



铝电解槽废阴极炭块电热耦合处理过程数值模拟

卢婷婷 李荣斌 赵洪亮 谢明壮 刘凤琴

Numerical simulation of electro-thermal coupling process for spent cathode carbon block from aluminum electrolysis cell

LU Ting-ting, LI Rong-bin, ZHAO Hong-liang, XIE Ming-zhuang, LIU Feng-qin

引用本文:

卢婷婷, 李荣斌, 赵洪亮, 谢明壮, 刘凤琴. 铝电解槽废阴极炭块电热耦合处理过程数值模拟[J]. 工程科学学报, 2020, 42(6): 731-738. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2019.06.10.002

LU Ting-ting, LI Rong-bin, ZHAO Hong-liang, XIE Ming-zhuang, LIU Feng-qin. Numerical simulation of electrothermal coupling process for spent cathode carbon block from aluminum electrolysis cell[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2020, 42(6): 731-738. doi: 10.13374/j.issn2095-9389.2019.06.10.002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.06.10.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

热冷循环下外墙外保温系统耐候性能数值模拟

Numerical simulation of the weathering performance of an exterior wall external insulation system under heating-cooling cycles
工程科学学报. 2018, 40(6): 754 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2018.06.014>

铌硅基高温合金定向凝固铸造温度场模拟计算

Temperature field simulation in directional solidification casting of NbSi based alloys
工程科学学报. 优先发表 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.10.02.001>

结晶器旋转数值模拟及对高速钢电渣锭碳化物的影响

Numerical simulation of mold rotation and its effect on carbides in HSS ESR ingot
工程科学学报. 2020, 42(4): 516 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.07.07.001>

基于多场耦合碳/碳复合材料传热及烧蚀响应研究

Study on heat transfer and ablation of carbon/carbon composites based on multi-field coupling
工程科学学报. 优先发表 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2019.06.30.002>

连铸坯脱氢退火数值模拟研究

Numerical Simulation of Dehydrogenation Annealing in Bloom
工程科学学报. 优先发表 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095-9389.2020.03.16.003>

铝电解槽废阴极炭块电-热耦合处理过程数值模拟

卢婷婷, 李荣斌, 赵洪亮, 谢明壮, 刘凤琴✉

北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

✉通信作者, E-mail: liufq@ustb.edu.cn

摘 要 废阴极炭块是铝电解槽大修时产生的一种危险固体废弃物, 对其进行安全处置和资源化利用的关键是深度分离其中的有价组分炭和氟化盐。采用火法工艺对废阴极炭块进行处理, 明确了氟化盐的挥发温度。基于氟化盐的挥发析出性质, 设计了高温热处理电阻炉, 并对其传热特性、控温规律以及氟化盐有效挥发区域进行了三维数值解析。实验确定氟化物的有效挥发温度为 $\geq 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 该温度段下其挥发率可达 93.1% 以上。通过模拟不同供电模式下炉内温度场的演变规律, 得到: 在 12 V 升温 24 h, 9 V 保温 12 h 的供电条件下, 升温阶段炉内最高温度可达 2250 $^{\circ}\text{C}$, 氟化盐理论挥发区域占比可达 98%; 采用逐级递减的电压供给制度可以保证 1700 $^{\circ}\text{C}$ 以上温度区域维持 20 h, 大幅度延长了有效热处理时间, 有利于废阴极炭块中炭与氟化盐的深度分离。

关键词 废阴极炭块; 数值模拟; 高温电阻炉; 电-热耦合; 温度场

分类号 TF09

Numerical simulation of electro-thermal coupling process for spent cathode carbon block from aluminum electrolysis cell

LU Ting-ting, LI Rong-bin, ZHAO Hong-liang, XIE Ming-zhuang, LIU Feng-qin✉

School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: liufq@ustb.edu.cn

ABSTRACT Spent cathode carbon block (SCCB) is considered to be a kind of hazardous waste, because it contains a large amount of soluble fluoride salts and toxic cyanides. The life of an aluminum electrolytic cell is generally 5–8 years, and the SCCB would be produced during the overhaul of the cell. Currently, most SCCBs are piled in landfills or stored for disposal in China. The unreasonable disposal of SCCBs will cause serious pollution and damage to the ecological environment, and wastage of valuable carbon material and fluoride salts. The key to the safe disposal and resource utilization of SCCBs is to separate the carbon and fluoride salts deeply. In this study, SCCB was treated by the pyrometallurgical process, and the characteristics of volatilization temperature of fluoride salts were firstly experimentally determined. For a laboratory-scale self-designed high temperature resistance furnace, a three-dimensional model was built and numerical calculation was performed. The heat transfer characteristics, temperature control law and effective volatilization region of fluoride salts were analyzed in detail. The experimental results demonstrate that the effective volatilization temperature of fluoride is higher than 1700 $^{\circ}\text{C}$, and the volatilization rate is higher than 93.1%. By simulating the evolution of the temperature field in the furnace under different power supply modes, it is obtained that under the power supply condition of heating at 12 V for 24 h and holding 9 V for 12 h, the maximum temperature in the furnace during the heating phase can reach 2250 $^{\circ}\text{C}$, and the theoretical volatilization volume of fluoride salts can reach 98%. After optimization, a step-by-step decreasing mode of power supply can improve the efficiency of treating SCCBs. Moreover, the treating temperature can be maintained for 20 h at 1700 $^{\circ}\text{C}$, which is beneficial to the

收稿日期: 2019–06–10

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2302018FRF-TP-18-095A1); 宁夏回族自治区重点研发计划资助项目(2018BDE02050)

deep separation of carbon material and fluoride salts in SCCB.

KEY WORDS spent cathode carbon block; numerical simulation; high temperature resistance furnace; electro-thermal coupling; temperature distribution

我国是原铝生产大国,随着铝电解槽使用年限的延长,阴极及耐火保温材料中氟的吸附量也逐年递增,一般炭砖和耐火保温砖使用 5~8 a 后需要进行更换^[1],会产出大量的固体废弃物.统计显示电解铝厂平均每生产 1 t 铝会产生 20~30 kg 废阴极^[2],废阴极中炭占 30%~70%,石墨化程度高达 80%~90%,其余物质主要包括冰晶石、氟化钠、氟化锂等有价值组分^[3].铝电解槽废阴极炭块因含有可溶性氟和微量氟化物而被列为危险固体废弃物,其在常温常压下遇水即可发生剧烈反应,并放出有害气体,如果处置不当还会造成严重的生态破坏^[4].国家政策规定危险固体废弃物堆放时间不得超过 1 a,迫于环境压力以及铝工业可持续发展的需求,废阴极炭块无害化和资源化的处理技术在国内外都备受关注.

目前国内外对铝电解危险废弃物的处理技术还主要停留在就地防渗堆存、填埋或低成本无害化、低值化处理阶段^[4-5].针对无害化或低值化的处理基本可以概括为火法和湿法两种.在火法工艺方面,美国铝业公司与澳大利亚奥斯麦特公司联合开发的废旧阴极奥斯麦特处理技术^[6],以氟化铝的形式回收氟,将炭质直接燃烧,焚烧熔渣可用作筑路;法国彼施涅铝业开发了在废槽衬中加入矿物添加剂的热解工艺^[7];加拿大普基铝业^[8]将破碎磨细后的废阴极炭块与硫酸钙混合后,通过高温煅烧的方法来固化氟化物;澳大利亚科尔马克铝业公司在 1992 年报道了已经通过试验阶段的 Comalco SPL 处理工艺^[9],该工艺在物料准备阶段,将废旧电解槽内衬材料粉碎成粒度小于 1 mm 的颗粒,经煅烧后回收氟化物;中国铝业郑州研究院^[10]以废阴极炭块为原料,以富含 SiO_2 和 Al_2O_3 的粉煤灰为反应分散剂,进行焙烧处理后再用硫酸和石灰常温分解,最终实现了废阴极炭块的无害化处理.以上这些工艺都可以实现废阴极的无害化,但是并未重视其中有价物质的回收利用,真正经济地实现工业化仍然面对诸多挑战.湿法处理则主要包括浮选法^[11]、高温水解法^[12]和硫酸处理法^[13]等.已经初步实现工业化的主要有国外力拓加铝(Rio Tinto Alcan)开发的一套综合湿法处理废槽衬(含废阴极炭块)的工艺技术^[1],该法在 2008 年 4 月投产,2014 年产量达到最大,但是一直面临着资源

化利用程度低,容易造成二次污染等问题.2013 年北京矿冶研究总院与中电投宁夏能源铝业联合开发了一种综合利用废阴极炭块和废耐火材料的湿法处理技术,有价值物质炭可以得到有效回收,但是流程工艺较长,废水处理成本高.一般来讲,湿法处理存在工艺流程长、有害物质进入溶液引起二次污染等问题,而火法未能实现有价值组分炭、氟化盐的有效回收利用,其工业化的道路仍然在不断探索.除此之外,废阴极炭块处理还被用于炼钢和水泥制造等其他行业^[14-16],但是由于废阴极炭块中含有钠、氟等有害物质,以及各国对环境严格的监控力度,使其推广应用受到限制.

基于目前我国废阴极炭块存量较大,现有技术消纳量较小且资源化程度较低等问题,本文提出了一种针对铝电解槽废阴极炭块的电加热高温热处理技术,利用废阴极炭块高导电、高石墨化度、以及高温氟化盐易挥发等特点,在高温炉通电加热的条件下,实现炭与氟化盐高效分离、有价值组分回收的目的,并建立了一套实验规模的电加热高温热处理炉.根据实验确定满足颗粒级氟化盐有效挥发所需的温度后,利用数值模拟的方法研究高温电阻炉温度演变规律,优化调节工艺控制参数,给出合理的供电曲线,为工业化加热炉的工艺控制提供参考.需要说明的是,针对电加热高温电阻炉的仿真模拟计算,本文只考虑升温 and 保温阶段,冷却过程及氟化盐冷却回收过程将在后续进一步研究.

1 电加热高温热处理炉及物理模型

根据传热计算,并参照艾奇逊石墨化炉^[17]、碳化硅炉^[18]等炉型参数,设计了如图 1 所示的高温电阻炉,主要由炉膛、电极和保温材料构成,且各部分为方形.保温材料包括上层保温材料和四周耐火保温材料,其中上层保温材料起到炉盖的作用,包括炭板、石墨毡和岩棉 3 部分;四周耐火保温料由炭砖、填料、高铝砖、保温砖和岩棉共 5 部分构成.左右两侧各 1 个供电电极,贯穿耐火保温层,电极中心距离炉型底部 790 mm.炉芯位于炉膛中心位置.各部分具体尺寸参数如表 1 所示,图 2 为炉内各层详细保温结构.

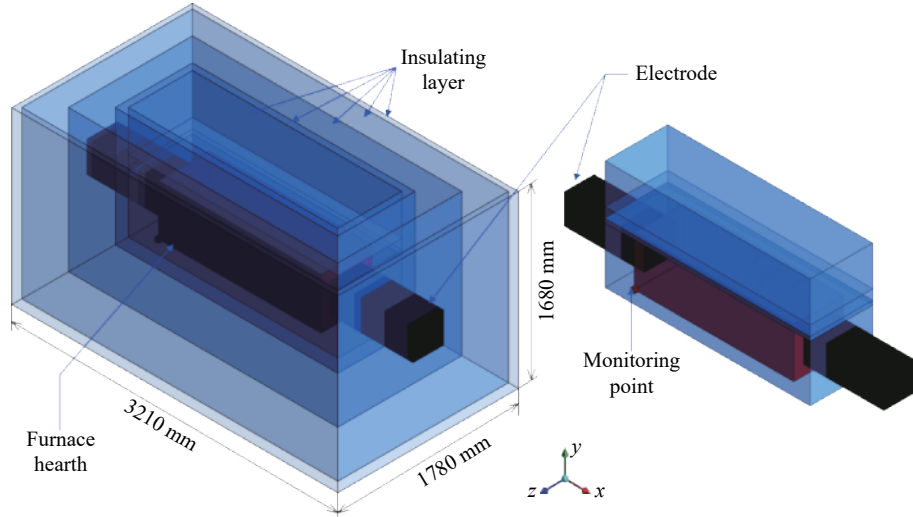


图1 高温电阻炉结构示意图及炉膛内部细节

Fig.1 Schematic of the high temperature resistance furnace and its interior detail

表1 炉型结构尺寸

Table 1 Structure size of the high temperature resistance furnace

Parameters	Numbers
Length	3210
Height	1680
Width	1780
Thickness of carbon brick	230
Thickness of insulating filler	65
Thickness of high alumina brick	230
Thickness of insulating brick	230
Thickness of rock wool	50
Dimensions of electrode	300×300×805
Dimensions of furnace hearth	500×500×1600
Dimensions of furnace core	50×50×1600

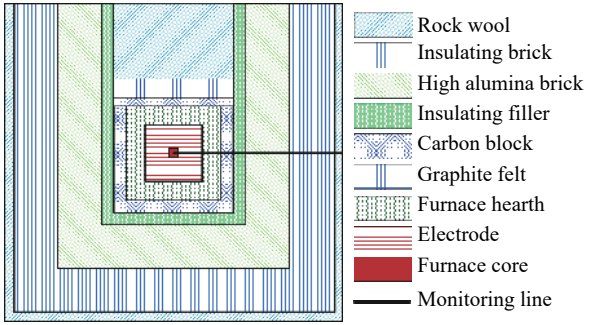


图2 高温电阻炉沿 x 轴方向(x=1.605 m)的横截面

Fig.2 Cross-section of the high temperature resistance furnace in x direction (x=1.605 m)

2 数值模型

2.1 模型假设

为了描述炉内传热情况,本模型做出以下假设:

(1)假设在整个加热过程中,炉料是各向同性的;

(2)炉内物料为多孔介质,废阴极炭块尺寸为30~70 mm,设定其孔隙率为0.52;

(3)堆积物料间热量传递以导热为主,根据 Russel 提出的经验公式^[19] 计算出有效导热系数为6 W·m⁻¹·K⁻¹;

(4)假定物料密度、导热系数、比热容和电阻率不随温度变化;

(5)外壁面发生对流换热与辐射换热,综合换热系数^[18]取14.31 W·m⁻²·K⁻¹.

2.2 控制方程

数学模型的控制方程主要为传热和电场控制方程,具体表述如下:

(1)计算区域热量主要以导热的方式传递,因此传热控制方程为傅里叶导热微分方程:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + q_s \quad (1)$$

式中:ρ为堆积密度,kg·m⁻³;c_p为比热容,J·kg⁻¹·K⁻¹;λ为有效导热系数,W·m⁻¹·K⁻¹;q_s为热源强度(单位体积热产生率),W·m⁻³;T为绝对温度,K;t为时间,s;x,y,z为坐标,各物性参数取值见表2.

导电区电流产生的焦耳热为热源强度主要来源:

$$q_s = \tau |\nabla \varphi|^2 \quad (2)$$

式中:τ为电阻率,Ω·m;φ为电势,V.

(2)电势控制方程.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\gamma \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\gamma \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\gamma \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) = 0 \quad (3)$$

式中:γ为材料的电导率,S·m⁻¹;φ为电势,V.

表 2 热物性参数

Table 2 Thermophysical properties used in this study

Parameters	Density /(kg·m ⁻³)	Specific heat /(J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	Thermal conductivity /(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Conductivity /(S·m ⁻¹)
Carbon block	1500	800	10	1×10 ⁻¹⁰
Insulating filler	450	1465	0.65	1×10 ⁻¹⁰
High alumina brick	1500	1100	0.786	1×10 ⁻¹⁰
Insulating brick	1000	1200	0.3	1×10 ⁻¹⁰
Rock wool	135	900	0.06	1×10 ⁻¹⁰
Graphite felt	1400	900	0.01	1×10 ⁻¹⁰
SCCB	850	840	6	2.127×10 ³
Electrode	1600	700	12.4	1.13×10 ⁻⁵

2.3 边界条件

(1) 炉侧壁和炉底外表面与车间环境进行对流换热, 即:

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial n} = h_s(T - T_e) \tag{4}$$

式中: λ 为导热系数, W·m⁻¹·K⁻¹; T 为壁面温度, K; T_e 为环境温度, K; h_s 为综合对流换热系数, W·m⁻²·K⁻¹.

综合换热包括对流换热和辐射换热两部分:

$$h_s = h_c + h_r \tag{5}$$

式中: h_c 为对流换热系数, W·m⁻²·K⁻¹; h_r 为辐射换热系数, W·m⁻²·K⁻¹;

$$h_c = Nu \cdot (\lambda \cdot L^{-1}) \tag{6}$$

式中: λ 为导热系数, W·m⁻¹·K⁻¹; L 为热传递方向定性尺寸; Nu 为努赛尔数.

$$h_r = \varepsilon \sigma (t_1^4 - t_0^4) / (t_1 - t_0) \tag{7}$$

式中: ε 为辐射物体黑度; σ 为斯蒂芬-玻尔兹曼常数, 5.67×10⁻⁸ W·m⁻²·K⁻⁴; t_1 和 t_0 分别为壁面温度和环境温度, K.

(2) 耐火保温层及炉膛内物料传热遵循傅里叶导热定律:

$$q = -\lambda_i \frac{dt}{dx} = \lambda_i \frac{\Delta t_i}{\delta} \tag{8}$$

式中: q 为通过保温层壁面的热量, W·m⁻³; λ_i 为第 i 层导热系数 (5 层耐火保温材料及 3 层上部保温材料), W·m⁻¹·K⁻¹; Δt_i 为第 i 层两侧壁面温度差, K; δ 为保温层厚度, m.

电场边界条件设定阳极为供电电位给定变量, 阴极设定为零电位, 其余表面均为绝缘面.

3 结果与讨论

3.1 氟化盐挥发温度确定

利用实验方法确定氟化盐的挥发温度节点,

实验用铝电解槽废阴极炭块来自青铜峡铝业集团, 采用化学分析检测其主要成分如表 3 所示.

表 3 废阴极炭块的元素组成与含量

Table 3 Composition and the content of various elements in SCCB

						%
C	F	Na	Al	Ca	Fe	Else
59.2	16.73	13.62	7.87	1.43	0.94	0.21

利用颚式破碎机将实验用废阴极炭块进行破碎, 每次实验前取具有一定粒度的 20 g 样品装入坩埚, 放入 100 ℃ 的干燥箱中干燥 4 h 后称重, 记录数据 A. 首先向高温节能气氛炉 (最高耐热温度达 1800 ℃) 通入一段时间氮气, 再将干燥后的样品放入, 设置实验温度, 加热至质量不再改变后取出称重, 记录数据 B. 两次称重差值与初始值 A 的比值即为废阴极炭块烧损率.

物质炭的熔点较高, 在铝电解槽废阴极炭块加热过程中主要是氟化盐受热挥发析出. 根据实验用废阴极炭块成分表可知处理前炭质量分数占 59.2%, 氟化盐及其他物质总占比 40.8%. 由图 3 可知, 随处理温度升高, 氟化盐析出占比逐渐增大, 当温度超过 1200 ℃ 后析出趋势变缓. 1600 ℃ 温度处理后废阴极炭块烧损率为 36.73%, 有约 90% 的氟化盐挥发. 1700 ℃ 高温处理后有 93.1% 的氟化盐挥发. 由于氟化盐中含有挥发点较高的 CaF₂ 以及少量不易挥发的含铁类物质, 因此本文将 1700 ℃ 定为铝电解槽废阴极炭块氟化盐的充分挥发温度.

3.2 温度场分布

通电周期设定为 36 h, 通过对高温炉加热过程中炉内温度场的模拟计算, 获得了不同时刻的炉内温度分布以及该过程中炉料和耐火保温层不同位置的升温曲线, 并对升温过程 (前 24 h) 电压进

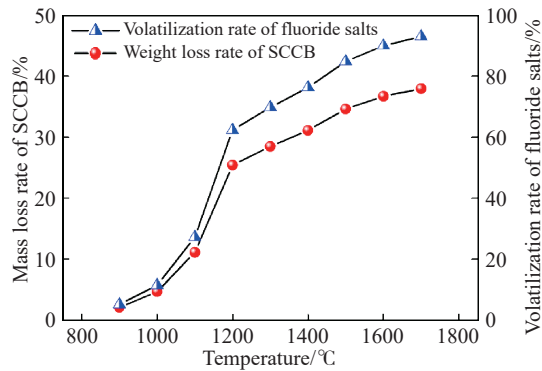


图3 不同处理温度与废阴极炭块烧损及氟化盐挥发的关系

Fig.3 Relationship between burning loss of SCCB and volatilization of fluoride salts at different temperatures

行了优化设计。炉膛内温度高于 1700 °C 的区域定义为有效挥发区域, 高于 1700 °C 体积与总物料体积的占比定义为氟化盐挥发率。通过 CFD-Post 中的函数功能对模型选定区域指定的某个物理量进行积分, 即可得到该物理量不同温度区间的体积分数。定义氟化盐挥发率大于 90%, 即可认为挥发完全。

温度由炉膛中心传递到边部需要一定的时间, 利用较高电压提高中心位置的最高温度, 借助温差可以有效缩减炉膛整体升温所需的时间。如果长时间地维持送电, 存在电能浪费问题, 而升温速度过快会影响热效率^[20-21]。本文处理的炉料特殊性在于具有一定的导电性, 即通电时会自身发热。为了了解高温炉加热过程中炉内温度的变化情况, 根据实际经验与理论计算, 选取 12 V 供压 24 h, 然

后在 9 V 下供压 12 h 的工况进行升温—保温过程。

图 4 为不同供电时间下, 炉型沿 z 轴方向 ($z=0.89$ m) 的横截面对应的温度分布云图。图中可见加热过程中, 炉芯与炉料共同作为发热体, 炉料电阻率较炉芯小的多, 因此炉芯升温速度快、热扩散动力强。升温过程中温度由中心向外逐渐扩散, 高温等温面不断向外扩散。由温度分布云图可以看出在供电 12 h 时, 炉芯及部分炉料温度升高至 2000 °C 左右, 随加热时间延长, 高温区逐渐扩大。加热 18 h 后氟化盐挥发率为 83.1%; 当加热 24 h 炉芯最高温可达 2250 °C, 计算此时氟化盐挥发率高达 98%, 满足氟化盐完全挥发要求。伴随炉料升温, 保温层的温度也在不断升高。较高电压下炉芯温度快速升高, 但一定的保温条件有利于块状物料的均匀受热。铝电解槽废阴极炭块具有一定的粒度, 因此加热后需要在高温下保温一段时间, 力求保证炉内升温速度以及温度分布均匀。为维持炉内现有温度水平, 同时避免耐火保温层的持续升温。在保温阶段, 电极两端电压取 9 V 处理 12 h, 保持炉内温度维持在 1700 °C 以上, 至此供电 36 h 完成, 氟化盐挥发率为 92.1%。由温度云图可以看出, 保温过程高温区不再向外扩散, 此外, 从云图的演变发现两端电极是热量散失的一个主要部位, 这是由石墨本身具有较大的导热系数和比热容导致的, 而石墨毡及岩棉则由于导热系数较小, 使得炉型上部具有较好的保温性能。

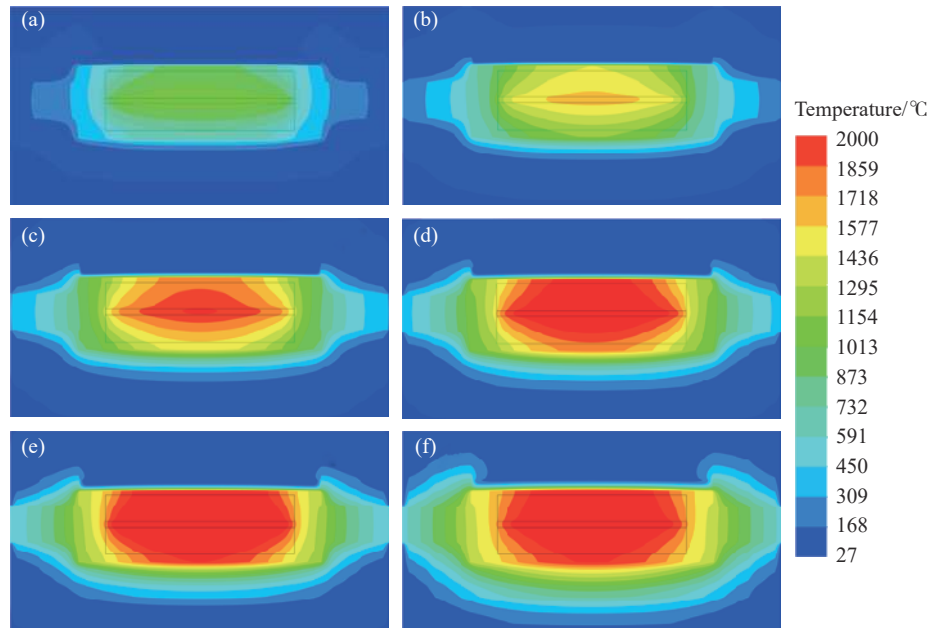


图4 不同加热时间下中心截面温度云图($Z=0.89$ m).(a) 4 h; (b) 8 h; (c) 12 h; (d) 16 h; (e) 24 h; (f) 36 h

Fig.4 Contours of temperature distribution in the cross section ($Z=0.89$ m) of the furnace at different heating time: (a) 4 h; (b) 8 h; (c) 12 h; (d) 16 h; (e) 24 h; (f) 36 h

为详细说明加热过程中炉料及耐火保温层不同位置的温度随加热时间的变化情况, 选取高温炉中心横截面处的一条直线为参照(图 2), 距炉子底部 640 mm, 总长度 890 mm, 从壁面开始, 到炉芯中心结束, 研究温度变化情况. 图 5 为炉内水平线上不同时刻的温度分布曲线图, (1)至(6)依次对应岩棉、保温砖、高铝砖、填料、炭砖和炉料(由于包含的炉芯只有 25 mm, 故在此不再列出). 从图中可以看出, 加热阶段热量主要用于炉料和炭砖的升温, 填料层作为过渡段, 保温段温度变化幅度较小; 电压变为 9 V 后炉料温度有所下降, 岩棉、保温砖层和高铝砖层热量增幅明显上升.

保温过程中沿监测线方向 5 层耐火保温材料的温度云图如图 6 所示. 从图中可以看出, 随保温时间延长, 炭砖层温度变化幅度较小, 填料层高温区略有下降, 高铝砖、保温砖与岩棉的温度均有增加, 尤其是保温砖层, 温升较为明显. 结合图 5 可

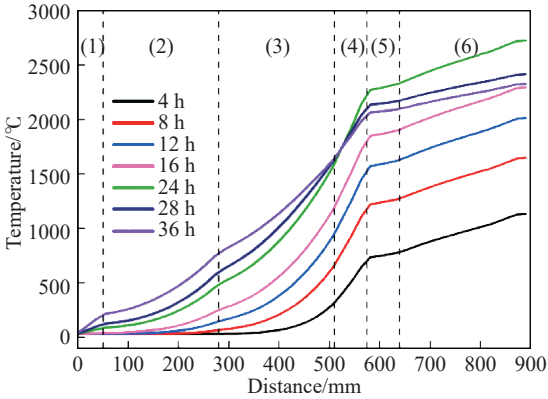


图 5 监测线 1 温度随时间变化曲线
Fig.5 Variation in temperature of monitoring line with changing of heating time

以发现, 保温阶段炭砖与炉料废阴极温度基本维持在 1859 °C. 由此说明保温段电压设置合理, 在此阶段电压主要用于保温砖与岩棉的升温以及炉体壁面的散热.

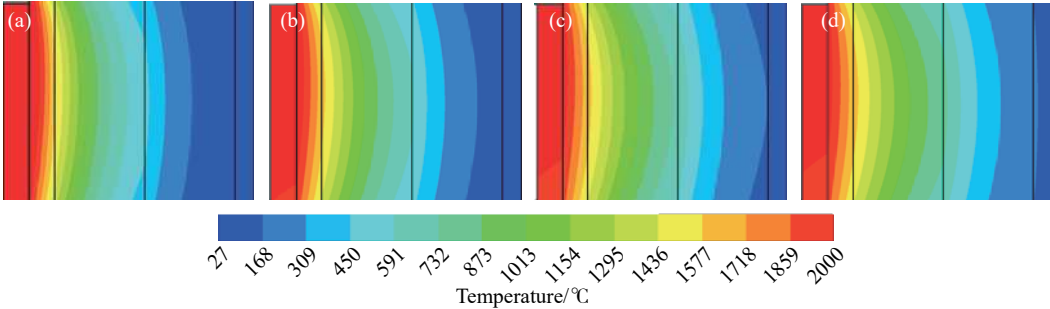


图 6 沿监测线方向五层耐火保温层随时间温度分布(X=1.605 m). (a) 24 h; (b) 28 h; (c) 32 h; (d) 36 h
Fig.6 Variations in temperature of refractory insulation along monitoring line at different heating time (X=1.605 m): (a) 24 h; (b) 28 h; (c) 32 h; (d) 36 h

3.3 电压曲线优化

电阻炉普遍存在耗能高、周期长的问题, 合理的电压分布可有效提高生产效率、降低产品能耗, 从而节约生产成本. 加载电压会引起内热源的变化, 从而改变温度场的分布. 选取前 24 h 的升温阶段作为研究对象, 探究供压曲线对高温电阻炉炉内温度分布的影响. 为保证电阻料的发热量基本相同, 供电曲线要满足总供电量相等. 3 种供压情况如图 7 所示, 每 8 h 改变一次, 供电电压分别为递减型(方案 1)、恒压稳定型(方案 2)和递增型(方案 3). 通过数值模拟分析炉膛最低温度变化研究物料区域温度的均匀性及 1700 °C 以上温度的占比情况, 即氟化盐挥发率.

取炉膛温度最低点作为监测点(图 1 中所示点), 三种供电曲线下监测点温度随时间变化的情况如图 8 所示. 实验测得废阴极中氟化物在 900 °C 开始挥发, 当温度达到 1700 °C 时挥发彻底. 观察

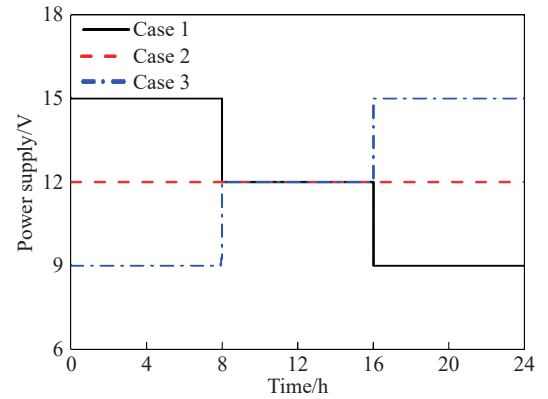


图 7 供压曲线
Fig.7 Modes of power supply

图中三条曲线, 电压逐级递减时加热 6 h 后监测点温度接近 900 °C, 在超过该温度下的停留时间高达 18 h, 比逐级递增电压条件下到达挥发温度的时间提前 9 h 左右. 废阴极炭块的尺寸为 30 ~ 70 mm, 因此其中氟化盐需要在高温条件下处理一定的时

间才能完全挥发,这也是方案1的优势所在。从图9中可以看出,供电电压递减时在加热16 h时氟化盐挥发率达到峰值95%左右,满足生产设计要求,之后挥发占比有所下降,但基本维持在85%,其炉膛温度满足氟化盐充分挥发的时间长达20 h远超递增情况。电压递增时,炉膛内部1700℃以上温度占比突变时间滞后,不利于铝电解槽废阴极炭块的处理。电压恒定时的变化介于递增和递减之间。综上所述,逐级递减的供压方式,对实际生产更加有利,此结论与相关电阻炉文献研究结论^[20]相一致。

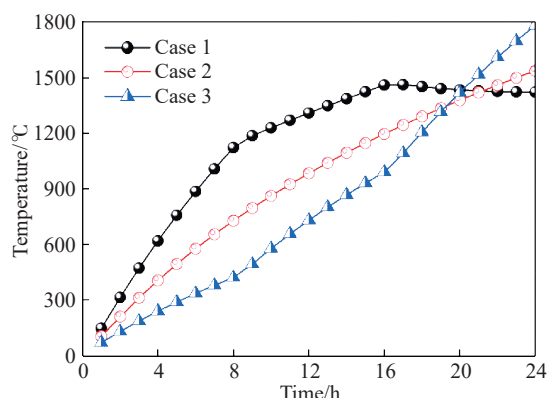


图8 监测点温度随时间变化

Fig.8 Variations in temperature with heating time at monitoring point

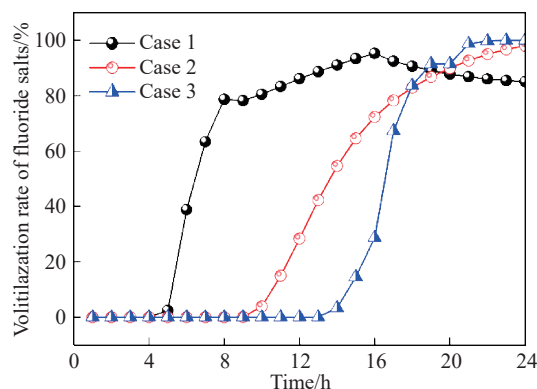


图9 氟化盐挥发率随时间变化

Fig.9 Volatilization rate of fluoride salts at different time

4 结论

采用电-热耦合数值模拟的方法,对电加热高温电阻炉通电加热实现铝电解槽废阴极炭块中炭与氟化盐的分离过程进行了数值计算,获得该电加热高温电阻炉的温度场分布以及优化的供电调节参数。结论如下:

(1)实验表明废阴极炭块中氟化物的有效脱离温度需 $\geq 1700^{\circ}\text{C}$,该温度下氟化物挥发率可达

93.1%以上;

(2)设计的高温电阻炉,在加热阶段,高温区由炉芯呈辐射状向外扩散,加热24 h炉内最高温可达 2250°C ,氟化盐有效挥发区域占比可达98%;保温阶段炉料废阴极炭块温度基本维持在 2000°C 左右。在12 V升温24 h,9 V保温12 h的供电模式下,有效高温区占比大于80%的处理时间长达18 h;

(3)通过对供电电压模式的优化研究发现,与恒定电压和递增电压供电模式相比,逐级递减供电模式下炉内有效热处理时间可达20 h,更有利于氟化盐的深度分离。

参 考 文 献

- [1] Birry L, Leclerc S, Poirier S. The LCL&L process: a sustainable solution for the treatment and recycling of spent potlining // *Light Metals* 2016. Switzerland: Springer Cham, 2016. 467
- [2] Cao X Z, Shi Y Y, Zhao S, et al. Recovery of valuable components from spent pot-lining of aluminium electrolytic reduction cells. *J Northeast Univ Nat Sci*, 2014, 35(12): 1746
(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. 东北大学学报: 自然科学版, 2014, 35(12): 1746)
- [3] Bao L F, Zhao J X, Tang W D, et al. Separation and recycling use of waste cathode in aluminium electrolysis cells. *China Nonferrous Metall*, 2014, 43(3): 51
(鲍龙飞, 赵俊学, 唐雯聃, 等. 铝电解槽废旧阴极的分选与回收利用. 中国有色冶金, 2014, 43(3): 51)
- [4] Holywell, G, Breault, R. An overview of useful methods to treat, recover, or recycle spent potlining. *JOM*, 2013, 65(11): 1441
- [5] Ma J L, Shang X F, Ma Y P, et al. Directions for development of hazardous waste treatment technologies in electrolytic aluminum industry. *Environ Prot Chem Ind*, 2016, 36(1): 11
(马建立, 商晓甫, 马云鹏, 等. 电解铝工业危险废物处理技术的发展方向. 化工环保, 2016, 36(1): 11)
- [6] Hittner H J, Byers L R, Lees Jr. J N, et al. *Rotary Kilntreatment of Potliner*: US Patent, 5711018. 1998-01-20
- [7] Barrillon E, Personnet P, Bontron J. *Process for the Thermal Shock Treatment of Spent Pot Linings Obtained from Hall-heroult Electrolytic Cells*: US Patent, 5245115. 1993-09-14
- [8] Grolman R J, Holywell G C, Kimmerle F M, et al. *Recycling of Spent Pot Linings*: US Patent, 5740559. 1995-11-28
- [9] Sorlie M, Oye H A. *Cathodes in Aluminium Electrolysis*. 3rd edition. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 2010
- [10] Chen X P, Li W X, Zhou J M, et al. Studying on the toxicity of spent potline in aluminum electrolysis. *Light Met*, 2005(12): 33
(陈喜平, 李旺兴, 周子民, 等. 铝电解废槽内衬的危害性研究. 轻金属, 2005(12): 33)
- [11] Zhai X J, Qiu Z X. Applying flotation to separate electrolyte from spent carbon of aluminum electrolysis. *Nonferrous Met*, 1993, 45(2): 38

- (翟秀静, 邱竹贤. 铝电解槽废旧阴极炭块中电解质与炭分离的浮选法研究. 有色金属, 1993, 45(2): 38)
- [12] Bell N, Andersen J N, Lam H K H. *Process for the Utilization of Waste Materials from Electrolytic Aluminum Reduction Systems*: US Patent, 4113832. 1978-12-12
- [13] Lisbona D F, Somerfield C, Steel K M. Leaching of spent pot-lining with aluminium nitrate and nitric acid: effect of reaction conditions and thermodynamic modeling of solution speciation. *Hydrometallurgy*, 2013, 134: 132
- [14] Flores I V, Fraiz F, Lopes Junior R A L, et al. Evaluation of spent pot lining (SPL) as an alternative carbonaceous material in ironmaking processes. *J Mater Res Technol*, 2019, 8(1): 33
- [15] Renó M L G, Torres F M, da Silva R J, et al. Exergy analyses in cement production applying waste fuel and mineralizer. *Energy Convers Manage*, 2013, 75: 98
- [16] Ghenai C, Inayat A, Shanableh A, et al. Combustion and emissions analysis of Spent Pot lining (SPL) as alternative fuel in cement industry. *Sci Total Environ*, 2019, 684: 519
- [17] Yang J Q. *The Research about Process and Equipment of Coal Prepare to Graphite in the Ultra High Temperature*[Dissertation]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2015
(杨家庆. 煤炭超高温制备石墨工艺及其设备研究[学位论文]. 西安: 西安科技大学, 2015)
- [18] Li Y G. *Study on Simulation and Optimization of High-temperature Electric Heating Process*[Dissertation]. Qingdao: Ocean University of China, 2011
(李勇刚. 高温电加热过程模拟与优化的研究[学位论文]. 青岛: 中国海洋大学, 2011)
- [19] Zhang B, Qi H, Ruan L M. Two-dimensional simulation for the effective thermal conductivity of heat-sealing porous material. *J Eng Thermophys*, 2012, 33(7): 1229
(张彪, 齐宏, 阮立明. 二维多孔热密封材料的有效导热系数模拟. 工程热物理学报, 2012, 33(7): 1229)
- [20] Gu L J, Wen Z, Dou R F, et al. Acheson graphitization furnace and the simulation of temperature distribution. *Energy Metall Ind*, 2012, 31(5): 28
(顾鹏望, 温治, 豆瑞锋, 等. 艾奇逊石墨化炉炉温分布特性的仿真研究. 冶金能源, 2012, 31(5): 28)
- [21] Xu H F, Liu C D, Wang Y B, et al. Numerical simulation of heat field in lengthwise graphitization furnace during heating process. *Carbon Tech*, 2009, 28(1): 1
(许海飞, 刘朝东, 王玉彬, 等. 内热串接石墨化炉加热过程热场数值模拟. 炭素技术, 2009, 28(1): 1)