



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103028592 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 10

(21) 申请号 201210511926. 8

(22) 申请日 2012. 12. 04

(71) 申请人 贵州铝城铝业原材料研究发展有限
公司

地址 550014 贵州省贵阳市白云区铝及铝加
工基地云环东路铝城铝业

(72) 发明人 邹建明

(74) 专利代理机构 北京联创佳为专利事务所
(普通合伙) 11362

代理人 王娟 郭防

(51) Int. Cl.

B09B 3/00 (2006. 01)

B09B 5/00 (2006. 01)

G02F 1/44 (2006. 01)

C25C 3/06 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种电解槽大修槽渣回收用水的循环利用方
法

(57) 摘要

本发明公开了一种电解槽大修槽渣回收用水的循环利用方法,其特征在于,对电解槽大修槽渣进行水浸,使得电解槽大修槽渣中的氟化钠溶于水,去除电解槽大修槽渣中的氟,处理过程中的用水,通过反渗透水处理系统进行回收,分离得到的清水循环使用,得到的高氟残渣制作冶金造渣剂,实现生产用水的循环使用。本发明将电解槽大修槽渣中难以去除的氟化盐分离,提高了电解槽大修槽渣的回收利用价值,使其变废为宝,实现了电解槽大修槽渣经济、无污染回收,从根本上消除污染隐患。

1. 一种电解槽大修槽渣回收用水的循环利用方法,其特征在于:对电解槽大修槽渣进行水浸,使得电解槽大修槽渣中的氟化钠溶于水中,去除电解槽大修槽渣中的氟,处理过程中的用水,通过反渗透水处理系统进行回收,分离得到的清水循环使用,得到的高氟残渣制作冶金造渣剂,实现生产用水的循环使用。

2. 根据权利要求1所述的电解槽大修槽渣回收用水的循环利用方法,其特征在于:包括下述步骤:

a、对电解槽大修槽渣进行分选,分别得到电解质块料、阴极棒、废阴极炭块、废耐火砖、废保温砖、废绝热板,以及剩余的混合渣料;

b、对废阴极炭块进行水浸,得到浸泡散开的粉料和块料,将其中的块料选出,选出的块料通过破碎,再次水浸,再次选出其中的块料干燥后作为制作阴极炭块的骨料,剩余的粉料进行磨粉处理,再浮选,得到碳粉;

c、废耐火砖为高铝耐火砖,将高铝耐火砖进行水浸,得到浸泡散开的粉料和块料,将块料选出,选出的块料通过破碎,再次水浸,选出块料,干燥后作为制作耐火砖的骨料进行回收,剩余的粉料进行磨粉处理,制作冶金造渣剂;

废耐火砖为碳化硅-氮化硅耐火砖,对碳化硅-氮化硅耐火砖进行水浸,得到浸泡散开的粉料和块料,将其中的块料选出,选出的块料通过破碎,再次水浸,再次选出其中的块料作为制作耐火砖的骨料,剩余的粉料进行磨粉处理,再浮选,得到耐火砖粉料,所得的耐火砖骨料和粉料,通过干燥后,在1700-1900℃进行高温煅烧,将其中的氟化钠气化,得到高纯度的耐火砖材料;

d、对废保温砖或废绝热板分别进行水浸,得到浸泡散开的粉料和块料,将块料选出,选出的块料通过破碎,再次水浸,选出块料,干燥后分别作为制作保温砖或绝热板的骨料进行回收,剩余的粉料进行磨粉处理,制作冶金造渣剂;

e、对混合渣料进行磨粉处理,然后浮选,选出其中的碳粉、耐火材料粉料,剩余的粉料制作冶金造渣剂;

所述各步骤中的水通过反渗透水处理系统进行回收,分离得到的清水循环使用,得到的高氟残渣制作冶金造渣剂。

3. 根据权利要求1所述的电解槽大修槽渣回收用水的循环利用方法,其特征在于:所述步骤b中所得的阴极炭块骨料和碳粉,通过干燥后,在1700-1900℃进行高温煅烧,将其中的氟化钠、硫气化,得到高纯度的碳素材料。

一种电解槽大修槽渣回收用水的循环利用方法

[0001]

技术领域

[0002] 本发明涉及一种电解槽大修槽渣回收用水的循环利用方法,属于电解槽大修槽渣处理技术领域。

背景技术

[0003] 铝电解槽一般在使用 4~5 年后需进行大修,我国多数企业平均槽寿命在 1500 天左右,大修时清除的废内衬,即为电解槽大修渣,该渣内含有可溶性氟化物。大修渣主要包括废阴极炭块、废耐火砖、扎糊、废保温砖、耐火粉、耐火灰浆及废绝热板等。其产生量约为 30kg/t·Al (相对数,随槽龄长短而变),目前全国电解铝产能超过 900 万 t/a,则大修渣产生量在 27 万 t/a 左右。

[0004] 铝电解生产采用熔盐电解法。即以氧化铝为原料,以氟化盐(冰晶石、氟化铝)为熔剂,在电解生产过程中,一部分含氟电解质被炭质槽内衬吸收,再扩散到其它筑炉材料中。

[0005] 根据国家 1996 年就颁布的《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);电解槽大修渣因吸附氟化物和少量的氰化物属于危险固体废物,如不进行有效的综合利用和无害化处理或贮存处置不当,将对土壤和地下水存在长期潜在的污染影响。

[0006] 现有技术中,对铝电解槽大修槽渣的处理方法如下:

1、在废阴极炭块中加入石灰使之与其中的电解质发生反应,得到氟化钙、氟化钠和氟化铝,使氟得到固化以重新利用,回收的炭重新用于制造阴极材料,但处理费用太高。

[0007] 2、利用水泥窑炉内部反应温度高,炭块在流程中停留时间长等条件,使废阴极炭块中的有害物质在高温环境中进行分解置换,并最终固化在水泥熟料中,同时废阴极炭块中的碳作为燃料降低了煤的消耗。但是,采用该方法的缺点也非常明显:氟对耐火砖有损害,并且氟容易随烟气排放入空气造成大气污染;废阴极炭块中钠的含量极高,会对水泥后期强度有影响。

[0008] 3、山东铝厂早在 1982 年就开始利用废炭块加入氧化铝熟料烧成窑代替部分无烟煤使用,虽然已通过国家鉴定,取得较好的效果,但不能做到大宗量、高附加值利用。

[0009] 4、国内外对废 SiC-Si₃N₄ 废耐火砖处理技术的研究基本处于空白。

[0010] 5、国内外对电解铝含氟废料处理生产用水的循环利用的研究基本处于空白。

[0011] 上述处理电解槽大修槽渣的方法都因不能大宗量、高附加值利用电解槽大修槽渣,所以实现工业应用的并不多,致使绝大多数铝电解槽大修槽渣仍被弃置。

[0012] 电解槽大修渣无论是贮存或填埋,都要投入巨额的投资费用和运行管理费用,且存在长期的潜在污染隐患。因此对大修渣进行无害化处理,将其变废为宝,从根本上消除污染隐患,则是最佳和最终方案。

发明内容

[0013] 本发明的目的在于,提供一种电解槽大修槽渣回收用水的循环利用方法。将大修槽渣中碳、氟化盐、电解质、保温材料、耐火材料分离、提纯之后,使其成为符合工业应用标准的原料,用于提高大修槽渣的综合利用,回收处理过程中的用水能够循环利用,没有二次污染。

[0014] 本发明的技术方案。电解槽大修槽渣回收用水的循环利用方法,对电解槽大修槽渣进行水浸,使得电解槽大修槽渣中的氟化钠溶于水,去除电解槽大修槽渣中的氟,处理过程中的用水,通过反渗透水处理系统进行回收,分离得到的清水循环使用,得到的高氟残渣制作冶金造渣剂,实现生产用水的循环使用。

[0015] 上述的电解槽大修槽渣回收用水的循环利用方法,包括下述步骤:

a、对电解槽大修槽渣进行分选,分别得到电解质块料、阴极棒、废阴极炭块、废耐火砖、废保温砖、废绝热板,以及剩余的混合渣料;

b、对废阴极炭块进行水浸,得到浸泡散开的粉料和块料,将其中的块料选出,选出的块料通过破碎,再次水浸,再次选出其中的块料干燥后作为制作阴极炭块的骨料,剩余的粉料进行磨粉处理,再浮选,得到碳粉;

c、废耐火砖为高铝耐火砖,将高铝耐火砖进行水浸,得到浸泡散开的粉料和块料,将块料选出,选出的块料通过破碎,再次水浸,选出块料,干燥后作为制作耐火砖的骨料进行回收,剩余的粉料进行磨粉处理,制作冶金造渣剂;

废耐火砖为碳化硅-氮化硅耐火砖,对碳化硅-氮化硅耐火砖进行水浸,得到浸泡散开的粉料和块料,将其中的块料选出,选出的块料通过破碎,再次水浸,再次选出其中的块料作为制作耐火砖的骨料,剩余的粉料进行磨粉处理,再浮选,得到耐火砖粉料,所得的耐火砖骨料和粉料,通过干燥后,在 1700-1900℃进行高温煅烧,将其中的氟化钠气化,得到高纯度的耐火砖材料;

d、对废保温砖或废绝热板分别进行水浸,得到浸泡散开的粉料和块料,将块料选出,选出的块料通过破碎,再次水浸,选出块料,干燥后分别作为制作保温砖或绝热板的骨料进行回收,剩余的粉料进行磨粉处理,制作冶金造渣剂;

e、对混合渣料进行磨粉处理,然后浮选,选出其中的碳粉、耐火材料粉料,剩余的粉料制作冶金造渣剂;

所述各步骤中的水通过反渗透水处理系统进行回收,分离得到的清水循环使用,得到的高氟残渣制作冶金造渣剂。

[0016] 上述的电解槽大修槽渣回收用水的循环利用方法,所述步骤 b 所得的阴极炭块骨料和碳粉,通过干燥后,在 1700-1900℃进行高温煅烧,将其中的氟化钠、硫气化,得到高纯度的碳素材料

对于电解槽大修槽渣,以某电解铝厂的 160KA 预焙槽为例,大修渣中各类物质组成情况见表 1。

[0017] 表 1 160KA 预焙槽大修渣组成情况

组成	阴极炭块	耐火砖	扎糊	保温砖	耐火粉	耐火灰浆	绝热板	合计
产生量 (t/槽)	19.42	12.78	8.18	4.60	4.60	1.02	0.51	51.11
比例 (%)	38.00	25.00	16.00	9.00	9.00	2.00	1.00	100.00

其中,阴极炭块、扎糊的主要成分是碳,耐火砖又分为高铝耐火砖和 $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ 复合材料耐火砖,还有成块的保温砖和绝热板等可分选出来。同时,电解槽大修槽渣还会有少量的电解质以及阴极棒,分选出来后即可回收利用。本发明的方法,先通过初步分选,得到各种块料,然后通过水浸,由于氟化盐能溶于水中,而吸附氟化盐(氟化钠为主)高的块料就会浸泡散开。剩余的块料吸附氟化盐低,分选剩余块料再次破碎、浸泡后,能得到高纯度的块料,如阴极炭块料、耐火砖块料、保温砖块料和绝热板块料等,可以作为各种产品的骨料,提高了经济价值。对于回收处理过程中的用水,通过反渗透水处理系统进行回收,分离得到的清水循环使用,得到的高氟残渣制作冶金造渣剂,实现生产用水的循环使用。对于剩余的粉料,阴极炭块的粉料通过球磨,浮选后,能够得到碳粉,再经过电炉高温煅烧,得到高纯碳素原料,剩余各种含氟渣料可以制作替代 CaF_2 的冶金造渣剂。发明对电解槽大修槽渣进行无害化资源化深度处理,采用先进的工艺技术和措施,将电解槽大修槽渣中难以去除的氟化盐分离,提高了电解槽大修槽渣的回收利用价值,使其变废为宝,实现了电解槽大修槽渣经济、无污染回收,从根本上消除污染隐患。本发明的工艺技术能够变废为宝,能耗低,生产过程中没有二次污染问题,实现了自身清洁生产,适合于电解槽大修槽渣的大宗量、高附加值的利用。

具体实施方式

[0018] 本发明的实施例 1。电解槽大修槽渣回收用水的循环利用方法,对电解槽大修槽渣进行水浸,使得电解槽大修槽渣中的氟化钠溶于水中,去除电解槽大修槽渣中的氟,处理过程中的用水,通过反渗透水处理系统进行回收,分离得到的清水循环使用,得到的高氟残渣制作冶金造渣剂,实现生产用水的循环使用。

[0019] 具体方法包括下述步骤:

a、对电解槽大修槽渣进行分选,分别得到电解质块料、阴极棒、废阴极炭块、废耐火砖、废保温砖、废绝热板,以及剩余的混合渣料。其中,电解质块料主要是铝,可以直接回收到电解铝厂,阴极棒是铁棒,也可直接回收。

[0020] b、对废阴极炭块进行水浸,氟化盐溶于水中,吸附了氟化盐的阴极炭块会散开,得到浸泡散开的粉料和块料,将其中的块料选出,选出的块料吸附的氟化盐少,将选出的块料通过破碎,再次水浸,进一步除去氟化盐,再次选出其中的块料干燥后作为制作阴极炭块的骨料,剩余的粉料进行磨粉处理,再浮选,得到碳粉。所得的阴极炭块骨料和碳粉,通过干燥后,在 $1700-1900^\circ\text{C}$ 进行高温煅烧,将其中的氟化钠、硫化物,得到高纯度的碳素材料

c、废耐火砖为高铝耐火砖,将高铝耐火砖进行水浸,得到浸泡散开的粉料和块料,将块料选出,选出的块料通过破碎,再次水浸,选出块料,干燥后作为制作耐火砖的骨料进行回收,剩余的粉料进行磨粉处理,制作冶金造渣剂;

废耐火砖为碳化硅-氮化硅耐火砖,对碳化硅-氮化硅耐火砖进行水浸,得到浸泡散开

的粉料和块料,将其中的块料选出,选出的块料通过破碎,再次水浸,再次选出其中的块料作为制作耐火砖的骨料,剩余的粉料进行磨粉处理,再浮选,得到耐火砖粉料,所得的耐火砖骨料和粉料,通过干燥后,在 1700-1900℃进行高温煅烧,将其中的氟化钠气化,得到高纯度的耐火砖材料。

[0021] d、对废保温砖或废绝热板分别进行水浸,得到浸泡散开的粉料和块料,将块料选出,选出的块料通过破碎,再次水浸,选出块料,干燥后分别作为制作保温砖或绝热板的骨料进行回收,剩余的粉料进行磨粉处理,制作冶金造渣剂。

[0022] e、对混合渣料进行磨粉处理,然后浮选,选出其中的碳粉、耐火材料粉料,剩余的粉料制作冶金造渣剂。

[0023] 所述各步骤中的水通过反渗透水处理系统进行回收,分离得到的清水循环使用,得到的高氟残渣制作冶金造渣剂。

[0024] 本发明的实施例 2。电解槽大修槽渣回收用水的循环利用方法,包括下述步骤:

a、对电解槽大修槽渣进行分选,分别得到电解质块料、阴极棒、废阴极炭块、废耐火砖、废保温砖、废绝热板,以及剩余的混合渣料。

[0025] b、对废阴极炭块进行水浸 2-3 天,得到浸泡散开的粉料和块料,将粒径大于 1 厘米的块料选出,选出的块料通过破碎至粒径 0.5 厘米,再次水浸,选出粒径大于 0.3 厘米的块料,干燥后作为制作阴极炭块的骨料,剩余的粉料进行磨粉,浮选,得到碳粉。所得的阴极炭块骨料和碳粉,通过干燥后,在 1700-1900℃进行高温煅烧,将其中的氟化钠、硫气化,得到高纯度的碳素材料。

[0026] c、废耐火砖为废高铝耐火砖,将废高铝耐火砖进行水浸 2-3 天,得到浸泡散开的粉料和块料,将粒径大于 1 厘米的块料选出,选出的块料通过破碎至粒径 0.5 厘米,再次水浸,选出粒径大于 0.3 厘米的块料,干燥后作为制作耐火砖的骨料进行回收,剩余的粉料进行磨粉处理,制作冶金造渣剂。

[0027] 当废耐火砖为碳化硅-氮化硅耐火砖时,由于碳化硅-氮化硅耐火砖价值较高,可以采用步骤 b 中对阴极炭块的回收工艺进行处理,具体如下,对碳化硅-氮化硅耐火砖进行水浸 2-3 天,得到浸泡散开的粉料和块料,将粒径大于 1 厘米的块料选出,选出的块料通过破碎至粒径 0.5 厘米,再次水浸,再次选出粒径大于 0.3 厘米的块料干燥后作为制作耐火砖的骨料,剩余的粉料进行磨粉处理,再浮选,得到耐火砖粉料。得到耐火砖粉料,所得的耐火砖骨料和粉料,通过干燥后,在 1700-1900℃进行高温煅烧,将其中的氟化钠气化,得到高纯度的耐火砖材料。

[0028] d、对废保温砖或废绝热板分别进行水浸,得到浸泡散开的粉料和块料,将块料选出,选出的块料通过破碎,再次水浸,选出块料,干燥后分别作为制作保温砖或绝热板的骨料进行回收,剩余的粉料进行磨粉处理,制作冶金造渣剂;

e、对混合渣料进行磨粉处理,然后采用现有的浮选工艺,选出其中的碳粉、耐火材料粉料,剩余的粉料制作冶金造渣剂。

[0029] 上述各步骤中的用水,通过反渗透水处理系统进行回收,分离得到的清水循环使用,得到的高氟残渣,与之前得到的粉料一起制作冶金造渣剂。

[0030] 本发明的实施例 3。电解槽大修槽渣回收用水的循环利用方法,包括下述步骤:

a、对电解槽大修槽渣进行分选,分别得到电解质块料、阴极棒、废阴极炭块、废耐火砖、

废保温砖、废绝热板,以及剩余的混合渣料。

[0031] b、对废阴极炭块进行水浸 2 天,得到浸泡散开的粉料和块料,将粒径大于 3 厘米的块料选出,选出的块料通过破碎至粒径 1 厘米,再次水浸,选出粒径大于 0.6 厘米的块料,干燥后作为制作阴极炭块的骨料,剩余的粉料进行磨粉,浮选,得到碳粉。所得的阴极炭块骨料和碳粉,通过干燥后,在 1700-1900℃进行高温煅烧,将其中的氟化钠、硫气化,得到高纯度的碳素材料。

[0032] c、废耐火砖为废高铝耐火砖,将废高铝耐火砖进行水浸 2-3 天,得到浸泡散开的粉料和块料,将粒径大于 3 厘米的块料选出,选出的块料通过破碎至粒径 1 厘米,再次水浸,选出粒径大于 0.6 厘米的块料,干燥后作为制作耐火砖的骨料进行回收,剩余的粉料进行磨粉处理,制作冶金造渣剂。

[0033] 当废耐火砖为碳化硅-氮化硅耐火砖时,由于碳化硅-氮化硅耐火砖价值较高,可以采用步骤 b 中对阴极炭块的回收工艺进行处理,具体如下,对碳化硅-氮化硅耐火砖进行水浸 2-3 天,得到浸泡散开的粉料和块料,将粒径大于 3 厘米的块料选出,选出的块料通过破碎至粒径 1 厘米,再次水浸,再次选出粒径大于 0.6 厘米的块料干燥后作为制作耐火砖的骨料,剩余的粉料进行磨粉处理,再浮选,得到耐火砖粉料。得到耐火砖粉料,所得的耐火砖骨料和粉料,通过干燥后,在 1700-1900℃进行高温煅烧,将其中的氟化钠气化,得到高纯度的耐火砖材料。

[0034] d、对废保温砖或废绝热板分别进行水浸,得到浸泡散开的粉料和块料,将块料选出,选出的块料通过破碎,再次水浸,选出块料,干燥后分别作为制作保温砖或绝热板的骨料进行回收,剩余的粉料进行磨粉处理,制作冶金造渣剂;

e、对混合渣料进行磨粉处理,然后采用现有的浮选工艺,选出其中的碳粉、耐火材料粉料,剩余的粉料制作冶金造渣剂。

[0035] 上述各步骤中的用水,通过反渗透水处理系统进行回收,分离得到的清水循环使用,得到的高氟残渣,与之前得到的粉料一起制作冶金造渣剂。