NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO (11) **168029** (13) **B**

(51) Int Cl[5] C 01 F 7/50, C 01 D 3/02, C 01 B 7/19

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr 840264
(22) Inng. dag 24.01.84
(24) Løpedag 24.01.84
(41) Alm. tilgj. 26.07.84
(44) Utlegningsdag 30.09.91
(62)

(86) Int. inng. dag og søknadsnummer

(85) Videreføringsdag
(30) Prioritet 25.01.83, GB, 8301974

(71/73) Søker/Innehaver Alcan International Limited, 1188 Sherbrooke Street West, Montreal, QC, CA
(72) Oppfinner(e) Gordon Lever, ON, CA
(74) Fullmektig Oslo Patentkontor AS, Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte ved behandling av kryolittinneholdende avfallsmateriale fra elektrolytiske celler som anvendes ved fremstilling av aluminium.**

(56) Anførte publikasjoner Britisk (GB) patentsøknad, publ.nr. 2056425, USA (US) patent nr. 3106448, 1871723, 3450609

(57) Sammendrag

Fluoridinneholdende avfall, særlig slik som oppstår innen aluminiumindustrien såsom brukte celleforinger fra reduksjonsceller oppsluttes med vandig natrium-hydroksyd for omdannelse av natriumkryolitt til NaF.

Ved anvendelse av meget sterk natriumhydroksyd vil fast NaF forbli i den faste rest etter fjernelse av den gjenværende væske og kan gjenvinnes fra slike rester ved vannutlutning.

Som et alternativ kan en svakere natriumhydroksyd-oppløsning anvendes i oppslutningstrinnet og deretter utkrystalliseres fra den gjenværende væske NaF etter separasjon fra den faste rest, ved inndampning og/eller avkjøling av væsken. Det utfelte NaF blir deretter passende gjenoppløst i vann.

NaF oppløsningen erholdt ved den ene eller andre rute blir deretter fortrinnsvis underkastet elektrodialyse for å gjenvinne en oppløsning av HF fra denne. En slik HF oppløsning blir passende omdannet til AlF_3 ved omsetning med aluminiumoksyd.

Foreliggende oppfinnelse vedrører behandling av kryolitt-inneholdende avfallsfóringsmateriale fra elektrolytiske celler som anvendes ved fremstilling av aluminium, slik som angitt i krav 1's ingress.

Etter endt tjenestetid for foringsmaterialet for cellen er det nødvendig å behandle materialet før dette dumpes som avfall for å sikre at fluorinneholdende bestanddeler ikke kan lutes ut fra materialet og bevirke en uakseptabel høy forurensning av grunnvannet som det kommer i kontakt med. Brukt celleforing inneholder fluor både i form av vannoppløselig NaF og i form av natriumkryolitt. Natriumkryolitt som i det vesentlige er uoppløselig frigjør oppløselige klorider i kontakt med normalt overflatevann. Da fluor har en viss økonomisk verdi, spesielt når det omdannes til AlF_3 så finnes det et økonomisk insitament for å gjenvinne en så stor andel som mulig av fluoridinnholdet fra brukte celleforinger i den grad det finnes økonomisk gunstig.

Mange forskjellige alternative fremgangsmåter for gjenvinning av fluor er fremsatt i løpet av en tidsperiode på mange år. De fleste slike fremgangsmåter har krevet anvendelse av kraftige betingelser med hensyn til temperatur og/eller trykk og innebefatter anvendelse av kostbare trykk-kar eller syreresistente reaktorer.

Foreliggende fremgangsmåte nærmer seg problemet fra en annen retning. Ved foreliggende fremgangsmåte behandles det brukte foringsmaterialet med en natriumhydroksydoppløsning i et tidsrom og ved en temperatur som er nødvendig for å bryte ned natriumkryolitt til NaF i en slik grad at kryolittkonsentrasjonen i det brukte celleforingsmaterialet er så lav at det behandlede avfall, etter vannvasking, kan deponeres som et økologisk akseptabelt fyllmateriale som ikke ville resultere i særlig fluoridforurensning av overflatevann. Behandlingen i henhold til foreliggende oppfinnelse er basert på det faktum at oppløseligheten av NaF i en sterk natrium-

hydroksydoppløsning er meget liten.

I prinsipp omfatter fremgangsmåten ekstraksjon av den brukte celleforing med vandig natriumhydroksydoppløsning for å ekstrahere fluoridinnholdet som NaF og omdanne den brukte celleforing til et materiale som er økologisk deponerbart og ytterligere behandle og gjenvinne fast NaF. **Fremgangsmåten er særpreget ved det som er angitt i krav 1's karakteriserende del. Ytterligere særtrekk fremgår av kravene 2-10.**

Ekstraksjon av fluorinneholdende bestanddeler til NaF, basert på den lave oppløselighet av NaF i natriumhydroksydoppløsninger, kan utføres på forskjellige måter.

I henhold til en fremgangsmåte ble avfallet oppsluttet med meget sterk, fortrinnsvis varm natriumhydroksydoppløsning som omdanner natriumkryolitten til NaF og natriumaluminat. Det således dannede NaF er i det vesentlige uoppløselig og forblir sammen med natriumhydroksyduoppløselige bestanddeler av avfallet, som kan separeres fra natriumhydroksydoppløsningen. Avfallet vaskes med små mengder kaldt vann eller relativt svak natriumhydroksydoppløsning for å fjerne gjenværende sterk natriumhydroksydoppløsning. Kontakttiden er utilstrekkelig til å oppløse vesentlige mengder NaF. Resten blir deretter ekstrahert med ytterligere mengder vann eller tynn NaF oppløsning for å gjenvinne NaF i en høyere konsentrasjon.

I det etterfølgende vil "lut" bli anvendt for å angi en natriumhydroksydoppløsning.

I en annen fremgangsmåte anvendes en mindre konsentrert varm lut i en slik konsentrasjon at NaF i det vesentlige blir tatt opp i oppløsningen. Luten blir deretter konsentrert og/eller avkjølt for å utfelle NaF som deretter vaskes for å fjerne gjenværende lut. Det faste NaF kan deretter oppløses i varmt vann. Natriumfluoridinnholdet (og andre oppløselige fluorider) i den erholdte oppløsning kan deretter omdannes til HF eller

AlF_3 ved en elektrodialyseprosess. Når produktet av elektrodialysetrinnet er vandig HF blir denne fortrinnsvis omdannet til AlF_3 eller aluminiumhydroksydfluorid ved omsetning med aluminiumhydrat eller aluminiumoksyd.

Den separerte lut inneholder betydelige mengder natriumaluminat. I de fleste tilfeller vil en del av luten resirkuleres til behandlingstrinnet for brukt celleforing og resten kan man passende kvitte seg med som innmatning til et Bayer prosessanlegg, enten direkte eller etter sprøytetørkning.

Ved anvendelse av den først omtalte fremgangsmåte er natriumhydroksydoppløsningen 200-400 g/l (beregnet som Na_2CO_3), fortrinnsvis 250-350 g/l og kan anvendes ved en hvilken som helst temperatur fra kaldt og opptil kokepunktet, men fortrinnsvis 70-95°C. Behandlingstiden nødvendig for en i det vesentlige fullstendig nedbrytning av natriumkryolittinnholdet i avfallet er vanligvis i området 15-180 min., avhengig av temperaturen og konsentrasjonen av luten.

Når det anvendes en lut i det ovenfor nevnte konsentrasjonsområdet kan avfallet (hvis det er brukt "pot lining") satses i en mengde på 250-1250 g/liter lut, fortrinnsvis i et forhold på 800-1100 g/l.

Lutkonsentrasjonen i utlutningstrinnet for den brukte celleforing i den alternative fremgangsmåte utføres passende i området 20-70 g/l, fortrinnsvis 50-70 g/l (regnet som Na_2CO_3). Den brukte celleforing kan satses til luten i en mengde på 70-200 g/l, fortrinnsvis 80-150 g/l. Det er en sammenheng mellom tid og temperatur som er nødvendig for å oppnå den nødvendige høye ekstraksjonshastighet for fluoridene. Vanligvis kan utlutningsoperasjonen utføres ved en temperatur på 80°C til kokepunktet i løpet av 30-60 min., men utlutningen kan utføres ved en temperatur ned til 50°C men da med betydelig lengere behandlingstider.

Etter utlutning blir luten fortrinnsvis konsentrert til 180-

500 g/l (regnet som Na_2CO_3) for å bevirke utfelling av NaF, mens det utfelte NaF fortrinnsvis vaskes med en lut med en konsentrasjon i området 20-70 g/l, eksempelvis ny lut for tilførsel til utlutningstrinnet. En lut med tilsvarende eller noe høyere konsentrasjon kan anvendes for vasking av det behandlede avfall i en første syklus av fremgangsmåten før ekstraksjon med vann. Utlutning av NaF fra det behandlede avfall ble deretter utført ved en temperatur fra kald til kokepunktet, fortrinnsvis ved en temperatur i området 20-70°C. Tiden som var nødvendig for dette utlutningstrinn for å oppnå en i det vesentlige fullstendig oppløsning av NaF er typisk 10-180 min., avhengig av temperaturen. I det foretrukne temperaturområdet på 20-70°C er utlutningstiden 30-90 min. vanligvis tilstrekkelig ved en satsing av faststoffer i området 40-400 g/l, fortrinnsvis 75-200 g/l. Selv om det er foretrukket å utføre fremgangsmåten ved utlutning av det fluoridinneholdende avfall med lut i en av de to ovenfor nevnte konsentrasjonsområder så kan oppslutningen utføres med lut i et mellomliggende konsentrasjonsområde. Imidlertid vil det arbeidet med lut i en mellomliggende konsentrasjon generelt være uegnet da det nødvendiggjør både den etterfølgende vannutlutning av det behandlede avfall for gjenvinning av fast NaF og også konsentrasjon og/eller avkjøling av den separerte lut for å tilveiebringe utfelling av fast NaF. Imidlertid kan det i visse tilfeller være fordelaktig å gjøre dette p.g.a. nedsetning av oppslutningstiden og i høyere tilsetningsmengder sammenlignet med anvendelse av lut i området 20-70 g/l (som Na_2CO_3).

NaF oppløsningen som innmates til elektrodialysetrinnet har en styrke over 10 g/l og opptil metning. Fortrinnsvis har NaF oppløsningen som underkastes elektrodialyse en konsentrasjon på 30-40 g NaF/l.

Utlutning av brukt celleforingsmateriale med lut av relativt lav styrke blir ytterligere forklart under henvisning til de etterfølgende eksempler.

Eksempel 1.

Effekt av lutkonsentrasjon på utlutning.

Brukt celleforing type A med en sammensetning som vist i tabell 1 ble utlutet med lut med økende konsentrasjoner.

Lutoppløsningen ble holdt ved 90°C. Den brukte celleforing ble satset i en mengde på 100 gpl av luten og utlutningstiden var 30 min. Mengden av F (som NaF), Al_2O_3 og Na_2CO_3 gjenvunnet som prosentandel av den opprinnelige (pot)foring er gjengitt i tabell 2.

Tabell 1

SAMMENSETNING AV PRØVER AV BRUKT CELLEFORING

Bestanddel	vekt%	
	Type A	Type B
F total	14,2	11,9
F lutoppløselig	13,2	10,1
Al_2O_3 lutoppløselig	10,0	6,8
Na_2CO_3	2,5	0,7
SiO_2	5,0	32,7
Na total	13,3	8,1

NB. Resten utgjøres av karbon og lutuoppløselige bestanddeler såsom sterkt brent aluminiumoksyd.

Tabell 2

EFFEKT AV LUTKONSENTRASJON PÅ GJENVINNING AV F, Al_2O_3 & Na_2CO_3 FRA BRUKT CELLEFORING

Type A

Gjenvunnet bestanddel som vekt% av celleforing	Lut g/l (som Na_2CO_3)					
	20	30	40	50	60	70
NaF	24,3	28,6	28,6	28,6	28,6	26,7
Al_2O_3	4,1	5,0	7,2	8,6	9,8	9,8
Na_2CO_3	2,6	2,6	2,1	2,3	2,4	2,5

Eksempel 2.

Effekt av lutkonsentrasjon på utlutning.

En tilsvarende prøve som ble beskrevet i eksempel 1 ble utført for en type B brukt celleforing med en sammensetning som vist i tabell 1 under de samme betingelser som gitt i eksempel 1. De gjenvunnene forbindelser er vist i tabell 3.

Tabell 3

EFFEKT AV LUTKONSENTRASJON PÅ GJENVINNING AV F, Al_2O_3 & Na_2CO_3 FRA BRUKT CELLEFORING

Type B

Genvunnet bestanddel som vekt% av celleforing	Lut g/l (som Na_2CO_3)				
	30	40	50	60	70
NaF	17,2	19,9	19,9	21,4	21,4
Al_2O_3	2,7	4,2	4,6	4,2	3,9
Na_2CO_3	0,5	0,6	0,8	0,6	0,7

Eksempel 1 og 2 viser at for behandlinger i det lave konsen-

trasjonsområdet er det ingen fordel med hensyn til fluorid-gjenvinning i lutoppløsningen ved å forøke lutkonsentrasjonen over 60 g/l.

Eksempel 3.

Effekt av temperatur på utlutningen.

Brukt celleforing type A ble lutet i 1 time ved forskjellige temperaturer under anvendelse av en lutoppløsning inneholdende 60 g/l natriumhydroksyd (regnet som Na_2CO_3) og i forholdet 100 g/l. Mengdene av gjenvunnede forbindelser er vist i tabell 4.

Tabell 4

EFFEKT AV TEMPERATUR PÅ GJENVINNING AV F & Al_2O_3 FRA CELLEFORING TYPE A

Gjenvunnet bestanddel som vekt% av celle-foring	Utlutningstemperatur °C				
	25	50	80	90	Koking
NaF	15,0	22,1	24,4	28,0	28,6
Al_2O_3	2,2	5,3	7,5	9,7	10,1

Eksempel 4.

Effekt av satsing av celleforing på utlutningen.

Celleforing type A ble satset i forskjellige konsentrasjoner til 60 g/l og utlutet i 30 min. ved 90°C. Resultatene er vist i tabell 5.

Tabell 5

EFFEKT AV SATSINGSMENGDE AV CELLEFORING PÅ GJENVINNING AV F, Al_2O_3 & Na_2CO_3 FRA CELLEFORING TYPE A

Gjenvunnet bestanddel som vekt% av celle-foring	Satset celleforing g/l				
	80	100	120	140	160
NaF	26,5	25,5	23,4	22,0	19,8
Al_2O_3	9,1	8,7	7,8	8,4	7,1
Na_2CO_3	3,2	3,1	3,0	2,9	2,1

Eksempel 5.

Effekt av tid på utlutning.

Celleforing type A ble utlutet med 60 g/l lut (regnet som Na_2CO_3) ved 90°C i forskjellige tider ved en satsingsmengde på 100 g/l brukt celleforing. Resultatene er vist i tabell 6.

Tabell 6

EFFEKT AV UTLUTNINGSTID PÅ GJENVINNING AV F & Al_2O_3 FRA CELLEFORING TYPE A

Gjenvunnet bestanddel som vekt% av celle-foring	tid (min.)			
	20	40	60	120
NaF	25,0	25,4	25,5	25,3
Al_2O_3	8,2	8,8	9,1	9,5

Eksempel 6.

Inndampning/Utkrystallisering.

500 ml lutoppløsning som initialt hadde en konsentrasjon på 60 g/l ble inndampet under vakuum i en roterende inndamper inntil væskens volum var nedsatt med en faktor på ca. 4 og luten ble avkjølt til ca. 30°C. Fast NaF ble separert fra den konsentrerte lut ved filtrering. Analyse av luten før og

etter inndampning viste at ca. 96% av tilstedeværende NaF hadde krystallisert ut fra oppløsningen.

Eksempel 7.
Inndampning/Utkrystallisering

300 ml utlutningsoppløsning som initialt hadde en konsentrasjon på 60 g/l ble inndampet til ca. 400 g/l på samme måte som beskrevet i eksempel 6 og avkjølt til ca. 30°C. Analyse av luten før og etter inndampning viste at 99% av tilstedeværende NaF hadde krystallisert ut.

Eksempel 8.
Vasking med lut og oppløsning av fast NaF.

15 g fast NaF fra eksempel 6 ble fortrengningsvasket med 2 x 15 ml porsjoner med lut med konsentrasjon på 60 g/l. Analyse av den andre vask viste et innhold tilsvarende 2% av det utkrystalliserte NaF. Etter vasking ble det faste NaF oppløst i varmt vann. Analyse av oppløsningen viste at det vaskede faste NaF var ca. 98% rent og ville være egnet for oppløsning i vann for anvendelse som innmatning til elektrodialyseoperasjonen.

Det er funnet at den faste rest etter utlutningsoperasjonen etter vasking med vann for å fjerne gjenværende lut har et tilstrekkelig lavt cyanidinnhold til å tillate at resten deponeres som fyllmateriale. Som ytterligere behandling, såsom behandling med kalk og svovelsyre kan være nødvendig for å fiksere gjenværende fluor før restene deponeres på en slik måte. Imidlertid når optimale utlutningsbetingelser anvendes er resten av utlutbart fluor vanligvis redusert til et nivå på ca. 0,2 vekt% av avfallet.

Den vandige oppløsning av gjenoppløst NaF, typisk inneholdende 30-40 g/l NaF behandles for å omdanne natriumfluoridet til aluminiumfluorid (som i denne henseende menes å omfatte delvis hydratisert aluminiumfluorid).

Behandling av fluorinneholdende avfall såsom brukt foring ved den alternative konsentrerte lutbehandling illustreres av de etterfølgende eksempler.

Eksempel 9.

100 g finmalt brukt celleforing inneholdende 18,8 % lutoppløselig F^- ble tilsatt til 100 ml 291 g/l lut (som Na_2CO_3). Oppslemmingen ble omrørt ved 90°C i 0,5 h og deretter vakuumfiltrert. 63 ml filtrat med en sammensetning på 231 g/l lut (som Na_2CO_3), 52 g/l Al_2O_3 og 9,0 g/l NaF ble gjenvunnet. Resten ble deretter fortrengningsvasket med 2 x 40 ml kald 100 g/l lut (som Na_2CO_3). Deretter ble resten utlutet med 1 liter vann ved 90°C i 1 time. Etter filtrering viste analyse av filtratet at det inneholdt 39,8 g/l NaF tilsvarende 96% av det opprinnelige lutoppløselige F^-.

Eksempel 10.

Forsøket som beskrevet i eksempel 9 ble gjentatt bortsett fra at lutvaskene ble erstattet med vask med kaldt vann. Mengden av F^- gjenvunnet i utlutningsvannet tilsvarte 94% av det initialt lutoppløselige fluorid.

Eksempel 11.
Effekt av tid på lututlutning.

Malt celleforing ble anvendt som i eksempel 9 ble utlutet i forskjellige tider ved 60°C under anvendelse av en lutoppløsning inneholdende 283 g/l (som Na_2CO_3) og 1000 g/l forings-satser. Etter vakuumfiltrering ble lutene analysert med hensyn til natriumhydroksyd og aluminiumoksyd og de følgende resultater ble erholdt:

Tid (min.)	30	60	120
Lut g/l (som Na_2CO_3)	268	227	200
Al_2O_3 g/l	27	37	44

Senkningen i lutkonsentrasjonen og forøkningen i Al_2O_3 indik-

erer at kryolitt ble angrepet. Restene ble etter fortrengningsvasking lutet i 1 time ved 90°C med vann. Restene ble satset i en mengde på 100 g/l av den opprinnelige foring. Resultatene viser en nedgang i NaF i vannutlutningene med stigende tid under utlutningen med lut.

Lutoppslutningstid (min.)	30	60	120
NaF i utlutningsvann g/l	18,4	23,1	24,0

Eksempel 12.
Effekt av temperatur på lutoppslutning.

Finmalt foring inneholdende 14,2 % F ble oppsluttet i 30 min. ved forskjellige temperaturer i en lutoppløsning inneholdende 283 g/l (som Na_2CO_3) og med en satsing av foring på 1000 g/l. Etter filtrering ble luten analysert med hensyn til natriumhydroksyd og aluminiumoksyd. De etterfølgende resultater viser et stigende angrep på kryolitt med stigende temperatur.

Temperatur °C	25	50	60	75	90
Lut g/l som Na_2CO_3	332	320	287	243	215
Al_2O_3 g/l	10,5	16,2	23,4	41,2	55,3

I dette eksempel bør det bemerkes at den initiale lutkonsentrasjonen steg raskt som en følge av utlutning av Na_2O i foringsmaterialet og forble over dens initiale konsentrasjon som følge av langsommere utnyttelse som følge av de lave behandlingstemperaturer.

Eksempel 13.
Effekt av lutkonsentrasjon.

Malt foring som anvendt i eksempel 12 ble utlutet i 30 min. ved 90°C i lutoppløsningen med forskjellige konsentrasjoner under anvendelse av foringssatser på 1000 g/l. De brukte luter etter filtrering ble analysert med hensyn til natriumhydroksyd og aluminiumoksyd. Resultatene indikerer et stigende angrep på kryolitt med stigende lutkonsentrasjon, idet effekten jevner seg ut over 300 g/l.

Initial lut g/l som Na_2CO_3	251	303	354
Lut g/l som Na_2CO_3	200	231	286
Al_2O_3 g/l	45,4	50,3	51,0

Etter fortrengningsvasking ble restene utlutet i en time med vann ved 90°C. Analyse av utlutningsvæskene er gjengitt nedenfor og viser en stigning i NaF med stigende lutkonsentrasjon opptil ca. 300 g/l, regnet som Na_2CO_3.

Lutkonsentrasjon g/l som Na_2CO_3	251	303	354
NaF i utlutningsvann g/l	24,4	28,7	28,5

Eksempel 14.
Effekt på tid på utlutning med vann.

Malt foring som anvendt i eksempel 9 ble utlutet i 30 min. ved 60°C under anvendelse av en lutoppløsning inneholdende 329 g/l (som Na_2CO_3) med foringssatser på 1000 g/l. Etter filtrering ble resten fortrengningsvasket med kaldt vann etterfulgt av utlutning med vann ved 70°C. Resten ble satset i en mengde på 100 g/l regnet på den opprinnelige foring. Analyse av utlutningsvannet med tiden viste at ekstraksjonen av NaF var rask.

Tid (min.)	15	30	45	60
NaF i utlutningsvann g/l	29,5	30,3	30,5	31,0

Eksempel 15.
Effekt av temperatur på vannutlutning.

Malt foring som anvendt i eksempel 12 ble utlutet i 30 min. ved 90°C under anvendelse av en lutoppløsning inneholdende 300 g/l (som Na_2CO_3) og med en foringssatsing på 1000 g/l. Etter vakuumfiltrering og fortrengningsvasking med kaldt vann ble resten utlutet ved forskjellige temperaturer med vann i 30 min. Resten ble satset i en mengde på 100 g/l beregnet på den opprinnelige foring. Analyse av utlutningsvannene for NaF ga de følgende resultater som viser meget liten effekt av temperaturen.

Temperatur °C	25	40	70	90
NaF i utlutningsvann g/l	29,0	29,2	30,3	29,6

Avfall inneholdende fluor oppstår innen aluminiumindustrien. Vandige væsker inneholdende oppløst NaF og suspenderte faststoffer dannes i våtvaskere for avgassene fra reduksjonscellene og fra AlF_3 fremstillingsanlegg vil på samme måte måtte gjøres harmløst ved ekstraksjon av fluorider fra faststoffer.

I henhold til et ytterligere trekk ved oppfinnelsen behandles NaF oppløsningen ved hjelp av et ionebyttermateriale eller ved hjelp av elektrodialyse for å sikre en vesentlig separasjon av Na^+ ioner fra F^- ioner. Ved utførelsen av elektrodialysen kan prosessen opereres for effekt fjernelse av Na^+ eller F^- ioner eller begge fra en vandig væske og den resulterende væske inneholdende HF behandles deretter med aluminiumoksyd (som også innebefatter helt eller delvis hydroatisert aluminiumoksyd) for å utfelle AlF_3, (som ovenfor definert). Alternativt kan en diffusørvæske inneholdende et aluminiumsalt for omsetning med F^- ion føres gjennom elektrodialysemembranen. Et separat behandlingstrinn kan være nødvendig for å felle ut aluminiumfluorid fra en slik diffusørvæske.

I et foretrukket system blir NaF oppløsningen elektrodialysert under anvendelse av et bipolart membransystem tilsvarende det som er beskrevet i US patent nr. 4.107.264 til å gi separate oppløsninger av HF og NaOH. Dette har den fordel at det ikke er nødvendig med hjelpekjemikalier (bortsett fra aluminiumoksyd for omsetning med HF) og gir som et verdifullt biprodukt en natriumaluminatoppløsning for tilførsel til et Bayer prosessanlegg. Man kan således unngå problemet med deponering av natriuminneholdende avfall.

Ved alle de alternativer for behandling av gjenoppløste NaF-oppløsninger bør væsken fortrinnsvis forbehandles ethvert fast stoff og oppløsende materialer som ville skade ionebyttermaterialet eller elektrolysemembraner ved kontinuerlig kommersiell drift.

For tilfelle av våtvaskevæsker kan eventuelle fluoridinneholdende faststoffer, etter separasjon og vasking behandles

på samme måte som celleforingene. I tillegg til NaF inneholder vaskevæskene vanligvis natriumsulfat dannet fra opptak av SO_2/SO_3 tilstede i avgassene. NaF kan separeres fra Na_2SO_4 ved elektrodialyse før eller under separasjonen av Na^+ og F^-.

Ved beskrivelse av oppfinnelsen mere detaljert vil det henvises til de vedlagte tegninger hvori fig. 1 viser et flyteskjema for utførelse av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen ved oppslutning med lav lutkonsentrasjon under anvendelse av elektrodialyse.

Figur 1 viser et flyteskjema for utførelse av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen ved oppslutning med lav lutkonsentrasjon under anvendelse av elektrodialyse.

Figur 2 viser et flyteskjema for utførelse av fremgangsmåten ved oppslutning med konsentrert lut.

Figur 3 er et skjema for behandling av NaF oppløsning ved elektrodialyse under anvendelse av fire væskestrømmer og alternerende anion- og kation-transporterende elektrodialysemembraner.

Figur 4 er et tilsvarende diagram for et tostrømsapparat under anvendelse av bare kationtransporterende membraner.

Figur 5 er et diagram for et trestrømsapparat for omdannelse av NaF til AlF_3

Figur 6 er et diagram for et tostrømsapparat for separasjon av NaF fra Na_2SO_4.

Figur 7 er et diagram for et elektrodialyseapparat under anvendelse av en kationtransporterende membran, bipolar membrananode transporterende membran.

Finmalt brukt celleforingsmateriale og varm lutoppløsning ble tilført kontinuerlig til utlutningskaret 1 i relative forhold og ved temperaturer som nylig indikert og med en tilsetnings-

hastighet for å oppnå en oppholdstid på 30-60 min. i utlutningskaret. Oppslemmingen av lut/brukt celleforing ble deretter ført til et væske/faststoffseparatorkar 2 hvori faststoffene ble separert, vasket med vann og deretter fjernet for deponering. Den varme utlutningsoppløsningen ble deretter ført fra separatorkaret 2 til inndampnings-/utkrystalliseringskaret 3. I karet 3 ble utlutningsvæsken konsentrert ved inndampning og NaF krystallisert ut. De utfelte NaF faststoffer ble vasket med relativt tynn vandig lutoppløsning, som tidligere forklart, og deretter ført til oppløsningskaret 4. Den konsentrerte lut/aluminatvæske fra inndamperen 3 føres bort gjennom kanalen 5 for egnet fjernelse, idet en del resirkuleres til utlutningskaret 1. Fordampet vann fra inndamperen 3 kondenseres og føres til vanntilførselskanalen 6 som fører til utlutningskaret 1 og oppløseren 4. Tilførselshastigheten for NaF faststoffene og vann til oppløseren 4 er anordnet til å gi en NaF innmatningsoppløsning av ønsket styrke til elektrodialyseanordningen 7 fra hvilken en oppløsning av HF føres til reaktoren 9 hvor fast aluminiumoksyd (eller aluminiumhydroksydhydrat) også tilføres. Den resulterende oppslemming av AlF_3 inneholdende noe ikke-omsatt HF føres til separatoren 10 hvorfra fuktig AlF_3 fremføres til slutt-tørkeren 11 og fortynnet HF resirkuleres til reaktoren 9.

I apparatet på figuren 1 kan elektrodialyseapparatet 7 erstattes med et ionebytterbehandlingskar koblet til et ionebytterharpiksregenereringstrinn, i hvilket harpiksen regenereres ved behandling med svovelsyre. I dette alternativ bør ionebytterharpiksen være av kationutbyttertypen. Harpiksen bør sirkulere kontinuerlig gjennom behandlingskaret og regenereringstrinnene for kontinuerlig fjernelse av natriumioner fra systemet.

I det modifiserte system vist i fig. 2 hvor behandlingen av avfalls (pot)foring utføres med lut hvori NaF i det vesentlige er uoppløselig blir den malte foring og sterk lut tilført til utlutningskaret 1. Den resulterende oppslemming føres til væske/faststoffseparatoren 2 hvorfra luten, inneholdende natriumaluminat, føres hels eller delvis til et Bayer prosessanlegg via kanalen 5'. En del av denne væske kan passende re-

sirkuleres til utlutningskaret 1.

Faststoffene inneholdende utfelt NaF, føres fra separatoren 2 til et andre utlutningskar 4', hvori faststoffene utlutes med vann eller tynn NaF oppløsning for å ekstrahere utfelt NaF. Den resulterende oppslemming føres til en andre væske/faststoffseparator 3' hvorfra faststoffene utføres for deponering, mens oppløsningen av NaF føres til en bipolar membranelektrodialysecelle 7', hvorfra en oppløsning av HF føres til reaktoren 9 på samme måte som i systemet ifølge fig. 1.

En strøm av lut føres via lederen 6' fra cellen 7' for kombinasjon med luten separert i separatoren 2.

Den bipolare membrancelle 7' består av et antall enhetsceller mellom et sett av elektroder, slik som vist i fig. 7. Hver enhetscelle består av en kationtransporterende membran 14, en bipolar membran 18 og en aniontransporterende membra 15. Den bipolare membranen vil splitte vann i H^+ og OH^- når en tilstrekkelig elektrisk spenning legges over den. Når en konsentrert strøm av NaF føres gjennom kanalen 61 og en likestrøm legges over anoden 16 og katoden 17 vil F^- transporteres gjennom membranen 15 og Na^+ gjennom membranen 14 resulterende i en fortynnet NaF strøm som forlater passasjen 61 og returneres til karet 4'. Hvis en fortynnet HF oppløsning føres gjennom passasjen 62 vil den ta opp ytterligere HF dannet ved kombinasjonen av F^- transporteret gjennom membranen 15 og H^+ generert ved transport gjennom den bipolare membran 18 til å gi en mer konsentrert HF oppløsning. Den fortynnede HF strøm fra separatoren 10 i fig. 2 kan returneres som innmatning til den bipolare membran elektrodialysecelle i stedet for tilbakeføring til reaktoren 9. På samme måte hvis en fortynnet lut føres gjennom passasjen 63 så vil den oppta NaOH dannet ved Na^+ transportert gjennom membranen 14 og OH^- generert ved transport gjennom membranen 18 til å gi en mer konsentrert NaOH oppløsning.

Eksempel 16

Drift av elektrodialyseanordningen 7 i systemet i fig. 1 blir

ytterligere justert i fig. 3 hvori fire separate strømmer føres gjennom alternerende plasserte kationtransporterende membraner 14 og aniontransporterende membraner 15 mens en likestrøm føres gjennom væskestrømmen mellom anoden 16 og katoden 17.

I dette tilfellet føres strømmer av NaF-inneholdende ekstraktvæske gjennom passasjene 23 og fortynnet H_2SO_4 føres gjennom passasjene 21 som en donor for H^+ ioner. Strømmene av fortynnet natriumsulfat føres gjennom passasjene 22 og virker som akseptor både for Na^+ og SO_4^{--} ioner mens strømmer av fortynnet HF føres gjennom passasjene 24 for å motta H^+ og F^- ioner. En strøm av fortynnet Na_2SO_4 føres gjennom passasjene 25 og 26 og virker som en elektroderenseväske for katoden 17 og anoden 16. Betingelsene for forsøket (innebefattende startbetingelsene) er vist i tabell 7. Utstyret ble operert i den kontinuerlige resirkulerende tilstand, dvs. hver oppløsning pumpes fra dets reservoir gjennom de tilhørende kanaler i elektrodialyseanordningen og tilbake til reservoiret. Prøver ble uttatt periodisk fra hver strøm for analyse. Resultater av variasjoner i konsentrasjon for H^+, F^- og SO_4^{--} ble bestemt hver gang. Fra resultatene ble det funnet at etter 45 min. var mesteparten av H^+ fra H_2SO_4 strømmen og mesteparten av F^- fra NaF strømmen overført til strømmen 24 for å gi HF. På samme måte var mesteparten av SO_4^{--} overført fra strømmen 21 til strømmen 22 for der å kombinere med Na^+ til å gi Na_2SO_4. Fra analyse av strømmen 24 ble det funnet at en relativt ren HF var produsert.

Tabell 7

FORSØKSBETINGELSER

Strøm nr.	Volum - l	Sammensetning g/l	Strømningshastighet ml/min
21	2	11,7 H_2SO_4	180
22*	2	3,4 Na_2SO_4	180
23	2	10 NaF	180
24*	2	0,9 HF	180
25	0,5	4 Na_2SO_4	120

Strøm 25 = Elektroderens

* Na_2SO_4 og HF ble henholdsvis tilsatt til strømmene 22 og 24 for å gi ledningsevne ved forsøkets begynnelse.

Antall cellepar 10. Spenning 18 V.

Initial strømtetthet 15 mA/cm^2.

Lengden av forsøket 60 min.

Eksempel 17.

I dette eksempel ble elektrodialyse av en NaF oppløsning utført under anvendelse av konfigurasjonen vist i fig. 4 hvori alle membranene 14 er kationtransporterende membraner. Strømmene 32 av NaF inneholdende væske og 31 med svovelsyreoppløsning føres gjennom alternerende membranpar mens en likestrøm føres mellom anoden 16 og katoden 17. Strømmene 33 og 34 er en fortynnet natriumsulfatelektroderenseoppløsning for anoden 16 og katoden 17 for å forhindre polarisering av anoden. Betingelsene for forsøket er vist i tabell 8.

Tabell 8

FORSØKSBETINGELSER

Strøm nr.	Volum l	Sammensetning g/l	Strømningshastighet ml/min
31	2	11,7 H_2SO_4	360
32	2	10. NaF	360
33	0,5	4. Na_2SO_4	150

Antall cellepar 5. Spenning 8 V.
Initial strømtetthet 13 mA/cm^2.
Forsøkets varighet 60 min.

Elektrodialysen ble utført på kontinuerlig resirkulerende måte. Prøver ble tatt periodisk fra hver strøm for analyse. Fra resultatene ble funnet av ca. 75 % av tilstedeværende NaF ble omdannet til HF etter ca. 45 min.

Eksempel 18.

Under anvendelse av "Tokuyama Soda" kationmodifisert "ACS" anion- og "ACH 45 T" anion-overførende membraner ble fremstilt aluminiumhydroksyfluorid under anvendelse av tre strømmer. Den modifiserte "ACS" membran er en selektiv membran som effektivt er impermeabelt til SO_4^{--} ioner, men aksepterer F^- ioner for overføring. Hensikten var å erstatte SO_4^{--} i $Al_2(SO_4)_3$ med F^- fra NaF. Fig. 5 viser elektrodialyseoppkoblingen. Membranene 15a er effektivt impermeable mot SO_4^{--} ioner, mens membranene 15b tillater overføring av slike ioner. Forsøksbetingelsene er vist i tabell 9.

Tabell 9

FORSØKSBETINGELSER

Strøm nr.	Volum l	Sammensetning g/l	Strømningshastighet ml/min
41	2	10, NaF	360
42	2	10, $Al_2(SO_4)_3$	360
43	2	1, Na_2SO_4	360
44	0,5	4, Na_2SO_4	150

Strøm 44 = Elektroderens
Antall celletripletter 5.
Spenning 18 V.
Initial strømtetthet 15 mA/cm^2.
Forsøkets varighet 40 minutter.

Som i de tidligere forsøk ble det anvendt en kontinuerlig resirkulerende teknikk. Kort etter at forsøket var avbrutt ble et hvitt bunnfall dannet i produktstrømmen 42. Dette ble filtrert fra, tørket, veiet go analysert og funnet å være aluminiumhydroksyfluorid med den følgende sammensetning: Al=24%, F=35%, SO_4=0,54%. Den filtrerte oppløsning ble inndampet til tørrhet, veiet og analysert. Faststoffet ble funnet å være en blanding av $AlF_n(OH)_{3-n}$ og $'Al_2(SO_4)_3$ og hadde den følgende sammensetning: Al=19,5%, F=46,5% og SO_4=8,3%.

Dette faststoff kunne omdannes ved direkte kalsinering til et materiale egnet for innføring i en elektrolyttisk reduksjonscelle for oppfriskning av AlF_3 innholdet av celleelektrolytten.

Eksempel 19

I dette eksempel ble et aluminiumfluor eller hydroksyfluorid fremstilt under anvendelse av aniontransporterende membraner i en tostrøms konfigurasjon. I dette eksempel var de alternerende membraner en modifisert sulfat-impermeabel type ut-

viklet av Tokuyama Soda Co. for separsjon av klorid fra sulfat ved fremstilling av NaCl fra sjøvann, mens de gjenværende membraner var av en sulfatpermeabel type. Oppløsninger av NaF og $Al_2(SO_4)_3$ ble pumpet gjennom alternerende kammere og en spenning ble pålagt. De sulfat-impermeable membraner var anordnet på anodesiden av natriumfluoridstrømmene. Hensikten var å erstatte SO_4^{--} i $Al_2(SO_4)_3$ med F^- fra NaF strømmen og således danne AlF_3. Forsøksbetingelsene er vist i tabell 10.

Tabell 10

FORSØKSBETINGELSER

Strøm nr.	Volum l	Sammensetning g/l	Strømningshastighet ml/ml
1	2	10, NaF	360
2	2	13,5, $Al_2(SO_4)_3$	360
3	0,5	4, Na_2SO_4	150

Strøm 3 = Elektroderens

Antall cellepar 5. Spenning 8 V.

Initial strømningstetthet 8 mA/cm^2.

Forsøkets varighet 60 minutter.

Ved dette arrangement ble sulfat progressivt overført til natriumfluoridstrømmen og fluorid progressivt overført til aluminiumsulfatstrømmen. Den konuerligere resirkulasjonsmåte ble anvendt mens prøver ble tatt periodisk fra hver strøm for analyse. Prøvene av aluminiumsulfatproduktstrømmen ble tatt med 10 min. mellomrom og inndampet til tørrhet og faststoffanalysert med hensyn til F, Al og SO_4 samt også ved hjelp av XRD. Etter 50-60 min. var ca. 90% av fluoridet og sulfatet overført fra deres initiale strømmer inn i produktstrømmene og henholdsvis tillater sulfatavfallsstrømmen. Analyse av faststoffet etter 60 min. viste at det var et aluminiumhydroksyfluorid med sammensetningen Al=20%, F=38%, SO_4=8% dvs. ca. 90% av $Al_2(SO_4)_3$ var omdannet til et aluminiumhydroksyfluorid.

De foregående eksempler viser at elektrodialyse kan anvendes på et antall måter for å omdanne utlutet NaF til et AlF_3 inneholdende produkt.

I en rute ble Na^+ ionet erstattet med H^+ til å gi en oppløsning av HF. Kilden for H^+ er en mineralsyre såsom H_2SO_4. HF oppløsningen blir deretter omsatt med aluminiumoksyd til å gi $AlF_n(OH)_{3-n}$, eller konsentrert og omsatt med aluminiumoksyd eller aluminiumoksydhydrat til å gi AlF_3. Produktet kalsineres til å gi et produkt egnet for Hall prosessen. Den brukte oppløsning inneholdende gjenværende Al salter returneres til aluminium-oksyd-HF reaktoren.

I et annet skjema erstattes elektrodialyseapparatet 7 med et bipolart, vannsplittende elektrodialysesystem. Dette kan anvendes for å omdanne NaF til HF og NaOH oppløsning. Den resulterende HF oppløsning føres til reaktoren 9 som tidligere, mens produkt NaOH oppløsningen føres fra elektrodialyseapparatet til tilbakeløpslederen for resirkulerende lut til lututlutningskaret 1.

I en annen rute blir anionet i en vandig oppløsning av et aluminiumsalt erstattet med et fluoridion fra NaF oppløsningen ved elektrodialyse til å gi en oppløsning av AlF_3 eller $AlF_n(OH)_{3-n}$. Al fluorid eller hydroksyfluorid utfelles fra oppløsningen, eksempelvis ved inndampning. Det utfelte faststoff kan deretter tørkes og kalsineres.

I disse forsøk ble anvendt kontinuerlig resirkulasjon av oppløsningen. Imidlertid i en industriell prosess kan flertrinnsenkeltpassasjer av oppløsningen også anvendes.

Eksempel 20

I dette eksempel er vist i fig. 6 separasjon av NaF fra Na_2SO_4 i en våtvaskevæske. Strømmer 52 av vaskevæske og strømmer 51 av tynn NaF føres mellom alternerende "Tokuyama Soda" kationoverføringsmembraner 14 og en modifisert "ACS" anionoverførende membran 15 par mens en likestrøm føres mellom anoden

16 og katoden 17. Strømmen 53 er en fortynnet Na_2SO_4 renseoppløsning for anoden 16 og katoden 17. Na^+ og F^- overføres fra vaskestrømmen 52 til strømmen 51. Resultatet av dette er en vaskeveske som er utarmet med hensyn til NaF og en konsentrert NaF strøm.

Eksempel 21

Hvis NaF strømmen i eksempel 16 erstattes med en våtvaskeveske og anion-overføringsmembranen i kanalene 22 i fig. 3 erstattes med den anion-overførende, modifiserte "ACS" membran kan separasjonen av NaF fra Na_2SO_4 og dets omdannelse til HF utføres samtidig.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte ved behandling av kryolittinnholdende avfallsfóringsmateriale fra elektrolytiske celler som anvendes ved fremstilling av aluminium ved å behandle fóringsmaterialet med vandig natriumhydroksyd for å nedbryte kryolitt til natriumfluorid og natriumaluminat og gjenvinne natriumfluoridet, karakterisert ved at fóringsmaterialet behandles med en natriumhydroksydoppløsning som inneholder 200-400 g/l natriumhydroksyd, beregnet som Na_2CO_3, separere væsken fra den faste rest og deretter ekstrahere natriumfluoridet fra den faste rest ved at dette bringes i kontakt med vann, eventuelt med en fortynnet vandig natriumfluoridoppløsning.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at det anvendes en natriumhydroksydoppløsning som inneholder 250-350 g/l natriumhydroksyd, beregnet som Na_2CO_3.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at den faste rest vaskes med små mengder av en relativt fortynnet natriumhydroksydoppløsning før ekstraksjonstrinnet av natriumfluorid fra den faste rest.

4. Fremgangsmåte ved behandling av kryolittinnholdende avfallsfóringsmateriale fra elektrolytiske celler som anvendes ved fremstilling av aluminium ved å behandle fóringsmaterialet med vandig natriumhydroksyd for å nedbryte kryolitt til natriumfluorid og natriumaluminat og gjenvinne natriumfluoridet, karakterisert ved at fóringsmaterialet behandles med en natriumhydroksydoppløsning inneholdende 20-70 g/l natriumhydroksyd, regnet som Na_2CO_3, hvori natriumfluoridet er relativt oppløselig for å oppløse natriumfluorid, separere natriumhydroksydoppløs-

ningen fra den ikke oppløste rest, avkjøle og/eller konsentrere natriumhydroksydoppløsningen ved inndamping og derved forårsake utfelling av fast natriumfluorid fra oppløsningen og deretter separere det utfelte natriumfluorid fra natriumhydroksydoppløsningen.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en natriumhydroksydoppløsning som inneholder 50 - 70 g/l natriumhydroksyd, beregnet som Na_2CO_3, og at oppløsningen holdes ved en temperatur i området fra 50°C og opp til kokepunktet under utlutningstrinnet.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at oppløsningen av natriumfluorid underkastes elektrodialyse for separasjon av en oppløsning av hydrogenfluorid derfra.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at en strøm av en NaF oppløsning føres til en elektrodialysecelle, hvori NaF-oppløsningen dialyseres til å gi en HF-inneholdende flytende strøm og en Na-ion-inneholdende flytende strøm i cellen.

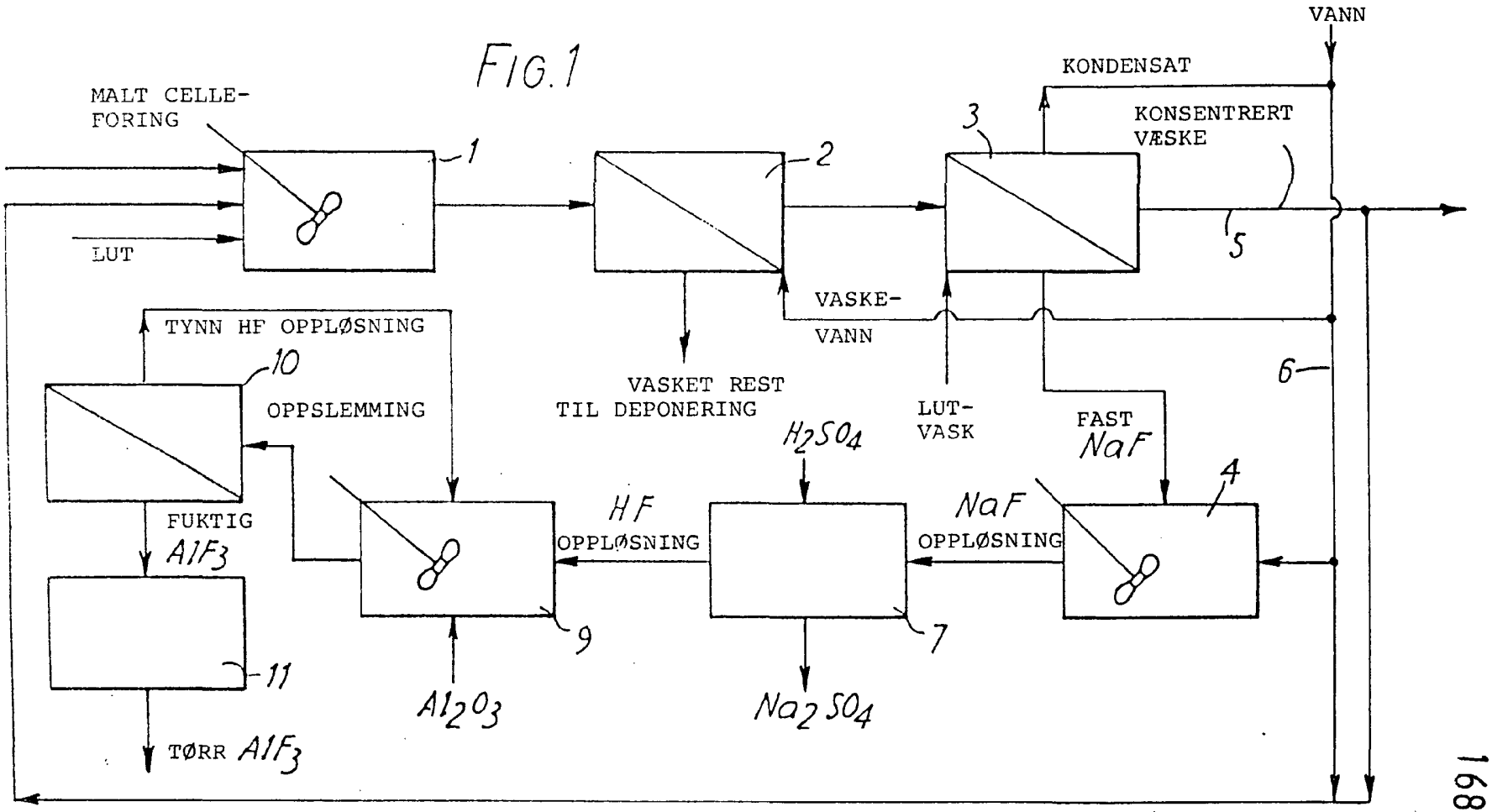
8. Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at natriumfluorid-oppløsningen føres gjennom elektrodialysecellen i et antall strømmer som hver er avgrenset av en natriumionpermeabel-membran og en fluoridionepermeabel membran, en fortynnet hydrogenfluorid-oppløsning separeres fra natriumfluorid-oppløsningen av den fluoridionepermeable membran og en fortynnet natriumhydroksydoppløsning separeres fra natrium-fluoridoppløsningen av den natriumionepermeable membran, idet den fortynnede hydrogenfluoridoppløsning og den fortynnede natriumhydroksydoppløsning separeres ved hjelp av en bi-polar membran og hvor natriumfluoridoppløsningen etter

utarmning med hensyn til dens natriumfluoridinnhold returneres som den vandige væske til natriumfluoridekstraksjonstrinnet.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturen av natriumhydroksydoppløsningen under utlutningstrinnet holdes ved 70-95°C.

10. Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at avfallet anvendes i form av malt fóring fra en elektrolysecelle for fremstilling av aluminium og tilføres den natriumhydroksydinneholdende væske i en mengde på 250-1250 g/l.

FIG. 1


MALT CELLE-
FORING
LUT
1
2
3
VANN
KONDENSAT
KONSENTRERT
VÆSKE
5
VASKE-
VANN
6
TYNN HF OPPLØSNING
10
OPPSLEMMING
VASKET REST
TIL DEPONERING
LUT-
VASK
FAST
NaF
4
H_2SO_4
HF
OPPLØSNING
NaF
OPPLØSNING
FUKTIG
AlF_3
9
7
11
Al_2O_3
Na_2SO_4
TØRR AlF_3

168029

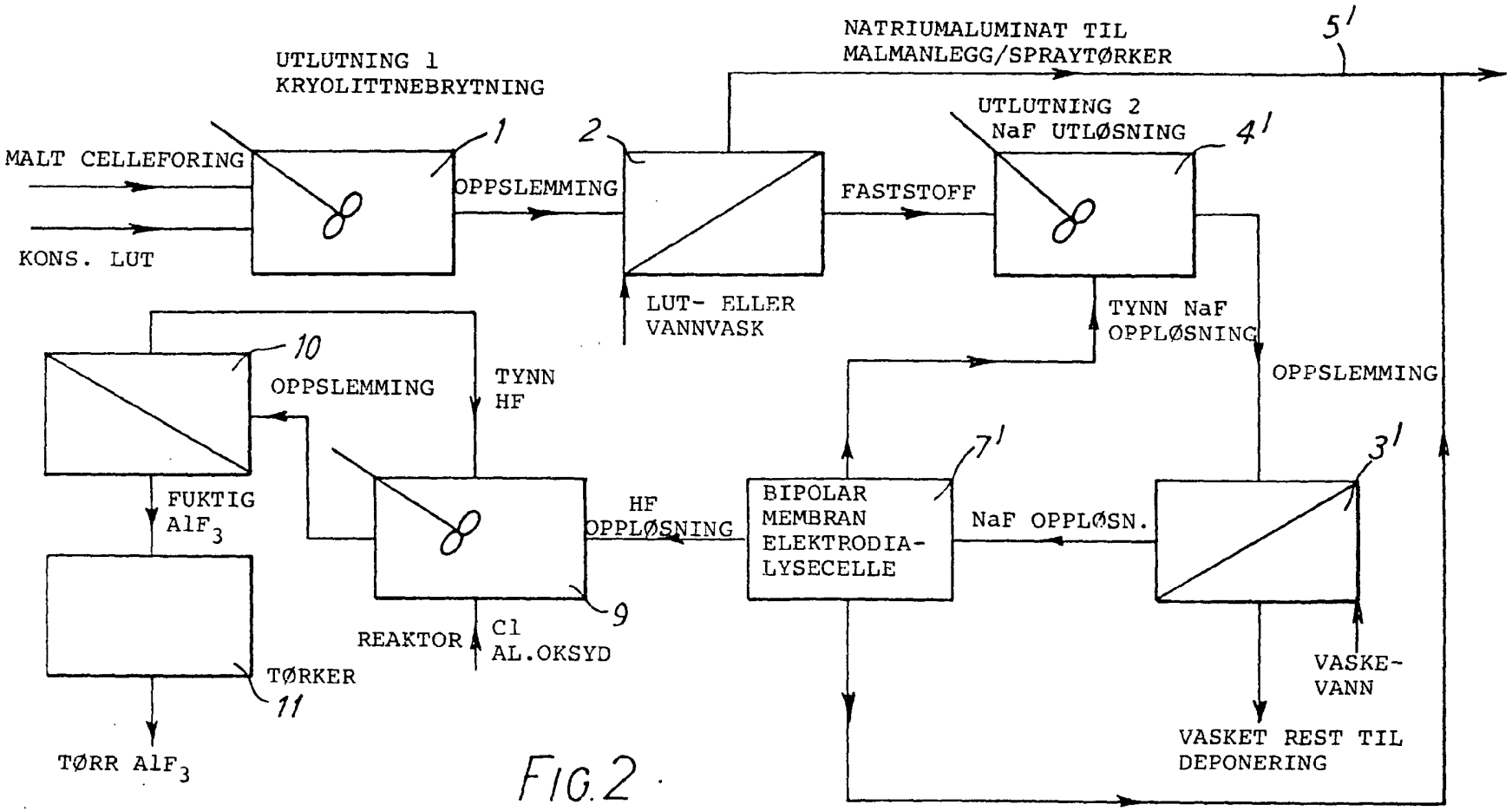

NATRIUMALUMINAT TIL
MALMANLEGG/SPRAYTØRKER
5'
UTLUTNING 1
KRYOLITTNEBRYTNING
UTLUTNING 2
NaF UTLØSNING
4'
MALT CELLEFORING
1
2
OPPSLEMMING
FASTSTOFF
KONS. LUT
LUT- ELLER
VANNVASK
TYNN NaF
OPPLØSNING
OPPSLEMMING
10
OPPSLEMMING
TYNN
HF
7'
3'
FUKTIG
AlF3
HF
OPPLØSNING
BIPOLAR
MEMBRAN
ELEKTRODIA-
LYSECELLE
NaF OPPLØSN.
9
REAKTOR
Cl
AL.OKSYD
VASKE-
VANN
TØRKER
11
VASKET REST TIL
DEPONERING
TØRR AlF3

FIG.2

168029

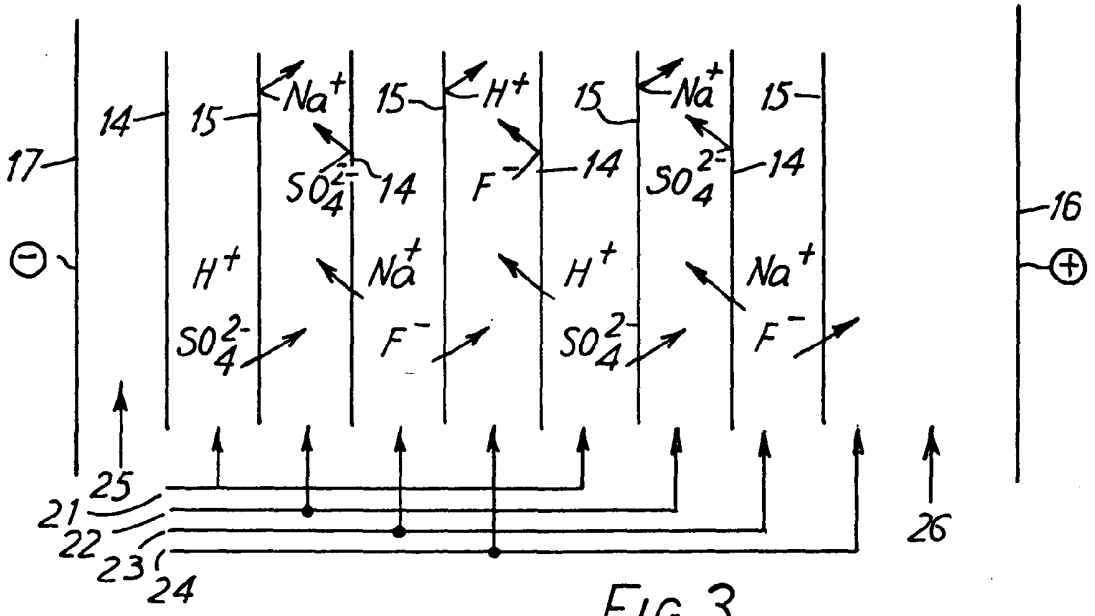


FIG. 3

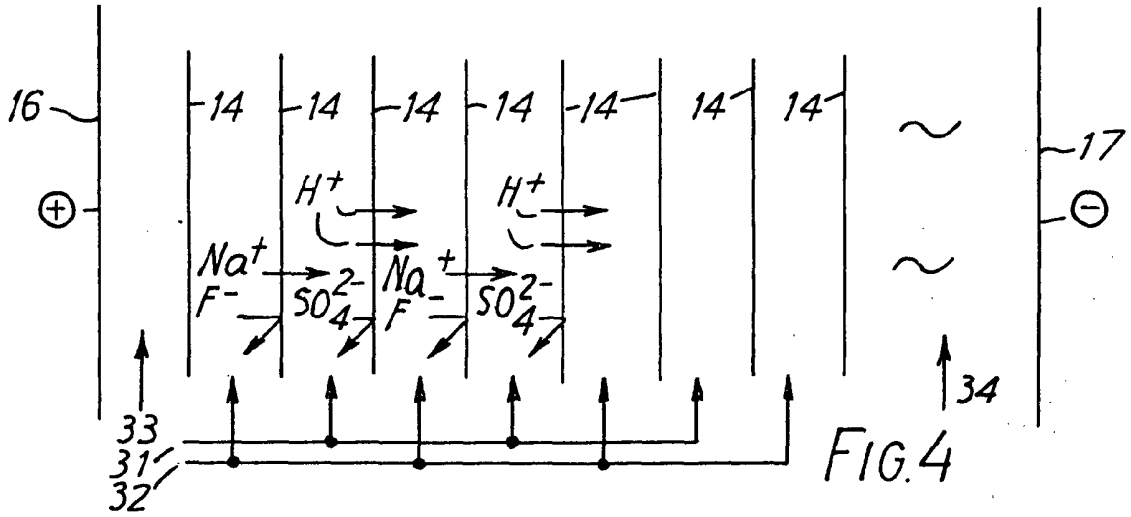


FIG. 4

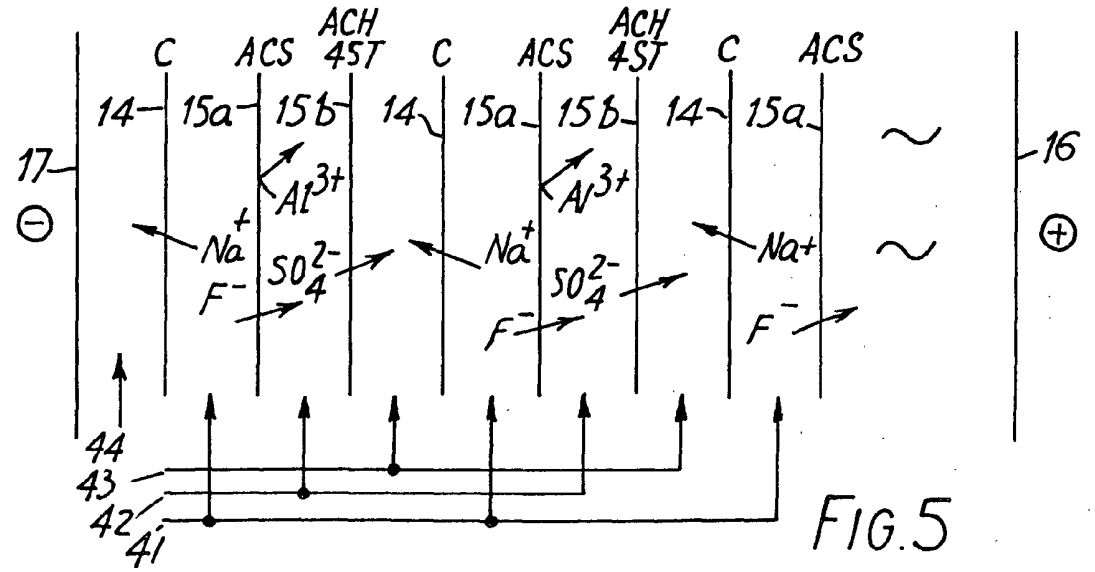


FIG. 5

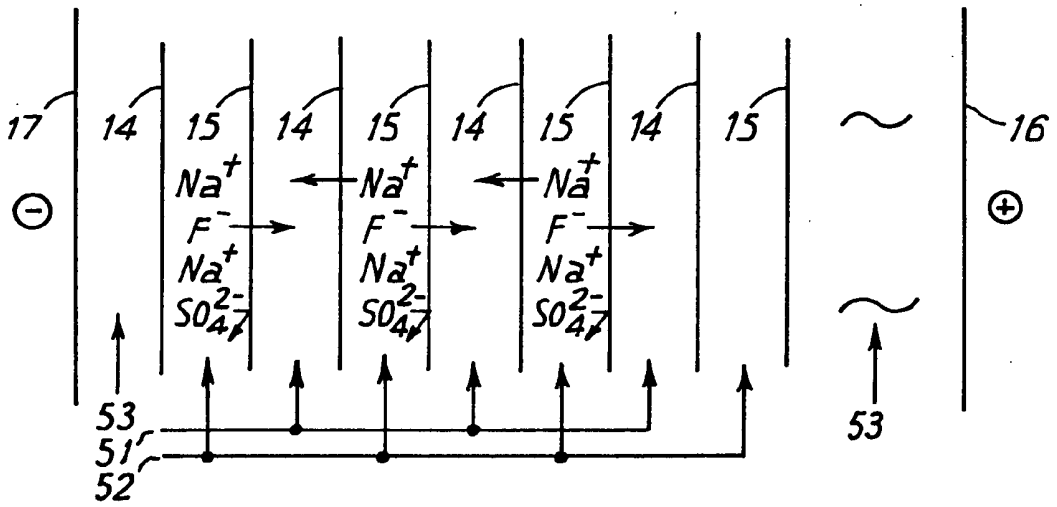

17
14
15
14
15
14
15
14
15
16
⊖
⊕
Na^+
F^-
Na^+
SO_4^{2-}
53
51
52
53

FIG. 6

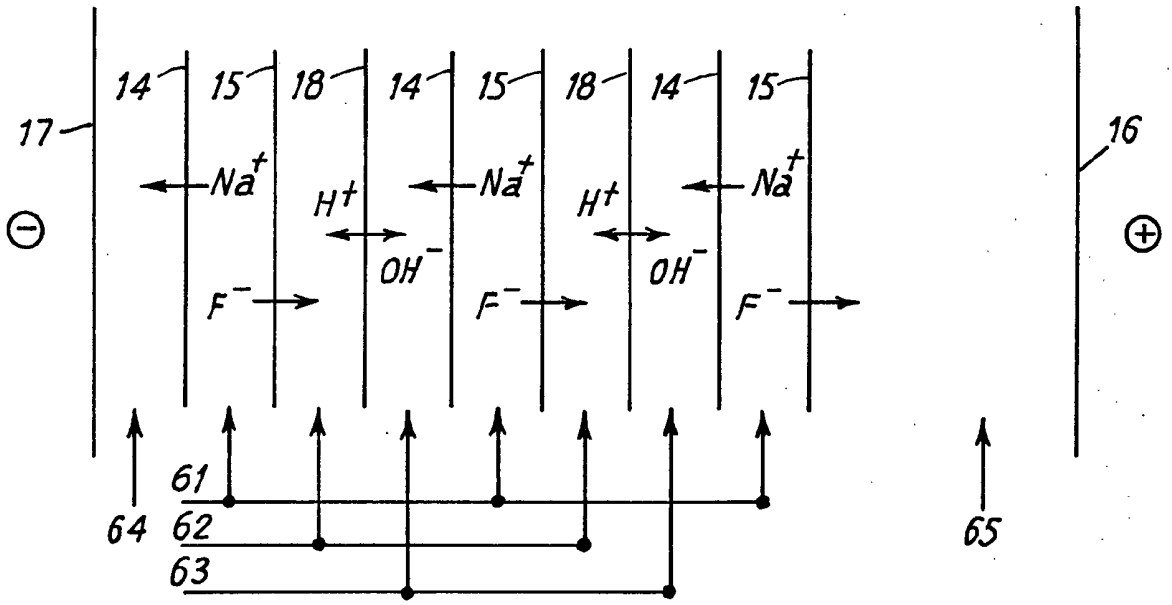

14
15
18
14
15
18
14
15
17
16
⊖
⊕
Na^+
H^+
OH^-
F^-
61
62
63
64
65

FIG. 7