

预焙阳极铝电解槽碳渣零排放试验研究

刘 驰 郭 彬 张伟南 曲建华

(内蒙古锦联铝材有限公司, 内蒙古 霍林郭勒 029200)

[摘要] 碳渣是铝电解槽生产过程中产生的固体危险废物。本文在马弗炉中进行了碳渣的燃烧试验。试验结果表明,不添加覆盖料时,在温度 500 ℃ 以下,碳渣很难燃烧;温度 500 ℃ 时,碳渣开始燃烧;在 600 ℃ 环境下,碳渣需要 5 h 才能燃烧充分;在高于 700 ℃ 环境下,只要 2 h,碳渣就能充分燃烧,且碳渣中电解质熔融,冷却后会结焦。添加覆盖料进行碳渣燃烧试验时,在温度 500 ℃ 以下,覆盖料与碳渣无变化;在 550 ℃ 条件下燃烧 8 h,碳渣呈灰白色,燃烧完全;在温度 600 ℃ 以上,碳渣燃烧加速,5 h 后碳渣完全燃烧;在温度 700 ℃ 以上,燃烧超过 3 h,碳渣易与覆盖料熔化粘结,导致氧浓度变小,碳渣燃烧困难。电解槽的预焙阳极具有满足碳渣燃烧所需的温度和氧气条件,将碳渣放在更换阳极上,利用电解槽自身的热量燃烧,最后碳渣中的碳基本燃烧完全。经过高锂盐和低锂盐电解质体系电解槽的实践应用,证实碳渣燃烧可实现对外的零排放。

[关键词] 铝电解槽; 碳渣; 预焙阳极; 零排放

[中图分类号] TF821

[文献标志码] B

[文章编号] 1008-5122(2022)02-0040-05

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.02.010

0 前言

自 Hall-Heroult(霍尔-埃鲁)熔盐电解法产生至今,铝的生产一直采用该方法^[1]。其基本原理是:以 Al_2O_3 为原料,以冰晶石为熔剂,以炭素为两极,采用预焙阳极,通入直流电,在电解槽内进行电化学反应,在阴极得到铝液。预焙阳极由石油焦(骨料)和沥青(粘结剂)制成,在电解生产过程中,预焙阳极被氧化,由于石油焦和沥青的抗氧化能力不一致,部分石油焦颗粒从基体上脱落,进入熔盐电解质中形成碳渣^[2]。电解质中的碳渣,会增加电解质的电阻,导致电解质导电性降低^[1]。因此,碳渣需要及时打捞出来。

碳渣是含氟危险废物,不能弃置和露天存放,必须进行无害化处置。碳渣的无害化处置方法有浮选法、焙烧法、真空冶炼法及流化床技术等^[3],这些处置方法都大大增加了能源消耗和处置成本,而且处

置过程会产生废气和废液。

有文献^[4]记载,碳渣在温度 500 ℃ 下即开始燃烧,到 600 ℃ 时燃烧加速,在 600 ℃ 条件下焙烧 4 h,电解质中的碳和水分基本除尽。笔者自 2011 年开始,在高锂盐和低锂盐电解质体系电解槽上进行碳渣燃烧试验及应用,即把电解槽产生的碳渣放在新更换的阳极炭块上部,利用电解槽自身的热量,在有氧条件下,实现碳渣燃烧,最后得到的熔融电解质进入槽内,实现碳渣的零排放,大大节约生产成本,减少资源、能源浪费。

1 碳渣燃烧试验

1.1 试验目的

研究不同温度下铝电解碳渣的燃烧情况。

1.2 试验设备

电子天平、马弗炉、振动磨样机。

1.3 试验反应原理

在一定温度及有氧环境下,铝电解碳渣中的碳、氢等可燃物燃烧,以气体或其他形式挥发,剩余产物为电解质。

1.4 试验步骤及数据

1.4.1 全碳渣燃烧温度选择

将碳渣经碳化钨研磨器研磨后,称取 13 g 样品分别在温度 500 ℃、600 ℃、700 ℃、800 ℃ 条件下燃

[收稿日期] 2021-10-28

[作者简介] 刘驰(1977—),男,河南太康人,高级工程师,主要从事铝电解技术与生产管理工作。

[引用格式] 刘驰,郭彬,张伟南,等. 预焙阳极铝电解槽碳渣零排放试验研究[J]. 有色冶金节能,2022,38(2): 40-44,65.

烧。根据碳渣燃烧的速度,在温度 700 °C 以下燃烧 5 h,在温度 700 °C 及以上条件下燃烧 3 h。

1.4.2 全碳渣燃烧过程及最终结果

碳渣燃烧过程及最终状态见表 1。样品为同一

车间平行除水样品,碳与电解质分离较差,碳含量较低,电解质含量较大。经分析,样品碳含量为 20.9%,其他物质含量 79.1%。

表 1 不同温度下碳渣燃烧过程及最终状态

燃烧温度/°C	燃烧时间/h	燃烧过程	碳渣最终状态	图片
500	5	30 min 后,样品呈红色燃烧状态;1 h 后,样品上部呈浅黑色粉末状,下部红色燃烧状态;2 h 后,样品状态稳定,由深黑色变成浅黑色	呈浅色黑色粉末状,燃烧不够充分	
600	5	30 min 后,样品呈红色燃烧状态;1 h 后,上部呈浅黑色粉末状,下部呈红色燃烧状态;2 h 后,样品状态稳定,燃烧过程缓慢,由深黑色变成灰白色	略带黑色,粉末状,燃烧不充分	
700	3	20 min 后,样品呈红色燃烧状态;1 h 后,上部呈灰白色粉末状,下部呈红色燃烧状态;2 h 后,样品状态稳定呈灰白色	燃烧充分,产物结焦	
800	3	20 min 后,样品呈红色燃烧状态;1 h 后,上部呈灰白色粉末状,下部呈红色燃烧状态;2 h 后,样品状态稳定呈灰白色	燃烧充分,产物结焦	

1.4.3 燃烧剩余物成分分析

从表 1 看出,在非封闭状况下,温度 700 °C 以上,碳渣中的碳燃烧充分,温度 700 °C 以下,碳渣中的碳燃烧不充分。

在温度 800 °C 条件下,碳渣燃烧剩余物经过镜下鉴定、X 射线衍射及电子探针分析,主要成分见表 2。

从表 2 看出,燃烧剩余物大部分是 Na₃AlF₆ 和其他氟化物,与电解槽电解质成分一致,证明在碳渣燃

烧过程没有改变碳渣中的成分,剩余物进入电解槽后,电解槽不会产生不良反应。

1.4.4 含覆盖料(残极返回料)碳渣燃烧

1.4.4.1 采用 1 mm 粒度覆盖料

通过 1 mm 标准筛制取覆盖料(粉末状 + 小颗粒)30 g,将其覆盖碳渣,在温度 600 °C、700 °C 环境下分别燃烧 5 h、3 h。结果见表 3。

表 2 碳渣燃烧剩余物化学成分分析

温度/°C	Na ₃ AlF ₆	AlF ₃	CaF ₂	LiF	KF	Al ₂ O ₃	其他
800	83.08	7.10	4.00	1.30	1.00	3.00	0.52

%

表 3 不同温度下含覆盖料碳渣燃烧过程及最终状态

覆盖料粒度	燃烧温度/℃	燃烧时间/h	燃烧过程	碳渣最终状态	图片
1 mm 粒度 覆盖料	600	5	前 2 h 内,覆盖料与碳渣无明显变化,碳渣颜色略有变淡;3 h 后,覆盖料开始熔融,并将碳渣包裹起来;5 h 后,覆盖料将样品包裹严密	碳渣不能发生完全燃烧反应	
	700	3	1 h 后,覆盖料开始熔融,并将碳渣包裹起来;3 h 后,覆盖料将样品包裹严密	碳渣有少量碳,不能发生完全燃烧反应	
大颗粒 覆盖料 (5 ~ 10 mm)	550	5	覆盖料状态不变,前 2 h 碳渣颜色无明显变化;3 h 后,碳渣颜色开始变浅。	有一定燃烧反应,但是不完全	
	600	5	覆盖料状态不变,前 2 h 碳渣颜色无明显变化,3 h 后碳渣颜色开始变浅,5 h 后碳渣变成浅灰色,呈粉末状	燃烧较为充分	
	700	5	覆盖料状态不变,3 h 后碳渣结焦在一起,呈黑灰色,5 h 变化不大	证明结焦后氧气浓度不足,反应变慢	
大颗粒 覆盖料 (5 ~ 10 mm), 延长燃烧 时间	350	30	每隔 1 h 监控一次	碳渣在整个过程几乎无任何变化	

续表 3

覆盖料粒度	燃烧温度/℃	燃烧时间/h	燃烧过程	碳渣最终状态	图片
大颗粒覆盖料(5~10 mm), 延长燃烧时间	400	30	每隔1 h 监控一次	碳渣在整个过程几乎无任何变化	
	550	30	前2 h 碳渣颜色无明显变化;3 h 后, 碳渣颜色由黑色开始变浅;5 h 后, 碳渣略带黑色, 燃烧反应不完全;8 h 后完全呈灰白色	燃烧基本完全, 直至30 h 再无其他变化	

1.4.4.2 采用大颗粒覆盖料(5~10 mm)

采用大颗粒覆盖料(5~10 mm)将碳渣覆盖(模拟生产场景物料状态),在温度550℃、600℃、700℃条件下分别燃烧5 h、5 h、3 h,具体情况见表3。

1.4.4.3 采用大颗粒覆盖料(5~10 mm)并延长燃烧时间

采用大颗粒覆盖料(5~10 mm)将碳渣覆盖(模拟生产场景物料状态),在温度350℃、400℃、550℃条件下分别燃烧30 h,具体情况见表3。

1.5 小结

全碳渣燃烧试验表明,碳渣在高温环境下会燃烧,不同温度下燃烧效果不同。在温度500℃以下,碳渣很难燃烧;500℃时,碳渣开始燃烧;在600℃环境下,碳渣需要5 h才能燃烧充分;在高于700℃环境下,只要2 h,碳渣就能充分燃烧,且碳渣中电解质熔融,冷却后会结焦。

模拟生产场景进行的添加覆盖料碳渣燃烧试验表明,在温度500℃以下,覆盖料与碳渣无变化;在550℃条件下燃烧8 h,碳渣呈灰白色,燃烧完全;在温度600℃以上,碳渣燃烧加速,5 h后碳渣完全燃烧;在温度700℃以上燃烧时,燃烧超过3 h,碳渣易与覆盖料熔化粘结,导致氧气浓度变小,碳燃烧困难。

2 实践分析应用

2.1 碳渣燃烧条件分析

众所周知,无论是高锂盐电解质体系,还是低锂盐电解质体系,铝电解槽的电解质温度一般为910~970℃。阳极炭块浸泡在电解质中,而且持续导电发热,所以理论上阳极炭块最终的温度应该在900℃以上,具备碳渣燃烧的温度条件。

现场采用热电偶,测量A、B两个车间各5台槽使用15 d的阳极上台阶表面及覆盖料的下部、中部和上部的表面温度,结果见表4。从覆盖料的粒度(5~20 mm)和保温料的密封结构(未使用 Al_2O_3)状况看,颗粒之间没有完全密闭,空气可以进入覆盖料内部。电解槽的下料点及电解质与覆盖料之间的空腔是连通的,所以空腔内是有氧空间,具备燃烧的条件。

表4 使用15 d的阳极、覆盖料各部分温度

项目	阳极上表面	覆盖料下部	覆盖料中部	覆盖料上部
A 车间平均温度/℃	922	716	534	357
B 车间平均温度/℃	925	718	538	359

从表4可以看出,覆盖料的中部温度和下部温度均能达到500℃以上,具备碳渣燃烧的条件。目

前国内电解槽的阳极更换周期为 28 ~ 40 d, 完全有足够的时间来实现碳渣的缓慢燃烧。

2.2 实践应用

2011 年 4 月, 在国内某高锂盐电解质体系 200 kA 电解槽上应用碳渣燃烧技术, 即在更换的阳极上添加日常捞出的碳渣, 然后用颗粒度稍大的覆盖料(5 ~ 20 mm)作为该阳极的保温料。全系列添加推广应用 5 年, 整体过程实现了碳渣的零排放。



图 1 500 kA 系列碳渣燃烧前后对比

从图 1 可以看出, 碳渣覆盖在阳极间缝中间, 覆盖料颗粒(5 ~ 20 mm)缝隙均匀, 阳极使用到最后, 残极完整, 中缝的碳渣基本完全燃烧, 并形成了空腔, 燃烧的剩余物(电解质)直接进入了槽内。经过 10 个月运行, 返回的覆盖料颜色正常, 含碳量没有明显变化, 电解槽运行正常, 生产指标正常。

3 结束语

上述碳渣燃烧试验及实际应用表明, 碳渣直接添加在新更换的阳极上, 然后用颗粒度稍大的覆盖料做保温料, 具备碳渣在整个阳极周期内燃烧所需要的氧气和温度条件, 此试验验证了解系列碳渣向外可以实现零排放。

碳渣是电解铝行业的危险废物之一, 目前的处置费用和环保税费约 2 000 元/t, 而且处置过程中还会产生废气、废水等二次污染。因此, 直接在铝电解槽内使用自身产生的碳渣, 让碳渣循环消耗掉, 产生的电解质直接进入槽内, 不仅降低了生产成本, 而且

由于高锂盐电解质体系槽温偏低, 最后覆盖料中含少部分未完全燃烧的碳, 颜色较正常, 稍有加深, 但覆盖料的特性未发生变化, 电解槽运行正常, 生产指标正常。

2021 年 1 月, 在国内某低锂盐电解质体系电解槽试验碳渣燃烧技术, 2021 年 6 月正式在 3 条电解生产线上推广应用。500 kA 系列碳渣燃烧前、后的实物如图 1 所示。

环保效益良好。

在日常的管理和操作过程中, 由于覆盖料的粒度和工艺技术条件波动影响, 可能会存在个别碳渣燃烧不充分现象。生产实践表明, 这些不完全燃烧的碳还在覆盖料里连续循环, 与电解质接触少, 进入其中的碳含量较少, 在炭块质量符合电解质质量要求的前提下, 不会对电解槽正常生产产生影响, 电解槽生产指标正常。

[参考文献]

- [1] 邱竹贤. 预焙槽炼铝[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- [2] 冯乃祥. 铝电解[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [3] 张亚楠, 柴登鹏, 周云峰, 等. 铝电解槽炭渣资源化综合利用研究现状[J]. 世界有色金属, 2018(4): 1-3.
- [4] 卢惠民, 邱竹贤. 铝电解槽炭渣的综合利用研究[J]. 矿产综合利用, 1997(2): 45-47.

(下转第 65 页)

Upgrade Practice of a Large-scale Municipal Wastewater Treatment Plant in Northern China

MA Qian

Abstract: A wastewater treatment plant in northern China adopted the AAO process in the past to ensure that the outlet water was in compliance with the first-level A standard regulated in *Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant*. Now, to reduce pollution to water body, indicators of COD_{Cr} , $\text{NH}_3\text{-N}$ and TP in the outlet water should be improved to comply with the Grade V water standard stipulated in *Environmental Quality Standards for Surface Water*. Due to the improvement of effluent standards, the sewage plant needs to be upgraded. Comparison of influent and effluent indexes showed that $\text{NH}_3\text{-N}$ and TP should be focused on. Without adding new structures, MBBR packing is applied to partial gallery of the original oxic tank and AAO tanks were rezoned for 5-stage AO process. In the meantime, the blower room, aeration system, sludge dewatering system and other systems were also upgraded. After upgrade, After the transformation, the indexes of the effluent reached the standard stably, indicating that the process had strong stability and impact resistance.

Key words: upgrade; 5-stage AO process; MBBR; Grade V water; sewage treatment

(上接第44页)

Experimental Study on Zero Discharge of Carbon Dross from Pre-baked Anode Aluminum Electrolytic Cell

LIU Chi, GUO Bin, ZHANG Wei-nan, QU Jian-hua

Abstract: Carbon dross is a hazardous solid waste produced in aluminum electrolytic cell production. A combustion test of carbon dross in Muffle furnace has been conducted. The test results show that when no covering material is added, carbon dross is barely combustible at the temperature of below $500\text{ }^{\circ}\text{C}$; at $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, carbon dross starts to be combusted; at $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, it takes 5 h for full combustion of carbon dross; at the temperature of above $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, only 2 h is needed for full combustion of carbon dross, and the electrolyte in carbon dross is molten and becomes coked after cooling. In case of adding covering material, both carbon dross and covering material have no change at the temperature of below $500\text{ }^{\circ}\text{C}$; at $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ with the combustion lasting 8 h, carbon dross takes on grey white and is completely combusted; at the temperature of above $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, carbon dross speeds up combustion and is fully combusted after 5 h; at the temperature of above $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ with the combustion lasting for more than 3 h, carbon dross and covering material are molten and bond with each other, resulting in lower oxygen concentration and hindering carbon combustion. The pre-baked anode of electrolytic cell can provide the temperature and oxygen conditions required for carbon dross combustion. Carbon dross on the replaced anode can be combusted completely by using the heat energy released by the anode. The practical application in high and low lithium salt electrolyte system aluminum electrolysis series has proved that zero discharge of carbon dross can be realized by carbon dross combustion.

Key words: aluminum electrolytic cell; carbon dross combustion; pre-baked anode; zero discharge