

铝电解大修渣废旧阴极炭的处理技术 研究现状及展望

李朝旭¹, 李伟¹, 张俊郎¹, 杨超¹, 黄雪莉¹, 李怡招^{1,2}

(1. 新疆大学 化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046;
2. 电子科技大学 长三角研究院(湖州), 浙江 湖州 313001)

摘要: 铝电解槽大修渣废旧阴极炭的无害化处理和资源化利用是电解铝行业实现绿色可持续发展的瓶颈所在。介绍了铝电解废阴极炭中的有毒组分及有毒元素的迁移规律, 重点总结了高温火法、液相浸出法和协同处理法的原理、研究现状及优缺点, 并对未来发展趋势进行了展望。

关键词: 铝电解; 大修渣; 废旧阴极炭; 毒害组分; 迁移; 处理; 原理; 研究现状

中图分类号: TF803.2; X758 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)02-0113-08

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.02.001

采用冰晶石-氧化铝($\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$)熔盐为电解质的 Hall-Heroult 法^[1]生产铝过程中, 铝电解槽长期受高温熔体插层腐蚀, 易导致槽衬表面及内部发生应力胀裂, 造成底部阴极炭磨损, 因此, 须定期对槽衬进行大修。大修拆解过程中产生的废旧阴极炭(SCC)渣含有氟化物、氰化物等有毒有害物质, 属于危险废物^[2]。每生产 1 t 电解铝会产生 10 kg SCC^[3], 随着全球原铝产量不断增加, SCC 生成量也随之增大, 其中含有多种有价元素, 具有潜在资源利用价值。SCC 中碳质量分数为 30%~70%, 氟质量分数为 30%~50%^[4], 氰化物、氧化铝、氧化铁及其他铝硅酸盐类物质等质量分数低于 1%^[5]。SCC 中的氟主要以晶体 NaF 、 CaF_2 和 Na_3AlF_6 形式存在, 其中毒性污染物 NaF 质量浓度为 2~4 g/L^[4], 由于其具有优异的水溶性, 露天堆积时会随雨水渗透进入地下, 对环境产生极大危害; SCC 中的氰化物质量浓度为 10~20 mg/L, 已超过国标规定的排放限值 5 mg/L^[6], 且易溶于水, 在潮湿环境中会分解出 CN^- 继而扩散到动植物体中, 产生剧烈毒

害作用。因此, 对铝电解大修渣阴极炭的无害化处理及资源化利用研究具有重要意义。

1 SCC 毒性组分及有毒元素的迁移规律

1.1 酸碱浸出下的迁移规律

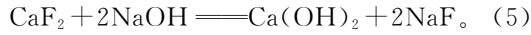
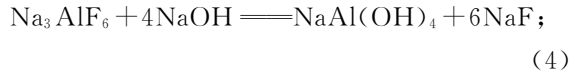
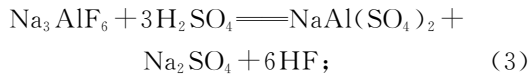
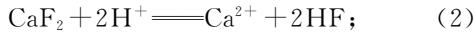
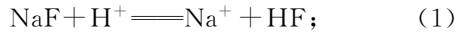
在不同酸碱度下, NaF 、 CaF_2 和 Na_3AlF_6 3 种氟化物晶体的迁移规律不同: 在自然酸性条件下, 因 F^- 具有极高的活性, NaF 一般会与 H^+ 发生反应生成极具腐蚀性的氟化氢气体(式(1)); 而 CaF_2 的 F^- 与 Ca^{2+} 结合键能较大只能在较高酸度下与 H^+ 反应(式(2)); Na_3AlF_6 因与浓硫酸发生式(3)的反应而完全分解^[7]。在中性条件下, CaF_2 和 Na_3AlF_6 因在常温下的溶解度极低, 溶解量很少, NaF 则因极易溶于水, 溶解量较大。在自然弱碱条件下, 溶液中氟元素主要以 NaF 溶解而产生的 F^- 形式存在, 而随着碱性增强, NaF 的水解会被抑制, 转化为晶体形态; Na_3AlF_6 在极高碱性条件下发生式(4)反应而分解, 其中的氟元素会转移到新生成的 NaF 晶体中; CaF_2 中的氟元素则会在常温下随碱性增强发生式(5)反应, 生成的 NaF 与 CaF_2 共存^[8]。

收稿日期: 2023-09-16

基金项目: 新疆维吾尔自治区重点研发专项(2021B03005)。

第一作者简介: 李朝旭(1998—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为功能纳米材料设计与固废资源化处置。

通信作者简介: 李怡招(1987—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能纳米材料设计与固废资源化处置。E-mail: liyizhao0809@126.com。



值得一提的是,在有 Al^{3+} 存在条件下,SCC 中含氟物质会与 Al^{3+} 形成水溶性配合物,且随溶液 pH 变化,F 赋存物质也有差异^[7-9]。pH 对 25 °C 下铝氟离子团存在形式分布的影响如图 1 所示。

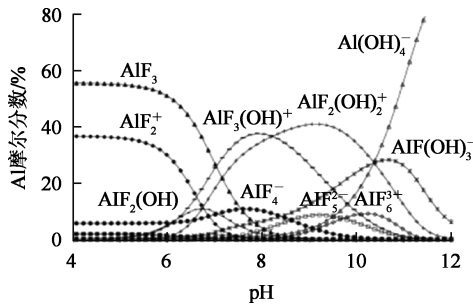
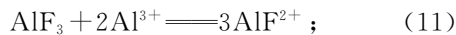
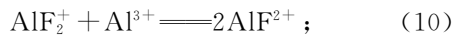
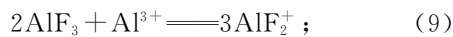
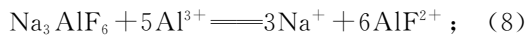
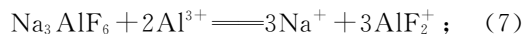
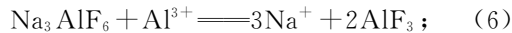


图 1 pH 对 25 °C 下铝氟离子团存在形式分布的影响

Na_3AlF_6 在中性溶液中难溶,但在呈酸性且含 Al^{3+} 的溶液中,随溶液中 Al^{3+} 浓度增大, Na_3AlF_6 可能会逐步发生式(6)~(11)的反应^[10]。在此过程中, Na_3AlF_6 中的 F 元素会逐渐由固相迁移至液相,形成稳定的水溶性铝氟离子团。

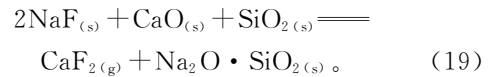
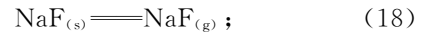
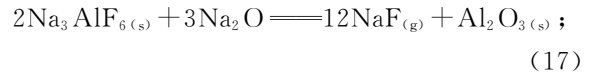
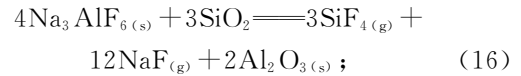
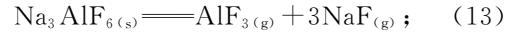


在 SCC 中,含氟物质主要为晶体氟化钠(NaCN)及极少量 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ^[5,10]。其中, NaCN 是一种易潮解的盐类物质, CN^- 极易与弱酸发生式(12)反应,生成剧毒 HCN 气体;而 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 中的 CN^- 则会与铁原子配位形成配合物,该配合物在中性水溶液中较稳定,遇强碱和强酸时才会分解,分别产生游离的 CN^- 和气体 HCN 。

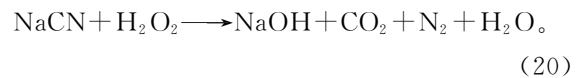


1.2 高温煅烧下的迁移规律

为同时保证 SCC 的再利用和脱毒,通常须在隔绝空气/氧气或在惰性气氛中进行高温处理, Na_3AlF_6 、 NaF 与氧化物可能会发生式(13)~(19)反应^[11]。绝大部分氟元素赋存物质会在真空高温下逐渐由固态直接迁移到气态中。



在真空、高温条件下,氟化物可脱毒分解,如有过氧化氢等强氧化剂存在, NaCN 极易发生类似于式(20)反应,被分解为氮气和二氧化碳^[7]。在空气气氛中, NaCN 和少量铁氟化物无法被氧化^[12],但在高温下可能会分解为氮气、二氧化碳和少量氮氧化物,铁氟化物则可能会分解为铁氧化物、氮气、氮氧化物及二氧化碳等^[13]。



2 SCC 处理技术研究现状

截至目前,国内外针对 SCC 的无害化和资源化处理技术可分为液相浸出法、高温火法、协同处理法、填埋法和直接燃烧法^[14],其中,填埋法和直接燃烧法由于在环保和资源利用方面存在较大劣势,因此本文未进行总结。

需要说明的是,SCC 中的灰分指包括含氟化物和氟化物在内的各种盐类物质及部分氧化物,分为裸露在炭间层和包裹在炭内部两部分。在液相浸出法和高温火法原理中所述灰分一般为包裹在炭内部的灰分。

2.1 液相浸出法

2.1.1 水/油浸出法

根据灰分中各物质的亲水性/亲油性差异进行水/油浸处理时,有毒组分浸出率通常与液固体

积质量比、粒径和浸出温度等多种因素有关^[15]。申士富等^[16]用油浸浮选法对铝电解阴极炭石墨粉进行碳回收,结果表明,石墨精粉的提纯效果优于粗粉,但分离后石墨精粉还含有一定量氟化物,仍须借助其他技术进一步处理。刘凤琴等^[17]对 SCC 进行水浸处理并探讨了浸出动力学,结果表明,SCC 中的氟化物浸出率随固液质量体积比增大和粒径减小而升高。Satelay 等^[18]采用超声波场辅助水浸方式促使过氧化氢生成,实现了 SCC 中氟化物的溶解和氟化物的分解。

水/油浸出法工艺流程短,操作简单,但碳的分离纯度不高,须结合其他技术进一步分离和提纯。

2.1.2 碱/酸/碱酸浸出法

碱酸浸出法是处理 SCC 最常用的方法之一,灰分中的所有物质均可与酸碱发生反应,但处理过程中会产生逃逸性有毒物质和酸碱废液,需要进一步处理,成本较高。

近些年,在碱酸浸出法基础上提出了一些改进方法,包括 NaOH 亚熔盐法、氧化酸浸法、水热酸浸/碱浸法及超声碱浸法等。王志鑫^[19]用碱金属亚熔盐体系处理铝电解废阴极炭,结果表明,与其他影响因素相比,增大亚熔盐中 NaOH 质量分数更有利于提纯碳。Chen R. Z. 等^[20]以浓硫酸为反应介质,同时加入 NaNO_3 和 KMnO_4 等氧化剂处理 SCC 制备氧化石墨烯,结果有毒物质会因炭间距扩大而充分暴露,从而得到有效去除,但该方法危险系数较高,工业化应用难度较大。Yang K. 等^[21]研究了用水热酸浸法处理 SCC,成功分离了氟化钙、冰晶石和氯化钠,实现了 SCC 脱毒和回收。熊凤等^[22]研究了用高压碱浸工艺处理 SCC,结果表明,在最佳工艺参数下,浸出渣中碳质量分数最高可达 88.63%,氟质量浓度可降至 22.19 mg/L,处理效果较好,但该方法对设备要求较高,难以实现工业应用。Xiao J. 等^[23]对超声辅助碱浸法和传统碱浸法处理 SCC 进行了对比研究,结果表明:超声碱浸法相比传统碱浸出法,能更有效促进氟化物分解,使浸出渣中碳质量分数提高至 94.72%;超声波水浸法产生的过氧化氢能对氟化物进行有效处理,绿色环保,但仍须处理碱液,成本较高。

碱/酸/碱酸浸出法是处理 SCC 的有效手段,但通常要求酸碱浓度较高,设备要求也较高,且会

产生废碱废酸,易造成环境污染,后期处理成本较大。

2.1.3 酸性配合浸出法

Al^{3+} 可在酸性条件下与 F^- 发生配合反应,使某些含氟难溶物得到浸出。Ma L. T. 等^[24]在酸性浸出体系中用铝盐电解铝阳极炭,结果表明,铝盐可与电解铝阳极炭反应生成高度稳定的 AlF_2^+ 和 AlF_2^+ ,绝大部分氟被浸出到溶液中,有效阻止 HF 挥发。此外, Fe^{3+} 也可用于浸出含氟难溶物,Nie Y. F. 等^[25]在 H^+ 辅助下,用含 Fe^{3+} 溶液配合浸出 SCC 中的含氟难溶物,发现难溶性 F 赋存物质可溶解在含过量 Fe^{3+} 溶液中,且随 Fe^{3+} 浓度增大,氟浸出率升高。

相较酸碱浸出法,酸性配合浸出法没有挥发性 HF 气体产生,能较大程度降低环境污染风险,氟化物浸出率较高,具有较大发展潜力。

2.2 高温火法

2.2.1 碱熔法

碱熔法是利用碱热流体在接触氧化物和某些硅酸盐类物质进行反应的同时,使炭内部在高温下发生局部胀裂,从而使热流体沿着缝隙渗透并接触被炭包覆的物质,以实现灰分的脱除和收集。肖劲等^[26]研究了一种固体碱处理并回收铝电解阴极炭的方法,处理后碳粉纯度不低于 99%。田路^[27]研究了熔融 NaOH 的焙烧温度和焙烧时间对铝电解废阴极炭纯度的影响,结果表明,在焙烧温度 1 000 °C、焙烧时间 30 min、氢氧化钠与原料质量比 0.4 : 1 条件下,废阴极炭提纯效果最佳,碳质量分数为 94.52%。Yuan J. 等^[28]采用响应曲面法优化碱熔法处理 SCC 试验条件,结果表明:碱料比对脱灰效果影响最大,在最佳工艺条件下,回收碳粉的灰分质量分数小于 1%;通过该法可改善碱熔融试验条件,但仍存在能耗高、废碱量大等问题。

采用碱熔法可提纯 SCC,但对温度要求较为苛刻,温度调控区间须高于碱熔点,后期还须进行废碱无害化处理,生产成本仍较高。

2.2.2 盐熔融/热解法

熔盐法与碱熔法原理类似,不同之处在于熔盐热流体会对炭进行插层构筑并接触盐类物质,并在接触瞬间降低盐类物质熔点,进而随流体热扩散被带出废阴极炭内部。刘梦楠^[29]用熔盐焙烧法—水浸法处理 SCC,结果表明:熔盐可调控复杂铝硅酸

盐类物质的物相,使其转化为易溶物质;回收的石墨碳材料中碳质量分数可达 94.92%, F^- 质量浓度从 3 790.63 mg/L 降至 37.18 mg/L。

热解法采用可热解出具有特殊性质气体的盐作盐源,利用高温气体对阴极炭构筑造孔,对含毒组分脱毒。Yao Z. 等^[30]用纯碱辅助焙烧 SCC,利用纯碱热解出的一氧化碳处理有毒组分,使 SCC 脱毒的同时,从中回收石墨碳、冰晶石和 NaF 。此后,Yao Z.^[31]还采用机械活化辅助一碱焙烧法处理 SCC,结果表明:SCC 中有毒物质和有价值成分得到有效分离;废阴极炭颗粒与碱热流体接触面积增大,能有效降低碱熔所需温度,但是采用纯碱焙烧能耗较高。

与碱焙烧法相比,盐熔融/热解法的条件更温和,对设备要求较低,能耗也较低,用简单水洗工艺即可去除和收集盐介质,绿色环保。

2.2.3 惰性气氛/真空蒸馏法

在惰性气氛或真空环境中,采用直接高温加热方式处理 SCC 的主要原理是利用杂质和碳之间蒸汽压的差异实现 SCC 的脱毒^[32]。蒸汽压较低物质首先在高温下以气体形式推动蒸汽压较高熔融灰分沿着阴极炭缝隙向炭外部移动^[11],熔融物质在升温过程中被汽化,杂质以高温气态形式流经冷却装置,液化后可直接收集,实现对 SCC 的无害化处理和资源回收。Zhu Z. C. 等^[33]研究了用真空焙烧法处理 SCC 并通过响应面法对工艺参数进行优化,结果表明,在最佳试验条件下脱氟率可达 88%。除此之外,在惰性气氛中改变燃烧环境可提高毒性组分脱除率。Cai W. C. 等^[34]在惰性气氛下,通过引入水蒸气改变燃烧环境,结果表明,脱毒效果好于常规惰性高温处理效果,但该方法未考虑产物中是否产生新的气体,过多的气体易加宽加热体系爆炸极限,可能存在一定危险性。Tao W. J. 等^[35]以氧化铝为催化剂、浓硫酸为酸化剂,用酸化真空焙烧法处理铝电解废底沉积物,结果表明:在温度 275 °C 下酸化焙烧 4 h 条件下, F 去除效果最好;在氧化铝催化作用下, F 和 H 能有效结合促进氟的去除;该法能耗低,简单易行,引入氧化铝和硫酸对于燃烧环境的改变也对 SCC 的脱毒具有一定参考意义。

惰性气氛/真空蒸馏法具有工艺流程短、能耗低、“三废”排放量少等诸多优点^[36],但对温度条件和设备气密性要求颇为严苛,限制了其工业应用推广。

2.2.4 微波加热法

微波加热法是利用 SCC 中的碳和盐类物质之间吸波性差异而实现二者的分离。碳吸波性较强,盐类物质吸波性较弱,在热辅助下,二者因存在吸波差异而产生热应力作用,使得熔融盐类物质沿着裂缝通道流出炭内部^[37]。Su X. J. 等^[38]针对微波处理废槽衬(SPL)中的氟效果不理想问题,将敏化剂与废阴极炭粉共混后再通过微波加热处理,从而实现快速高效脱氟。

微波加热法是一种新型处理危废的方法,与传统加热法相比,热处理时间较短,脱毒效率较高,但对 SCC 的高效脱毒在技术上还不够成熟,难以在工业上大规模应用。

2.2.5 闪光焦耳加热法

闪光焦耳加热是一种应用于材料领域的新型热处理方法,与微波加热法相比,加热更迅速^[39],能快速去除 SCC 中的盐类物质,即盐分不进入熔融状态直接被气化脱除。Huang P. F. 等^[40]用闪光焦耳加热法处理 SCC 后可得到一种高石墨化和微膨胀碳材料,其用作电容材料表现出优异的 K^+ 储存性能。

闪光焦耳加热法可对 SCC 实现高效率无害化处理和资源化利用,但对反应设备要求颇高,目前还只停留在实验室阶段。

2.3 协同处理

2.3.1 与煤矸石/煤共处理

Zhang L. Y. 等^[41]对废槽衬(SPL)和煤矸石(CG)进行共处理,工艺流程如图 2 所示。

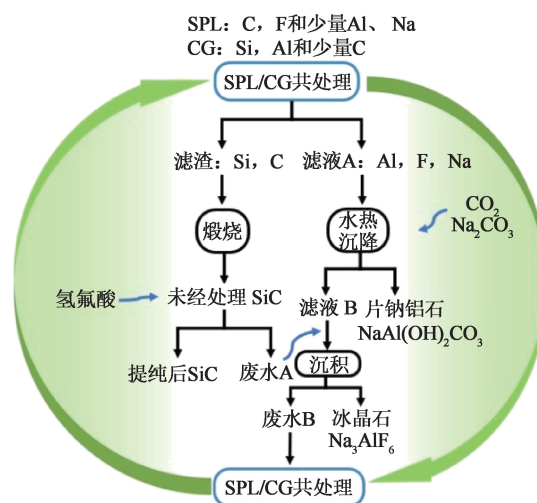


图 2 SPL/CG 共处理工艺流程^[41]

共处理后 SPL 中的 C 与 CG 中的 Si 和少量 C

焙烧后转变为碳化硅粗品; 滤液经水热沉降和进一步处理后可得到冰晶石; 最终所得废水能循环利用。该工艺可同时实现固废脱毒和资源化, 且不存在任何危废外溢, 具有一定经济效益和环保效益。因 SPL 与 SCC 的成分类似^[3], 故该工艺对 SCC 的处理具有借鉴意义。

Zhang J. G. 等^[42] 研究了贫煤和废阴极炭块 (SCCB) 的共燃动力学, 结果表明, SCCB 的活化能很高, 与贫煤的共燃具有协同效应, 成本利润估值为 269.7~279.7 美元/t, 预测该技术具有一定可行性, 之后用煤粉锅炉及其配套烟气处理设备进行了中试试验(图 3), 验证了 SCC 与煤协同处理的可行性^[43]。

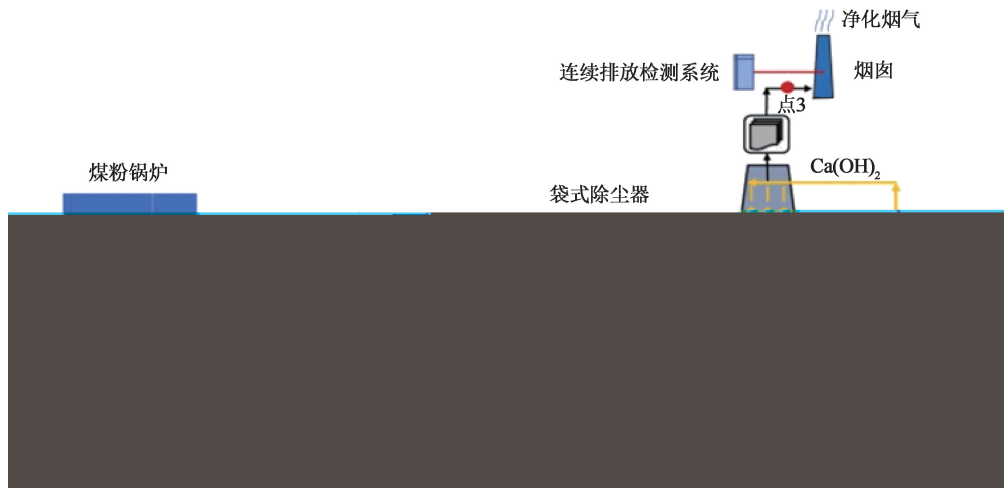


图 3 贫煤和废阴极炭块混合共燃的中试工艺流程^[42]

2.3.2 与铜渣共处理

Mao K. X. 等^[44] 利用 SCC 的还原性和助熔性在 1 450 °C 下冶炼铜渣中的铁和铜, 同时实现了 SCC 的固氟和铜渣的脱硫, 使得 Fe-Cu 合金中硫质量分数降至 0.03%。该法的可溶氟虽能达到排放标准, 但存在能耗较高, 设备腐蚀较严重等问题。Yu Y. 等^[45] 在 1 723 K 下对电镀污泥、铜

渣和 SCC 进行协同处理, 首先将电镀污泥和铜渣进行冶炼, 再加入 SCC 进行金属还原, 最终得到高附加值的不锈钢金属锭。Zhang B. 等^[46] 以 SCC 为还原剂并添加 CaO 处理铜渣(图 4), 可成功固定 SCC 中的 F, 同时提炼铜渣中的 Cu, 添加过量 CaO 可提高固氟率, 但易造成 Cu 回收率降低, 另外该法存在能耗较高和设备腐蚀等问题。

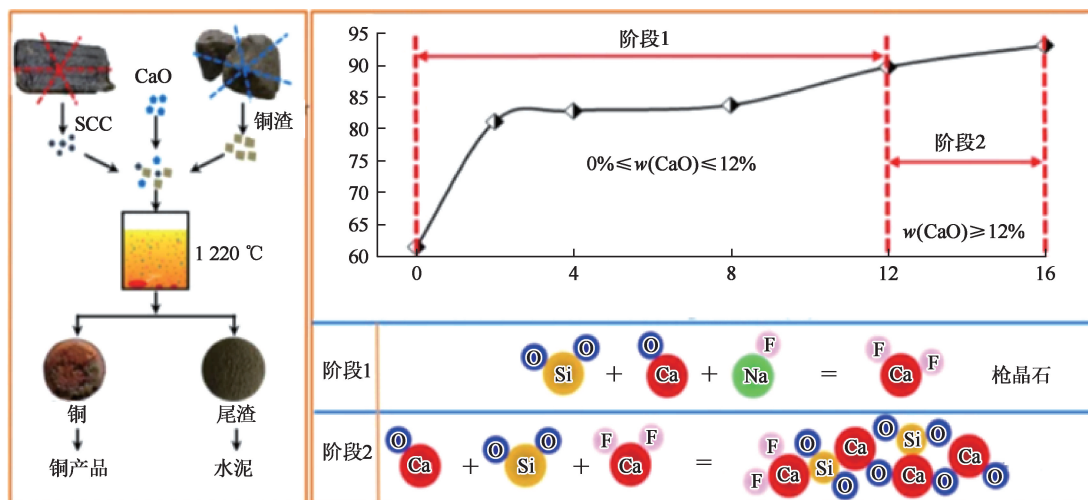


图 4 SCC 与铜渣共处理流程和机制^[46]

SCC与铜渣协同处理法能获得较好的共处理效果,有利于资源回收,但对温度和设备要求较为严格,仍需不断改进,降低能耗和成本。

3 总结与展望

1) 高温火法是目前处理铝电解大修渣废旧阴极炭的主要方法,其中盐熔融/热解法能同时实现SCC的无害化和资源化,这归因于熔盐优异的环境效应及较低的经济成本,具有很大发展潜力;与其他高温火法相比,盐熔融/热解法除了具有脱毒能耗低的优点外,还能对SCC中的无定形石墨进行插层构筑,使之成为具有特殊结构性质的碳材料,资源回收利用效果较好。

2) 对于液相处理技术,目前具有潜力的是超声水浸法和酸性配合浸出法。超声水浸的最大优势在于超声过程中即可实现氰化物脱毒,无须额外添加化学试剂,操作流程简单;酸性配合浸出法处理条件温和,没有毒性气体产生,能较大程度降低环境污染风险,有望实现工业应用。

3) 协同处理技术一直是实现“以废治废”和“1+1>2”等目标的最佳手段,也是最符合当今时代背景的技术,今后须继续推进对铝电解阴极炭与其他低价值物质共处理的技术研究,以谋求增加工业及产业化可持续经济的附加值。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 唐煜晟,杨万章,陈本松,等. 铝电解典型废物的清洁回收技术研究进展[J]. 湿法冶金, 2023, 42(6): 551-558.
- [3] LI X, LIU Y, ZHANG T. A comprehensive review of aluminium electrolysis and the waste generated by it[J]. Waste Management & Research. 2023, 41 (10). DOI: 10. 1177/0734242x231164321.
- [4] YU Y, HU J H, LI Y K, et al. A new method for simultaneous separation and solidification of arsenic from arsenic-bearing gypsum sludge using waste carbon cathodes[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 291. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2022. 120656.
- [5] 袁杰,广田田,龙海,等. 铝电解废阴极处理工艺研究进展[J]. 矿产综合利用, 2023(1): 141-147.
- [6] 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.
- [7] CHEN Y R, LI P, BU X N, S, et al. Resource utilization strategies for spent pot lining: a review of the current state [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 300. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2022. 121816.
- [8] 刘玉城,林如丹,梁勇,等. 氢氧化钠分解氟化钙的热力学分析[J]. 湿法冶金, 2016, 35(2): 97-100.
- [9] DIEGO F L, KAREN M S. Recovery of fluoride values from spent pot-lining: precipitation of an aluminium hydroxyfluoride hydrate product[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 61(2): 182-192.
- [10] 廖辉. 电解铝废旧阴极中炭的分离富集及应用研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2022.
- [11] XIN X, ZHAO J, HU A, et al. High-temperature vacuum treatment of aluminum electrolytic spent carbon cathode [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2022, 8 (3): 1204-1214.
- [12] HOU W Y, LI H S, LI M, et al. Recycling of spent refractory materials to produce Al-Si master alloys via the aluminum reduction cell[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 289. DOI: 10. 1016/j. jclepro. 2020. 125162.
- [13] DONG K W, XIE F, WANG W, et al. Efficient destruction of sodium cyanide by thermal decomposition with addition of ferric oxide[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(4): 1113-1126.
- [14] 蔡无尘,夏洪应,张奇,等. 铝电解废旧阴极炭综合利用进展[J]. 矿冶, 2023, 32(1): 98-103.
- [15] 轩红伟,陈喜平,王一飞,等. 铝电解废旧阴极脱氰熟料中氟化钠的浸出性能研究[J]. 轻金属, 2022, 525(7): 30-34.
- [16] 申士富,刘朋,王金玲,等. 铝电解废阴极浮选分离技术探索[J]. 矿冶, 2023, 32(1): 19-26.
- [17] 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.
- [18] SATELAY 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.
- [19] 王志鑫. NaOH 亚熔盐处理铝电解废旧阴极的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2018.
- [20] CHEN R Z, CHEN Y R, LIANG X M, et al. Oxidative exfoliation of spent cathode carbon: a two-in-one strategy for its decontamination and high-valued application [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022, 59: 262-269.
- [21] YANG K, LI J, HUANG W L, et al. A closed-circuit cycle process for recovery of carbon and valuable components from spent carbon cathode by hydrothermal acid-leaching method[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 318. DOI: 10. 1016/j. jenvman. 2022. 115503.
- [22] 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.
- [23] XIAO J, YUAN J, TIAN Z L, 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.

- [24] MA L T, YANG W Z, CUI Y, et al. Regeneration of raw materials for aluminum electrolysis from spent carbon anodes via a closed-loop environmentally-friendly process based on aluminum-fluorine complexation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 402. DOI: 10. 1016/j. jclepro. 2023. 136787.
- [25] NIE Y F, GUO X Y, GUO Z H, et al. Defluorination of spent pot lining from aluminum electrolysis using acidic iron-containing solution[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 194. DOI:10. 1016/j. hydromet. 2020. 105319.
- [26] 肖劲,王志安,仲奇凡,等. 一种铝电解废阴极回收炭的方法;CN110407190A[P]. 2019-11-05.
- [27] 田路. 铝电解槽废旧阴极的除灰及成型再利用[D]. 西安:西安建筑科技大学,2018.
- [28] YUAN J, DING S, LI H J. Purification of spent cathode carbon from aluminum electrolysis cells by alkali fusion-acid leaching process[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2022, 24(6):2608-2619.
- [29] 刘梦楠. 熔盐焙烧法处理铝电解废旧阴极炭块的研究[D]. 贵阳:贵州师范大学,2022.
- [30] YAO Z, ZHONG Q F, 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*, 2021, 404. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2020. 124120.
- [31] YAO Z, ZHONG 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. DOI:10. 1016/j. mineng. 2020. 106717.
- [32] 陆从理,陈钰臻,王飞,等. 真空冶金在稀土金属制备及提纯领域的应用[J]. *中国稀土学报*, 2023, 41(4):691-700.
- [33] ZHU Z, XU L, HAN Z H, et al. Optimization of response surface methodology (RSM) for defluorination of spent carbon cathode (SCC) in fire-roasting aluminum electrolysis[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 182. DOI:10. 1016/j. mineng. 2022. 107565.
- [34] CAI W C, XIA H Y, ZHANG Q, et al. Defluorination of waste cathodic carbon through steam under conventional high-temperature roasting[J]. *JOM*, 2023, 75(2):400-406.
- [35] TAO W J, YANG J X, CHEN L Y, et al. Environmentally friendly and efficient green recovery of fluoride from waste aluminum electrolytic sediment using Al_2O_3 [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 317. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2023. 123934.
- [36] 贾元伟,陈亮亮,伍美珍,等. 铜-铋二元合金真空蒸馏气-液平衡研究[J]. *中国有色冶金*, 2023, 52(2):149-156.
- [37] ZHU Z, XU L, HAN Z H, et al. Defluorination study of spent carbon cathode by microwave high-temperature roasting[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 302. DOI:10. 1016/j. jenvman. 2021. 114028.
- [38] SU X J, LI Z C, FENG J P, et al. High-efficiency and rapid cyanide removal in SPL derived from aluminum electrolysis production under microwave and sensitizer synergistic action[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 365. DOI: 10. 1016/j. jclepro. 2022. 132691.
- [39] WYSS K M, LUONG D X, TOUR J M. Large-scale syntheses of 2D materials: flash joule heating and other methods[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(8). DOI: 10. 1002/adma. 202106970.
- [40] HUANG P F, ZHU R T, ZHANG X X, et al. A milliseconds flash joule heating method for the regeneration of spent cathode carbon[J]. *Journal of Environmental Science and Health: A*, 2022, 57(1):33-44.
- [41] ZHANG L Y, XIAO J, YAO Z, et al. Complementary advantages of spent pot lining and coal gangue in the detoxification and valuable components recovery process[J]. *Chemosphere*, 2022, 307. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2022. 136064.
- [42] ZHANG J G, TENG Z C, HAN K H, et al. Co-combustion characteristics and kinetics of meager coal and spent cathode carbon block by TG-MS analysis[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021, 14(7). DOI: 10. 1016/j. arabjc. 2021. 103198.
- [43] ZHANG J G, CHU Z W, LIU W H, et al. Pilot experimental study on pollutant emission characteristics from co-combustion of coal and spent cathode carbon block[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 173: 579-591.
- [44] MAO K X, LI L, XU M, et al. Iron and copper recovery from copper slags through smelting with waste cathode carbon from aluminium electrolysis[J]. *Journal of Central South University*, 2021, 28(7):2010-2021.
- [45] YU Y, WANG H, HU J H, et al. Co-treatment of electroplating sludge, copper slag, and spent cathode carbon for recovering and solidifying heavy metals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417. DOI:10. 1016/j. jhazmat. 2021. 126020.
- [46] ZHANG B, ZHOU S, WEI Y, et al. Fluorine fixation during the Co-treatment of spent cathode carbon and copper slag[J]. *Metallurgical and Materials Transactions: B*, 2023, 54(4):1917-1929.

Research Status and Prospect of Treatment Technology of Spent Cathode Carbon from Aluminum Electrolysis Overhaul Slag

LI Zhaoxu¹, LI Wei¹, ZHANG Junlang¹, YANG Chao¹, HUANG Xueli¹, LI Yizhao^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;
2. Yangtze Delta Region Institute (Huzhou), University of Electronic Science and Technology of China, Huzhou 313001, China)

Abstract: The harmless treatment and resource utilization of spent cathode carbon from the overhaul slag of aluminum electrolytic cells is the bottleneck for achieving green and sustainable development in the electrolytic aluminum industry. The migration patterns of toxic components and toxic elements in spent cathode carbon for aluminum electrolysis are introduced. The technical principle, research status, advantages and disadvantages of high temperature fire method, liquid-phase leaching method and collaborative treatment method are summarized, and the future development trend is prospected.

Key words: aluminum electrolysis; overhaul slag; spent cathode carbon; toxic component; migration; treatment; principle; research status

本刊声明

本刊已加入《中国期刊全文数据库》(中国知网)、《中文科技期刊数据库》(维普网)、《中国核心期刊(遴选)数据库》(万方网)、《超星期刊数据库》(超星移动“域出版”平台)、钛学术智慧平台、美国 EBSCO 数据库(EBSCO Information Services), 许可在其网站及其系列数据库产品中以数字化方式复制、发行、信息网络传播本刊全文。本刊所付稿酬包括上述各项目。作者向本刊投稿即视为同意我刊上述声明, 如有异议请在投稿时声明。