

电解铝用残极回收再利用过程中有害杂质控制技术研究

米文龙

国家电投集团铝电公司青铜峡分公司, 宁夏 青铜峡 751603

DOI:10.61369/ERA.2025110007

摘 要 : 尽管电解铝用残极具有较高回收再利用价值, 但其中富集的钠、氟化物、金属氧化物及硫、氮等有害杂质会影响再利用的效果与环境安全。本文则阐述了这些杂质的来源与危害, 在文中从预处理、净化处理到再利用过程, 系统地介绍机械清理、热解处理、浮选法、高温焙烧法等控制技术及应用情况。最终的研究表明, 经过合理地选择与优化技术, 可有效地降低杂质含量, 提升残极的利用价值, 进而为电解铝行业的绿色发展提供支持。

关 键 词 : 电解铝残极; 回收再利用; 有害杂质; 控制技术; 联合工艺

Research on the Control Technology of Harmful Impurities in the Recycling and Reuse Process of Residual Electrodes for Electrolytic Aluminum

Mi Wenlong

Qingtongxia Branch, Aluminum and Power Company, State Power Investment Corporation,

Qingtongxia, Ningxia 751603

Abstract : Although spent anodes used in electrolytic aluminum production possess significant recycling and reuse value, the harmful impurities they contain, such as enriched sodium, fluorides, metal oxides, sulfur, and nitrogen, can adversely affect the effectiveness of reuse and pose risks to environmental safety. This paper elucidates the sources and hazards of these impurities and systematically introduces control technologies and their applications, ranging from pretreatment and purification processes to reuse, including mechanical cleaning, pyrolysis treatment, flotation, and high-temperature roasting methods. The final research findings indicate that by reasonably selecting and optimizing technologies, the impurity content can be effectively reduced, enhancing the reuse value of spent anodes and thereby supporting the green development of the electrolytic aluminum industry.

Keywords : residual electrode of electrolytic aluminum; recycling and reusing; harmful impurities; control technology; joint process

引言

在电解铝行业中, 残极作为电解槽更换下来的废旧电极含有一定量的碳质成分, 它具有较高的回收再利用价值。然而残极在使用和存放过程中, 会吸附和富集多种有害杂质, 比如电解质成分(钠、氟化物等)、金属氧化物(铁、硅、钙等)以及硫、氮等元素, 若对这些杂质若不加以有效地控制, 则会对再利用过程中的产品质量、生产效率及环境安全造成极其严重的影响。因此研究和应用残极回收再利用过程中的有害杂质控制技术, 对于提高残极资源利用率、降低生产成本、减少环境污染具有非常重要的意义^[1]。

一、残极中有害杂质的来源与危害

电解铝用残极中的有害杂质来源广泛, 主要包括了电解生产过程中的混入、与外界环境的接触以及自身化学反应产生的物质。若从来源上看, 电解质成分中的钠和氟化物通常来自电解槽中的熔融电解质, 由于残极在电解的过程中与电解质产生了直接的接触, 此时便会吸附大量的 NaF、AlF₃ 等物质; 金属氧化物如

铁、硅、钙等则可能来自于原材料(如阳极糊中的杂质)、电解槽内衬磨损产生的碎屑以及生产过程中的机械混入; 而硫元素一部分来自焦炭原料, 另一部分是在电解的过程中与其他物质反应生成的硫化物; 氮元素一般均来源于空气, 因为残极在高温下会与氮气发生反应生成氮化物。

上述这些有害杂质的危害不容忽视。具体来说: 钠和氟化物的存在会降低再利用残极的导电性和抗氧化性, 甚至在高温下还

可能会与其他物质发生反应,进而影响产品的物理化学性能。而金属氧化物会增加残极的灰分含量,致使再制阳极的体积密度降低、孔隙率增加,最终会降低电解过程中的电流效率。硫和氮在电解过程中则会释放出有害气体(如 SO_2 、 NO_x 等),不仅会腐蚀设备,还会污染环境,危害着操作人员的身体健康。此外杂质的积累还会缩短再利用残极的使用寿命,使得生产过程中的能耗和成本被迫增加。因此必须有效地控制残极中的有害杂质,以实现其高效回收与再利用^[2]。

二、残极回收预处理过程中的杂质控制技术

残极回收再利用的预处理环节为控制有害杂质的第一道防线,它需要通过物理、化学等方法去除残极表面及孔隙中的部分杂质,进而为后续的净化处理和再利用奠定基础。在目前,常用的预处理技术有机械清理、热解处理和化学清洗等,对于上述技术的详细阐述如下。

(一) 机械清理技术

机械清理技术主要利用了机械力去除残极表面附着的电解质和粉尘等杂质,实践中常用的设备有振动筛、滚筒清理机和高压水枪等等。其中,振动筛能通过高频振动使残极表面的松散杂质脱落,比适用于去除颗粒较大的电解质块和粉尘;滚筒清理机则经由残极在滚筒内的相互碰撞和摩擦,达到清理表面杂质的效果,该设备对于形状不规则的残极具有较好的清理效果;高压水枪需要利用高压水流的冲击力去冲洗残极表面,它能够有效地去除附着较紧的电解质和油污等杂质。因为该技术具有操作简单、成本低的特点,所以在实际生产中得到了广泛地应用,可去除残极表面30%~50%的杂质,但对于残极内部孔隙中的杂质去除效果有限。

(二) 热解处理技术

热解处理技术原理是将残极置于高温惰性气氛中进行加热,使其中的挥发性杂质(如部分有机杂质、硫和氮的低沸点化合物)挥发出来,从而达到去除杂质的目的。一般热解温度需要控制在600~1000℃,而加热的过程中残极中的有机物质便会发生分解,将硫和氮的化合物转化为气态物质(如 H_2S 、 NH_3 等),再通过气体收集系统进行处理即可。但热解处理不单单可以去除部分有害杂质,还有助于提高残极的固定碳含量,能够改善其性能。某电解铝厂就采用热解处理技术对残极进行了预处理,结果显示,残极中的硫含量降低了20%~30%,且氮含量降低了15%~25%,可是该技术的能耗较高,需要严格地控制加热温度和气氛,以避免残极发生氧化。

(三) 化学清洗技术

所谓化学清洗技术,就是利用化学试剂与残极中的杂质发生化学反应,将其转化为可溶物或易挥发物质,以此去除杂质。现阶段常见的化学试剂有稀盐酸、稀硫酸、氢氟酸等等,面对不同的杂质往往需要采用不同的试剂。例如,氢氟酸可以与氟化物和硅氧化物反应,从而生成易挥发的 SiF_4 和可溶的 NaF 等物质;稀盐酸则可以溶解铁、钙等金属氧化物。结合实践来说,化学清洗技术对杂质的去除效率较高,尤其是对于残极内部的杂质具有较

好的去除效果^[3]。在某次实验数据当中表明,若采用合适的化学试剂和工艺参数,就能去除残极中80%以上的氟化物和60%以上的金属氧化物。然而该技术需要消耗大量的化学试剂,且产生的废液需要进行处理,否则将会造成二次污染,因此在应用过程中需要做好环保措施。

三、残极净化处理过程中的深度除杂技术

经过预处理后的残极依然含有一定量的有害杂质,还需要进行深度净化处理,以满足再利用的要求。而在当前,深度除杂技术主要涵盖了浮选法、磁选法、高温焙烧法和溶剂萃取法等等。

(一) 浮选法

浮选法是一种基于残极与杂质表面物理化学性质差异而形成的方法,经由添加浮选药剂,使杂质附着在气泡上并浮出水面,随后实现残极与杂质的分离。如果残极中含有金属氧化物等疏水性较差的杂质,则建议添加捕收剂(如黄药类、脂肪酸类等)使其表面疏水,然后在浮选机中通入空气产生气泡,接着杂质便会附着在气泡上被刮出。总的来说,浮选法对于细颗粒杂质的去除效果较好,可有效地降低残极中的铁、硅等金属氧化物含量,但需要根据杂质的类型选择合适的浮选药剂,且浮选后的废水也需要进行一定的处理。

(二) 磁选法

如今磁选法主要被用于去除残极中的铁磁性杂质,如铁屑、氧化铁等等。其原理是利用磁场的作用,使铁磁性杂质被磁选设备吸附,从而与残极分离。在实际当中,常用的磁选设备有永磁滚筒、磁选机等,一般根据残极的粒度和杂质的磁性强弱,可以选择不同的磁选强度和设备类型。该方法具有效率高、成本低、无污染等优点,对于含铁量较高的残极处理效果非常显著,可将残极中的铁含量直接降低至0.1%以下。

(三) 高温焙烧法

高温焙烧法需要将预处理后的残极在更高的温度(一般为1200~1500℃)和惰性气氛下进行焙烧,使得残极中的杂质进一步得到分解或挥发。基于高温条件,残极中的氟化物会与碳发生反应生成气态的 CF_4 等物质,而硫和氮的化合物会进一步被分解为气态物质,金属氧化物则会与其他物质反应生成低熔点的化合物,再通过挥发或沉降即可去除。实际上,高温焙烧法不单单可以深度地去除残极中的有害杂质,还能促进残极内部的石墨化,能有效地提高其导电性和抗氧化性。可是该技术对设备要求较高,它需要耐高温的窑炉和严格的气氛控制,且能耗也相对较高^[4]。

(四) 溶剂萃取法

溶剂萃取法即使使有机溶剂与残极中的杂质发生萃取反应,以此将杂质转移到有机相中,进而实现除杂的目的。该技术比较适用于去除残极中的一些可溶性金属离子和有机杂质,且对于特定的杂质具有较高的选择性。例如采用磷酸三丁酯(TBP)作为萃取剂,就可以有效地萃取残极中的铁、铝等金属离子。虽然溶剂萃取法的除杂效率高、选择性好,但有机溶剂的回收和处理成本也比较高,且可能会对环境造成一定的污染,因此在应用中需

要谨慎地选择萃取剂和工艺参数。

四、残极再利用过程中的杂质控制技术

残极经过预处理和净化处理之后，将会进入到再利用环节，例如用于制备再生阳极、碳砖等产品。但在再利用的过程中，仍需要采取相应的技术措施控制杂质的影响，以此确保产品质量。

就再生阳极的制备而言，残极作为原料之一，其杂质含量一定会直接影响到再生阳极的性能。因此为了控制杂质的影响，首先需要严格地控制残极的加入比例，一般情况下，残极的加入量不宜超过30%，以避免杂质积累的过多。其次是在配料过程中，可适当地添加一些改性剂（如抗氧化剂、黏结剂等），目的是改善再生阳极的性能，进而降低杂质的危害。例如添加适量的SiC可以提高再生阳极的抗氧化性，如此便能减少因钠、氟等杂质引起的氧化腐蚀。又或者说将添加沥青作为黏结剂，从而提高再生阳极的体积密度和强度，使孔隙率得到降低，以减少杂质的渗透。另外是在焙烧的过程中，要通过控制焙烧温度和时间，来促进杂质的进一步挥发和分解，促使再生阳极的质量得到提升。

当残极用于制备碳砖时，则需要控制其中的杂质含量，如此才能保证碳砖的耐高温性、抗腐蚀性和导电性。那么在生产的过程中，第一步是对残极进行精细化地破碎和筛分，该操作的目的是去除较大的杂质颗粒；然后再采用高温石墨化处理，使残极中的碳元素被进一步地石墨化，同时去除部分杂质；接着在成型和焙烧过程中，一定要严格地控制工艺参数，如成型压力、焙烧温度等，从而减少杂质对碳砖性能的影响。此外还可以在碳砖的表面涂覆一层防腐蚀涂层，如SiC涂层、BN涂层等等，旨在阻止杂质的渗透和腐蚀。

除了上述的应用领域之外，残极还可以用于制备活性炭、石墨电极等产品。同样地，在这些产品的应用中，杂质控制技术也至关重要。例如在制备活性炭时，通过活化处理（如蒸汽活化、化学活化等），不仅可以提高活性炭的比表面积和吸附性能，还能有效地去除部分杂质；而在制备石墨电极时，则可以通过多次提纯和石墨化处理，来降低杂质的含量，进而提高电极的导电性和机械强度。

五、结语

电解铝用残极回收再利用过程中的有害杂质控制是一项极为复杂的系统工程，它需要从预处理、净化处理到再利用过程进行全程控制。目前机械清理、热解处理、化学清洗、浮选法、磁选法、高温焙烧法等技术均已在实际生产当中得到了广泛的应用，并且取得了较好的除杂效果。经由上述这些技术的联合应用，就能够有效地降低残极中的钠、氟化物、金属氧化物、硫、氮等有害杂质含量，进而提高残极的再利用价值，对于资源浪费和环境污染也将得到减少。然而现有的技术仍存在一些不足之处，如部分技术能耗较高、处理成本较大、可能产生二次污染等等。因此未来，应加强对于新型高效杂质控制技术的研究与开发，比如新型吸附材料的应用、生物除杂技术、智能化在线监测与控制技术等。其中新型吸附材料如纳米吸附剂、多孔碳材料等，它具有比表面积大、吸附性能强等优点，有望实现对残极中微量杂质的高效去除；生物除杂技术则利用了微生物的代谢作用来去除杂质，该技术具有成本低、无污染等优点，是一种绿色环保的除杂方法；而智能化在线监测与控制技术主要是通过实时监测残极中的杂质含量和处理过程中的各项参数，实现自动化地调节，有利于提高处理效率和稳定性。同时还应加强残极回收再利用产业链的整合与优化，积极地建立从残极收集、运输、处理到再利用的一体化体系，以此提高整体的资源利用效率。以及加强政策支持和标准制定，为残极回收再利用过程中的杂质控制界定规范与要求，进而推动行业的健康可持续发展。相信随着技术的不断进步和应用的不断深入，往后电解铝用残极回收再利用过程中的有害杂质控制技术将变得更加成熟、高效、环保，终将为电解铝行业的绿色发展做出更大的贡献。

参考文献

- [1] 眉山市博眉启明星铝业有限公司. 电解铝残极热量回收系统: CN201922237194.8[P]. 2020-07-14.
- [2] 许晶, 刘伟, 关文斌, 等. 优质铝用预焙阳极制造技术的探索与实践 [C]// 第二届国际铝用炭素技术会议论文集. 2006: 92-98.
- [3] 毛胜国. 浅论铝用预焙阳极高温混捏成型新技术 [J]. 四川有色金属, 2009(3): 1-4.
- [4] 刘总兵. 电解铝生产过程中的危险和有害因素分析 [J]. 中国金属通报, 2019(1): 250, 253.