluminum electrolysis using acidic iron-containing solution[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 194:105319.

[26] 赵林飞, 李慧, 许莹, 等. 铁酸锌制备工艺的研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):14-21.

ZHAO L F, LI H, XU Y, et al. Progress in the Preparation Process of Zinc Ferrite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):14-21.

[27] Yuan J, Xiao J, Li F, et al. Co-treatment of spent cathode carbon in caustic and acid leaching process under ultrasonic assisted for preparation of SiC[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 41:608-618.

[28] Li R, Lu T, Xie M, et al. Analysis on thermal behavior of fluorides and cyanides for heat-treating spent cathode carbon blocks from aluminum smelters by TG/DSC-MS & ECSA[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 189(Feb.):110015.1-110015.6.

[29] Sun G, Zhang G, Liu J, et al. Thermogravimetric and mass-spectrometric analyses of combustion of spent potlining under N_2/O_2 and CO_2/O_2 atmospheres[J]. *Waste Management*, 2019, 87:237-249.

[30] Yao Z, Zhong Q, Xiao J, et al. An environmental-friendly process for dissociating toxic substances and recovering valuable components from spent carbon cathode[J]. *Journal of*

Hazardous Materials, 2020, 404:124120.

[31] 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.

[32] 张博, 赵俊学, 梁李斯, 等. 铝电解槽废阴极在有氧和无氧环境的反应特性研究[J]. *轻金属*, 2015(5):27-30.

ZHANG B, ZHAO J X, LIANG L S, et al. Research on reaction characteristics of spent pot lining in aerobic and anaerobic environment[J]. *Light Metal*, 2015(5):27-30.

[33] Øye H A. Discussion of Industrial Spent Potlining Treatment[C]. Proceedings of 35th International ICSOBA Conference, Hamburg, Germany, 2017.

[34] Xie M, Li R, Zhao H, et al. Detoxification of spent cathode carbon blocks from aluminum smelters by joint controlling temperature-vacuum process[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 249:119370.

[35] Wang Y, Peng J, Di Y. Separation and Recycling of Spent Carbon Cathode Blocks in the Aluminum Industry by the Vacuum Distillation Process[J]. *JOM*, 2018, 70(9):1877-1882.

[36] Gao L, Mostaghel S, Ray S, et al. Using SPL (Spent Pot-Lining) as an alternative fuel in metallurgical furnaces[J]. *Metallurgical & Materials Transactions E*, 2016, 3(4):1-10.

[37] Meirelles B, Santos H. Economic and environmental alternative for destination of spent pot lining from primary aluminum production[C]. TMS Light Metals, 2014, 565-570.

[38] Yu D, Chattopadhyay K. Numerical simulation of copper recovery from converter slags by the utilisation of spent potlining (SPL) from aluminium electrolytic cells[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2016, 55(2):251-260.

[39] 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 Copper slag with Spent cathode carbon in aluminium electrolysis[J].

Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(10):65-72.

[40] Ismael V Flores, Fraiz F, Lopes Junior R A, et al. Evaluation of spent pot lining (SPL) as an alternative carbonaceous material in ironmaking processes[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2017:33-40.

[41] Yu D, Chattopadhyay K. Enhancement of the nickel converter slag-cleaning operation with the addition of spent potlining[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2018, 25(8):881-891.

[42] Gomes V, Drumond P Z, Neto J O P, et al. Co-processing at cement plant of spent potlining from the aluminum industry[M]// Essential Readings in Light Metals. Springer International Publishing, 2016: 1057-1063.

[43] Usón A A, López A M, Ferreira G, et al. Uses of alternative fuels and raw materials in the cement industry as sustainable waste management options[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 23:242-260.

[44] 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(SEP.20):519-526.

[45] Do-Prado U S, Martinelli J R, Bressiani J C. Use of spent pot linings from primary aluminium as raw materials for the production of opal glasses[J]. *Glass Technology European Journal of Glass Science and Technology part A*, 2010, 51(5):205-208.

[46] Xiao J, Zhang L, Yuan J, et al. Co-utilization of spent potlining and coal gangue by hydrothermal acid-leaching method to prepare silicon carbide powder[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 204:848-860.

[47] Yang K, Gong P, Tian Z, et al. Recycling spent carbon cathode by a roasting method and its application in Li-ion batteries anodes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 261:121090.

Treatments of Spent Cathode Carbon from Aluminum Electrolysis

Yuan Jie, Guang Tiantian, Long Hai, He Rongfang

(School of Chemistry and Materials Engineering, Liupanshui Normal University,
Liupanshui, Guizhou, China)

Abstract: Spent cathode carbon(SCC), which contains a lot of toxic substances and has high recovery potential, is an inevitable solid waste in aluminum electrolysis industry. In this paper, research status of three kinds of treatment methods for SCC was summarized, and comprehensive treatment progress of SCC was reviewed with comparison of the three methods. After analysis of SCC comprehensive recovery and treatment technology, it was found that high temperature heat treatment has the advantages of large treatment capacity, fast reaction rate, and small secondary pollution. And ultrasonic assisted leaching process has the characteristics of high product purity, fast reaction rate, and simple process. The two processes have broad prospects for development and need to strengthen the exploration of industrial application.

Keywords: Spent cathode carbon from aluminum electrolysis; Comprehensive utilization; Leaching; Heat treatment