

铝电解槽废阴极内衬的回收利用*

李方义¹, 李清²

(1. 中国长城铝业公司电解厂, 郑州 450041; 河南冶金工业学校, 郑州 450002)

摘要: 阐述了回收利用废槽衬的重要性, 介绍了国外一些工厂回收利用废槽衬的成功经验, 并对我国开展此项工作做了展望。

关键词: 电解槽; 阴极内衬; 回收利用

中图分类号: X758 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2001)04-0051-04

Recovery of Waste Cathode Inner Liner of Cell in Aluminium Electrolyser

LI Fang-yi, LI Qing

(China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The importance of recovery of waste liner of cell in aluminium electrolyser is set forth in this paper. Then, some success recovery experiences in plants abroad are introduced, and such work in our country is full of prospect.

Key words: electrolyser; cathode inner liner; recovery and utilization

随着我国可持续发展战略的提出, 重视环境保护和资源利用已提到十分重要的地位。工业铝电解槽废阴极内衬包含有冰晶石、氟化盐、碳、铝、少量氟化物和其它电解副产品, 如果任其弃置则会造成公害, 并且侵占田野。但若作为重要的再生资源, 加以回收利用, 则可变废为宝, 有益国计民生。

我国现年产铝金属约 200 余万吨, 有各种类型电解槽近 10 万台, 年大修电解槽在 2000 台以上, 其废阴极内衬的年产量高达 5 万余吨, 累计存量更为可观。我国绝大多数铝厂仅对这些废旧物资进行简单的分检和水平回收利用, 无论从环保方面还是资源再利用方面远不能令人满意。国外有许多铝厂

都十分重视回收利用废旧阴极, 并已付诸工业实施。它山之石, 可以攻玉。本文介绍几种国外回收利用废旧阴极的方法, 以便使我国铝行业少走弯路, 促进废阴极回收利用工作的向高层次开展。

1 废阴极内衬的物质组成

要回收利用废阴极, 首先必须搞清楚其物质组成, 再尽可能地把停槽内电解质和金属铝移出之后, 把阴极钢棒与其它部分分离, 剩余的部分就是废阴极内衬, 它包括阴极碳块、耐火材料、渗入的金属和电解质组分、少量氮化铝和氟化物等。槽内衬组成随内衬结构、内衬材料的选择、槽龄、金属和电解质的

* 收稿日期: 2001-02-13; 修回日期: 2001-04-24

作者简介: 李方义(1967-), 男, 陕西户县人, 学士, 工程师, 长期从事铝电解生产及管理工作。

浸透程度,槽破损类型的不同而有所差别。但其典型组分一般为碳约 30%,耐火材料 30%,氟化盐 40%,氟化物约 0.2%。其物相分析结果^[1]为:碳 30%、氟化钙 3%、氧化铝 26%、石英 3%、冰晶石 13%、碳酸钠 6%、氟化钠 8%、其它 11%。

理论上一个成功的处理工艺应当回收其中的化学物质和能量资源(C),同时应处理氟化物和可浸出的氟化物,因为氟化物和氟化物关系着环境污染。

2 国外废阴极内衬的处理方法

国外现已开发出两类工艺:一类叫处置工艺,废槽内衬材料被其它工业所利用,或进行无害化处理;另一类叫回收工艺,氟化物被回收,用于原铝工业。其中处置工艺包括^[1]在钢铁工业中作熔渣添加剂、在水泥工业作补充燃料和原料、转化为惰性填土材料。回收工艺包括浸出回收氟化物法、石膏热处理法、流化床焙烧法、热水解法、热硫解法、铝电解槽阳极添加剂法。

以上方法中,有些利用现有工厂进行废料处理,有些需要另建工厂。本文就利用现有工厂处理废料的情况予以介绍,该法对我国废槽内衬回收工作的迅速开展极为有利。

2.1 在钢铁工业中的应用

在熔铁的冲天炉中,需要冶金焦作燃料,萤石作熔剂。冶金焦和萤石都是比较昂贵的原材料。废槽内衬材料中所含的碳正好可作为燃料代替冶金焦,氟化盐与石灰石混合作添加剂可代替萤石。美国进行的试验结果表明,冲天炉可以正常运转,其熔渣的流动性得到改善,硫和磷含量也降低了,产品铸铁的质量良好。在试验中采取了如下条件^[2]:废旧阴极内衬磨成细粉,与石灰石粉末混合,配入膨润土作粘结剂,其配比为 61:27:2,制成团块使用。目前尚未发现冲天炉的耐火材料是否因受钠侵蚀而缩短的报道。

现代的电弧炉(产能约 100t)能很快地熔炼废钢铁。每熔炼一炉约需 45min。然后倒入钢包中进行冶金调整。

在炉内通常的操作是向废钢中添加石灰(CaO 约 3.5kg/t)和碳(无烟煤,约 12kg/t,粒度约为 10mm)。在每炉运行的最后十分钟期间,将细的冶金焦颗粒随氧气喷入熔渣中与泡沫覆盖电弧,不至于因高温而损坏炉衬。

钢水倒入钢包之后,通常的操作包括添加比向炼钢炉中添加的还要小的石灰颗粒,以便于迅速形成新渣。可使用的其它添加剂还有脱氧剂,象铝、合金,以便满足产品成分,氟石(大约 0.6kg/t 钢)和氧化铝用于调整熔渣的流动性。

向电弧炉的碱性炼钢渣添加废槽内衬的焙炼试验已取得成功,钠使熔渣的流动性高于常规值,生产的钢可满足技术要求,同时未观察到耐火材料的过度磨损。

在向电弧炉添加废槽内衬时,废槽内衬通常被粉碎到 15~50mm,并按一定比例与石灰混合^[3]。颗粒太细也不好,部分细颗粒(0.6~2mm)可与冶金焦混合作处理泡沫熔渣。一些与废糖浆或淀粉富聚后用于抬包中。

从废槽内衬中选出的耐火材料部分富含氧化铝,与少量氧化铝混合后 Al_2O_3 的含量高达 60% 以上,在抬包中可用作流动剂。粉碎的废槽衬中的耐火材料与适当的混凝土混合还可用于维修炼钢电炉的炉衬。

在钢铁工业中废槽衬利用是极具吸引力的,在这一过程中氟化物被高温破坏了。碳和氟在该工业中也得到了利用。萤石的用量也越来越少,具有一定的经济价值。

2.2 在水泥工业中的再利用

在水泥工业中废槽衬的再利用主要考虑两种途径:一是炭素部分作燃料,二是耐火材料部分用作原料的代用品。

大部分水泥窑在回转窑的前端有一个燃烧器,该燃烧器产生有效烧结所需要的高温(1500℃)。燃烧用空气经与热熟料的热交换被预热到很高的温度,并且在水泥窑中几乎能使任何种类的燃料燃烧。通常水泥窑用粉煤作燃料,所以用磨碎了的优选的废槽内衬可代替一部分煤。废内衬中的 Al₂O₃ 和硅可作为部分原料,进入生产流程中。

法国在 1996 年进行了 400t 规模的试验,并在 1997 年开始。Lumbres 的 ORIGNYT 就把废槽衬的添加列入了正常的生产流程³¹。其 400 吨规模试验中,将废槽衬分别以 0.3% 和 0.55% 比例配入原料,输入破碎机,经破碎、研磨、制浆、回转窑焙烧,烟气监测、环境测控、水泥质量检验多步骤和手段,结果发现,生产运转正常,烟气中 HF 浓度为 0.3mg/Nm³,HCN 和 CN 的总粒子含量没有超过警戒限度(< 0.0008mg/Nm³)。生产的三种不同水泥试样中废槽衬的含量分别为 0、0.3% 和 0.55% 时,用三种水泥试样制作的三种混凝土试样,经过两天的高压试验和 28 天的常规混凝土试验,未发现废槽衬的存在影响试验参数。试验取得了成功。

当然,不是所有水泥厂都可消化废内衬。对生产化学组成或矿物学组成有严格限制的水泥厂,如生产低碱性水泥的工厂,废槽衬中钠含量较高,将影响质量。

2.3 铝电解槽阳极添加剂

虽然通过钢铁厂、水泥厂可充分处理废槽衬,但电解铝厂、钢铁厂、水泥厂分属不同行业,所以铝厂不得不依赖上述外部企业接受和利用废槽衬,而就废槽衬的成分而言,继续利用与铝厂关系最大。在美国雷诺公司的 Longview Reduction 厂进行了废槽衬含碳部分作为骨料代替部分冶金焦,用于自焙阳极的试验⁴¹,碳可直接用于电化学过程,而氟化物(和氧化物)进入电解质,不需要复杂的

化学回收工艺过程,氟化物也得到了处理。

用于阳极添加的废槽衬需要干刨,其含碳部分的典型成分分析结果见表 1。

表 1 废槽内衬含碳部分的成分分析(%)

成分	C	Na	F	Al	Ca
含量	48.0	14.1	11.5	6.5	1.0
成分	Al ₄ C ₃	AlN	CN	Fe	Si
含量	0.2	2.2	0.32	0.59	1.2

利用如下图 1 的工艺流程,该厂做了多种配比的实验室试验和工业试验,其中含 4.5% 废内衬的阳极 70kA 工业试验取得较好结果(见表 2⁴¹)。

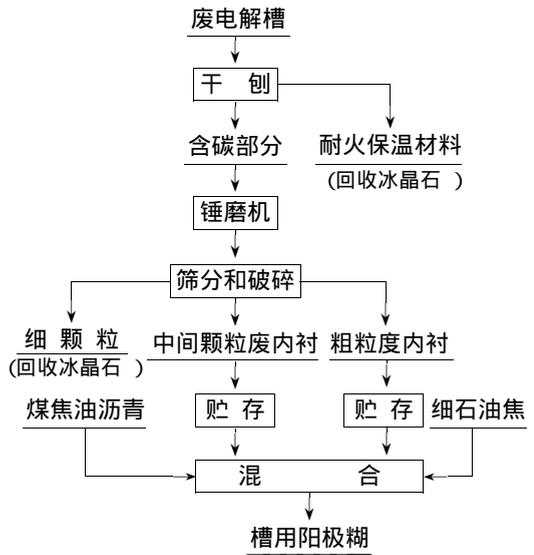


图 1 制造含废内衬阳极糊工艺流程

表 2 试验测量结果

指标	对比槽	试验槽
净碳耗变化(%)		+1.7
槽电压(V)	4.82 ± 0.12	4.82 ± 0.13
电压校定性(mV)	34 ± 7	34 ± 8
电流效率(%)		+1.7
电能消耗(kW·h/kgAl)		-0.10
槽温(℃)		+1
阳极电压降(mV)	482 ± 155	444 ± 131
AF3 消耗(kg/tAl)	63.3	63.4
Al 品质	6A	5A

试验结果中槽电压和电压稳定性对两种槽情况都是一样的,但电流效率和电能消耗显示试验槽占优势,因此得出结论废内衬绝不会起反作用。

3 国内回收利用展望

利用废旧阴极内衬在我国是一个势在必行的工作,它关系着可持续发展战略的实施。我国有些铝厂已展开此项工作,如山东铝厂研究了废旧内衬材料在烧结法生产氧化铝的应用,提出了新方案^[2]。有些厂利用浮料生产净水剂等等。但从总规模上讲远远不够。类似的研究工作急待积极开展。我们可以利用国外一些经验,先在现有钢铁厂、水泥厂等进行试验。在预焙阳极炭块的试验也要论证

和进行,以扩大使用范围。相信随着我国创新工程的实施,一些合理的回收利用方案肯定会脱颖而出,废槽内衬再利用工作肯定会迎来明媚的春天,给子孙留下美好的家园。

参考文献:

- [1] JM. 索列, H. A. 尔耶(挪威). 铝电解槽阴极 [M]. 邱竹贤,王家庆,等译. 北京:冶金工业出版社.
- [2] 邱竹贤工业铝电解槽的现代生产技术[M]. 轻金属 1989 (9) 25-28.
- [3] 挪威 CHRISTIAN SCHONING 等. 铝电解槽用耐火材料[M]. 吕增旭译. 见:铝电解生产文集 [M]. 郑州:中国长城铝业公司科技部出版, 2000.
- [4] 李方义译自 Light metal[J]. 通过自焙阳极回收废电解槽内衬. 1990.

欢迎订阅 2002 年《矿产保护与利用》

《矿产保护与利用》创刊于 1981 年,是由中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所主办,国土资源部矿产开发管理司指导,国家金属矿产资源综合利用工程技术研究中心(北京)、国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心、中国选矿科技信息网、国土资源部信息中心协办的矿业综合类、技术性科技双月刊。国际标准刊号 ISSN 1001-0076,国内统一刊号 CN 41-1122/TD。是《中国学术期刊(光盘版)》入编期刊、《中国期刊网》入编期刊、《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊。

本刊重点报道国家矿产资源保护和开发利用的方针、政策;矿政管理理论与实践;矿产资源形势及战略分析;非金属矿的富集分离、超细粉碎、改性、深加工产品开发应用研究;金属矿的选冶工艺、设备、药剂研究;共生伴生矿产(特别是含稀贵金属矿)的综合利用;采选尾矿、工业废料等二次资源的再利用;国外矿产开发利用状况;国内外矿产品市场信息等。欢迎刊登矿业相关设备、仪器、仪表、技术服务等各类广告。

《矿产保护与利用》为双月刊,每年 6 期,逢双月 20 日出版。2002 年每期定价 4 元,全年定价 24 元。尚有部分 1995~2001 年合订本,每年 1 册,每册 25 元,欢迎选订。本刊自办发行,可直接向编辑部汇款订阅,请自行保留汇款凭证。

编辑部地址:郑州市陇海西路 328 号
 邮政编码:450006
 联系电话:(0371) 8624974-8026,8072 或 8614970
 传真:(0371) 8614942
 专用 E-mail:KCBH@chinajournal.net.cn
 网址:KCBH.chinajournal.net.cn