

有色综述

引文格式:周流舟,肖劲,姚桢,等. 铝电解废旧阴极炭块综合回收利用研究进展[J]. 中国有色冶金,2025,54(2):1-8.

ZHOU Liuzhou, XIAO Jin, YAO Zhen, et al. Research progress on comprehensive recovery and utilization of spent carbon cathode in aluminum electrolysis[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025,54(2):1-8.

铝电解废旧阴极炭块综合回收利用研究进展

周流舟¹, 肖劲^{1,2}, 姚桢³, 毛秋云⁴, 仲奇凡^{1,2}

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083;

2. 中南大学 低碳有色冶金国家工程研究中心, 湖南 长沙 410083;

3. 贵州师范大学 材料与建筑工程学院, 贵州 贵阳 550025;

4. 湖南第一师范学院 物理与化学学院, 湖南 长沙 410083)

[摘要] 铝电解槽大修时产生的废旧阴极炭块已被列为危险固体废弃物,但其还蕴含丰富的C、F、Al等有价值组分,回收价值高,必须对其进行合理处置。通过无害化处理和资源化利用有利于降低铝电解行业的环境污染性、推动铝电解行业绿色高效循环发展。本文阐述了废旧阴极炭块的排放规律和资源环境属性,并以火法处理工艺和湿法处理工艺为着力点,综述了废旧阴极炭块的综合回收利用方法,具体介绍了微波辅助高温焙烧法、真空焙烧法、超高温石墨化法等火法处理工艺;浮选法、化学浸出法、水浸法等湿法处理工艺。火法处理工艺具有单位处理量大、工艺流程简单的优势,但其在焙烧过程中伴随大量碳质材料的燃烧与烟气的产生;湿法处理工艺回收碳材料纯度高、处理量大、资源利用率高,但需要处理复杂的酸碱废液的二次污染问题。未来废旧阴极炭块的无害化处理不仅要解决污染问题,还要回收其中有价组分并制备多领域应用产品,以实现无污染、低成本、低能耗和高价值的回收目标。

[关键词] 铝电解;废旧阴极炭块;无害化处理;火法工艺;湿法工艺;低成本低能耗;回收利用

[中图分类号] TF821 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)02-0001-08

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.02.001

根据我国金属产量及消费量统计,铝已成为第二大消费金属。铝电解槽大修时不可避免地排放出蕴含丰富炭资源的废旧阴极炭块,但其中所含可溶

性氟化物和氰化物对环境具有潜在污染风险,已被列入国家危险废物名录^[1]。随着国家可持续发展战略的推进,实现废旧阴极炭块的无害化处理与资源化利用是推动铝电解工业绿色发展的难题之一。目前涉及废旧阴极炭块综合回收利用的方法包括微波辅助高温焙烧法、超高温石墨化法、浮选法、水浸法、化学浸出法等。本文将针对这几种处理废旧阴极炭块的方法展开综述,并对其优缺点进行分析。

1 铝电解废旧阴极炭块概述

1.1 废旧阴极炭块的排放规律

在电解铝的生产过程中,由于电解槽内衬材料长时间接触高温铝液和电解质,电解质不断浸入阴

[收稿日期] 2024-08-16

[第一作者] 周流舟(2000—),贵州兴义人,博士研究生,研究方向为铝冶炼及炭素。

[通信作者] 仲奇凡(1990—),山东济宁人,中南大学教授,博士生导师,研究方向为铝冶炼及炭素。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(52174338&52374421);湖南省自然科学基金项目(2022JJ20086);湖南省优秀青年项目(23B0841);中南大学创新驱动项目(2023CXQD005);中国科协青年人才托举工程(No. YESS20210258);贵州省科学技术基金项目(黔科合基础-ZK[2022]一般321);贵州省教育厅高校科技创新团队(黔教技[2023]05号)。

极,使冰晶石、氟化钠、氟化铝等物质进入阴极炭块,阴极炭块破损导致电解槽无法进行正常生产^[2-4]。因此,通常铝电解槽在运行3~8年后,必须对电解槽进行维修,更换新的阴极炭块和内衬材料,更换下来的阴极炭块即称之为废旧阴极炭块^[5-6]。据统计,每生产1 t原铝(电解铝)约产生10~15 kg铝电解废旧阴极炭块^[7-8]。2014—2023年我国原铝产量和废旧阴极炭块排放量估算如图1所示(按每生产1 t原铝平均排放15 kg废旧阴极炭块计算)^[9]。从图1中可以看出,2014—2023年我国原铝总产量达到35 443.20万t,废旧阴极炭块累计排放量达531.65万t。且由于我国目前大多采用填埋或堆存方式处理废旧阴极炭块,随着原铝产量的增长,废旧阴极炭块的安全处置和资源化利用已成为制约电解铝行业可持续发展问题之一。

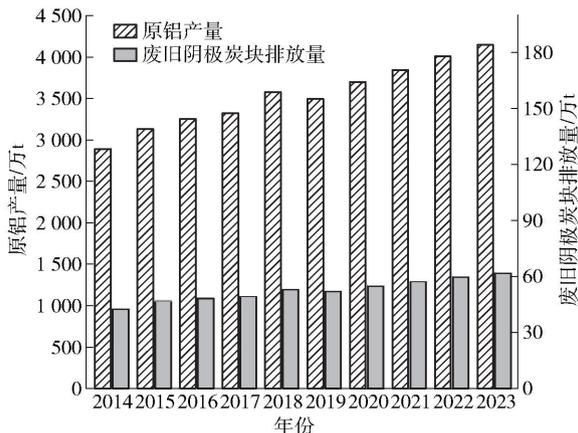


图1 2014—2023年中国原铝产量和废旧阴极炭块排放量

Fig. 1 China's primary aluminum production and spent carbon cathode emissions from 2014 to 2023

1.2 废旧阴极炭块的资源环境属性

铝电解槽使用的阴极炭块通常以电煨无烟煤、煨后石油焦或人造石墨为骨料,改质沥青为粘结剂,通过混捏、成型、焙烧、机械加工、高温石墨化等工序制备而成^[10]。在电解过程中,由于炭块不断受到电解质、金属钠、铝液的侵蚀,迫使电解铝企业进行电解槽大修。铝电解槽大修不可避免地产生大量蕴含优质石墨炭资源、大量可溶性氟化物(Na_3AlF_6 、 NaF 、 CaF_2)和少量氰化物(NaCN 、 $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$)的废旧阴极炭块^[11-12]。研究表明^[13],高温和电解质的长期联合催化作用使电煨无

烟煤的石墨化程度显著提高,铝电解槽大修所排放的废旧阴极炭块石墨化程度高达80%~90%,是回收利用价值极高的二次资源^[14]。电解质中所含可溶性氟化物(Na_3AlF_6 、 NaF 、 CaF_2)可作为生产原料直接返回电解槽使用。综上所述,废旧阴极炭块中丰富的石墨炭和氟化盐资源具备循环利用价值。

废旧阴极炭块中氟/氰具有可溶性,当对其进行露天堆存或无保护掩埋处理时,会随雨水迁移到附近的土壤、地表水、地下水,造成土壤和水污染,废旧阴极炭块中 $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 Al_4C_3 会与水反应产生 NH_3 、 HCN 、 CH_4 等有毒气体,造成大气污染,严重危害周边植物生长和人类健康^[15-16]。研究表明^[17],我国铝电解废旧阴极炭块中可溶性 F^- 和 CN^- 含量分别为2 000~6 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、10~40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,远高于国家标准(GB5085.3—2007)排放标准,于2021年将其列入国家危险废物名录^[1]。

2 铝电解废旧阴极炭块的处理现状

废旧阴极炭块对生态环境的污染风险在于其蕴含可溶性的氟/氰化物,因此如何对其进行安全处置和资源化利用是推动铝电解工业绿色发展的关键。目前国内外涉及废旧阴极炭块处理的方法主要分为火法和湿法处理,其中火法处理是依据不同组分的饱和蒸汽压不同而发生高温反应实现各组分的分离提纯,包括微波辅助高温焙烧法、高温真空焙烧法、超高温石墨化法等;湿法则是利用废旧阴极炭块中碳和电解质组分溶解性、化学反应特性差异以实现高纯度石墨炭和氟化物资源回收,包括浮选法、水浸法、超声波辅助碱酸浸出法等。

2.1 火法工艺

2.1.1 微波辅助高温焙烧法

Zhu等^[18]利用微波辅助高温焙烧法处理废旧阴极炭块,发现温度高于1 098.5 $^{\circ}\text{C}$ 后废旧阴极炭块中的 NaF 和 Na_3AlF_6 由固相转变为液相,与传统焙烧法相比,微波可以有效穿透废旧阴极炭块1 cm,缩短高温焙烧加热时间137 min,在1 500 $^{\circ}\text{C}$ 时反应2 h脱氟可达95.4%,实现了废旧阴极炭块的无害化处理与资源回收。

2.1.2 真空焙烧法

Wang等^[19]采用真空蒸馏法分离回收废旧阴极炭块中的石墨炭和电解质,金属 Na 、 NaF 和 Na_3AlF_6 以气态形式在蒸馏过程中分离, NaCN 与 Na_3AlF_6 、

Na 发生反应生成 AlN 和 C, 回收石墨炭纯度为 91.2%, 电解质回收率高于 80%, 杂质主要是 Al_2O_3 和 CaF_2 。而 Xie 等^[20]通过高温真空焙烧法处理废旧阴极炭块, 进一步研究了 SCCB 的解毒过程和机制, 如图 2 所示。在低压高温真空下, 氟化物一般直接从固态转变为气态, 而 Na_3AlF_6 分解为 NaF 和 AlF_3 挥

发, 冷凝后转变为固态 Na_3AlF_6 , 见式(1)。在最佳工艺参数(3~5 mm、1 700 °C、3 000 Pa、2 h)条件下, 炭材料 F^- 浸出浓度降低至 $3.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 氟化物完全分解 ($\leq 0.025 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 固定碳含量为 97.89%。

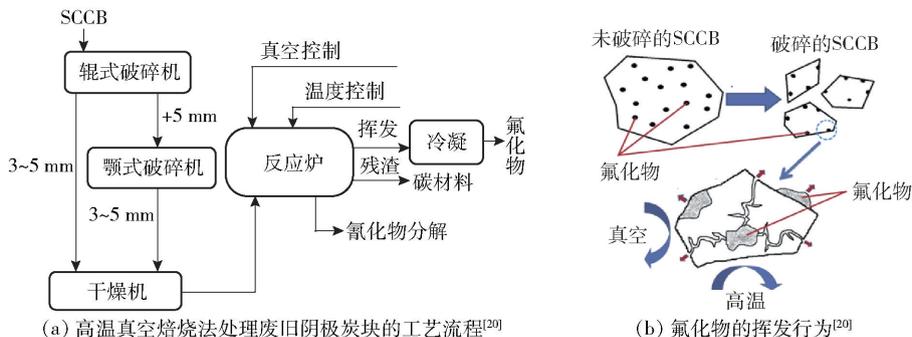
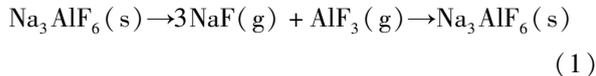


图 2 (a) 高温真空焙烧法处理废旧阴极炭块的工艺流程^[20]; (b) 氟化物的挥发行为^[20]

Fig. 2 (a) The process of spent carbon cathode by high-temperature vacuum roasting^[20]; (b) volatile behavior of fluoride^[20]

2.1.3 超高温石墨化法

Yang 等^[21]利用超高温石墨化法回收废旧阴极炭块中石墨炭, 并将其应用在锂离子电池负极, 实验结果表明, 回收石墨炭材料经 2 600 °C 超高温处理后, 纯度达 100%, 并表现出极高的石墨化程度, 较小的层间距和少量的石墨烯结构, 应用在锂离子电池负极中具有良好的可逆容量和倍率性能。

2.1.4 熔盐焙烧法

Yao 等^[22]采用熔盐焙烧-水浸工艺处理废旧阴极炭块, 在最佳工艺参数下, 回收碳纯度为 95.41%, 氟浸出率为 96.63%, 氟化物分解率为

99.12%。并利用高浓度 CO 和 CO_2 对浸出液进行碳酸化处理以回收冰晶石, 避免了温室气体和腐蚀性气体的排放, 显著降低了浸出液的处理成本。且 Yao 等^[23]采用低温熔盐焙烧法处理废旧阴极炭块, 以氟化铵为熔盐, 采用原位表征与分子动力学模拟相结合的方法探索其中难溶硅铝酸盐在低温焙烧过程中的分离机理, 如图 3 所示, 不溶性的硅铝酸盐焙烧后转化为水溶性的 Na_2SiF_6 ; 联合浸出工艺获得了高碳含量(99.52%)和低氟离子浸出浓度($7.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的石墨炭材料, 可部分替代煅后石油焦制备铝电解用炭阳极。

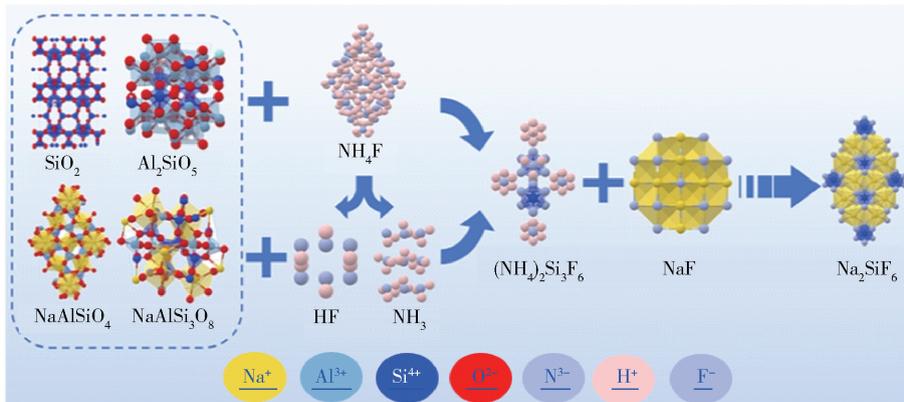


图 3 难溶硅铝酸盐在低温焙烧过程中的深度分离机理^[23]

Fig. 3 Mechanism of deep separation of insoluble aluminosilicate during low-temperature roasting^[23]

2.1.5 其他火法工艺

陈顺智^[24]利用火法处理废旧阴极炭块,提出了“燃烧铝电解废旧阴极-冷凝回收氟盐-氧化铝吸收净化尾气”的工艺,对比研究悬浮燃烧、马弗炉燃烧、回转窑燃烧三种燃烧工艺,发现回转窑燃烧在最佳工艺条件下燃烧率可达92.5%,废旧阴极炭块可从危险固体废物变为普通固体废渣。Li等^[25]采用低温硫酸化焙烧-水浸工艺处理废旧阴极炭块,使氟去除率达到97.82%,回收炭纯度为90.29%。

2.2 湿法工艺

2.2.1 浮选法

浮选法的主要原理是根据各组份亲水性和疏水性差异分离混合物。废旧阴极炭块的主要成分为C、Na₃AlF₆和少量的氟盐,因此可认为是碳与电解质的浮选分离。在浮选过程中,碳因其疏水性会选择性富集到溶液表面,随后通过添加添加剂(捕收剂、发泡剂、抑制剂)产生气泡与电解质分离。浮选工艺流程如图4所示。



图4 浮选法处理废旧阴极炭块工艺流程

Fig. 4 The process of spent carbon cathode treated by flotation method

李楠^[26]采用浮选法分离废旧阴极炭块中的碳,探索了矿物入选粒度、浮选机转速、矿浆浓度、捕收剂等对浮选效果的影响,构建了一粗一扫二精浮选闭路流程,回收炭材料和电解质的纯度分别为82.3%、93.2%。袁杰等^[27]利用浮选法处理废旧阴极,确定了当粒径<200目(0.074 mm)、矿浆浓度为25%、抑制剂(水玻璃)添加量为600 g/t、捕收剂(煤油)添加量为400 g/t、起泡剂(二号油)添加量为30 g/t时分离效果最好,且浮选药剂对分离效果的影响关系为起泡剂<抑制剂<捕收剂。

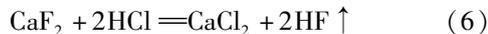
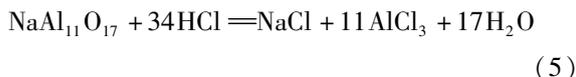
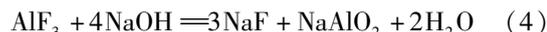
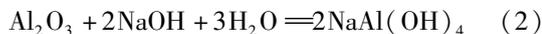
2.2.2 水浸法

刘风琴等^[28]利用水溶液作为单一浸出剂处理废旧阴极炭块,对可溶氟的浸出行为进行研究,发现

温度控制分子的热运动,随着温度升高分子热运动加剧,促进了废旧阴极炭块中可溶氟的浸出,在最优工艺条件下可溶氟浸出率和残余含量分别为98.9%、83.53 mg·L⁻¹,可实现废旧阴极炭块无害化处理。

2.2.3 化学浸出法

化学浸出法包括碱法、酸法和碱酸联合浸出法。碱浸法即碱溶液浸出法,废旧阴极炭块中Al、Al₂O₃、Na₃AlF₆可溶于碱;酸法即酸溶液浸出法,如CaF₂可与酸发生反应,但由于废旧阴极炭块中含钙化合物多,采用硫酸浸出易生成硫酸钙而影响产品碳纯度,因此一般选用HCl浸出。发生的主要反应见式(2)~(6)^[29-30]。



熊凤等^[12]采用高压碱浸法处理废旧阴极炭块,固定碳含量由60.02%提高至88.63%,F⁻浸出浓度降低至22.19 mg·L⁻¹。刘志东等^[31]采用NaOH溶液对废旧阴极炭块进行碱浸处理,随后利用浮选法分离碳和电解质;探究了碱浸过程中碱用量、温度、反应时间、液固比等因素对浮选分离效果的影响,最终碳和电解质的纯度分别达95%、98%,并提出了浮选废水处理方案。Yang等^[30]利用水热酸浸法回收废旧阴极炭块中有价组分,在最佳工艺条件(液固比25 mL/g、温度413 K、时间270 min、盐酸浓度4 mol/L)下,处理后SCC的含碳量可达97.3%,并通过调节滤液pH值和蒸发结晶获得氟化钙、冰晶石、氯化钠产品。李伟等^[32]采用碱-酸两步联合浸出法处理废旧阴极炭块,工艺流程如图5(a)所示,先后探索了碱/酸浓度、液固比、浸出时间、反应温度等因素对浸出效果的影响,最终确定经碱浸-酸浸后炭纯度可达96.4%。Yuan等^[33-34]利用超声波辅助碱-酸两步浸出对废旧阴极炭块进行处理,超声波作用机理如图5(b)所示,发现超声波能有效提高反应效率,在最佳工艺参数下,回收炭材料的纯度可达97.53%;同时利用煤矸石和回收炭材料通过碳热还原法制备SiC,如图5(c)所示,其产率为76.43%,比表面积为4378 cm²·g⁻¹。曹晓舟等^[35]

采用水溶液、硫酸铝溶液先后浸出废旧阴极炭块, 获得羟基氟化铝 ($\text{AlF}_2(\text{OH})$) 沉淀, 经高温煅烧后得到 AlF_3 和 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 产品, F^- 回收率高达 99.7%。

2.3 不同方法优缺点分析

不同方法处理废旧阴极炭块的优缺点如表 1 所示。

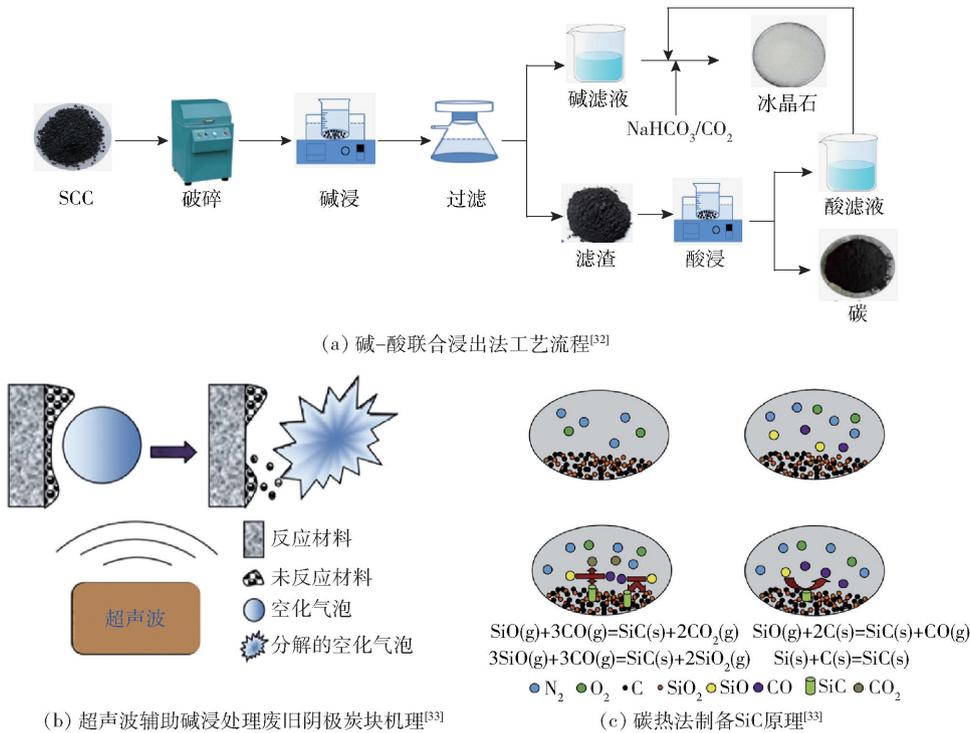


图 5 (a) 碱-酸联合浸出法工艺流程^[32]; (b) 超声波辅助碱浸处理废旧阴极炭块机理^[33]; (c) 碳热法制备 SiC 原理^[33]

Fig. 5 (a) The process flow of alkali-acid combined leaching^[32]; (b) the mechanism of ultrasonic-assisted alkali leaching treatment of spent carbon cathode^[33]; (c) the principle of SiC preparation by carbonaceous^[33]

表 1 不同方法处理废旧阴极炭块优缺点分析

Table 1 Analysis of the advantages and disadvantages of different methods for treating spent carbon cathode

方法	优点	缺点
微波辅助高温焙烧法	处理效率高、缩短焙烧加热时间	设备成本高
真空焙烧法	工艺简单、回收率高、品位高、效率高、污染小	高能耗、设备要求高、适用范围小(原料)
超高温石墨化法	石墨化程度极高、可用于制备负极材料	高能耗、设备要求高
熔盐焙烧法	工艺简单、选择分离有价值物质、能耗低、焙烧温度低	废液需再处理、设备腐蚀
浮选法	设备简单、工艺流程简单、处理效率高、低污染、低成本	品位低、产生大量浮选废水
水浸法	工艺简单、能耗较低、原料适应性强	品位低、产生浸出废液
酸浸法	操作简单、处理量大、工艺条件温和、品位高、回收率高	释放有毒有害气体、易造成二次污染渣、产生含酸废液
碱浸法	处理能力强、不产生有害气体、成本低、可直接生产高价值产品 (Na_3AlF_6)	回收率低、易产生二次污染渣、能耗高(超声波辅助碱浸)
碱-酸联合浸出法	操作简单、资源利用率高、能耗低、污染小、工艺成熟	工艺流程长、成本高、产生的酸碱废液难以处理

火法处理具有工艺流程简单, 单位处理量大的优势, 但其涉及的具备高温、真空性能的设备成本

高, 处理能力低。其中微波辅助高温焙烧处理方法为废旧阴极炭块中氟化物的去除提供了一种有效方

法,与传统焙烧方法相比,处理效率高,具有较高去除率,且废气可以用 NaOH 溶液洗涤。因此,在整个过程中不会产生有毒有害气体,未对环境造成污染。采用真空焙烧法分离废旧阴极炭块中的氟化物和碳质,可通过提高温度和延长停留时间促进脱氟,与传统工艺相比,可提高产品纯度,但目前其应用范围仅限于高含碳量和低挥发分的废旧阴极炭块。

湿法处理可回收废旧阴极炭块中的有价物质,回收碳可用作燃料,电解质可用于制备 Na_3AlF_6 和 AlF_3 。浮选法具有处理量大、成本低、操作简单、工作环境好的优点。浮选可以分选出废旧阴极炭块中的碳和电解质,最大限度利用有价组分且浮选过程不涉及酸/碱溶液。但单独的浮选工艺不能将碳与电解质完全分离,还需考虑研磨粒度对碳解离的影响、化学制度对电解质的抑制作用、微细碳的有效分选,以提高碳和电解质的回收率和纯度。酸浸可有效浸出氟化物,但在浸出过程中存在释放有害气体(HF、HCN)的风险、浸出液杂质含量高、分离纯化过程繁琐,且大量废酸液需二次处理后排放。碱浸法可以处理废旧阴极炭块,但回收率和产品纯度较低。超声波辅助浸出可以提高浸出率,降低二次污染,但成本高。碱-酸联合浸出工艺流程长,但能有效降低环境污染和资源回收问题。综上,湿法处理存在产出废水量大且废水处理困难的问题,但其具备能耗低、资源利用率高的优势。

3 结论及展望

1) 废旧阴极炭块已成为铝电解槽大修时不可避免排放的危险固体废物,其中蕴含丰富的优质炭资源以及 F、Na、Al 等有价组分,极具回收价值。但其所含氟/氰化物具有潜在环境污染风险。因此,实现废旧阴极炭块的清洁处置与资源利用对推动铝电解行业碳减排具有重要意义。

2) 火法处理工艺具有单位处理量大、工艺流程简单的优势,但其在焙烧过程中伴随大量碳质材料的燃烧与烟气的产生;湿法处理工艺则是回收碳材料纯度高、处理量大、资源利用率高,但需要处理复杂的酸碱废液的二次污染问题。

3) 在我国可持续发展战略的推动下,未来废旧阴极炭块的无害化处理不仅要解决污染问题,还要回收其中有价组分并制备多领域应用产品,以实现无污染、低成本、低能耗和高价值的回收目标。

[参考文献]

- [1] ZHANG J, TENG Z, HAN K, 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): 103198.
- [2] 谢刚. 铝电解废炭素阴极利用现状及发展趋势[J]. 云南冶金, 2012, 41(5): 44 - 47.
XIE Gang. Utilization status and development trend of spent carbon cathode for aluminum electrolysis [J]. Yunnan Metallurgy, 2012, 41(5): 44 - 47.
- [3] 翟秀静, 邱竹贤. 铝电解槽废旧阴极碳块的处理与应用[J]. 轻金属, 1993(1): 27 - 28.
ZHAI Xiujing, QIU Zhuxian. Treatment and application of waste cathode carbon block in aluminum electrolyzer [J]. Light Metals, 1993(1): 27 - 28.
- [4] 罗铭洋. 电解铝废旧阴极炭块真空蒸馏分离炭和电解质的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
LUO Mingyang. Research on separation of carbon and electrolyte by vacuum distillation of electrolytic aluminum waste cathode carbon block [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.
- [5] 陈喜平. 铝电解废槽衬火法处理工艺研究与热工分析[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
CHEN Xiping. Research and Thermal Analysis of aluminum electrolytic waste tank treatment by lining fire [D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [6] LI R B, LU T T, XIE M Z, et al. Analysis on thermal behavior of fluorides and cyanides for heat-treating spent cathode carbon blocks from aluminum smelters by TG/DSC - MS & ECSA [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 189: 110015.
- [7] 孙光. 铝电解废旧阴极炭块热处置特性及氟化物脱毒机制研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2020.
SUN Guang. Study on carbon thermal treatment characteristics of waste cathode and detoxification mechanism of fluoride in aluminum electrolysis [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2020.
- [8] 张博. 铝电解槽废旧阴极处置过程中 F - 迁移规律[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
ZHANG Bo. F - migration rule during waste cathode disposal of aluminum electrolytic cell [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015.
- [9] DING N, YANG J X, LIU J R. Substance flow analysis of aluminum industry in mainland China [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 133: 1167 - 1180.
- [10] 冯乃祥. 冰晶石熔体和金属 Na 在铝电解阴极碳块中的共同渗透[J]. 金属学报, 1999, 35(6): 611 - 617.
FENG Naixiang. Co-penetration of electrolyte melt and Na in carbon block of aluminum electrolytic cathode [J]. Acta Metallica Sinica, 1999, 35(6): 611 - 617.
- [11] 刘艳, 胡广艳, 孙伟, 等. 铝电解槽炭质固体废弃物综合利用

- 用进展[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(1): 166-171.
- LIU Yan, HU Guangyan, SUN Wei, et al. Progress of comprehensive utilization of carbon solid waste in aluminum electrolytic cell [J]. Protection and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(1): 166-171.
- [12] 杨阳, 虎兴茂, 杨洪亮, 等. 电解铝炭渣高温焙烧熔融试验与物相分析研究[J]. 绿色矿冶, 2024, 40(1): 21-26.
- YANG Yang, HU Xingmao, YANG Hongliang, et al. Research on high temperature melting test and phase analysis of electrolytic aluminum carbon residue [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(1): 21-26.
- [13] SORLIE M, OYE H. Cathodes in aluminium electrolysis[M]. 3rd Edition. Germany: Aluminium Verlag Marketing und Kommunikation Düsseldorf, 2010: 13-21.
- [14] 逮军正. 铝电解废阴极浸提及燃烧特性的实验研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2008.
- DAI Junzheng. Experimental study on combustion characteristics of waste cathode immersion in aluminum electrolysis [D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2008.
- [15] 鲍龙飞. 铝电解槽废阴极材料的综合利用研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2014: 31-47.
- BAO Longfei. Research on comprehensive utilization of waste cathode materials for aluminum electrolyzer [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2014: 31-47.
- [16] SLEAP S B, TURNER B D, SLOAN S W. Kinetics of fluoride removal from spent potliner leachate (SPLL) contaminated groundwater. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(4): 2580-2587.
- [17] 叶智青. 铝电解废阴极固体废物的处理技术[J]. 环境科学导刊, 2019, 38(2): 100-103.
- YE Zhiqing. Treatment technology of cathode solid waste from aluminum electrolysis [J]. Journal of Environmental Science, 2019, 38(2): 100-103.
- [18] 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: 114028.
- [19] WANG Y W, PENG J P, DI Y Z. Separation and recycling of spent carbon cathode blocks in the aluminum industry by the vacuum distillation process [J]. JOM, 2018, 70(9): 1877-1882.
- [20] XIE M Z, LI R B, ZHAO H L, et al. Detoxification of spent cathode carbon blocks from aluminum smelters by joint controlling temperature-vacuum process [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 249: 119370.
- [21] YANG K, ZHAO Z J, XIN X X, et al. Graphitic carbon materials extracted from spent carbon cathode of aluminium reduction cell as anodes for lithium ion batteries: Converting the hazardous wastes into value-added materials [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 104: 201-209.
- [22] 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(B): 124120.
- [23] YAO Z, WANG X, LI X W, et al. An efficient and clean treatment of spent carbon cathode via fluorination roasting: Deep separation strategy for insoluble aluminosilicates [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 338: 126546.
- [24] 陈顺智. 电解铝生产中废旧阴极炭块的火法处理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- CHEN Shunzhi. Research on fire treatment of waste cathode carbon block in electrolytic aluminum production [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [25] 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: 3810-3821.
- [26] 李楠. 浮选法分离铝电解废阴极中的碳和电解质的工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- LI Nan. Research on separation process of carbon and electrolyte from waste cathode of aluminum electrolysis by flotation [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.
- [27] 袁杰, 陈王莹, 杨秀龙. 铝电解废阴极浮选实验研究[J]. 炭素技术, 2022, 41(3): 49.
- YUAN Jie, CHEN Wangying, YANG Xiulong. Experimental study on waste cathode flotation in aluminum electrolysis [J]. Carbon Technology, 2022, 41(3): 49.
- [28] 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.
- LIU Fengqin, YANG Xin, ZHANG Yongjun, et al. Study on leaching kinetics of sodium fluoride from waste cathode carbon block in aluminum electrolysis [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(2): 93-98.
- [29] 邹维, 刘俊场, 付维琴, 等. 废旧阴极碱性浸出液制备冰晶石[J]. 有色金属(冶炼部分), 2022(12): 48.
- ZOU Wei, LIU Junchang, FU Weiqin, et al. Preparation of cryolite from waste cathode alkaline leaching solution [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2022(12): 48.
- [30] 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: 115503.
- [31] 刘志东, 俞小花, 谢刚, 等. 碱浸浮选法处理铝电解废阴极的工艺研究[J]. 轻金属, 2012(3): 30-33.
- LIU Zhidong, YU Xiaohua, XIE Gang, et al. Research on treatment of waste cathode by alkaline leaching flotation [J]. Light Metals, 2012, (3): 30-33.
- [32] 李伟. 碱酸法处理铝电解废阴极的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
- LI Wei. Research on the treatment of waste cathode in aluminum

electrolysis by alkali-acid method [D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.

- [33] YUAN J, XIAO J, LI F C, et al. Co-treatment of spent cathode carbon in caustic and acid leaching process under ultrasonic assisted for preparation of SiC [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 41:608 – 61.
- [34] YUAN J, XIAO J, TIAN Z L, et al. Optimization of spent cathode carbon purification process under ultrasonic action using taguchi method [J]. *Industrial & Engineering Chemistry*

Research, 2018, 57(22): 7700 – 7710.

- [35] 曹晓舟, 时园园, 赵爽, 等. 铝电解槽废旧阴极炭块中有价组分的回收[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2014, 35(12): 1746 – 1749.
- CAO Xiaozhou, SHI Yuanyuan, ZHAO Shuang, et al. Recovery of valuable components from waste cathode carbon block in aluminum electrolyzer [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2014, 35(12): 1746 – 1749.

Research progress on comprehensive recovery and utilization of spent carbon cathode in aluminum electrolysis

ZHOU Liuzhou¹, XIAO Jin^{1,2}, YAO Zhen³, MAO Qiuyun⁴, ZHONG Qifan^{1,2}

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. National Engineering Research Center for Low-carbon Non-Ferrous Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

3. School of Materials and Architectural Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China;

4. School of Physics and Chemistry, Hunan First Normal University, Changsha 410083, China)

Abstract: The spent carbon cathode (SCC) generated during the overhaul of aluminum reduction cell has been classified as hazardous solid waste, which contains C, F, Al and other valuable components with high recovery value, so it must be disposed of reasonably. Harmless treatment and resource utilization can reduce environmental pollution in the aluminum electrolysis industry, fostering its green and efficient circular development. This paper examines the emission patterns and resource-environmental characteristics of spent carbon cathode, with a focus on both pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment methods. It reviews the comprehensive recycling approaches, highlighting pyrometallurgical processes such as microwave-assisted high-temperature roasting, vacuum roasting, and ultra-high-temperature graphitization, as well as hydrometallurgical methods like flotation, chemical leaching, and water leaching. Pyrometallurgical processes offer high processing capacity and simple flow but result in the combustion of significant carbon materials and flue gas emissions during roasting. In contrast, hydrometallurgical processes provide high-purity carbon recovery, large treatment capacity, and efficient resource utilization, though they face secondary pollution from managing complex acid-alkali wastewater. Future the harmless treatment of SCC should focus not only on pollution control but also on recovering valuable components and producing multi-purpose products to achieve a pollution-free, low-cost, low-energy, and high-value recycling outcome.

Key words: aluminum electrolysis; spent carbon cathodes; harmless treatment; pyrometallurgical process; hydrometallurgical process; low-cost and low-energy consumption; comprehensive recycling and utilization