

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.³
C25C 3/08

(45) 공고일자 1981년03월26일
(11) 공고번호 특 1981-0000262

(21) 출원번호	특 1977-0000058	(65) 공개번호
(22) 출원일자	1977년01월12일	(43) 공개일자

(71) 출원인	알루미늄 페치니 베나드 데 파세머 프랑스공화국 69003 리옹시 르 드 보넬러 28
----------	--

(72) 발명자	장-마리 사라 스페인왕국 라 코루나 비레이 오소리오 25
(74) 대리인	이윤모

심사관 : 이진우

(54) 용융 전해조의 브라스킹(brasquing) 방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

용융 전해조의 브라스킹(brasquing) 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 알루미나 용융전해조의 수직 단면도.

제2도는 다른 형태의 알루미나 용융 전해조의 수직단면도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 사용된 브라스크(brasque)의 처리에서 나오는 탄소, 나트륨과 칼슘의 불화물, 알루미나, 나트륨과 칼슘의 황화물의 혼합물이 그 성분들이 결합제와 임의로 함유되어 있는 알루미나 용융전해조의 새로운 브라스킹 방법에 관한 것이다.

본 발명의 문액중에서, "사용된 브라스크"란 알루미나 용융 전해조가 용융된 전해액과 금속의 제거 후 공정이 완결되어 닫혀질 때 전해조의 측벽과 바닥에 남은 탄소함유 내화성 생성물을 말한다.

알루미늄 산업에서 지금까지는 알루미나 용융 전해조의 드브라스킹(debrasquing) 생성물이 아무 예비처리도 없이 이들을 슬랙(slag) 더미에 쏟아버리거나 혹은 물속에 가라앉혀서 처리되었다.

재활용 시책에 부응하여, 알루미늄 산업에서는 사용된 브라스크에 들어 있거나 혹은 그로부터 간단한 화학적 변형처리에 의해 추출되는 기본성분들을 회수하려는 시도가 되어졌다.

예를 들어, 전해로의 차아코울 베드(charcoal bed)로부터 빙정석을 회수하는 공정에 있어서, 파쇄된 차아코울은 알칼리 용액으로 처리되고, 불용성 성분들은 여과되며, 빙정석은 알칼리 중탄산염이나 탄산을 첨가하여 침전된다. 사용된 브라스크에서 나온 40% 탄소에 상당하는 탄소 함유부분은 제거되고, 여과되고, 세척 및 건조되어 임의로 새로운 베드를 만드는데 사용된다.

또 하나의 공정은 차아코울 베드에서 분리된 다음에 이루어진다. 염기성 빙정석의 함유도가 높은 화합물이 풍부한 미세한 조성의 생성물로 구성된 스크린을 통과한 부분은 쓸아버리거나 혹은 빙정석 함유제품을 생산하는데 사용되고, 한편 차아코울이 포함된 남은 부분은 새로 브라스크반죽을 만드는 데 사용된다.

이와같은 공정은 1.6mm 매시의 스크린에서 분리된 다음에 이루어진다. 염기성 빙정석의 함유도가 높은 화합물이 풍부한 미세한 조성의 생성물로 구성된 스크린을 통과한 부분은 쓸아버리거나 혹은 빙정석 함유제품을 생산하는데 사용되고, 한편 차아코울이 포함된 남은 부분은 새로 브라스크반죽을 만드는 데 사용된다.

이같은 모든 장점에도 불구하고, 이 공정에는 다음과 같은 결점이 있다. 그라인드 된 후에 남은 입자크기 1.6mm 미만의 부분은 나트륨과 불소가 풍부하게 들어 있으며 일반적으로 처리되지 않아서 주위환경을

오염시킨다.

따라서 사용된 브라스크의 재활용을 위한 종래 공정들은 다음과 같은 점에 있어서 부적합하다. 즉 오염 문제가 완전히 해결되지 않고 있으며 사용된 브라스크에서 나온 그라인드된 생성물에서 가장 작은 입자들을 제거하는 것이 필요하거나 혹은 재활용하는 노력의 고도의 복잡한 처리조차도 소용이 없는 것이다.

또한 회수된 탄소만이 탄소함유 음극블럭이나 혹은 "사이드-슬랩(side-slab)으로 더욱 일반적으로 알려진 전해조의 측벽을 조립하는데 사용된다는 것이 알려졌다.

선행기술의 결점과 부적합함에 착안하여, 본 발명은 사용된 브라스크의 완전한 재활용 방법을 완성시킨 것이다.

본 발명의 목적은, 공지된 방법에 의하여 알루미늄 용융전해조의 바닥과 벽의 그라인드 된 탄소함유 내화성 생성물을 처리하여 사용된 브라스크의 회수로부터 알루미나 용융전해조를 브라스킹하는 새로운 방법을 제공하는 것으로, 다음의 사실이 종래방법과 다르다.

(a) 전해조의 바닥과 측벽이 탄소, NaF , CaF_2 , Al_2O_3 , Na_2SO_4 및 CaSO_4 의 혼합물로 구성된 열 절연 베드에 의해 덮여진다.

(b) 열절연 베드위에 놓이고 전기 전도성 성분을 함유하는 음극이 탄소, NaF , CaF_2 , Al_2O_3 , Na_2O 및 결합제의 혼합물로 구성되는 브라스크 반죽으로 만들어진다.

종래 방법을 사용하면 사용된 브라스크는 먼저 적당한 입자크기로 그라인드된 다음 강한 알칼성 약품으로 처리되어 대부분의 나트륨과 알루미늄의 불화물이 용해된다. 적당히 여과시켜서, 건조물질의 적어도 35%중량과 같은 일정량의 탄소를 함유하고 있으며 그 나머지는 불화나트륨, 불화칼슘, 불화알미늄, 산화나트륨 및 알루미나의 혼합물로 형성된 고체부분이 액체부분으로부터 분리된다.

이 고체부분이, 사용된 브라스크의 초기처리 중에 회수되고 그리고 감소된 압력하에서 혹은 대기압하에서 원유를 증류했을 때 찌꺼기로 남는 석유 피치로부터 혹은 석탄을 코우크로 만들때 나오는 타아르의 중류에서 찌꺼기로 남아서 열처리되는 코울 타르피치로부터 일반적으로 선택되는 결합제가 첨가되는 성분들로 만들어지는 브라스크 반죽의 준비를 위하여 사용된다.

본 발명에 의하면, 브라스크 반죽은 중량%로 표시하여 다음과 같이 조성된다. 40에서 80%까지의 탄소, 0에서 30%까지의 NaF , 0에서 8%까지의 CaF_2 , 0에서 3%까지의 불화알미늄, 0에서 5%까지의 산화나트륨 그리고 0에서 20%까지의 알루미나 및 10에서 20까지의 결합제들로 조성된다.

알칼리 처리후 수집된 액체부분은 다시 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 형태로 되는 것이 좋은 칼슘 이온으로 처리되어 불화칼슘을 침전시켜 분리시키고 NaOH 를 재생시킨다. 이같이 분리된 다음 수집된 모액의 일부는 H_2SO_4 같은 산으로 중화되고 나머지는 사용된 브라스크의 처리를 위해 재순환된다. 이와같이 되어 불화나트륨, 불화칼슘, 알루미나, 나트륨과 칼슘의 황화물 및 어느 정도 양의 탄소를 함유한 결정화된 혼합물이 얻어진다.

이 두번째 결정화된 혼합물로, 보통 내화벽돌과 혹은 알루미나로 만들어지는 전해조의 베드의 그 부분을 상기 혼합물로 구성된 열 절연베드로 대체하는 것이 가능하다는 것이 발견되었다.

또한 본 발명에 의한 열 절연베드는 전해조의 측벽을 따라 배열되어 이 벽돌을 용융 전해액으로부터 보호한다는 것이 발견되었다.

본 발명에 따른 방법에 의하면, 전해조의 바닥과 측벽을 형성하게 되는 이 열절연 혼합물은 중량%로 표시하여 0에서 100%까지의 탄소, 0에서 10% 까지의 NaF , 0에서 100%까지의 CaF_2 , 10에서 25%까지의 Al_2O_3 및 0에서 30%까지의 Na_2SO_4 와 CaSO_4 를 함유한다.

열절연 베드에 놓이는 전류가 흐르는 음극과 피이더 바아(feeder bars)는 이와같이 만들어진다.

본 발명에 의하면, 음극은 브라스크 반죽으로 완전히 혹은 부분적으로 만들어진다. 첫번째 변형에 있어서, 음극은 상기 결정화된 성분들과 탄소를 함유하는 브라스크 반죽의 두꺼운 층으로 만들어지고, 이 혼합물은 결합체를 첨가하여 점성이 생긴다. 이 경우 전류의 피이더바아는 음극집단에 삽입된다.

두번째 변형에 있어서, 음극은 브라스크 반죽으로 일체로 되게 성형된 탄소를 조립하여 형성된다. 이 경우 전류 피이더바아는 탄소블럭 내에 이 목적으로 형성된 채널안으로 끼워진다.

본 발명은 첨부도면과 관련된 다음 설명으로 부터 더 잘 이해될 것이다. 제1도에서, 전해조는 선행기술에 따라 내화벽돌로 만들어지는 바닥이 사용된 브라스크의 처리에서 얻어지는 불화나트륨, 불화칼슘, 알루미나, 나트륨과 칼슘의 황화물 및 탄소의 결정화된 혼합물로 구성되는 열절연베드 2로 형성되는 탱크 1을 포함하고 있다. 열 절연베드 2는 전해조 1의 측벽을 따라 3에서 올라간다. 음극 5로 전류를 공급하기 위한 바아 4는 열절연 베드위에 놓이고, 음극은 사용된 브라스크의 처리에서 나오는 탄소와 결정화된 성분 및 결합제로서 피치를 함유하는 브라스크 반죽의 두꺼운 층으로 만들어진다.

제2도는 다른 형태의 알루미나 용융전해조의 수직단면도이다. 탱크 1은 사용된 브라스크의 처리에서 얻어지는 불화나트륨과, 불화 칼슘, 나트륨과 칼슘의 황화물 및 탄소의 결정화된 혼합물로 구성되며 탱크 1의 측벽을 따라 3에서 약물 위로 연장되는 열절연 베드 2에 의해 형성되는 바닥을 포함하고 있다. 이 경우 음극은 성형된 탄소블럭 6과 음극블럭 6이 7에서 결합되게 하는 브라스크 반죽을 조립하여 형성된다.

유사하게, 예를들어 음극은 판 8에 의해 전해조 1의 측벽에 그리고 9에서 임의로 성형된 브라스크 반죽으로 형성되는 경사면에 의해 결합된다.

[예 1]

알루미나 용융 전해조는 불소를 함유하고 나트륨을 함유하는 성분을 그라인딩 및 용해한 후에 불용성 부분을 분리하고 그 다음 추출된 용액에 석회석을 첨가하여 주성분의 하나인 불화칼슘을 얻는 단계로 구성되는 공정에 의해 사용된 브라스크에서 추출된 성분으로 갖추어졌다.

세척하고, 재결정화 하고 건조시킨 후에, 다음과 같은 중량%로 조성되는 결정화된 탄소 함유 혼합물을 얻었다. 탄소 50%, 불화칼슘 25%, 알루미나 15% 그리고 황화나트륨과 황화칼슘 10%.

이 혼합물을 탱크의 바닥에 붙여서 탱크의 면을 따라 위로 연장되는 열절연 베드를 형성시켰다.

그 다음 탄소음극 블럭을 열절연 베드위에 놓고 브라스크 반죽으로 함께 결합시켰다. 여기서 이 브라스크 반죽은 중량%로 탄소 70%, NaF 5%, CaF₂ 6%, Na₂O 3% 그리고 Al₂O₃ 16%를 함유하는 85%의 고체 혼합물과 결합제로서 코오크를 만드는 코울 타아르 피치가 15% 포함된다.

이 전해조의 용량은 9000암페아였으며 6000시간동안 중단되지 않고 작동되었다. 이 기간의 마지막에는, 전해조가 바닥과 벽의 음극의 상태를 관찰하기 위해 자율적으로 닫혀졌다. 때이른 열화는 발견되지 않았다. 알루미늄의 질은 종래 공정에 비해 변하지 않았다.

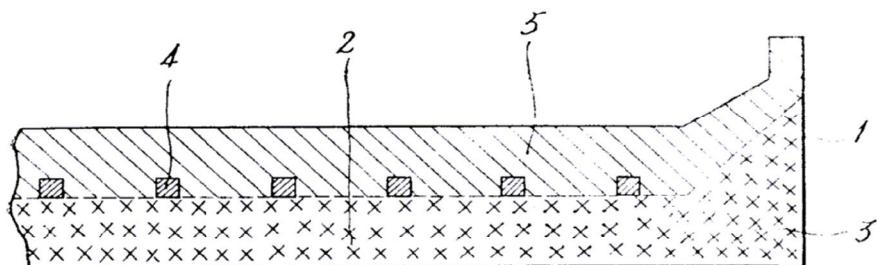
(57) 청구의 범위

청구항 1

공지된 방법에 의하여 사용된 바닥과 벽의 그라인드된 탄소함유 내화성 생성물을 처리하고 불용성 성분을 여과하여, 사용된 브라스크의 회수로부터 알루미나 용융 전해조의 바닥과 측벽을 브라스킹하는 방법에 있어서, 탄소, NaF, CaF₂, Al₂O₃, Na₂SO₄ 및 CaSO₄의 혼합물로 구성되는 열절연베드로 전해조의 바닥과 측벽을 덮는 단계와, 탄소, NaF, CaF₂, Al₂O₃, AlF₃, Na₂O 및 결합제의 혼합물로 구성되는 사용된 브라스크에서 나온 브라스크 반죽으로된 열 절연베드의에 놓이는 음극장치에 피이더장치를 공급하는 단계에 의하여 개선되는 알루미나 용융전해조의 바닥과 측벽의 브라스킹 방법.

도면

도면1



도면2

