含氟电解铝废阴极中氟去除研究①

雷占昌[1,2]，张生萍[3]

（1.中国地质大学(武汉) 公共管理学院，湖北 武汉 430074；2.青海省核工业地质局，青海 西宁 810000；3.西宁特殊钢股份有限公司，青海 西宁 810005）

摘　要：针对电解铝行业固体废物典型含氟废阴极的处置难题，采用焙烧-水浸工艺去除废阴极中的氟。考察了脱氟剂添加量、焙烧温度、焙烧时间、水浸液固比、水浸时间等参数对水浸渣中氟含量的影响。结果表明，在焙烧温度 600 ℃、脱氟剂添加量 25%、焙烧时间 60 min、水浸液固比 8 L/kg、水浸时间 30 min 条件下，水浸渣氟含量为 1.12%。水浸渣主要由碳、氟化钙和硅铝酸钠组成，无浸出毒性，为一般固体废物。采用焙烧-水浸法实现了典型含氟废阴极中氟的有效去除。

关键词：含氟固体废物；废阴极；焙烧；水浸；除氟

中图分类号：TF09；TF821　　**文献标志码：**A　　doi：10.3969/j.issn.0253-6099.2026.02.027

文章编号：0253-6099(2026)02-0171-04

Fluorine Removal from Fluoride-Containing Spent Cathode from Aluminum Electrolysis

LEI Zhanchang[1,2], ZHANG Shengping[3]

(1.*School of Public Administration, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan* 430074, *Hubei, China*; 2.*Qinghai Nuclear Industry Geology Bureau, Xining* 810000, *Qinghai, China*; 3.*Xining Special Steel Co., Ltd., Xining* 810005, *Qinghai, China*)

Abstract: The typical fluoride-containing spent cathode from aluminum electrolysis industry is usually hard to be disposed, and a processing technique combining roasting and water leaching was adopted to remove fluorine in the spent cathode. The effects of parameters, including dosage of defluorination agent, roasting temperature, roasting time, liquid-solid ratio for water leaching, and water leaching time, on the fluorine content in water-leached residues were investigated. The results show that after 60 min roasting at 600 ℃ with 25% defluorinating agent, and 30 min water leaching with liquid-solid ratio of 8 L/kg, the leaching residue contains 1.12% fluorine and is mainly composed of carbon, calcium fluoride and sodium silicate aluminate, without leaching toxicity, which is ordinary solid waste. It is concluded that the processing technique consisting of roasting and water leaching can effectively remove fluorine from typical fluoride-containing spent cathode.

Key words: fluoride-containing solid waste; spent cathode; roasting; water leaching; defluoridate

含氟固体废物主要来源于电解铝、氟化工产品、磷肥等生产过程中产生的含氟副产物，其主要含氟化合物为氟化钠、氟化铝、氟铝酸钠、氟化钙等[1]。除氟化钙外，其他含氟化合物均具有浸出毒性。含氟固体废物多属于危险废物，直接填埋会造成土壤及地下水污染，进而影响生态环境和人类健康。

电解铝行业的废阴极是一种典型的含氟固体废物。废阴极是电解槽大修过程中产生的固体废渣，每生产 1 t 电解铝约产生 10 kg 废阴极[2]。2024 年我国电解铝产量约为 4 400 万 t，废阴极产生量约为 44 万 t。废阴极安全处置是困扰电解铝生产企业的重要技术难题。目前，废阴极的处置方法主要分为湿法、火法及协同处置 3 类，包括碱浸、酸浸、酸碱联合浸出法[3-4]、浮选[5]、高温处理[6-7]、作为还原剂资源化利用[8-11]、锅炉掺烧[12]、硫酸化焙烧-浸出[13]等。现有方法因工艺复杂等原因难以实现废阴极的有效处置。焙烧-水浸法

① **收稿日期：**2025-11-01
基金项目：青海省“昆仑英才”计划(青人才字〔2025〕5 号)；青海省科学技术厅基础研究计划(2024-ZJ-906)
作者简介：雷占昌(1987—)，男，青海西宁人，高级工程师，主要研究方向为生态修复、自然资源管理、环境检验检测。E-mail：lzc603@126.com
通信作者：张生萍(1979—)，女，青海湟中人，工程师，主要研究方向为分析化学。E-mail：51301690@qq.com

具有工艺简单、水浸液可资源化利用的特点,已有研究者将此法应用于其他含氟固体废物的处理[14]。本文采用焙烧-水浸工艺处理废阴极,研究氟化物的去除,探索工艺可行性。

1 试验部分

1.1 试验原料与设备

废阴极 XRD 图谱和主要元素组成分别如图 1 和表 1 所示。由图 1 可知,废阴极最强衍射峰对应碳的特征峰,主要含氟化合物为氟化钠(NaF)、氟化钙(CaF_2)及冰晶石(Na_3AlF_6)。由表 1 可知,废阴极中碳元素占比达 71.35%,还包含钠、铝、氟、钙和硅等元素,其中,氟元素含量为 9.17%。

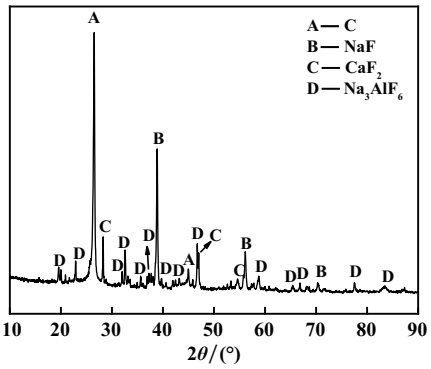


图 1 废阴极 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of spent cathode

表 1 废阴极的主要元素组成(质量分数)

Table 1 Elemental composition of spent cathode %

C	Na	F	Al	Ca	Si
71.35	5.20	9.17	3.92	1.66	0.98

试验试剂为氢氧化钠和二氧化硅,均为分析纯。

1.2 试验方法与原理

将氢氧化钠与二氧化硅按物质的量比 4∶1 混匀后作为脱氟剂使用。称取 20 g 废阴极,按不同添加量称取脱氟剂,两者混匀后,放入带盖的刚玉坩埚,将刚玉坩埚置于马弗炉(温度范围:室温至 1 200 ℃)进行焙烧。焙烧完成后,冷却至室温,得到焙烧渣。称取 10 g 焙烧渣于烧杯中,量取一定体积的纯水倒入烧杯,采用磁力搅拌器进行搅拌,常温下进行浸出。水浸结束后,过滤、洗涤水浸渣,对干燥后的水浸渣进行物相和氟含量分析。

废阴极焙烧过程发生如下反应:

$$Na_3AlF_6 + 4NaOH + SiO_2 = NaAlSiO_4 + 6NaF + 2H_2O \quad (1)$$

焙烧过程中,废阴极中冰晶石与氢氧化钠、二氧化硅发生反应,生成氟化钠和硅铝酸钠。氟化钠在水中的溶解度明显大于冰晶石在水中的溶解度。因此,可以通过水浸的方法将焙烧渣中的氟完全浸出,使废阴极中的氟转入液相浸出液中,进而实现固相废阴极的脱氟。

2 结果与讨论

2.1 脱氟剂添加量对水浸渣氟含量的影响

焙烧温度 800 ℃、焙烧时间 120 min、水浸液固比 10 L/kg 及水浸时间 60 min 条件下,考察了脱氟剂添加量对水浸渣氟含量的影响,结果见图 2。脱氟剂添加量(相对于废阴极的质量分数,下同)由 10%增至 25%,水浸渣氟含量下降明显;脱氟剂添加量继续增加至 30%时,水浸渣氟含量略微减小。考虑脱氟剂成本,适宜的脱氟剂添加量为 25%。

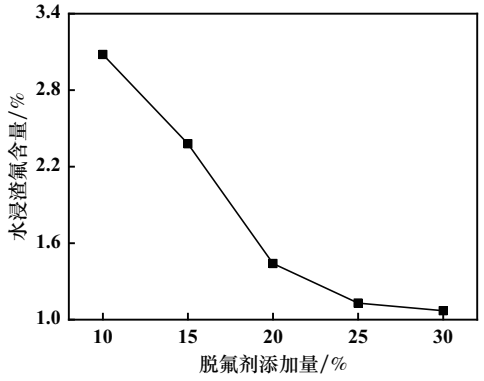


图 2 脱氟剂添加量对水浸渣氟含量的影响

Fig. 2 Effect of defluorinating agent dosage on fluoride content in residue

2.2 焙烧温度对水浸渣氟含量的影响

脱氟剂添加量 25%,其他条件不变,焙烧温度对水浸渣氟含量的影响见图3。由图3可知,焙烧温度

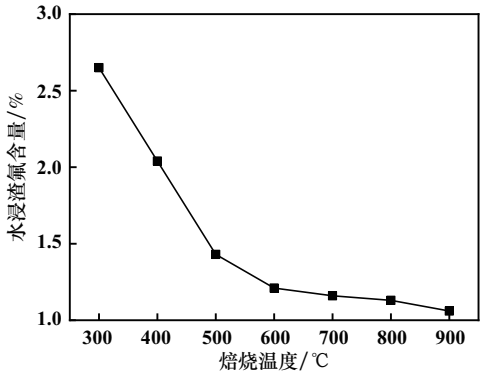


图 3 焙烧温度对水浸渣氟含量的影响

Fig. 3 Effect of roasting temperature on fluoride content in residue

由 300 ℃升至 600 ℃,水浸渣氟含量由2.65%降至1.21%;继续升高焙烧温度至 900 ℃,水浸渣氟含量变化不明显。适宜的焙烧温度为 600 ℃。

2.3　焙烧时间对水浸渣氟含量的影响

焙烧温度 600 ℃,其他条件不变,焙烧时间对水浸渣氟含量的影响见图 4。由图 4 可知,焙烧时间由 30 min延长至 60 min,水浸渣氟含量从 1.44%降至 1.16%;继续延长焙烧时间,水浸渣氟含量变化不明显。适宜的焙烧时间为 60 min。

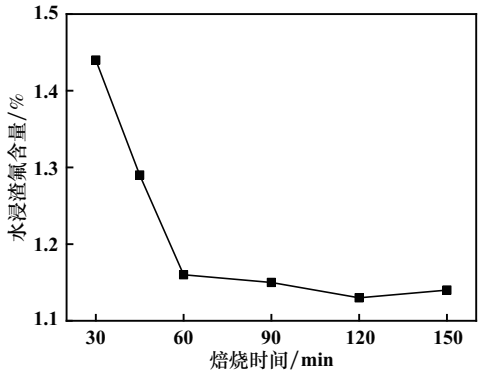


图 4　焙烧时间对水浸渣氟含量的影响

Fig.4　Effect of roasting time on fluoride content in residue

2.4　水浸液固比对水浸渣氟含量的影响

焙烧时间 60 min,其他条件不变,水浸液固比对水浸渣氟含量的影响见图 5。由图 5 可知,液固比从 4 L/kg 增大至 8 L/kg,水浸渣氟含量从 1.51%减小至 1.12%;继续增大液固比,水浸渣氟含量变化不大。室温下氟化钠在水中溶解度约为 40 g/L,需要足够的水来完全溶解氟化物。适宜的水浸液固比为 8 L/kg。

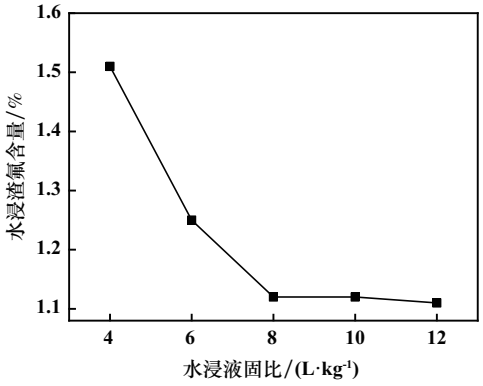


图 5　水浸液固比对水浸渣氟含量的影响

Fig.5　Effect of liquid-solid ratio of water leaching on fluoride content in residue

2.5　水浸时间对水浸渣氟含量的影响

水浸液固比 8 L/kg,其他条件不变,水浸时间对水浸渣氟含量的影响见图 6。由图 6 可知,水浸时间 30 min 时,水浸渣氟含量为 1.12%,说明焙烧渣中氟化物的溶解较为迅速;继续延长水浸时间,水浸渣氟含量变化不大。适宜的水浸时间为 30 min。

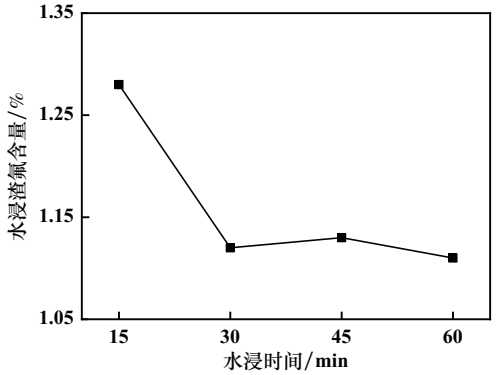


图 6　水浸时间对水浸渣氟含量的影响

Fig.6　Effect of water leaching time on fluoride content in residue

2.6　水浸渣相分析

根据单因素实验确定的废阴极焙烧-水浸优化条件为:焙烧温度 600 ℃、脱氟剂添加量 25%、焙烧时间 60 min、水浸液固比 8 L/kg、水浸时间 30 min,在此条件下,水浸渣氟含量为 1.12%。优化条件下所得焙烧渣与水浸渣 XRD 图谱见图 7。由图 7 可知,焙烧渣主要由碳、氟化钠、氟化钙及硅铝酸钠组成;焙烧渣最强衍射峰为氟化钠特征峰,未见冰晶石特征衍射峰。水浸渣主要由碳、氟化钙及硅铝酸钠组成;水浸渣最强衍射峰为碳特征峰,未见氟化钠特征衍射峰,表明水浸过程中氟化钠被完全浸出。根据 HJT 299-2007《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》,水浸渣经硫酸和硝酸混合液浸出后的浸出液氟化物含量为 42.7 mg/L,低于危害成分的浓度限值(100 mg/L),表明水浸渣为一般固体废物。上述分析结果表明,焙烧-水浸法可实现废阴极中氟的有效去除。此外,水浸液主要为氟化钠溶液,经蒸发可得到氟化钠;蒸发所得冷凝水可用于浸出焙烧渣,进而实现水的循环利用。

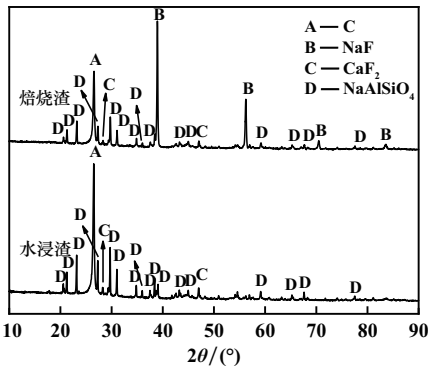


图 7　焙烧渣和水浸渣 XRD 图谱

Fig.7　XRD patterns of roasting residue and water leaching residue

3 结论

1）采用焙烧-水浸法处理典型含氟废阴极，可有效去除废阴极中的氟。

2）焙烧温度600 ℃、脱氟剂添加量25%、焙烧时间60 min、水浸液固比8 L/kg、水浸时间30 min条件下，废阴极水浸渣氟含量为1.12%。

3）废阴极焙烧水浸渣主要由碳、氟化钙和硅铝酸钠组成，属于一般固体废物，无浸出毒性。

参考文献(References)：

[1] 李静. 含氟固废的监测现状及建议探析[J]. 节能与环保, 2020(4):26-27.
LI Jing. Analysis of monitoring status and suggestions of fluorinated solid waste[J]. Energy Conservation & Environmental Protection, 2020(4):26-27.

[2] 李朝旭,李伟,张俊郎,等. 铝电解大修渣废旧阴极炭的处理技术研究现状及展望[J]. 湿法冶金, 2024,43(2):113-120.
LI Zhaoxu, LI Wei, ZHANG Junlang, et al. Research status and prospect of treatment technology of spent cathode carbon from aluminum electrolysis overhaul slag[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(2):113-120.

[3] 秦佳欣,卢丽娅,彭永春,等. 铝电解废阴极碱浸提纯实验研究[J]. 世界有色金属, 2020(21):136-138.
QIN Jiaxin, LU Liya, PENG Yongchun, et al. Caustic leaching process of spent cathode carbon from aluminum electrolysis[J]. World Nonferrous Metals, 2020(21):136-138.

[4] 蒋勇军,赵文新,陈东玖,等. 铝电解槽废阴极炭块资源化研究进展[J]. 广州化工, 2022,50(13):23-26.
JIANG Yongjun, ZHAO Wenxin, CHEN Dongjiu, et al. Research progress on resource utilization of waste cathode carbon block from aluminum reduction cell[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022, 50(13):23-26.

[5] 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 Nan, LI Rongxing, XIE Gang, et al. Separating carbon and electrolyte in spent pot linings by floatation[J]. Light Metals, 2013(5): 23-27.

[6] 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 Yan, WANG Shuai, LUO Youfa, 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.

[7] 吴锡坚,孙光,许玉英,等. 铝电解行业废旧阴极炭热处置过程中氟化物转化特性研究[J]. 安全与环境学报, 2023,23(11):4169-4176.
WU Xijian, SUN Guang, XU Yuying, et al. Study on fluoride conversion characteristics during thermal treatment of spent potlining in aluminum electrolysis industry[J]. Journal of Safety and Environment, 2023,23(11):4169-4176.

[8] 富志生,王永刚. 炼钢转炉处理铝电解废阴极炭块的试验研究[J]. 上海金属, 2022,44(5):99-103.
FU Zhisheng, WANG Yonggang. Experimental study on disposal of waste cathode carbon block in aluminium electrolysis by steelmaking converter[J]. Shanghai Metals, 2022,44(5):99-103.

[9] 吴国东,李磊,李孔斋,等. 废阴极炭碳热还原法贫化艾萨铜熔炼渣[J]. 过程工程学报, 2021,21(10):1187-1195.
WU Guodong, LI Lei, LI Kongzhai, et al. Dilution of Isa copper smelting slag by carbothermic reduction with waste cathode carbon[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2021,21(10):1187-1195.

[10] 李瑜辉. 废阴极炭与赤泥协同热处置的铁回收及氟化物迁移转化行为研究[D]. 广州:广东工业大学, 2021.
LI Yuhui. Study on iron recovery and fluoride migration and transformation behavior of waste cathode carbon and red mud co-thermal treatment[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2021.

[11] 雷占丽,桓莹,祁玉刚,等. 铝电解废阴极碳块中冰晶石浸出研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(3):137-139.
LEI Zhanli, HUAN Ying, QI Yugang, et al. Leaching cryolite from spent cathode carbon block after aluminum electrolysis[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(3):137-139.

[12] 史磊,邓磊,张世鑫. 循环流化床锅炉掺烧电解铝废料利用模式探索[J]. 中国资源综合利用, 2020,38(4):33-39.
SHI Lei, DENG Lei, ZHANG Shixin. Exploration on the utilization mode of electrolytic aluminum waste in circulating fluidized bed boiler[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020,38(4): 33-39.

[13] LI Y F, CHENG H, GONG P Y, et al. An environmentally benign and sustainable process for carbon recovery and efficient defluorination of spent carbon cathode[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022,32(11):3810-3821.

[14] DONG L M, JIAO F, LIU W, et al. Separation of fluorine and aluminum from secondary aluminum dross by calcium-cured alkali roasting-water leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2024,34(6):2007-2019.

引用本文：雷占昌,张生萍. 含氟电解铝废阴极中氟去除研究[J]. 矿冶工程, 2026,46(2):171-174.
LEI Zhanchang, ZHANG Shengping. Fluorine removal from fluoride-containing spent cathode from aluminum electrolysis[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(2):171-174.