



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **325224**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

A62D 3/33 (2007.01)

C04B 18/02 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19992511	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1997.11.25 PCT/FR97/02123
(22)	Inng.dag	1999.05.25	(85)	Videreføringsdag	1999.05.25
(24)	Løpedag	1997.11.25	(30)	Prioritet	1996.11.26, FR, 9614723
(41)	Alm.tilgj	1999.07.26			
(45)	Meddelt	2008.03.03			
(73)	Innehaver	Aluminium Pechiney SA, Immeuble Balzac, 10, place des Vosges, la Défense 5, 92400 COURBEVOIE, FR			
(72)	Oppfinner	Pierre Personnet, Saint Jean de Maurienne, FR Gilbert Bouzat, Bollène, FR			
(74)	Fullmektig	JK Thorsens Patentbureau AS, Postboks 9276 Grønland, 0134 OSLO			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for uoppløseliggjøring og konsolidering i pelletform av brukte føringer fra elektrolyseceller, samt anvendelse av pelletene		
(56)	Anførte publikasjoner	US 5245115		
(57)	Sammendrag			

En fremgangsmåte for uoppløseliggjøring (insolubilisering) og konsolidering i pelletform av brukte føringer fra elektrolyseceller for fremstilling av aluminium, som omfatter maling av de brukte føringer og at de blandes grundig med forskjellige pulverformede ildfaste tilsetningsstoffer før oppvarming, kjennetegnet ved at etter tilsetning av: - et første tilsetningsstoff som skal binde alkalimetallene under brenning, valgt fra gruppen av aluminosilikater, - deretter et andre tilsetningsstoff som for det første vil kombinere med de impregnerende fluoridforbindelser under brenningen for å danne nye stabile, uoppløselige forbindelser og som for det annet, ved hjelp av sin ikke-kombinerte overskuddsdel, vil sikre konsolideringen av blandingen, og er valgt fra gruppen av kalsiumoksyder og salter, foretrukket kalkstensementer og mørtler, agglomereres den intime blanding av malte, brukte føringer og nevnte første og andre pulverformede tilsetningsstoffer til pelletform før brenning ved en temperatur i området fra 700°C til 950°C.

- Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for uopløseliggjøring og konsolidering i pelletform av brukte fôringer fra aluminiumfremstillingsovner som bruker Hall-Heroult metoden for smelteelektrolyse. Disse brukte fôringer
- 5 utgjøres av karbon katodeblokker, forbindelsesstykker og sidevegger av karbonholdig materiale men omfatter også alle ildfaste materialer og isolasjonsmaterialer av aluminiumoksyd eller aluminosilikat på sideveggene og bunnen av metall-
- 10 karskallet som danner elektrolysecellen. Etter bruk er disse brukte fôringer sterkt impregnert med skadelige produkter som oppløselige natriumfluorider eller natriumaluminiumfluorider og cyanider som må uopløseliggjøres eller ødelegges før bortskaffelse som avfall eller mulig gjenbruk.
- 15 Oppfinnelsen vedrører også anvendelse av pelletene avledet fra fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen

- Tallrike publikasjoner foreligger på dette området. Metoder er tidligere beskrevet for våtbehandling av brukte fôringer
- 20 bestående av maling etterfulgt av utluting med en alkalisk væske som for eksempel i US patent 4052288 (Aluminium Pechiney) og US patent 4113831 (Kaiser). Disse metoder er begrenset til bare behandling av karbondelene av de brukte fôringer som på forhånd må separeres fra de ikke-karbon-
- 25 holdige deler som utgjøres av de ildfaste materialer og isolasjonsmaterialene. Metodene gir derfor ingen løsning på problemet med uopløseliggjøring av de ikke-karbonholdige faste rester før lagring eller bortskaffelse som avfall. Mens våtprosessen ifølge US 5245115 (EP 0465388B) (Aluminium
- 30 Pechiney) kan anvendes for å behandle disse brukte fôringer uansett deres sammensetning, spesielt med hensyn til deres innhold av silisiumoksyd og aluminiumoksyd, krever denne i likhet med alle våtprosesser oppbud av meget omfattende foranstaltninger hvis et meget avansert kjemisk produksjons-
- 35 anlegg ikke allerede er i installert.

Varmebehandlingsmetoder er også kjent som generelt arbeider i et fluidisert lag og er basert enten på pyrohydrolyse av de brukte fôringer til over 1.000°C som beskrevet i US 4065551

(Elkem) eller US 4113832 og IS 4116809 (Kaiser), eller på enkel forbrenning i luft eller i en atmosfære som oksyderer karbondelene ved en temperatur på omtrent 800°C som er tilstrekkelig til å nedbryte cyanidene uten å bevirke noe
5 utstrakt utslipp av flyktige fluorforbindelser som beskrevet i US 4053375 (Reynolds) eller artikkelen av L.C. Blayden og S.G. Epstein, Journal of Metals, juli 1984, side 24.

Rammen for de prosesser og innretninger som bruker varme-
10 metoden er begrenset av typen og sammensetningen av de brukte fôringer som skal behandles. På grunn av smeltingen av visse eutektiske forbindelser som dannes under forbrenning, har partiklene av brukte fôringer en sterk tendens til å agglomerere. Det blir umulig å hindre dem fra å gå sammen
15 til en masse og følgelig å opprettholde et fluidisert lag, mer spesielt et konsentrert lag hvis forbrenning gjennomføres for eksempel i en roterende ovn med lange oppholdstider. Dette agglomeringsfenomenet, som allerede er ganske tydelig med tilførsler av brukte fôringer som er dannet bare av
20 karbonholdige produkter, økes sterkt med tilførsler inneholdende ildfaste oksyder, spesielt silika hvis vektinnhold ikke må overstige 3 eller 4%, som rapportert i artikkelen av E.R. Cutshall og L.O). Daley, Journal of Metals, november 1986, side 37, tabell II.

25

For overvinne dette problem med agglomerering og å oppnå full uoppløseliggjøring av fluoridforbindelsene, anbefaler US 5164174 (EP 0542404) (Reynolds) tilsetning av 2 tilsetningsstoffer til de brukte fôringer som oppmales fint før varme-
30 behandling, for det første kalsiumkarbonat for å binde fluoret i fluoridforbindelsene i CaF_2 form, og for det andre et metallsilikat, foretrukket kalsiumdisilikat som virker som et antibindingsmiddel under varmebehandling.

35 For full effektivitet må denne prosess ved slutten av varmebehandlingen som gjennomføres ved en tilstrekkelig høy temperatur til å nedbryte cyanidene, fullføres ved hjelp av en endelig operasjon for å uoppløseliggjøre resterende oppløselige fluorider, bestående i å sprøyte en

kalkoppløsning på den pulverformede blanding når den kommer ut fra varmebehandlingsovnen. I tillegg til det faktum at denne ytterligere operasjon som gjennomføres i et halvfuktig medium gjør prosessen mer komplisert og kostbar, er det
5 oppnådde sluttprodukt vanskelig å lagre eller håndtere i sin ferdige tilstand på grunn av nærværet av støv og fine partikler.

For å løse det samme problem anbefaler US 5245115 (EP
10 0465388B) og US 5365012 (EP 0465388B) (Aluminium Pechiney) tilsetning av et eneste tilsetningsstoff med en kalkbase, foretrukket gips, blandet med de finmalte brukte fôringer for å uoppløseliggjøre fluoridforbindelsene til CaF_2 form ved slutten av varmebehandlingen som gjennomføres ved tilstrekkelig
15 lig temperatur til å nedbryte cyanidene men med tilstrekkelig kort varighet til å unngå sammenbakingsfenomener. For dette formål injiseres den pulverformede blanding under gasstrykk inn i toppen av en syklonreaktor og samles ved dennes bunn i form av en inert pulverformet rest. Disse prosesser er
20 imidlertid begrenset med hensyn til kapasitet, etter som strømningstaktene for den pulverformede blanding som skal behandles og som kan tillates av injektoren er forholdsvis lave. Også, med porsjoner av brukte fôringer som har et høyt natriumfluoridinnhold, kan noe av natrium rekombinere med
25 SO_4^{2-} anionet i gipsen til å danne Na_2SO_4 i stedet for å bli uoppløseliggjort til natriumaluminosilikatform. Selv om det ikke er giftig kan det således dannede natriumsulfat utlutes og det kan utover en viss utlutingstakt ikke tillates at den nevnte inerte pulverformede rest blir tømt ut som avfall.

30

Ved å huske på at et anlegg som fremstiller aluminium ved elektrolyse har en kapasitet på 240 000 tonn/år, utvikler omtrent 4000 tonn/år av brukte fôringer, og at disse brukte fôringer inneholder høye innhold av fluoridderivater (opptil
35 200 kg fluor per tonn) natriumprodukter (opp til 200 kg natrium per tonn) og ikke-negliserbare mengder av cyanider (opp til 10 kg/tonn) har det med hensyn til økonomiske begrensninger eller tekniske begrensninger i forbindelse med

de tidligere kjente prosesser vist seg nødvendig å utvikle en ny industriell prosess som er i stand til :

- a) behandling av brukte fôringer under økonomisk aksepterbare betingelser, uansett deres aluminosilikatinnhold,
- 5 b) ikke bare oppnå full nedbrytning av cyanidene under behandling og uoppløseliggjøring av fluoret inneholdt i de impregnerende fluorforbindelser, men også å bevirke uoppløseliggjøring av alle metallene, spesielt natrium,
- 10 c) fremstille en endelig inert rest i en form som er tilstrekkelig konsolidert slik at den enten kan samles som avfall, lagres eller transporteres i tilfellet av gjenbruk uten noen fare for atmosfærisk forurensning ved dannelse av støv.

- 15 Fremgangsmåten i følge denne oppfinnelse tilfredsstiller dette tredobbelte behov. Den er basert på den erkjennelse at ved tilsetning av passende tilsetningsstoffer til de malte, brukte fôringer, er det mulig å oppnå effektiv uoppløseliggjøring ikke bare av fluoret inneholdt i de impregnerende fluoridforbindelser, men også av alkalimetaller som
- 20 natrium, og samtidig, til forskjell fra vanlig praksis, å fremme agglomerering av komponentene i blandingen ved å kompaktere dem til passende form før oppvarming idet deres konsolidering fortsettes under oppvarming slik at de lett kan
- 25 håndteres, transporteres, lagres eller oppsamles som avfall uten dannelse av støv.

Mer detaljert vedrører denne oppfinnelse en fremgangsmåte for uoppløseliggjøring og konsolidering i pelletform av brukte

30 fôringer fra elektrolyseceller for fremstilling av aluminium, omfattende maling av de nevnte brukte fôringer som utgjøres av karbonholdige produkter og aluminosilikatprodukter impregnert med alkalifluorid- og alkalicyanid-forbindelser og blanding av disse på en intim måte med forskjellige

35 pulverformede ildfaste tilsetningsstoffer før varmebehandling eller brenning, som er kjennetegnet ved at etter tilsetning av:

- et første tilsetningsstoff, bestemt for å binde alkali-metallene under brenning, spesielt natrium avledet fra

fluoridforbindelsene, som er valgt fra gruppen av alumino-silikater

- og deretter et andre tilsetningsstoff bestemt for det første til å kombinere, med eller uten smelting, med de
- 5 impregnerende fluoridforbindelser under brenning for å danne nye stabile, uoppløselige forbindelser som CaF_2 , og for det andre ved hjelp av sin ikke-kombinerte overskuddsdel til å sikre konsolideringen av blandingen før og særlig under og etter brenning, idet det andre tilsetningsstoff er valgt fra
- 10 gruppen av kalsiumoksyder og salter, og foretrukket kalksten-sementer og mørtler,
- agglomereres den intime blanding av malte, brukte fôringer og nevnte første og andre pulverformede tilsetningsstoffer til pelletform før brenning ved en temperatur i området fra 700°C
- 15 til 950°C .

Denne temperatur er tilstrekkelig til å nedbryte cyanidene men utilstrekkelig til å bevirke at fluoridforbindelsene begynner å spaltes.

20

Oppfinnelsen vedrører også anvendelse av pelletene avledet fra fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen for fremstilling av fyllstoffmateriale.

25

- Under tallrike forsøk ble det i forbindelse med agglomereringen av blandingen av partikler som dannes ved begynnelse av brenningen og som hvis ikke noe antibindingsmiddel anvendes, fører til total sammenbaking av hele blandingstilførselen og bevirker blokkering av reaksjonene,
- 30 funnet at det er mulig å hindre denne sammenbaking hvis partiklene av blandingen før brenning formgis ved agglomerering med passende valgte tilsetningsstoffer som bidrar til konsolidering av agglomeratene dannet over de etterfølgende trinn av fremgangsmåten uten dog å nedsette
- 35 effektiviteten av uoppløseliggjøringsreaksjonene og derfor uten å nedsette evnen av de nevnte tilsetningsstoffer til på en stabil måte å kombinere med fluoret i fluoridforbindelsene som impregnerer de brukte fôringer og med alkalimetallene, spesielt natrium som frigis ved fluorfortrengningen.

- Denne konsolidering har tallrike fordeler som frembyr muligheten til for eksempel å bortskaffe den endelige inerte rest som avfall eller at denne rest kan lagres i tykke, kompakte lag uten fare for knusing av de nevnte pelleter som
- 5 er blitt tilstrekkelig motstandsdyktige. I tilfellet av gjenbruk, tillater den nevnte konsolidering transport og håndtering av de nevnte pelleter uten fare for pelletknusing som fører til dannelselse av støv og forurensning av atmosfæren.
- 10 Valget av de mest passende tilsetningsstoffer (se tabell 2) og de beste arbeidsbetingelser ble bestemt i forhold til deres effektivitet etter tallrike blandingsforsøk med brukte fôringer av alle typer hvis vektsammensetning varierte ganske sterkt selv med hensyn til hovedbestanddelene, nemlig:
- 15 - karbonholdig stoff 30 til 50%
 - ildfast materiale av aluminiumoksyd eller aluminosilikat 30 til 40% (silisiumoksyd kan utgjøre så mye som en halvdel av vekten av det ildfaste aluminosilikat),
- 20 Disse hovedbestanddeler impregneres med cyanider (CN $\leq$ 1% av den totale vekt) og med flouridforbindelser, hovedsakelig i natriumfluoridform, og representerer så mye som 35% eller endog 40% av den totale vekt.
- 25 På forhånd knuste brukte fôringer males til å oppnå partikler med størrelse mindre enn 5 mm, foretrukket mindre enn 2,5 mm, idet den følgende uoppløseliggjøring ikke oppnår bedre resultater hvis oppmalingen fortsettes til enda finere partikkelstørrelse mens derimot industrielle omkostninger
- 30 stiger sterkt forbi dette punkt.

Det første tilsetningsstoff hovedsakelig bestemt for å binde alkalimetallene under brenning, særlig natrium, velges fra gruppen av aluminosilikater og er et feltspat eller en leire

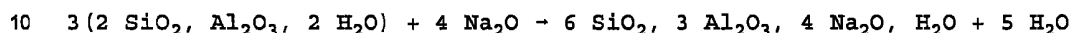
35 som for eksempel kaolin eller bentonitt for hvilke noen typiske sammensetninger er anført i den følgende tabell 1:

Tabell 1

Hovedbestanddeler	Kaolin "Sial" 100 %	Kaolin sp 20 "Laudé" %	Feltspat "FHB" 200 %	Kaolin sp.20 "Berrien" %
SiO ₂ %	57	50,6	67,5	47,3
Al ₂ O ₃ %	28	34,1	18,5	36,5
K ₂ O %	4,6	2,55	0,80	1,40
Fe ₂ O ₃ %	0,9	0,95	0,40	0,40
Na ₂ O %	<0,10	0,03	9,5	
CaO %	0,11	0,04	0,90	
TiO ₂ %	0,36	0,10	0,30	0,35
MgO %	0,30	0,40	0,30	
P ₂ O ₅ %		0,16		
% tap ved brenning ved 950°C	7,3	10,8	0,8	12,3

® Handelsnavn

Det bør i denne forbindelse minnes om at varmebinding av
 5 natrium ved hjelp av leire for å danne en uoppløselig
 synteseforbindelse kan gjennomføres for eksempel med
 kaolinit (2SiO₂, Al₂O₃, 2 H₂O) med dannelse av uoppløselige
 feltspat som for eksempel hydroksysodalitt i følge
 reaksjonen:



Det andre tilsetningsstoff, bestemt med eller uten smelting
 under brenning til å kombinere med de impregnerende fluorid-
 forbindelser, spesielt NaF, AlF₃ og Na₃AlF₆, mens de tilveie-
 15 bringer konsolidering av blandingen agglomerert under
 prosessen, kan være kalk CaO, kalsiumkarbonat CaCO₃, men er
 foretrukket valgt fra gruppen av kalkstensementer og mørtler.
 I denne forbindelsen ble det med fordel eksperimentert med
 hurtigstørknende sementer av Portland type som mens de ga god
 20 uoppløseliggjøring av fluor ved kombinering til å danne CaF₂,
 gir utmerket konsolidering av de agglomererte partikler under
 brenning (se tabell 2).

Valget av tilsetningsmidler har ikke bare sammenheng med deres effektivitet, det vil si deres yteevne for uoppløseliggjøring og konsolidering, men tar også i betraktning økonomiske kriterier, anleggsomkostninger, markedstilgjengelighet, nødvendige mengder i forhold til vekten av de behandlede brukte fôringer.

Det ble derfor bestemt (tabell 4) hvilke vektsammensetninger av blandinger som best kunne behandles i en industriell målestokk under hensyntagen til fluktuasjoner i innholdet av silisiumoksyd og impregnerende produkter i brukte fôringer. Per tonn blanding varierer tilførselssammensetning over de følgende områder:

- 400 til 600 kg oppmalte brukte fôringer < 2,5 mm, det vil si 40 til 60 vekt%
- 150 til 350 kg av et første tilsetningsstoff av kaolinittleiretype i pulverform, det vil si 15 til 35 vekt%
- 150 til 350 kg av et andre tilsetningsstoff av sementtype i pulverform, det vil si 15 til 35 vekt%.

Med vektandeler av brukte fôringer over 60% som derfor begrenser andelen av tilsetningsstoffer til høyst 40%, er det funnet at lavere uoppløseliggjøring av fluor og natrium oppnås (se tabell 4) uansett partikkelstørrelsen som de brukte fôringer er malt ned til.

Med vektandeler av brukte fôringer som er mindre enn 40 vekt% og følgelig vektandeler av tilsetningsstoffer som er over 60%, oppnås utmerkede resultater for uoppløseliggjøring og konsolidering men prosessen mister sin økonomiske fordel ettersom omkostningsforholdet mellom behandling og vekten av de behandlede brukte fôringer blir prohibitivt.

Et ytterligere vesentlig karakteristisk trekk ved prosessen er den formgivende kompaktering av blandingen av brukte fôringer/tilsetningsstoff før brenning. Denne kompaktering av den pulverformede blanding kan oppnås ved hjelp av hvilke som helst kjente midler for formgivning av pulvermaterialer

som sammentrykking eller tørr eller noe våt ekstrudering. Kuler eller granuler oppnås som kan forstørres og avrundes til pelleter ved granulering, men på en mye enklere måte ved å anvende direkte granulering av den forhåndsfuktede blanding med en fuktighet innstilt til foretrukket 15 vekt% til 25 vekt% av den tørre blanding, er det mulig å oppnå pelleter med utmerket kohesjonsegenskaper, noe som skal beskrives i det følgende for de detaljerte prosessoperasjoner.

- 10 Brenningen eller varmebehandlingen av pelletene hvis diameter kan innstilles til mellom 6 og 20 mm avhengig særlig av betingelsene ved varmebehandling, må gjennomføres med en temperatur på minst 700°C for å nedbryte cyanidene, men må ikke overstige 950°C for ikke å risikere begynnende spaltning av fluoridene som allerede er blitt stabilisert. Temperaturinnstillingen er foretrukket fra 800°C til 900°C (se tabell 3). Brenningstiden kan variere mellom 1 og 6 timer ifølge typen av tilsetningsstoffer og den vektmessige sammen-
20 setningen av blandingen, men mer spesielt i forhold til den valgte metode for brenning og den gjennomsnittlige størrelse av pelletene. For identiske pelleter er den optimale brenntid som generelt er 4 timer i et stasjonært lag, bare 3 timer for gjennomgangsovner under anvendelse av ildfaste beholdere og 1 til 2 timer for roterende ovner eller ovner
25 med fluidiserte lag, idet de to sistnevnte er særlig egnet for fremgangsmåten i følge oppfinnelsen på grunn av den utmerkede kohesjon av pelletene under brenning til tross for sammenstøt og gnidning mellom pelletene (se tabell 2). Det skal bemerkes at hvis karboninnholdet i de brukte fôringer er
30 meget høyt og gir et karboninnhold etter blanding på minst 25% i rå (ubrente) pelleter kan disse anvendes som ytterligere brennstoff i forbrenningsovner.

Etter brenning kan den inerte rest i pelletform enten tømmes
35 ut som avfall, lagres eller gjenbrukes for en ny anvendelse, for eksempel som fyllstoffmateriale.

Kontrollforsøk gjennomført på pelletene før, under og etter brenning gir de følgende resultater:

Utlutningstest på brente pelleter knust til 4 mm i samsvar med standard NF-X31210: delene som kan utlutes som fluor og natrium titreres og vekter av F og Na relateres til vekten av resten i pelletform. Fluoridionkonsentrasjonen F^- i
5 utlutingsvasken er også bestemt.

Gassfluorid-utslipp under brenning

Gassprøver tas fra en gass-strøm som styres av en føler-innretning ved utløpet til ovnsskorstenen og fluor titreres
10 og uttrykkes som vektprosentandel i forhold til fluoret inneholdt i den rå pelletiserte blanding.

Mekanisk styrke

3 typer tester gjennomføres på rå og brente pelleter:

15 a) kohesjonstest under anvendelse av "Turbula" apparat på 40 g pelleter anbrakt i en 250 ml sylindrisk glassbeholder og underkastet turbulens i 5 minutter i 3 påfølgende rotasjonsakser:

Hvis %andelen av oppsamlede finstoffer etter testen er mindre
20 enn 1% for brente pelleter og 5% for rå (ubrente) pelleter er resultatene ansett som gode. Kohesjon er ansett som dårlig eller utilstrekkelig hvis prosentandelen av finstoffer er mer enn 4% for brente pelleter og mer enn 15% for rå pelleter. I de mellomliggende områder er kohesjonen ansett som gjennom-
25 snittlig eller lav.

b) Slagstyrkeprøver bestående i å la pelleter falle fra en høyde på 2 meter ned på et stålunderlag. Forsøket omfatter 5 påfølgende fall av 5 pelleter og resultatet er uttrykt som en prosentandel av pelleter som forblir intakt. Det er således
30 100% hvis ingen pellet knuses. Dette forsøk kontrollerer spesielt pellets slagstyrken under fylling av transport-beholdere.

c) Trykkfasthetprøving består i å la en 11 g stålkule falle ned fra en høyde på 65 cm på en pellet for å bestemme
35 pelletstyrken under lasting og lossing. Som tidligere er resultater uttrykt som en prosentandel av pelleter som forblir intakte.

På basis av de ovennevnte angivelser er de mest signifikante resultater av de forskjellige prøver gruppert i tabellene 2 til 4 i det følgende.

- 5 Tabell 2 grupperer testresultater for uoppløseliggjøring og konsolidering gjennomført med forskjellige kaolin- og feltspattilsetningsstoffer og med sementer blandet i respektive vektandeler på 25% og 25% med 50% brukte fôringer av alle typer malt til mellom 0 og 2,5 mm og brent under
10 standard betingelser på 1,5 time ved 900°C.

Tabell 2

For- søk nr.	Vektsammensetning %	Na ut- luting	F ut- luting	Gassformet F % i forhold til totalt fluorinnhold i sammensetning	Mekanisk styrke før brenning & godtatt			Mekanisk styrke etter brenning & godtatt		
					"Turbula" kokesjon	Fall fra 2 m	Kule- støt	"Turbula" kokesjon	Fall fra 2 m	Kule- støt
1	50% brukte føringer Kaolin (sp 20 "Laude") 25% Cl "Marine Set" 25%	0,44	0,26	< 0,5%	God	60	0	God	72	0
2	Brukte føringer 50% Kaolin ("Sial" 100) 25% Cl "Portland" hurtigherdende 25%	0,45	0,27	< 0,5%	God	80	0	God	100	4
3	Brukte føringer 50% Kaolin ("Sial" 100) 25% Cl SR 50,00 25% ("Lafarge" aluminatsement)	0,26	0,1	< 0,5%	God	80	0	God	32	0
4	Brukte føringer 50% Kaolin 50% Cl "Portland" 25%	0,3	0,11	< 0,5%	Meget dårlig	0	0	God	88	8
5	Brukte føringer 50% Feltspat "FHB" 200 25% Cl "Portland" 25%	0,3	0,2	< 0,5%	God	80	16	God	100	20
6	Brukte føringer 50% Feltspat "FHB" 200 25% Cl "Marine Set"+slagsement 25%	0,12	0,05	< 0,5%	God	96	28	God	100	80
7	Brukte føringer 50% Feltspat "FHB" 200 25% Cl "Portland" hurtigherdende 25%	0,17	0,1	< 0,5%	God	100	80	God	100	84

Det ble funnet at uten noe sement, og til tross for utmerket uoppløseliggjøring som fører til meget lave utlutingstakter for Na og F og fullstendig tilfredsstillende mekanisk styrke etter brenning (minst i 2 av de 3 gjennomførte forsøk), har de pelleter som ble fremstilt alene fra den binære blanding av brukte fôringer/kaolin (test nr. 4) meget dårlige kohesjonsegenskaper i rå tilstand, noe som betraktelig begrenser fordelene ved fremgangsmåten for denne blanding.

- 10 Motsatt, hvis fullstendig akseptable kohesjonsegenskaper ble bestemt for rå pelleter for de ternære blandinger av brukte fôringer/kaolin/sement (forsøk 1, 2 og 3), er uoppløseliggjøringsresultatene bare bedømt som ganske dårlige i det minste for de første 2 sammensetninger hvis utlutingsnivåer
15 forblir i området 0,45% for Na og i området på 0,25% for F.

- Endelig er det de ternære blandinger av brukte fôringer/-feltspat/sement som viser seg å være de mest effektive fra alle synspunkter ettersom pelletene fremstilt fra disse
20 blandinger (tester 5, 6 og 7) viser utmerket mekanisk styrke både før og etter brenning (uansett testtype) og meget gode uoppløseliggjøringsresultater spesielt med hensyn til testene 6 og 7.

- 25 Innvirkningen av brennebetingelsene på graden av uoppløseliggjøring av de forskjellige blandinger er undersøkt i den følgende tabell 3, som grupperer egenskapene ved utluting oppnådd med pelleter fremstilt fra den ovennevnte binære blanding (brukte fôringer/kaolin) og de 3 ternære blandinger
30 (brukte fôringer/kaolin/sement) (brukte fôringer/feltspat/-sement) (brukte fôringer/kaolin/leire) og som ble brent under forskjellige betingelser med tid og temperatur.

Tabell 3

For- søk nr.	Vektsammensetning %	Oppvarmings- tid (i timer)	Tempera- tur (°C)	Utlutbart Na %	Utlutbart F %	Gassformet F i forhold til totalt fluor i blanding	Utlutbart CN PEM
8 (2)	50% brukte føringer Kaolin ("Sial" 100) 25% Cl "Portland" 25%	1,5	900	0,45	0,27	< 0,5	< 5
9	Brukte føringer 50% Kaolin ("Sial" 100) 25% Cl "Portland" 25%	1	835	0,7	0,4	< 0,5	< 5
10	Brukte føringer 50% Kaolin ("Sial" 100) 25% Cl "Portland" 25%	3	835	0,23	0,14	< 0,5	< 5
11	Brukte føringer 50% Feltspat "FHB" 200 25% Cl "Portland" hurtigherdende 25%	1	835	0,75	0,52	< 0,5	< 5
12	Brukte føringer 50% Feltspat "FHB" 200 25% Cl "Portland" hurtigherdende 25%	1	900	0,3	0,2	< 0,5	< 5
13 (7)	Brukte føringer 50% Feltspat "FHB" 200 25% Cl "Portland" hurtigherdende 25%	1,5	900	0,17	0,1	< 0,5	< 5
14	Brukte føringer 50% Kaolin ("Sial" 100) 25% Leire 25%	1	835	0,54	0,4	< 0,5	< 5
15	Brukte føringer 50% Kaolin ("Sial" 100) 25% Leire 25%	3	835	0,27	0,22	< 0,5	< 5
16	Brukte føringer 50% Kaolin ("Sial" 100) 25% Leire 25%	6	835	0,03	0,02	< 0,5	< 5
17	Brukte føringer 50% Kaolin ("Sial" 100) 50%	1	700	1,2	0,82	< 0,5	< 5
18 (4)	Brukte føringer 50% Kaolin ("Sial" 100) 50%	1,5	900	0,11	0,09	< 1	< 5

() tilsvarende forsøk nr. anført i tabell 2

Det er funnet (forsøk nr. 17) at den nesten fulle fjernelse av cyanider oppnås etter en times brenning av den binære blanding av brukte fôringer/kaolin ved 700°C, men at uoppløseliggjøringen av fluoridforbindelsene er fullstendig util-
5 strekkelig. Selv om utlutingsresultater er utmerket (forsøk nr. 18) etter 1,5 times brenning ved 900°C er det på den annen side funnet at der er en økning i fluortapet i gassform forbundet med mangelen på et andre tilsetningsstoff (sement, leire, CaO eller CaCO₃) som er i stand til å konsolidere de
10 resterende pelleter og fange opp det fluor som frigis ved den initiale spaltning av noen fluoridforbindelser.

Forsøkene med de ternære blandinger av brukte fôringer/-kaolin/sement (nr. 8, 9 og 10) og brukte fôringer/kaolin/leire
15 (nr. 14, 15 og 16) viser at etter 3 timers brenning ved 835°C er de utlutingsgrader som oppnås for Na og F fullstendig sammenlignbare med dem som oppnås etter 1,5 times brenning ved 900°C. Disse utlutingsgrader, som representerer graden av uoppløseliggjøring av restene i pelletform etter brenning,
20 blir videre sterkt forbedret hvis brennetiden forlenges til 6 timer, men i dette tilfellet er omkostningene ved behandlingen betraktelig økt og kan bli prohibitive i forbindelse med industriell bruk.

25 Den følgende tabell 4 oppsummerer resultatene av forsøkene med utluting og mekaniske styrkeegenskaper på ternære blandinger av brukte fôringer/feltspat "FHB" 200 og hurtigherdende Portlandsement hvori innholdet av brukte fôringer er blitt variert (forsøk nr. 19 til 21).

Tabell 4

For- søk nr.	Vektsammensetning %	Oppvarm- ingsforhold	Na ut- luting %	F ut- luting %	Mekanisk styrke etter brenning % godtatt	
					Fall fra 2 m	Kule- støt
19 (7) (13)	Brukte fôringer 50% "FHB" 200 25% C1 "Portland" hurtigherdende 25%	1,5 time ved 900°C	0,17	0,1	100	84
20	Brukte fôringer 55% "FHB" 200 25% C1 "Portland" hurtigherdende 20%	1,5 time ved 900°C	0,32	0,12	100	44
21	Brukte fôringer 60% "FHB" 200 20% C1 "Portland" hurtigherdende 20%	1,5 time ved 900°C	1,1	0,7	100	12

() tilsvarende forsøksnr. i tabellene 2 og 3

Hvis innholdet av brukte fôringer er 60% eller mer, synker utlutingsresultater og derfor uoppløseliggjøringen signifikant og i en mindre grad den mekaniske styrke etter brenning og 5 følgelig konsolidering.

Som indikert i det foregående, når innholdet av brukt fôring er mindre enn 40% oppnår fremgangsmåten i følge oppfinnelsen enda bedre resultater men dens arbeidsomkostninger blir prohi- 10 bitive.

Fremgangsmåten i følge oppfinnelsen blir bedre forstått ved den detaljerte beskrivelse av dens gjennomføring ved henvisning til figur 1 som illustrerer de suksessive trinn i 15 fremgangsmåten.

Ett tonn brukte fôringer 1, avledet fra tørrfjerning av fôringer fra elektrolysecellene anvendt for fremstilling av aluminium og som danner en blanding av alle typer av ildfaste 20 alumiosilikatmaterialer og karbonholdige blokker med en kornstørrelse på 0-700 mm, knuses og males deretter, A, til å oppnå et pulverisert produkt 2 med kornstørrelse 0-2,5 mm med vektinnhold av karbon, fluor, natrium, silisium og cyanid på henholdsvis 38,4%, 9,2%, 14,6%, 11,1% og 0,12%.

Det pulveriserte produkt 2 blandes, B, først med 500 kg av et første pulverformet tilsetningsstoff 3 som utgjøres av feltspat "FHB"200 (natriumfeltspat av albitttype hvis typiske analyse er anført i tabell 1) og deretter med 500 kg av et ytterligere pulverformet tilsetningsstoff 4 som utgjøres av hurtigherdende Portlandsement for eksempel "Lafarge" CEM 52, 5R sement.

Den resulterende pulverformede blanding 5 fuktes ved sprøyting med vann 6 til mengdeforholdet 15% til 25% av vekten av tørr blanding før pelletisering, C, i en granulator som er dannet av en hellende roterende sirkulær plattform hvorpå det dannes små noder. Disse noder øker i størrelse ved belegging i kontakt med den fuktede pulverformede blanding 5 som stadig resirkuleres for å danne stadig økende større pelleter som kastes ut fra granulatoren når de har oppnådd den ønskede størrelse, generelt en diameter i området fra 6 mm til 20 mm, i dette eksempel 10 mm.

De rå pelleter, 7, med diameterstørrelse 10 mm hvis spesifikke volum før brenning er i området fra 1 til 1,2 g/cm³ blir så oppvarmet i 1,5 time ved 900°C, D, i en reaktor med fluidisert lag med passende innstilling av luftstrømmen for fluidisering. Kontroll av fluorinnholdet i gassene som frigis fra reaktoren under konstant strømming gjennomføres ved å samle en gassprøve for hver 15 minutter.

De brente pelleter 8 som representerer 1600 kg rest underkastes forskjellige prøver for å kontrollere uopløseliggjøringen (standart NF-X31210) og mekanisk styrke. De følgende resultater ble oppnådd:

Utlutbart fluor%	=	0,1
Utlutbart Na%	=	0,17

Mekanisk styrke:

- a) kohesjonstest ("Turbula"): god (<1% finstoff)
- b) slagstyrke: 100%
- c) trykkfasthet: 84%

5

Det skal bemerkes at ved den samme porsjon av brente pelleter 8, ble utlutingstester gjennomført i samsvar med to andre standarder (E.P.A. - United States, og M.E.N.V.I.Q. - Canada).

10 De oppnådde resultater ligger også innenfor tillatte verdier idet de henholdsvis er:

	- E.P.A.	Utlutbart fluor %	=	0,07
		Utlutbart Na %	=	0,65
15	- M.E.N.V.I.Q.	Utlutbart fluor %	=	0,006
		Utlutbart Na %	=	0,55

De bestemte lave utlutingsgrader, godt under de nå gjeldende standarder (utlutbart F < 0,5%) og den utmerkede mekaniske styrke av pelletene betyr at porsjon 8 på 1600 kg inert rest i pelletform kunne tømmes ut på en vanlig avfallsplass 8a og en del av dette utslipp 8b kunne anvendes som ekstra ballast for fyllstoffmateriale.

20

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for uoppløseliggjøring og konsolidering i pelletform av brukte fôringer fra elektrolyseceller for fremstilling av aluminium, omfattende maling av de nevnte brukte fôringer som utgjøres av karbonholdige produkter og aluminosilikatprodukter impregnert med alkalifluorid- og alkalicyanid-forbindelser og blanding av disse på en intim måte med forskjellige pulverformede ildfaste tilsetningsstoffer før varmebehandling eller brenning,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t etter tilsetning av:

- et første tilsetningsstoff, bestemt for å binde alkali-metallene under brenning, spesielt natrium avledet fra flouridforbindelsene, som er valgt fra gruppen av alumino-silikater
- og deretter et andre tilsetningsstoff bestemt for det første til å kombinere, med eller uten smelting, med de impregnerende fluoridforbindelser under brenning for å danne nye stabile, uoppløselige forbindelser som CaF_2 , og for det andre ved hjelp av sin ikke-kombinerte overskuddsdel til å sikre konsolideringen av blandingen før og særlig under og etter brenning, idet det andre tilsetningsstoff er valgt fra gruppen av kalsiumoksyder og salter, og foretrukket kalkstensementer og mørtler,

agglomereres den intime blanding av malte, brukte fôringer og nevnte første og andre pulverformede tilsetningsstoffer til pelletform før brenning ved en temperatur i området fra 700°C til 950°C.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t de brukte fôringer males til en partikkelstørrelse på mindre enn 5 mm, foretrukket mindre enn 2,5 mm.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2

k a r a k t e r i s e r t v e d a t det første tilsetningsstoff valgt fra gruppen av aluminosilikater er en leire eller feltspat.

4. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 3, karakterisert ved at det andre tilsetningsstoff valgt fra gruppen av kalsiumoksyder og salter er CaO eller CaCO₃.
- 5 5. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 3, karakterisert ved at det andre tilsetningsstoff valgt fra gruppen av kalkstensementer og mørtler er Portland sement.
- 10 6. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 5, karakterisert ved at vektandelen av malte brukte fôringer i den intime blanding er i området fra 40% til 60%.
- 15 7. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 6, karakterisert ved at vektandelen av det første tilsetningsstoff er mellom 15% og 35%.
- 20 8. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 7 karakterisert ved at vektandelen av det andre tilsetningsstoff er mellom 15% og 35%.
- 25 9. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 8, karakterisert ved at agglomereringen til pelletform gjennomføres ved sammentrykking eller ekstrudering av den på forhånd fuktede blanding etterfulgt av granulering.
- 30 10. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 8, karakterisert ved at agglomereringen til pelletform foretas ved direkte granulering av den på forhånd fuktede blanding ved en fuktighetsinnstilling i området fra 15% til 25% av tørr vekt av blandingen og til en 35 pelletdiameterstørrelse i området fra 6 mm til 20 mm.
11. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til 10,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t brennetemperaturen for
pelletene foretrukket er innstilt i området fra 800°C til
900°C.

5 12. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 til
11,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t tiden for
pelletbrenningen er mellom en time og seks timer.

10 13. Fremgangsmåte ifølge krav 12,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t tiden for
pelletbrenningen er i området fra en time til to timer.

14. Fremgangsmåte ifølge krav 13,

15 k a r a k t e r i s e r t v e d a t pelletbrenningen
gjennomføres i en roterende ovn eller en ovn med fluidisert
lag.

15. Fremgangsmåte ifølge krav 14,

20 k a r a k t e r i s e r t v e d a t brenningen av de rå
pelleter hvis karboninnhold er minst 25% gjennomføres i en
forbrenningsovn hvori de tjener som ytterligere brennstoff.

16. Anvendelse av pelletene avledet fra fremgangsmåten i

25 følge kravene 1 til 14 for fremstilling av fyllstoffmateriale.

Figur 1

