

铝业分公司电解铝大修渣无害化转化方案

编制：

审核：

批准：

铝业分公司

七月

一、概况

电解铝工业中，铝电解槽一般在使用 5~6 年后需进行大修，大修时电解槽内清除的废内衬，即为电解槽大修渣。铝业分公司每年大修电解槽约 100 台（正常情况下估计最大数量），每年产生大修渣约 10000t, 目前重要采用转运至渣场，进行填理解决。但由于大修渣里面具有大量可溶性氟化物、氰化物，被国家环保部门定性为危废物。大修渣中有害物质遇水浸出渗入地下，进入地下水，对土壤和地下水系产生严重污染。目前国家相关部门已经明确严禁批建新的大修渣储存渣场，因此现有填埋方式不能满足国家环保相关规定。

当前，环保问题国家日益关注，公司必须有义务和责任将所产生危废物无害化转化解决或回收综合运用。2023 年，铝业分公司根据集团公司安排积极开展了大修渣无害化解决项目的前期工作，通过收集资料以及调研国内相关电解铝公司，结合分公司实际，编制了本建议方案。

二、必要性

铝电解槽大修渣重要包含阴极炭块、耐火砖、扎糊、保温砖、防渗浇注料、耐火灰浆及绝热板等。由于长期高温条件下受到电解质液的侵蚀，停槽后的大修渣中具有可溶性氟化物及氰化物，其中可溶性氟化物具有强烈的腐蚀性，属于有害物质，氰化物为剧毒物质。

大修渣中氰化物和氟化物的来源：石墨电极中粘结剂沥青中带入氰化物，电极工作时高温条件下氮气和碳的互相作用生成氰化物；电解铝生产工艺中加入的氟化铝、冰晶石的熔解渗透产生氟化物。

目前，国内电解铝公司对电解槽大修渣除部分耐火材料回收运用外，其余排放途径均基本为填沟倾倒，或露天堆放，没有妥善的处置措施。这些大修废渣受雨水冲刷和浸泡，其中的可溶性氟浸出后进入水中，渗入地下，有也许污染土壤和地下水；此外废渣长期露天堆放，渣表面风化，形成粉尘，可产生二次扬尘，污染大气。因此，必须依靠科技进步开展电解槽大修渣的无害化转化解决或回收综合运用，才干保证电解铝行业符合国家相关环保政策的需要，实现电解铝工业的和谐可连续发展，同时改善环境，造福社会。本建议方案选择了较为成熟的大修渣无害化转化解决工艺。

三、项目厂址及规模

1.厂址：产业园东南角

2. 建设规模：本项目重要是对大修渣危险固体废物进行无害化转化解决，年解决规模为 10000t。包含新建厂房及大修渣解决设备等，面积约为 900 m²，同时考虑大修渣处置前堆放仓库，面积约 700m²。（和碳渣解决项目一起考虑建设）

3.设计规模：按照本项目年解决 10000t 能力，建厂设计规模为：日解决大修渣 20t，每小时解决矿量为：2.5t/h，设计取 3.0t/h。

4.生产制定：新建大修渣无害化解决车间生产制度为每年运营 250 天，

天天作业 16 小时，每班作业 8 小时。

四、大修渣概述

1、大修渣产生量

分公司每台电解槽大修产生的大修渣约重100T(按图纸理论计算，单台槽重量135497KG，减去钢棒37810KG)，按照全年计划100台槽计算，全年产生的固废约10000T。大修渣中炭质材料约占37%，氟化盐约占30%，其他物质主要是碳素材料 β -氧化铝、霞石、莫来石、钠铝氧化物、少量碳化铝、氮化铝、铝铁合金以及微量氰化物等。

铝业分公司400KA电解槽大修渣组成见表1：

表1 400KA预焙槽大修渣组成

组成	碳素	氮化硅 结合碳化硅	防渗浇 注料	硅酸 盖板	隔热 耐火 砖	干式 防渗 料	陶瓷 纤维	捣打 料	氧化 铝	合 计
产生量 (t/槽)	49953	7122	6579	821	9428	22716	331	336	400	97686
比例(%)	51.2	7.3	6.7	0.8	9.7	23.3	0.3	0.3	0.4	

2、大修渣浸出毒性实验

电解铝生产过程采用熔盐电解法。即以氧化铝为原料，以氟化盐（冰晶石、氟化铝）为熔剂，通以直流电，在电解生产过程中，一部分含氟电解质被电解槽炭质内衬吸取，再扩散到其它内衬材料中。相关环保部门曾对电解槽大修渣各组份及混合样进行过浸出毒性实验，结果见表 2（浸出实验结果各公司电解槽均相差不大）。

表 2 电解槽大修渣浸出毒性实验结果

成份 部位	pH (无量纲)	F-1 (mg/L)	CN-1 (mg/L)
炭块	11.44	3500	6.8
扎糊	11.68	13000	12.3
耐火灰浆	11.00	400	0.015
耐火砖	7.89	290	0.017
保温砖	6.48	26	0.009
耐火粉	6.58	220	0.011
绝热板	7.04	2220	0.008
混合样	10.50	2200	0.018

由上表可以看出，电解槽大修渣中，扎糊氟化物浸出液浓度最高，炭块次之，其他部位相对较低。氟化物为剧毒物质，其中炭块中含量高达 6.8mg/L，扎糊甚至达成了 12.3mg/L。因此，铝电解槽产生的大修渣属危险废物，重要污染物为氟化物和氟化物，当大修渣遇水（如雨水、地表水、地下水）时，所含氟化物和氟化钠等将溶于水，使氟离子和氟离子混入江河，渗入地下，污染土壤和水源，对周边生态环境导致严重污染，其若污染影响将是长期的。因此，大修渣属工业危险废物，是电解铝公司导致环境污染的重要因素之一。

3、大修渣性质界定

根据《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》规定：“

危险废物是指列入国家危险废物名录或者根据国家规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法认定的具有危险特性的废物”。

根据《国家危险废物名录（修订版）》（征求意见稿）规定：“具有：①具有易燃性、腐蚀性、反应性、毒性或感染性；②也许具有①中一种或多种危险特性，或也许对环境或人类身体健康具有危害、需要按危险废物进行管理的固态或液态废物列入《国家危险废物名录》。

国家早在 1996 年就颁布了危险废物系列鉴别标准，其中与电解槽大修渣相关的有《危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别》（GB5085.1-1996）和《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB5085.3-1996）；并于 2023 年对危险废物鉴别标准进行了重新修订，对其内容进行了较多补充和完善，修订前后的标准中有关 pH 和无机氟化物的限值见表 3。

表 3 鉴别标准修订前后 pH、无机氟化物限值对照表

标准	《危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别》		《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》	
	GB5085.1—1996	GB5085.1—2023	GB5085.3—1996	GB5085.3—2023
pH 值	≥12.5 或 ≤2.0	≥12.5 或 ≤2.0		
无机氟化物			浸出液浓度 ≤50mg/L	浸出液浓度 ≤100mg/L

根据上述定义，对照表2和表3可知，电解槽大修渣属于危险废物，如不进行有效的综合运用或无害化解决或贮存处置不妥，将对土壤和地下水存在长期潜在的污染影响。

4、大修渣无害化解决环保规定

电解槽大修渣解决指标应满足《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB5085.3-2023）标准，相应于本方案的无害化目的物的总氰化物和总氰化物的标准，其技术指标见表 4：

表 4 大修渣解决后废渣和废水的指标

	总氰化物	总氟化物	PH 值
解决后的废渣	≤5 mg/L	≤100mg/L	6-9
解决后的废水	≤5 mg/L	≤100mg/L	6-9

检测方法参考执行国标 GB/T15555.11-1995（抽样检测）、GB/T 7486-1987（抽样检测），检测结果鉴定执行《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》（GB 5085.3-2023）标准。

五、同行业大修渣解决方法

1、填埋法

目前，我国对电解槽大修废渣的解决方法，重要是采用填埋法。填埋法解决大修废渣重要工作涉及废渣的运送、渣场的场址选择、渣场的设计布置、废渣填埋前的预解决、渗滤液的解决等。

填埋法解决大修废渣重要弊端：一是占用大量土地，导致土地资源得大量浪费；二是未能主线解决有毒有害物质，存在污染隐患，假如解决不妥将会污染地下水系，祸害子孙后代。

2、其他解决方法

火法技术解决电解槽大修渣，该方法

能有效破坏氰化物，氟化物以 HF 形式逸出或转化为相对不溶的氟化物，耐火材料分解为满足环保规定的惰性渣，解决后物料适于填埋或作为原料出售。该方法重要应用于美国，其缺陷是对设备气密性规定很严，投资巨大，且消耗大量能源，还会导致二次污染。

国内对大修渣解决的研究起步较晚，研究技术重要是湿法解决和直接运用，都处在小实验阶段，没有批量推广应用。

据文献资料报道，燃烧法也是去除氰化物的有效方法。加热到 300℃时，废槽内衬中约 99.5%的氰化物消失，加热到 400℃时约 99.8%的氰化物消失，加热到 700℃以上时氰化物完全消失。但其氟化物的回收同样面临设备气密性的严格规定。

针对铝电解槽废槽内衬（大修渣）污染严重的现状，中国铝业郑州研究院在研究废槽内衬危害性的基础上，提出并开发了加热法解决废槽内衬使之无害化的 CHALCO-SPL 技术，2023 年完毕了实验室研究及扩大实验，进行了阶段性鉴定，得到了以张国成院士为首的专家们的好评。2023 年终建成了国内首家废槽内衬材料无害化解决工业示范工程。

专利CN01106228.2报道了硫酸酸解法解决废内衬的方法，将废内衬粉碎后投入注入水和浓硫酸的酸解罐中进行酸解，产生的气体用水反复淋洗，回收氢氟酸；酸解后产生的滤渣和滤液进一步解决，其滤渣可制取石墨粉和工业氢氧化铝、氧化铝；其滤液可生产氟化盐、硫酸盐产品。该专利未能工业化应用。

专利01128395.5（未授权）

报道了用废阴极炭块生产阳极保护环的方法，将废阴极炭块破碎后作为干料，以糖浆或淀粉为粘结剂，混匀后即成保护料，把保护料通过模具直接捣固安装在阳极钢爪上，保护料在阳极使用中进行自焙烧形成牢固的保护环。该技术若使用长期将对电解生产产生不利影响，同时也未见有电解铝公司使用该技术。

将废阴极块送往发电厂代替煤燃烧，运用阴极炭的热值，但含HF的燃烧废气难解决，且对设备有腐蚀，并且无法解决废耐火材料。

3、本方案拟采用的解决方法

本方案解决方法重要思绪是将含氟含氰化物的电解槽大修渣与水溶性钙、镁、铝离子化合物和在水中可形成次氯酸的钙、镁、钠盐混合加水球磨制浆，待浆料中浸出的氰化物被次氯酸还原分解，氟化物与浆料中的钙、镁、铝离子反应生成不溶于水的无毒的氟化钙（ CaF_2 ）， MgF_2 ， AlF_3 沉淀后，采用离心固液分离或过滤沉降池固液分离，分离后的水可复用于前段解决工艺，沉淀后的固体物可用于耐火材料生产的添加剂或建筑材料。

4、现行解决方法小结

填埋法不能彻底解决大修渣有害物质的解决问题，对电解槽大修渣无论是贮存或填埋，都有及其严格的规定，要投入巨额的渣场建设和运营管理费用，且存在长期的潜在污染隐患，因此此方法从长期发展的角度来讲是不可行的。

其他技术方法在工业化实行时均碰到了很大困难，或因设备腐蚀问题难

解决，或因废弃液无法达标排放，或因无法解决所有大修渣的有害物质，

或者能较好地解决氰化物，但其中氟化物解决难度较大，均无法做到大修渣无害化解决的完美统一。

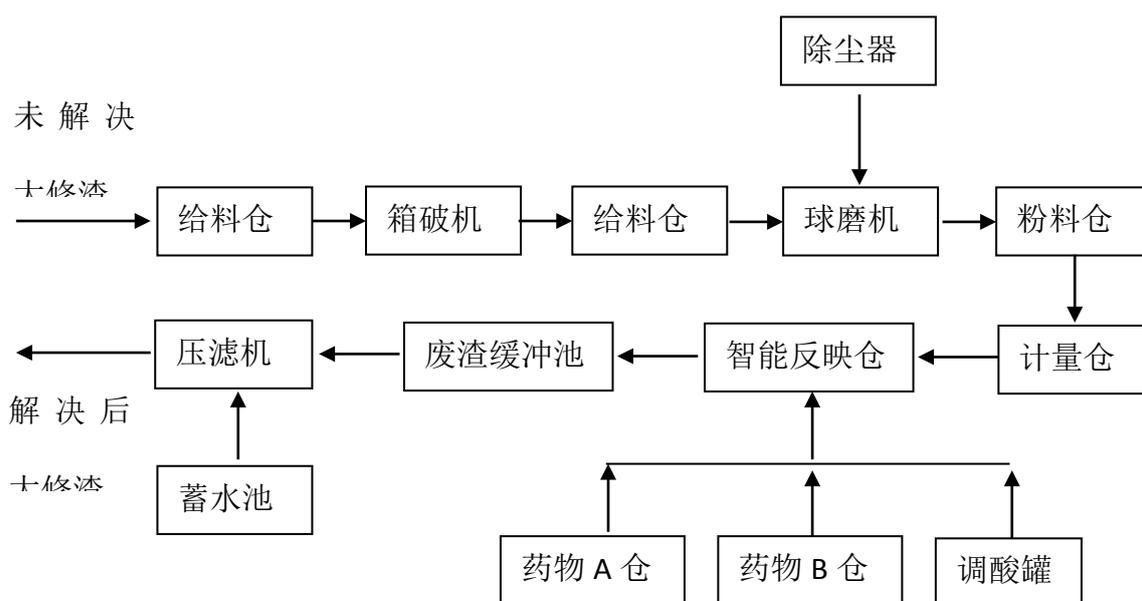
本方案所采用解决技术可以使大修渣真正的做到无害化解决，解决后的大修渣可以将其由危废物变成普通固废，从主线上消除污染隐患，达成国家一般固废标准，从主线上消除污染隐患，则是最佳和最终方案。

六、工艺设计方案

1、工艺流程

大修渣→粉碎→制粉→计量（抽样预检）→与 A 制剂混合一次反映→与 B 制剂和 C 试剂混合二次反映→新生成物→抽样检测→排出废渣→压滤制饼→水循环使用。大修渣无害化解决工艺流程图详见图 2。

图 2 大修渣无害化解决工艺流程图



2、工艺过程简述

本工艺基于专利技术，对破碎机、球磨机和反映搅拌器进行技术改善及集成，使之合用电解铝公司电解槽大修渣无害化解决，制粉后，先人工抽样提取大修渣粉料进行化验分析，根据分析氟化物和氰化物的含量，解决系统自动调整和配制反映制剂的添加量，然后将定量的大修渣粉料送入混料机与除氰化物的 A 制剂充足混拌均匀后，通过输送机将混拌后的混料送入反应器，打开进水开关向反应器中加入适量的水，搅拌反映大约 30 分钟；在同一搅拌反应器内投入解决氟化物 B 制剂和 C 制剂，搅拌反映大约 30 分钟，根据反应器的旁路通道提取液的检测数据调整反映时间和 B、C 制剂的添加量直到检测数据达成国家排放标准为止，最后，通过搅拌反应器出料口将解决完的废料排出，通过水循环运用系统将过滤净化后的水再次回收循环到解决线，实现了真正意义上零排放的目的。

3、总体技术指标

解决后固体废物中总氟化物（F-）具体指标为 $\leq 100\text{mg/L}$ ，总氰化物（CN-）具体指标为 $\leq 5\text{ mg /L}$ 。设备年解决能力：10000 吨大修渣废料。

4、大修渣解决后的成分

根据其他公司委托黎明化工研究院化工新材料检测中心对其实验解决后样品进行氰离子和氟离子的检测，完全可以达成相关国家标准。具体数据详见表 5

表 5 大修渣解决后检测报告

序号	氰离子（mg/L）	氟离子（mg/L）	pH 值
----	-----------	-----------	------

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要
下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/095212003012011222>