

电解铝大修渣处置研究进展

董良民, 焦芬, 刘维, 蒋善钦, 王焕龙

(中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:大修渣作为电解铝行业的主要固体废弃物, 含有大量的有害物质, 如何对其无害化处理并高效回收其中有价值物质, 是近些年铝行业亟待解决的难题。本文分析总结了大修渣的成分、危害及目前国内外电解铝大修渣处置的发展状况, 并指出了我国电解铝行业危险废物处置的发展方向。

关键词: 电解铝; 大修渣; 无害化; 资源化

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.02.025

中图分类号: TD985;TF09 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)02-0159-10

铝作为仅次于铁的第二大广泛使用的金属, 具有轻质、导电、延展性好、耐腐蚀、还原性好的特性, 被广泛应用于航空航天、建筑和日常生活中。电解铝作为铝生产的主要来源, 生产工艺过程带来的环境压力十分严峻。据国家统计局数据显示, 2019年电解铝行业生产原铝达3504.4万t。电解生产一吨原铝, 会产生30~50 kg大修渣, 则一年将产大修渣量约105~175万t^[1]。根据2020年最新《国家危险废物名录》, 电解铝过程中产生的大修渣被列入废物类别为HW48, 代码为321-023-48的具有环境危害和健康危害的《危险化学品目录》中。被定义为有色金属冶炼废物的大修渣含有大量的可溶性氟化物和氰化物, 若直接堆存或填埋处理会严重影响环境和危害人体健康^[2]。

电解铝大修渣有多种处置方法, 包括填埋法、物理分选法、火法处理及湿法处理等^[3-4]。在国外, 大修渣主要以Ausmelt技术、Chalco-SPL技术、Weston技术及Pechiney技术等火法工艺处置为主, 而国内则形成了以回转窑焙烧处理工艺、浮选处理工艺及酸、碱浸出处理工艺等多种处置方法^[5-7]。但总体来说, 大修渣处理尚存在危废处置不完善、资源无法高效回收利用弊端。因此, 寻找合理、高效处置电解铝大修渣无害化资

源化回收利用技术, 对保护生态系统和倡导资源节约型社会都具有重要意义。

1 大修渣的成分及危害

1.1 大修渣的成分

大修渣是指电解铝槽内衬长期受到电解质、高温铝液等的侵蚀使得电解质渗入, 导致内衬遭到损坏而变形破裂, 并吸附大量有害物质从而被替换下来的物料(一般寿命5~6年), 主要包括废阴极碳块, 废耐火材料, 废保温材料等^[8-9]。其中废阴极碳块一般碳含量30%~70%, 氟化物含量30%~50%、氰化物含量0.2%左右^[10-11]。废耐火材料和保温材料主要成分为 Si_3N_4 、 SiC , 因其具有良好的导热性和抗侵蚀及耐冲刷等性能被应用于铝电解槽内衬, 其受损破裂是由于在高温条件下与周围气体(O_2 、 CO 、 CO_2)接触反应, 导致耐火砖被电解质进一步侵蚀^[12]。微量氰化物来源于电解槽端部和边部侵入的钠与空气中的 N_2 在800℃左右的高温条件下反应形成的^[13]。研究发现随着电解槽使用寿命的延长, 大修渣中的碳含量逐渐降低, 其他成分含量升高。同时由于各个电解铝厂电解液成分、电流容量、操作工序及内衬更换时间不同等因素, 导致大修渣的具体成分有所差别, 但总体成分基本相同, 主要包含碳

收稿日期: 2021-02-04

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目课题(2020YFC1909203)

作者简介: 董良民(1995-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为二次资源清洁生产与高效利用。

素、氟化物和少量的钠、铝、钙、铁、硅及氰化物等^[14-16]。

据统计,每产生一吨大修渣,则含有氟化物 130~150 kg,氰化物约 2 kg,极大危害生态环境和人体健康^[8]。在危废鉴别浸出毒性标准(GB 5085.3)中明确限定,浸出液中无机氟化物含量为 100 mg/L 以内,氰化物(以 CN⁻计)含量为 5 mg/L 以内。根据众多研究数据显示,大修渣中氟化物含量约 4000 mg/L,氰化物含量约 15 mg/L,甚至更高,远远超出了标准中安全排放限值^[17-18]。因此,不经处理的大修渣严重危害环境和人体健康,是国家明令禁止的危险排放物。

1.2 大修渣的危害

大修渣中较高可溶性氟化物和氰化物是影响环境问题的主导因素^[19,20]。大修渣中的氟化物主要以作为电解质的 Na_3AlF_6 、 NaF 和 CaF_2 形式存在,其中 NaF 遇水易分解出 F^- , Na_3AlF_6 受热易分解生成 NaF 和 AlF_3 ,而氰化物则以 NaCN 、 $\text{Na}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ 等可溶性盐形式存在。以前普遍采取的堆存、填埋等简单处置方法,在外界雨淋、日晒作用下使所含氟化物、氰化物易迁移到自然环境中。简易堆存或填埋不仅污染环境,破坏生态平衡^[21],而且氰化物为剧毒品,少量(致死量 1~2 mg/kg)通过呼吸道或皮肤进入人体易使人中毒死亡,严重威胁人类健康^[22-23]。大修渣被列入《危废名录》后,管控过程中存在着贮存超库存,地方危废处理能力不足,跨省转移手续繁琐,不能集中统一处理,协同处置能力困难等众多问题,导致其存在潜在危害^[24]。在大修渣处置技术实施中,无法使其完全无害化和有效资源高效回收利用,无法满足我国资源可持续发展的要求。目前亟需寻找可行并易于工业化实施的资源化回收利用技术。

在国外,大修渣通常被转化为一般固体废弃物,再进行填埋处理。但其仍含有大量资源未被回收利用,造成资源浪费。因此,大修渣资源化高效回收利用成为了研究的热点。国内外研究者对大修渣的处置进行了大量的研究并取得了一定的进展,但总体来说,还没有成熟、安全可靠的技术进行大规模应用推广,以彻底解决大修渣无害化、资源化高效回收利用的难题。下面将分别介绍国内外常用处置大修渣的方法。

2 电解铝大修渣的处置方法

对固体废物资源化处理,首要原则是遵循“无害化、减量化、资源化”^[25]。国内外研究工作者前后对大修渣进行了物理分离法、火法、湿法及协同处理等多种方法的研究。其主要目的是对大修渣进行无害化处理,同时对其所含有价资源进行回收利用。

2.1 物理分离处置技术

2.1.1 浮选分离工艺

碳素材料天然可浮性较好,能够借助浮选工艺轻易与其他物质分离。 Li Nan ^[26-27]针对磨矿粒度、矿浆浓度和浮选机转速等因素对大修渣中碳素浮选条件进行了实验及优化,发现在-0.074 mm 占 90% 的磨矿粒度、25% 的矿浆浓度及 1700 r/min 的浮选机转速条件下,采用 4 粗 2 精的闭路浮选流程,炭精矿品位从 73.1% 增加到 78.5%,电解质回收率达到 86.86%,回收效果明显得到改善。为了更好的资源化利用大修渣,李玉红^[28]对预处理后的大修渣采用浮选-蒸发结晶-酸浸-石灰中和工艺(见图 1),得到碳精料、氟化钠和硫酸钙产品,尾渣中因含钙、铝、硅等元素可为水泥制备提供原料。宁夏能源铝业和北京矿冶研究总院共同研发出一种大修渣处理新工艺技术,年处理量可回收碳素约 4000 t,减少外排氟化物约 500 t、氰化物约 0.4 t。生产经济效益虽薄弱,但带来的社会效益较为明显,使大修渣彻底无害化,消除了其对环境和人类的危害,具有很好的示范意义^[29]。

浮选工艺能较好地分选出大修渣中的碳材和电解质成分,在无害化的基础上最大限度的资源化利用其中有价物质。但其目前存在处理原料受限(碳含量较高才可),且需在碱性环境中进行以确保无有害气体(HF 、 HCN)释放以及浮选废水无法有效回收循环利用的不足。为了更好地处理利用电解铝大修渣,浮选工艺应朝着向低碳量原料研究推进,同时将研究重心转向浮选废水高效循环利用的方向发展。总体而言,浮选工艺推进了电解铝行业污染物无害化处置的进程,在可持续发展战略持续推进的步伐中,浮选工艺将更加具有应用前景^[30]。

2.1.2 真空蒸馏工艺

东北大学王耀武等^[31]采用真空蒸馏法(VDP)处理大修渣,能将 Na_3AlF_6 、 NaF 等电解质有效蒸

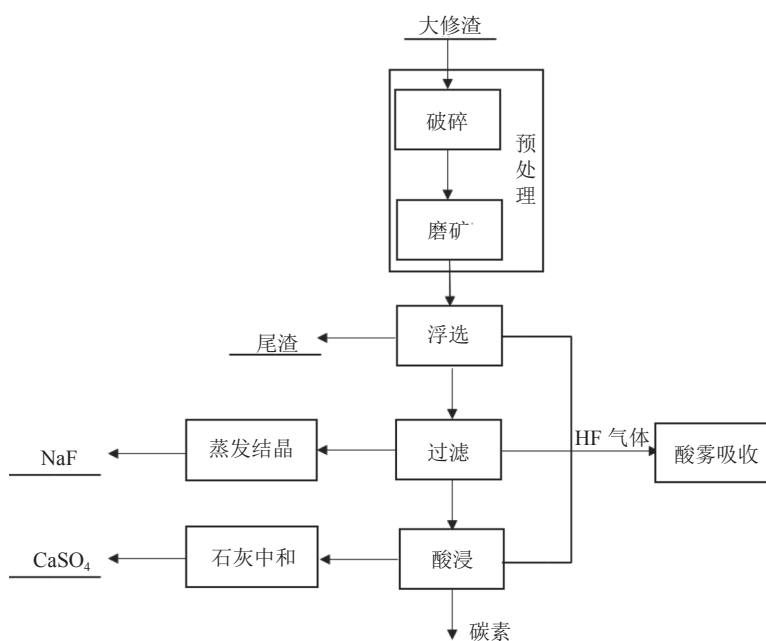


图1 电解铝大修渣资源化回收处理工艺流程

Fig.1 Process flow for recycling and treatment of electrolytic aluminum overhaul slag

馏分离出来，收集蒸馏残渣即为碳素产品。具体工艺流程：粉碎的大修渣放入压力低于 10 Pa 和温度为 1100~1200 ℃ 的真空蒸馏装置中蒸馏，经过一定时间后绝大部分电解质被蒸馏收集到冷凝器内，剩余残留物是纯度达 91.2% 的碳素。真空蒸馏法能有效将碳和电解质分离，但原料适用范围仅局限于碳含量较高的大修渣，同时工艺对设备要求较高、能耗高，处理量小，目前只停留在实验室研究阶段。

物理分离处置技术在一定程度上对大修渣进行了有效回收利用，但其目前由于存在适用原料范围局限，处理能力不足以及工艺设备要求较高的弊端，从而不能被广泛推广使用。其后续研究方向应着重于向低碳量危废物料及简化处理工艺流程方向发展。但单从处理危废方向而言，物理分离工艺为大修渣的处置提供了一种可行的研究方向。

2.2 火法处置技术

高温炉焙烧处理主要借助高温条件，使氟化物分解成无毒无害气体（300 ℃ 分解率达 99.5%，400 ℃ 达 99.8%，700 ℃ 以上完全分解），氟化物与添加物反应形成固体，从而达到对大修渣进行无害化处置。表 1 为目前国内外大修渣部分火法无害化处置技术。Zhao 等^[32]研究发现将大修渣与一定量的粉煤灰、石灰石破碎、混合均匀后，

加入到回转窑中进行焙烧，在高温条件下氟化物被分解成 CO₂ 和 N₂，氟化物则与石灰石、粉煤灰中的氧化铝反应生成氟化钙、氟化铝等难溶物，成为一般固废残渣，可实现对大修渣的无害化处置，见下图 2。而中国铝业公司开发出的大修渣无害化处理技术，主要是将大修渣与含二氧化硅、氧化钙的矿物经破碎、细磨、混匀后在回转窑内进行焙烧处理，能使大修渣中可溶性氟化物和氟化物去除率达 95% 以上，同时将达标排放的固体渣用于水泥生产替代料或作为耐火材料及铺路建材等^[33]。美国雷诺公司则将大修渣与石灰石、抗凝剂混合后在回转窑内加热，将可溶性氟化物固化，氟化物分解，无害化处理后被应用于水泥、钢铁等行业。由此可见，高温焙烧法能够有效将大修渣中有害物质转为无害物质，变成一般固体废物。

高温炉火法处理虽以实现工业化应用，可将大修渣从危险废物转变为一般固体废物进行堆放和填埋，但所含碳材未能完全得到利用，固废残渣中仍有大量有价资源未能发挥其特有价值，造成大量可回收资源浪费。同时炉内产生的气体会对炉壁产生腐蚀作用，严重降低高温炉的使用寿命^[34]。因此，高温无害化处理目前无法满足资源循环利用问题，不符合资源循环利用的理念，其工艺方法需进一步改进和完善。高温火法处理大

表 1 国内外大修渣部分火法无害化处置技术
Table 1 Partial fire harmless disposal technology of overhaul slag at home and abroad

公司名称	工艺名称	所用设备	氟化物去向	氰化物去向
Alcoa	SYNTHETIC SAND	回转窑	HF、 AlF_3	N_2 、 CO_2
Comalco Aluminum Limited	COMTOR	TORBED	CaF_2	N_2 、 CO_2
中国铝业公司	_____	回转窑	CaF_2	N_2 、 CO_2
美国铝业公司	Ausmelt	水泥窑	AlF_3	N_2 、 CO_2
威斯顿铝业公司	_____	回转窑	CaF_2 、 AlF_3	N_2 、 CO_2

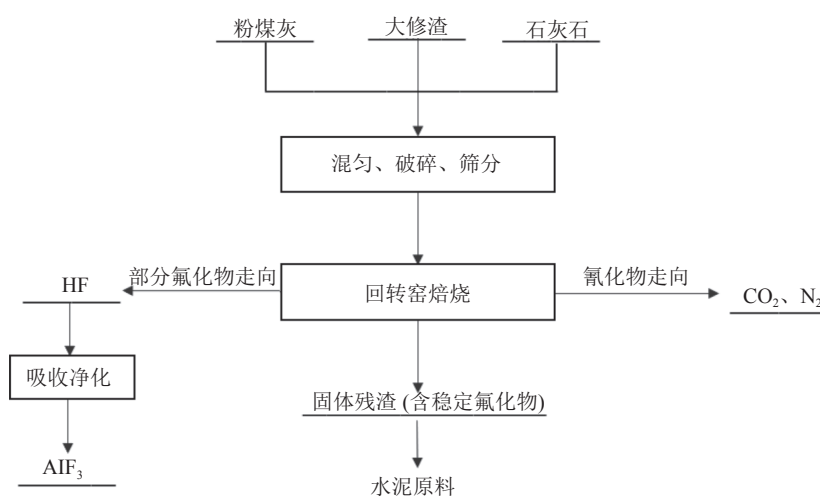


图 2 高温火法无害化处理大修渣工艺流程

Fig.2 Process flow of high temperature fire method for harmless treatment of overhaul slag

修渣，后续应着重考虑资源循环利用及寻求耐腐蚀、耐高温设备问题。

2.3 湿法处置技术

目前，火法处置技术无法高效资源化回收有价值物质，科研工作者提出湿法处置电解铝大修渣危险废物。湿法处置技术的基本流程是：依据原料性质，在合适的浸出条件（浸出剂、pH 值、温度、液固比、调整剂等）下，将大修渣中有价元素与杂质初步分离，危险物质转变为无害物质，再经进一步除杂、净化后得到较为纯净的有价值物质。

化学处理是湿法处置技术的主导，是实现电解铝工业危险废物无害化、资源化的技术发展方向^[35]。化学法能够较好的资源化回收大修渣中有价物质，一直是研究人员重点研究的方向。化学法包括湿法磨浸出、酸浸法、碱浸法、酸-碱联合浸出及可溶性铝盐溶液浸出等。

2.3.1 湿法磨浸出工艺

谭震军^[36]为解决大修渣无害化问题，研究出湿法磨浸出新工艺：将大修渣与氧化剂、固氟剂

按质量比例 1:0.05:0.2 加入磨机中，在水做助磨剂的情况下边研磨边浸出。在磨机中次氯酸钙、次氯酸钠或过氧化氢等氧化剂将大修渣中氰化物氧化成无毒无害的 N_2 和 CO_2 ，加入 0.2% 的电石渣、脱硫渣及氢氧化钙等固氟剂经过三级连续梯级延迟反应（总耗时 0.9 h），将可溶性氟化物固化生成 CaF_2 ，梯级反应后的浸出液返回磨机循环使用，浸出渣则转为一般工业固体废弃物，再进行填埋处理。该无害化方法工艺流程简单，在研磨过程中就开始除氟固氟，大大减少后序反应时间，同时水做为研磨介质加快反应速率又防止研磨过程中烟尘外排，有效防止污染环境，具有一定的环保效益。但目前存在大修渣中的多种有价值物质未尽其用，有价值资源无法高效回收利用的弊端，后续研究应朝着将无害化处置与资源高效回收利用紧密联动的方向发展。

2.3.2 酸浸工艺

Nie,Y 等^[37]采用酸性含铁溶液研究了大修渣中难溶氟化物的浸出特性。先用去离子水预处理，可溶性氟化物（主要是 NaF ）能够有效去除，再

用 H^+ 浓度为 0.48 mol/L ，液固比为 $10:1$ 的 0.2 mol/L 的 Fe^{3+} 溶液，在 80°C 的较佳条件下浸出预处理过的滤渣 30 min 。由于 H^+ 的存在会促进难溶氟化物的溶解及抑制 Fe^{3+} 的水解，使得过量的 Fe^{3+} 会与难溶氟化物的少量水解产物形成稳定络合物，进而促进不溶氟化物进一步水解。同时过量 Fe^{3+} 抑制了 HF 有毒气体的产生，使得大修渣中氟化物提取率达到 88.5% 。上述结果表明，酸性含铁溶液可以无害、高效的从大修渣中提取不溶性氟化物。但其研究目前仅局限于处理大修渣中的氟化物，其他有价物质的回收利用也应当考虑其中，将大修渣彻底朝着资源化回收利用的方向发展。

2.3.3 碱浸工艺

刘志东^[1]通过研究大修渣碱浸机理，发现碱浸能有效分离碳和电解质，分别回收了 C 、 Na_3AlF_6 、 NaF 和 CaF_2 等有价物质，达到综合回收利用大修渣的目的。如图3，在较佳实验条件下， NaOH 溶液将 Na_3AlF_6 和氧化铝溶出，脱离固体混合物，回收碳纯度达到 95% ，适当调节 pH 值可得到纯度为 95% 的 Na_3AlF_6 ，再从碱浸出渣中回收纯度为 94.87% 的 NaF ，最终采用漂白粉处理溶液既氧化分解了有毒氰化物，又回收纯度为 94.96% 的 CaF_2 产品。使用此方法，高效回收了大修渣中纯度全高于 94% 的有价物质。

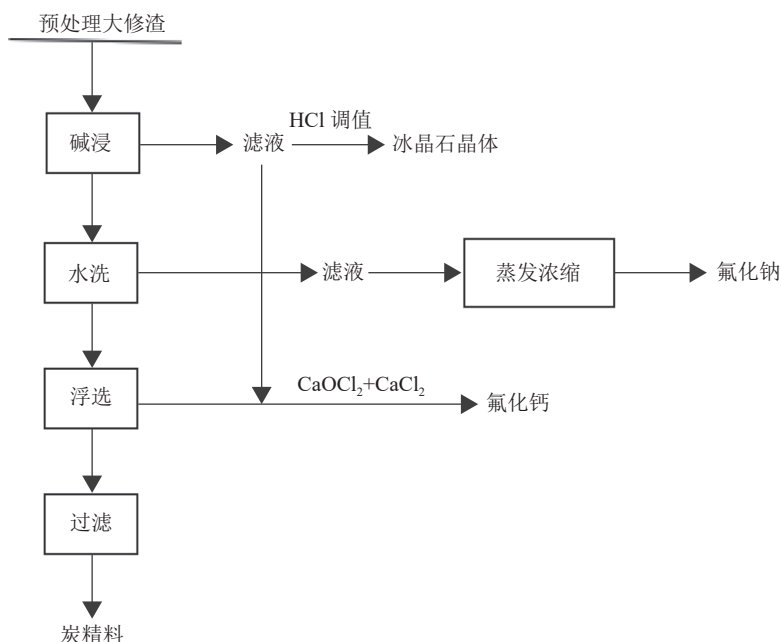


图3 电解铝大修渣碱浸回收处理流程

Fig.3 Alkali leaching recovery process of electrolytic aluminum overhaul slag

Tinto 公司^[38]采用低碱度石灰浸出工艺 (LCL&L) 处理大修渣，并在后续工业上完善将大修渣无害化并生产惰性副产品 (CBP、FBP、浓碱液)，迄今为止已处理 700 kt 大修渣。具体工艺过程是将大修渣细磨处理后，依次通过水浸和碱浸，将大修渣中可溶性氟化物和氧化物全部浸出，过滤得到碳质材料，滤液加入氧化剂除氟后蒸发结晶，得到氟化钠和碱液。该处置厂与氧化铝厂采用联合工艺，将大修渣处置产生的碱液应用在氧化铝的生产上。碱浸法处理大修渣，具有工序简单，所得物质纯度高，操作易控制，物料

循环利用，无三废排放等优点^[39]。将其无害化的同时可将多种有价物质回收利用，同时产生的碱液可继续利用，真正意义上实现了无害化与资源循环高效利用结合的发展理念。

2.3.4 酸碱联合浸出工艺

Shi 等^[40]采用碱浸-酸浸两步法处理大修渣发现，先经 NaOH 溶液浸出 Na_3AlF_6 和氧化铝后，继续用盐酸浸出过滤残渣使得难溶于碱的 $\text{NaAl}_2(\text{OH})_4$ 和 CaF_2 溶出，氟的回收率达到 96.2% ，并将碳纯度从 72.7% 提升为 96.4% 。再将上述酸碱浸出液混合，调整 pH 值、温度等条件可析出回收率为

95.6%、纯度为 96.4% 的 Na_3AlF_6 。同时在碱性环境中,有毒氟化物无法挥发或逸出,防止其危害环境和人类健康^[41]。现有研究中发现浸出过程中可以借助超声波、光催化氧化以及加入 $\text{NaClO}/\text{H}_2\text{O}_2$ 等处理破坏渗滤液中的有毒氟化物^[42-43]。此方法虽能得到纯度较高产品,但处理工序流程长,工艺复杂,成本较高。

2.3.5 可溶性铝盐溶液浸出工艺

张宏忠^[44]为解决大修渣污染排放问题,采用六水氯化钙与聚合氯化铝(PAC)作除氟剂,次氯酸钙作除氟剂将大修渣进行无毒无害化处理。研究以浸出总氟含量作为参考标准,在不同液固比、次氯酸钙、六水氯化钙和 PAC 用量上寻找对大修渣无害化的较佳条件。实验以 10 g 大修渣作为原料,细磨后与定量水混合搅拌 15 min 使可溶性氟化物、氟化物充分浸出,加入定量 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 继续搅拌 30 min 氧化除去氟化物后,再加入等比例 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 沉淀氟离子,最后加入 PAC 以进一步除去氟化物同时还能作为絮凝剂加快固液分层。实验得出较佳条件为:大修渣、次氯酸钙、六水氯化钙和 PAC 质量比为 100:7:15:2,液固比 5:1 时大修渣能最大限度无害化处理,使得其达到一般工业固废标准。该方法在一定程度上解决了大修渣危险废物的安全排放,但处在资源匮乏的今天,我们要响应可持续发展理念,充分回收、循环利用有限资源,朝着变废为宝的方向发展。

湿法处置能较好地大修渣无害化,资源化回收利用,但各种方法工艺都存在着各自的优缺点。湿法磨浸出、可溶性铝盐溶液浸出等只是在一定程度上对大修渣进行了无害化处理,将其转变成一般工业固废,然而其处理危废物质较为单一,存在无法大规模应用的弊端。酸法浸出、碱法浸出以及酸碱联合浸出可以将大修渣无害化,同时回收利用其中部分有价值物质,是目前最为常见、最有效的资源化回收利用方法。总的来说,湿法工艺过程较为繁琐,处理流程较长,但相对而言过程控制程度高,回收产物纯度高,资源化回收利用高,是目前大修渣无害资源化回收利用的研究重点方向,应用前景十分光明。

2.4 协同处置技术

协同处置是指危险废物借助其他原料或工艺,在满足企业正常运营要求以及产品质量达标

与环境卫生安全的同时,达到无害化资源化利用大修渣的技术方法。协同处置技术在将危险废物无害化的同时充分利用其所含元素替代工艺生产原料,达到废物利用、变废为宝的目的。

2.4.1 水泥窑协同处理

水泥窑协同处理技术在工业上应用较为成熟。水泥行业是消耗能源密集产业,生产 1 吨水泥需要耗费 60~130 kg 燃料和 110 kw 的电能,减少能源的消耗是水泥行业生产中的重中之重^[45]。在此契机下,大修渣中的碳可作为燃料,氟化物作为矿化剂(一般可降低 80 °C 温度^[46]),耐火材料可部分替代水泥熟料,且氟化物在高温条件下被完全分解,即大修渣中所有元素几乎都能被协同利用^[47],见图 4。Ghenai 和高康宁等^[48-49]考察了大修渣作为燃料替代工业煤在水泥生产中的应用,发现大修渣不仅可以通过降低窑内温度以及促进氟化物与炉内 NO_x 反应,从而降低窑内 NO_x 的排放,而且将氟化物在高温释放的 HF 与水泥料中的 CaO 、 Al_2O_3 形成固熔体,促成 90%~95% 的氟固化进入熟料,剩余少量氟以 CaF_2 形式在窑内循环。同时所含碳素作为燃料、降低水泥生产成本。美国铝业公司借助实验室研究基础,建成了一座水泥窑协同处理大修渣 12000 t/a 的示范工厂,并在生产运行中保持着盈利状态^[50],这一研究从实践上证明了大修渣协同处理、综合回收利用的可行性。水泥窑协同处置能力较强表现在:(1)环保优势明显,窑内燃烧过程充分,有效防止有毒物质排放,无害化处置效

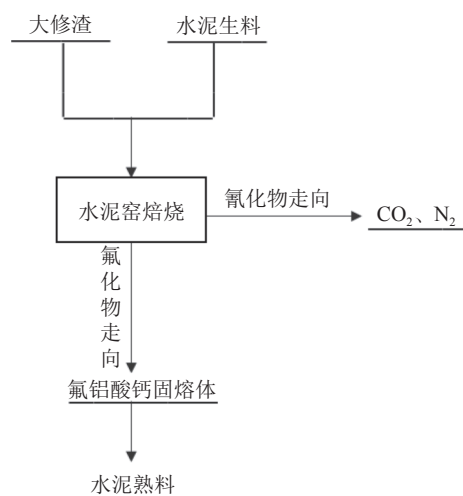


图 4 水泥窑协同处理大修渣工艺流程

Fig.4 Cement kiln collaborative treatment of overhaul slag process flow

果较好。(2)资源化利用程度高,危废可部分代替水泥原料,成本较低,带来的环保效益和社会效益十分显著。而协同处理面临的挑战在于大修渣中钠、氟含量较高导致其添加受限,目前只能区域性处置大修渣。

2.4.2 赤泥回收协同处理

大修渣和赤泥是铝工业产生的主要固体废物,每生产1 t氧化铝,会产生1~1.2 t赤泥,中国赤泥累积量高达250万 t/a,大量赤泥的堆积因含碱高也会严重影响生态^[51-52]。W Xie等^[53]基于工业共生契合机理,研究发现利用赤泥与大修渣协同处理途径。该工艺优点在于先对赤泥预处理,浸出铝、硅元素合成产品沸石,同时消除对后续还原产物铁回收率的影响。再采用还原焙烧-磁选工艺,通过优化调整共混比、还原温度及保温时间等条件,利用大修渣作为还原剂还原赤泥中铁的同时固化了大修渣中可溶性氟化物、分解了氰化物,从而达到以废治废的目的。具体实验方案:赤泥中的 SiO_2 、 Al_2O_3 在NaOH作为碱熔剂,800℃条件下焙烧90 min后,通过水洗可得到沸石前驱液;浸出渣再配入7%的大修渣,在900℃还原气氛中焙烧4 h,赤泥中被还原的Fe通过磁选回收,回收率可高达88.84%。此协同处理法为大修渣的资源化回收利用提供了宝贵的经验。

纵观以上多种处置技术,物理分离技术目前只适用于处理含碳量较高的大修渣,且无法进行大规模应用推广。湿法工艺能较好地无害化回收利用大修渣中有价资源,但仍存在处理工序较为繁琐,投资高等不足,仍需进一步改进和完善工艺条件。协同处置技术借助其他工艺,能较好地将大修渣进行无害化,资源化利用,但也存在着资源利用率低,处理能力不足等。如何克服和解决这些不足,也将是当下研究的重点。

3 结 语

随着我国可持续发展战略的持续推进以及危废处理存在环保压力大、资源匮乏、能源损耗大等因素的制约,电解铝大修渣的无害化处理和资源化利用已成为行业内亟需解决的难题。电解铝大修渣的回收必将朝着无污染、低成本、低能耗和高值化的方向发展。目前虽已开发出许多处理大修渣的相关工艺,但各工艺都有其优缺点,处

理不同电解厂的大修渣应与实际情况相结合,根据大修渣的成分和性质采用相应的工艺。从相关研究进展可以看出,湿法冶金工艺在电解铝工业危险废物资源化利用上的明显优势,正在逐步取代火法冶金工艺成为电解铝大修渣危险废物处理技术的重点研究方向和主攻方向,从而进一步彻底无害化回收利用大修渣中有价资源。

参考文献:

- [1] 叶智青. 铝电解废阴极固体废物的处理技术[J]. 环境科学导刊, 2019, 38(S2):100-103.
- [2] 杨桃艳, 黄晓梅, 胡学军. 浅析电解铝企业的环境污染问题及治理措施[J]. 有色金属设计, 2020, 47(1):37-41.
- [3] YANG T Y, HUANG X M, HU X J. Analysis on the environmental pollution problems and treatment measures of electrolytic aluminum enterprises[J]. Nonferrous Metals Design, 2020, 47(1):37-41.
- [4] 吴汉元, 宿宁, 秦军, 等. 铁水脱硫协同电解铝大修渣的应用工艺[C]. 无锡: 年炼钢生产新工艺、新技术、新产品研讨会. 2019.
- [5] WU H Y, SU N, QIN J, et al. Application process of molten iron desulfurization and electrolytic aluminum overhaul slag[C]. Wuxi: Steelmaking Production New Process, New Technology, New Product Seminar, 2019.
- [6] 刘丰. 电解铝大修渣无害化处理任重道远[J]. 环境经济, 2018(17):62-63.
- [7] LIU F. Harmless treatment of electrolytic aluminum overhaul slag has a long way to go[J]. Environmental Economics, 2018(17):62-63.
- [8] 高宇. 电解铝工业危废处置技术现状与发展趋势[J]. 有色冶金设计与研究, 2019, 40(4):33-35.
- [9] GAO Y. Status and development trend of hazardous waste disposal technology in electrolytic aluminum industry[J]. Design and Research of Nonferrous Metallurgy, 2019, 40(4):33-35.
- [10] 郭志华. 电解铝生产固体废物大修渣无害化处置技术[J]. 冶金与材料, 2018, 38(5):133-135.
- [11] GUO Z H. The harmless disposal technology of solid waste overhaul from electrolytic aluminum production[J]. Metallurgy and Materials, 2018, 38(5):133-135.
- [12] 高康宁, 晁波阳, 申文斌, 等. 电解铝厂大修渣污染分析与

防治对策[J]. 资源节约与环保, 2017(8): 134.

GAO K N, CHAO B Y, SHEN W B, et al. Pollution analysis and prevention countermeasures of overhaul slag in electrolytic aluminum plant[J]. Resource Conservation and Environmental Protection, 2017(8): 134.

[8] 杨俊杰, 李华, 温铁军. 铝电解槽衬废弃物危废无害化处置技术研究[J]. 世界有色金属, 2020(8): 7-9.

YANG J J, LI H, WEN T J. Research on the harmless disposal technology of the lining waste of aluminum electrolysis cell[J]. World Nonferrous Metals, 2020(8): 7-9.

[9] Courbariaux Y, Chaouki J, Guy C. Update on spent potliners treatments: Kinetics of cyanides destruction at high temperature[J]. Industrial&Engineering Chemistry Research. 2004, 43(18): 5828-5837.

[10] 申士富, 王金玲, 牛庆仁, 等. 电解铝固体废弃物的环境危害及处理技术研究现状[C]. 上海: : 中国环境科学学会学术年会, 2010. .

SHEN S F, WANG J L, NIU Q R, et al. Environmental hazards and treatment technology research status of electrolytic aluminum solid waste[C]. Shanghai: Annual Academic Conference of Chinese Society of Environmental Sciences , 2010.

[11] 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. Research on the process of alkaline leaching flotation process for the treatment of waste cathodes in aluminum electrolysis[J]. Light Metals, 2012(3):30-33,59.

[12] 宋建忠. 铝电解槽废旧内衬的回收与无害化处理[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.

SONG J Z. Recovery and harmless treatment of waste linings of aluminum electrolytic cells[D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.

[13] 李楠, 谢刚, 高磊, 等. 优化浮选条件提高铝电解废旧阴极浮选指标[J]. 轻金属, 2014(7):29-32.

LI N, XIE G, GAO L, et al. Optimizing flotation conditions to improve the flotation index of aluminum electrolytic waste cathode[J]. Light Metal, 2014(7):29-32.

[14] Slep S B, Turner B D, Sloan S W. Kinetics of fluoride removal from spent pot liner leachate (SPLL) contaminated groundwater[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(4A):2580-2587.

[15] Li W, Chen X. Chemical stability of fluorides related to spent potlining[M]. LIGHT METALS, Deyoung D H, 2008,

855-858.

[16] 武正君, 宋良杰. 铝电解过程危险废物的资源化利用技术[J]. 环境科学导刊, 2019, 38(5):75-78.

WU Z J, SONG L J. Resource utilization technology of hazardous waste in aluminum electrolysis process[J]. Guide of Environmental Science, 2019, 38(5):75-78.

[17] 陈喜平. 电解铝废槽衬处理技术的最新研究[J]. 轻金属, 2011(12): 21-24.

CHEN X P. The latest research on the treatment technology of electrolytic aluminum waste tank lining[J]. Light Metal. 2011(12): 21-24.

[18] 赵亮, 宋兴宽, 路齐英, 等. 电解铝大修渣中总氟含量分析[J]. 环境与可持续发展, 2017, 42(4):114-115.

ZHAO L, SONG X K, LU Q Y, et al. Analysis of total fluorine content in electrolytic aluminum overhaul slag[J]. Environment and Sustainable Development, 2017, 42(4):114-115.

[19] Lisbona D F, Somerfield C, Steel K M. Leaching of spent pot-lining with aluminium nitrate and nitric acid: Effect of reaction conditions and thermodynamic modelling of solution speciation[J]. HYDROMETALLURGY, 2013, 134:132-143.

[20] Silveira B I, Dantas A, Blasques J, et al. Effectiveness of cement-based systems for stabilization and solidification of spent pot liner inorganic fraction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 98(PII S0304-3894(02)00317-51-3): 183-190.

[21] 谢静. 电解铝废槽衬环境污染分析与对策[J]. 河南林业科技, 2008(2):63-64.

XIE J. Analysis and countermeasures of environmental pollution of waste electrolytic aluminum tank lining[J]. Henan Forestry Science and Technology, 2008(2):63-64.

[22] Palmieri M J, Andrade-Vieira L F, Cardoso Trento M V, et al. Cytogenotoxic effects of spent pot liner (spl) and its main components on human leukocytes and meristematic cells of allium cepa[J]. Water Air and Soil Pollution, 2016, 227(1565).

[23] 梁文强. 铝灰、碳渣、大修渣的处置及再利用方案[J]. 甘肃冶金, 2017, 39(4):86-89.

LIANG W Q. Disposal and reuse plan of aluminum ash, carbon slag and overhaul slag[J]. Gansu Metallurgy, 2017, 39(4):86-89.

[24] 熊仁艳. 铝电解槽大修渣的环境风险管控思路浅析[J]. 有色冶金节能, 2020, 36(3):65-68.

XIONG R Y. Analysis of environmental risk management and control ideas of aluminum electrolytic cell overhaul slag[J]. Energy Conservation of Nonferrous Metallurgy, 2020, 36(3):65-68.

- [25] 陈华君, 刘全军. 金属矿山固体废物危害及资源化处理[J]. *金属矿山*, 2009(4):154-156.
- CHEN H J, LIU Q J. The hazard and resource treatment of solid waste in metal mines[J]. *Metal Mine*, 2009(4):154-156.
- [26] Li N, Xie G, Wang Z, et al. Recycle of Spent Potlining with Low Carbon Grade by Floatation[M]. *Advanced Materials Research*, Zeng J, Li J, Zhu H, 2014: 881-883, 1660.
- [27] 李楠, 李荣兴, 谢刚, 等. 浮选法分离铝电解废旧阴极中的碳和电解质[J]. *轻金属*, 2013(5):23-27.
- LI N, LI R X, XIE G, et al. Separation of carbon and electrolyte in waste cathodes of aluminum electrolysis by flotation method[J]. *Light Metals*, 2013(5):23-27.
- [28] 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.
- LI Y H, LI H. Resource treatment of waste electrolytic aluminum cathode carbon block[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(4):126-129.
- [29] 詹磊, 牛庆仁, 贺华, 等. 铝电解废阴极炭块无害化综合利用工业实践[J]. *轻金属*, 2013(10):59-62.
- ZHAN L, NIU Q R, HE H, et al. Industrial practice of harmless comprehensive utilization of aluminum electrolysis waste cathode carbon block[J]. *Light Metal*, 2013(10):59-62.
- [30] 戴运峰, 张良运, 商晓甫, 等. 铝电解工业危险废物资源化处理工艺研究[J]. *中国环保产业*, 2015(11):36-39.
- JI Y F, ZHANG L Y, SHANG X F, et al. Research on resource treatment process of hazardous waste in aluminum electrolysis industry[J]. *China Environmental Protection Industry*, 2015(11):36-39.
- [31] Yaowu W, Jianping P, Yuezhong D. Separation and recycling of spent carbon cathode blocks in the aluminum industry by the vacuum distillation process[J]. *JOM*, 2018, 70(9): 1877-1882.
- [32] Zhao X, Ma L. Hazardous waste treatment for spent pot liner[M]. *IOP Conference Series-Earth and Environmental Science*, 2018: 108.
- [33] 中国铝业股份有限公司郑州研究院. 铝电解槽废槽衬无害化处理技术[EB/OL]. 2007. http://www.wanfangdata.com.cn/details/detail.do?_type=techResult&id=0800260056.
- Zhengzhou Research Institute of Aluminum Corporation of China Limited. Harmless treatment technology for waste lining of aluminum electrolytic cell [EB/OL]. 2007. http://www.wanfangdata.com.cn/details/detail.do?_type=techResult&id=0800260056.
- [34] Tropenauer B, Klinar D, Samec N, et al. Sustainable waste-treatment procedure for the spent potlining (spl) from aluminium production[J]. *MATERIALI IN TEHNOLOGIJE*, 2019, 53(2): 277-284.
- [35] 马建立, 商晓甫, 马云鹏, 等. 电解铝工业危险废物处理技术的发展方向[J]. *化工环保*, 2016, 36(1):11-16.
- MA J L, SHANG X F, MA Y P, et al. Development direction of hazardous waste treatment technology in electrolytic aluminum industry[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2016, 36(1):11-16.
- [36] 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 on the harmless treatment of aluminum electrolysis overhaul slag[J]. *Shihezi Science and Technology*, 2020(1):33-34.
- [37] 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).
- [38] Birry L, Poirier S. The LCL&L Process: A sustainable solution for the treatment and recycling of spent pot lining[C]. Cham: Springer International Publishing, 2020.
- [39] 刘佳固, 曹诗圆, 程颖, 等. 铝土矿中铝、铁和硅有价组分的综合利用研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(4):87-90.
- LIU J N, CAO S Y, CHENG Y, et al. Comprehensive utilization of the valuable components of aluminum, iron and silicon in bauxite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(4):87-90.
- [40] 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.
- [41] 李伟. 碱酸法处理铝电解废旧阴极的研究[D]. 辽宁: 东北大学, 2009.
- LI W. Research on the treatment of aluminum electrolysis waste cathode by alkaline acid method[D]. Liaoning: Northeastern University, 2009.
- [42] 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(A):21-29.
- [43] Wang Y, Peng J, Di Yuezhong. Separation and recycling of spent carbon cathode blocks in the aluminum industry by the vacuum distillation process[J]. *JOM*, 2018, 70(9):1877-1882.
- [44] 张宏忠, 王利, 胡慧丽, 等. 电解铝大修渣无害化处理研究[J]. *无机盐工业*, 2017, 49(4):46-50.

- ZHANG H Z, WANG L, HU H L, et al. Research on the harmless treatment of electrolytic aluminum overhaul slag[J]. *Inorganic Salt Industry*, 2017, 49(4):46-50.
- [45] Lamas W D Q, Palau J C F, Camargo J R D. Waste materials co-processing in cement industry: Ecological efficiency of waste reuse[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 19:200-207.
- [46] Grillo Reno M L, Torres F M, Da Silva R J, et al. Exergy analyses in cement production applying waste fuel and mineralizer[J]. *Energy Conversion and Management*, 2013, 75:98-104.
- [47] 李帅, 刘万超, 杨刚, 等. 铝电解废槽衬处理技术现状[J]. *无机盐工业*, 2020, 52(5):6-10.
- LI S, LIU W C, YANG G, et al. The status quo of treatment technology of aluminum electrolysis waste tank lining[J]. *Inorganic Salt Industry*, 2020, 52(5):6-10.
- [48] 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, 684:519-526.
- [49] 高康宁, 晁波阳, 申文斌, 等. 电解铝厂大修渣污染分析与防治对策[J]. *资源节约与环保*, 2017(8):134.
- GAO K N, CHAO B Y, SHEN W B, et al. Pollution analysis and prevention countermeasures of overhaul slag in electrolytic aluminum plant[J]. *Resource Conservation and Environmental Protection*, 2017(8):134.
- [50] B P. Treatment and reuse of spent pot lining, an industrial application in a cement kiln[J]. *Metals & Materials Society*, 2013.
- [51] 李建伟, 马炎, 张春光, 等. 赤泥制备免烧砖的研究现状及技术要点探讨[J]. *矿产综合利用*, 2019(3):7-10.
- LI J W, MA Y, ZHANG C G, et al. The research status and technical points of the preparation of burn-free bricks from red mud[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):7-10.
- [52] 包惠明, 傅涛. 赤泥的综合利用现状分析[J]. *矿产综合利用*, 2018(5):6-12.
- BAO H M, FU T. Analysis of the status quo of the comprehensive utilization of red mud[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(5):6-12.
- [53] Xie W, Zhou F, Liu J, et al. Synergistic reutilization of red mud and spent pot lining for recovering valuable components and stabilizing harmful element[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 243:118624.

Research Progress of Electrolytic Aluminum Overhaul Slag Disposal

Dong Liangmin, Jiao Fen, Liu Wei, Jiang Shanqin, Wang Huanlong

(School of Minerals Processing & Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan, China)

Abstract: As the main solid waste of the electrolytic aluminum industry, overhaul slag contains a large amount of hazardous substances, and how to treat it harmlessly and efficiently recover the valuable substances in it has become an urgent problem in the aluminum industry in recent years. This article analyzes and summarizes the composition and hazards of the overhaul slag and the current development status of domestic and international electrolytic aluminum overhaul slag disposal, and points out the development direction of hazardous waste disposal in China's electrolytic aluminum industry.

Keywords: Electrolytic aluminum; Overhaul slag; Harmlessness; Resource utilization