



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114850171 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 05

(21) 申请号 202210517640.4

(22) 申请日 2022.05.13

(71) 申请人 北京中科云腾科技有限公司

地址 100038 北京市海淀区羊坊店博望园  
裙房2层2032

(72) 发明人 李青春 李想 徐莉娟 瞿军

(74) 专利代理机构 北京华创智道知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11888

专利代理师 周倩

(51) Int. Cl.

B09B 3/00 (2022.01)

B09B 3/35 (2022.01)

B09B 3/70 (2022.01)

B09B 3/40 (2022.01)

B09B 3/32 (2022.01)

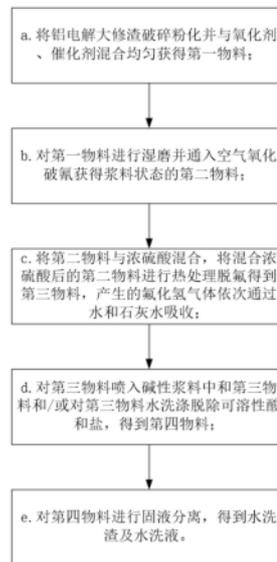
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

铝电解大修渣无害化及资源化

(57) 摘要

本发明涉及环保固废处理技术领域,具体提供一种铝电解大修渣无害资源化处理方法,包括:将铝电解大修渣破碎粉化并与氧化剂、催化剂混合均匀获得第一物料;第一物料进行湿磨并通入空气氧化破氟获得浆料状态的第二物料;将第二物料与浓硫酸混合,将混合浓硫酸后的所述第二物料进行热处理脱氟得到第三物料,产生的氟化氢气体依次通过水和石灰水吸收;对第三物料喷入碱性浆料中和第三物料和/或对所述第三物料水洗涤脱除可溶性酸和盐,得到第四物料;对所述第四物料进行固液分离,得到水洗渣及水洗液。根据本发明的方案,铝电解大修渣中氟被有效降解,氟以氟化氢和氟化钙形式得到有效回收,处理后产物达到一般固废标准,可用于后续的资源化处理。



1. 铝电解大修渣无害资源化处理方法,其特征在于,包括:  
将铝电解大修渣破碎粉化并与氧化剂、催化剂混合均匀获得第一物料;  
对所述第一物料进行湿磨并通入空气氧化破氰获得浆料状态的第二物料;  
将所述第二物料与浓硫酸混合,将混合所述浓硫酸后的所述第二物料进行热处理脱氟得到第三物料,产生的氟化氢气体依次通过水和石灰水吸收;  
对所述第三物料喷入碱性浆料中和所述第三物料和/或对所述第三物料水洗涤脱除可溶性酸和盐,得到第四物料;  
对所述第四物料进行固液分离,得到水洗渣及水洗液。
2. 根据权利要求1所述的铝电解大修渣无害资源化处理方法,其特征在于,所述水洗液通过蒸发结晶得到混合硫酸盐。
3. 根据权利要求1所述的铝电解大修渣无害资源化处理方法,其特征在于,所述氧化剂为双氧水、焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、次氯酸钠、漂白粉中的一种或多种。
4. 根据权利要求1所述的铝电解大修渣无害资源化处理方法,其特征在于,所述催化剂为黄铁矿、黄铜矿、硫酸铜、硫酸亚铁中的一种或多种。
5. 根据权利要求1所述的铝电解大修渣无害资源化处理方法,其特征在于,所述第二物料中的铝电解大修渣与所述浓硫酸的质量比范围为0-2。
6. 根据权利要求1所述的铝电解大修渣无害资源化处理方法,其特征在于,所述热处理的温度为150℃~300℃,热处理时间为30min~480min。
7. 根据权利要求1所述的铝电解大修渣无害资源化处理方法,其特征在于,所述碱性浆料为石灰石浆料、石灰浆料或碳酸钠溶液。
8. 根据权利要求7所述的铝电解大修渣无害资源化处理方法,其特征在于,所述第三物料中的铝电解大修渣与所述碱性浆料的质量比范围为0-0.5。
9. 根据权利要求1所述的铝电解大修渣无害资源化处理方法,其特征在于,所述铝电解大修渣为铝电解槽维修过程中产生的阴极炭块、碳渣、耐火衬料、耐火砖、扎糊、保温砖、耐火粉、耐火灰浆、绝热板中的一种或多种。
10. 根据权利要求1-9中任一项所述的铝电解大修渣无害资源化处理方法,其特征在于,通过搅拌磨机、行星磨机、振动磨机或者滚筒磨机对所述第一物料湿磨进行湿磨;  
通过辊道窑、隧道窑、酸化焙烧回转窑、链篦机回转窑或者夹套反应釜实现所述热处理;  
通过板框压滤机、精密过滤器或者带式过滤机实现所述固液分离。

## 铝电解大修渣无害化及资源化

### 技术领域

[0001] 本发明涉及环保固废处理技术领域,尤其涉及一种铝电解大修渣无害化及资源化。

### 背景技术

[0002] 现代电解铝,采用冰晶石—氧化铝熔盐电解法,以氧化铝为原料,冰晶石为熔剂,电能为热源,碳素材料分别为阴阳两极,在高温熔盐状态下进行电化学反应。电解槽作为在高温、强磁场、强腐蚀下运行的设备,经过长时间的运行,电解槽内衬会遭到严重破坏而迫使停槽大修,清除的废内衬材料,即为电解槽大修渣(大修渣),大修渣主要包括阴极炭块、耐火砖、扎糊、保温砖、耐火粉、耐火灰浆、绝热板等。由于长期高温条件下受到电解质液的侵蚀,停槽后的大修渣中含有可溶性氟化物及氰化物,无机氟化物(不包括氟化钙)超过100mg/L,氰化物(以CN<sup>-</sup>计)超过5mg/L即为危险废物。大修渣浸出液中氟化物的量平均在2500mg/L左右,氰化物的量平均为4mg/L,大大超过了标准中规定的限值。目前国家相关部门已经明确规定必须按照有关规定处置危险废物,不得擅自倾倒、堆放,因此现有填埋方式不能满足国家环保相关要求。目前已经报道的大修渣无害化技术主要为,添加次氯酸钠或者漂白粉氧化氰,添加可溶性钙盐或者铝盐固氟,除氟固氟性能较好但成本较高,有价氟及其他资源并未得到有效利用和回收。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于解决背景技术中的至少一个技术问题,提供一种铝电解大修渣无害资源化处理方法。

[0004] 为实现上述发明目的,本发明提供一种铝电解大修渣无害资源化处理方法,包括:

[0005] 将铝电解大修渣破碎粉化并与氧化剂、催化剂混合均匀获得第一物料;

[0006] 对所述第一物料进行湿磨并通入空气氧化破氰获得浆料状态的第二物料;

[0007] 将所述第二物料与浓硫酸混合,将混合所述浓硫酸后的所述第二物料进行热处理脱氟得到第三物料,产生的氟化氢气体依次通过水和石灰水吸收;

[0008] 对所述第三物料喷入碱性浆料中和所述第三物料和/或对所述第三物料水洗涤脱离可溶性酸和盐,得到第四物料;

[0009] 对所述第四物料进行固液分离,得到水洗渣及水洗液。

[0010] 根据本发明的一个方面,所述水洗液通过蒸发结晶得到混合硫酸盐。

[0011] 根据本发明的一个方面,所述氧化剂为双氧水、焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、次氯酸钠、漂白粉中的一种或多种。

[0012] 根据本发明的一个方面,所述催化剂为黄铁矿、黄铜矿、硫酸铜、硫酸亚铁中的一种或多种。

[0013] 根据本发明的一个方面,所述第二物料中的铝电解大修渣与所述浓硫酸的质量比范围为0-2。

[0014] 根据本发明的一个方面,所述热处理的温度为150℃~300℃,热处理时间为30min~480min。

[0015] 根据本发明的一个方面,所述碱性浆料为石灰石浆料、石灰浆料或碳酸钠溶液。

[0016] 根据本发明的一个方面,所述第三物料中的铝电解大修渣与所述碱性浆料的质量比范围为0-0.5。

[0017] 根据本发明的一个方面,所述铝电解大修渣为铝电解槽维修过程中产生的阴极炭块、耐火砖、扎糊、保温砖、耐火粉、耐火灰浆、绝热板等中的一种或多种。

[0018] 根据本发明的一个方面,通过搅拌磨机、行星磨机、振动磨机或者滚筒磨机对所述第一物料湿磨进行湿磨;

[0019] 通过辊道窑、隧道窑、酸化焙烧回转窑、链篦机回转窑或者夹套反应釜实现所述热处理;

[0020] 通过板框压滤机、精密过滤器或者带式过滤机实现所述固液分离。

[0021] 根据本发明的技术方案,能够有效地对铝电解大修渣进行脱氟回收氟,铝电解大修渣中氟被有效降解,氟以氟化氢和氟化钙形式得到有效回收,处理后产物达到一般固废标准,可用于后续的资源化处理。

## 附图说明

[0022] 图1示意性表示根据本发明的铝电解大修渣无害资源化处理方法的流程图;

[0023] 图2示意性表示根据本发明的一种实施方式的铝电解大修渣无害资源化处理方法的流程图。

## 具体实施方式

[0024] 现在将参照示例性实施例来论述本发明的内容。应当理解,论述的实施例仅是为了使得本领域普通技术人员能够更好地理解且因此实现本发明的内容,而不是暗示对本发明的范围的任何限制。

[0025] 如本文中所使用的,术语“包括”及其变体要被解读为意味着“包括但不限于”的开放式术语。术语“基于”要被解读为“至少部分地基于”。术语“一个实施例”和“一种实施例”要被解读为“至少一个实施例”。

[0026] 图1示意性表示根据本发明的铝电解大修渣无害资源化处理方法的流程图;图2示意性表示根据本发明的一种实施方式的铝电解大修渣无害资源化处理方法的流程图。结合图1和图2所示,根据本发明的铝电解大修渣无害资源化处理方法,包括以下步骤:

[0027] a. 将铝电解大修渣破碎粉化并与氧化剂、催化剂混合均匀获得第一物料;

[0028] b. 对第一物料进行湿磨并通入空气氧化破氟获得浆料状态的第二物料;

[0029] c. 将第二物料与浓硫酸混合,将混合浓硫酸后的第二物料进行热处理脱氟得到第三物料,产生的氟化氢气体依次通过水和石灰水吸收;

[0030] d. 对第三物料喷入碱性浆料中和第三物料和/或对第三物料水洗涤脱除可溶性酸和盐,得到第四物料;

[0031] e. 对第四物料进行固液分离,得到水洗渣及水洗液。

[0032] 在本实施方式中,含碳水洗渣可用于燃料,不含碳水洗渣用于建材或者直接作为

一般固废处理。

[0033] 在本实施方式中,水洗液通过蒸发结晶得到混合硫酸盐。

[0034] 在本实施方式中,氧化剂为双氧水、焦亚硫酸钠、亚硫酸钠、次氯酸钠、漂白粉中的一种或多种,催化剂为黄铁矿、黄铜矿、硫酸铜、硫酸亚铁中的一种或多种。

[0035] 在本实施方式中,第二物料中的铝电解大修渣与浓硫酸的质量比范围为0-2。

[0036] 在本实施方式中,热处理的温度为150℃~300℃,热处理时间为30min~480min。

[0037] 在本实施方式中,碱性浆料为石灰石浆料、石灰浆料或碳酸钠溶液,第三物料中的铝电解大修渣与碱性浆料的质量比范围为0-0.5。

[0038] 在本实施方式中,铝电解大修渣为铝电解槽维修过程中产生的阴极炭块、碳渣、耐火衬料、耐火砖、扎糊、保温砖、耐火粉、耐火灰浆、绝热板等中的一种或多种,其中阴极炭块和碳渣处理后可作为碳素使用,耐火衬料处理后可用于水泥建材。

[0039] 在本实施方式中,通过搅拌磨机、行星磨机、振动磨机或者滚筒磨机对第一物料进行湿磨;

[0040] 通过辊道窑、隧道窑、酸化焙烧回转窑、链篦机回转窑或者夹套反应釜实现上述热处理;

[0041] 通过板框压滤机、精密过滤器或者带式过滤机实现上述固液分离。

[0042] 根据本发明的上述方案,能够有效地对铝电解大修渣进行脱氟回收氟,铝电解大修渣中氟被有效降解,氟以氟化氢和氟化钙形式得到有效回收,处理后产物达到一般固废标准,可用于后续的资源化处理。保证了氟脱除率>90%,氟综合回收率>80%,大修渣中的氟得到有效回收利用。

[0043] 为便于理解,本发明列举以下实施例。本领域技术人员将会理解,以下实施例仅为本发明的优选实施例,仅用于帮助理解本发明,因而不应视为限定本发明的范围。

[0044] 实施例1

[0045] 某河南铝电解厂大修渣(耐火砖),氟含量23%,氟化物含量0.068mg/g,采用图2所示的工艺流程,具体参数如下表1所示:

[0046]	氧化剂种类	焦亚硫酸钠
	催化剂种类	硫酸铜
	湿磨磨机	搅拌磨机
[0047]	热处理温度	200℃
	硫酸占大修渣质量比	1
	热处理时间	180min
	热处理设备	酸化焙烧回转窑
	固液分离设备	带式过滤机

[0048] 表1

[0049] 在本实施例中,采用本发明提供的上述铝电解大修渣无害资源化处理方法对河南铝电解厂大修渣进行处理,试验结果如下表2所示:

处理后渣	氟含量/%	1.8
	氟回收率/%	92
	氰化物含量 mg/g	0.001
	氟去除效率/%	98

[0050] 表2

[0051] 实施例2

[0052] 某内蒙古铝电解厂大修渣(阴极碳块),氟含量32%,氰化物含量0.125mg/g,采用图2所示的工艺流程,具体参数如下表3所示:

[0053]	氧化剂种类	双氧水
	催化剂种类	硫酸亚铁
	湿磨磨机	滚筒磨机
	热处理温度	300℃
	硫酸占大修渣质量比	2
	热处理时间	60min
	热处理设备	隧道窑
	固液分离设备	板框压滤机

[0054] 表3

[0055] 在本实施例中,采用本发明提供的上述铝电解大修渣无害资源化处理方法对内蒙古铝电解厂大修渣进行处理,试验结果如下表4所示:

处理后渣	氟含量/%	2.5
	氟回收率/%	92
	氰化物含量 mg/g	0.005
	氟去除效率/%	96

[0056] 表4

[0057] 实施例3

[0058] 某广西电解厂大修渣(扎糊和保温砖混合物),氟含量12%,氰化物含量0.048mg/g,采用图2所示的工艺流程,具体参数如下表5所示:

[0059]	氧化剂种类	次氯酸钠+漂白粉
	催化剂种类	黄铁矿+黄铜矿混合物
	湿磨磨机	行星磨机

热处理温度	150℃
硫酸占大修渣质量比	0
热处理时间	60min
热处理设备	辊道窑
固液分离设备	精密过滤器

[0060] 表5

[0061] 在本实施例中,采用本发明提供的上述铝电解大修渣无害资源化处理方法对广西电解厂大修渣进行处理,试验结果如下表6所示:

[0062]	处理后渣	氟含量/%	11
		氟回收率/%	8
		氟化物含量 mg/g	0.005

[0063]		氟去除效率/%	90
--------	--	---------	----

[0064] 表6

[0065] 由以上各表可知,基于本发明的上述方法,在添加酸后热处理时,氟资源能够得到有效回收,未添加酸热处理时,氟资源未得到有效回收。

[0066] 而且由上可知,本发明提供的上述铝电解大修渣无害资源化处理方法处理铝电解大修渣,氟去除效率>90%,氟综合回收率>80%,大修渣中的氟得到有效回收。

[0067] 最后说明的是,以上优选实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管通过上述优选实施例已经对本发明进行了详细的描述,但本领域技术人员应当理解,可以在形式上和细节上对其作出各种各样的改变,而不偏离本发明权利要求书所限定的范围。

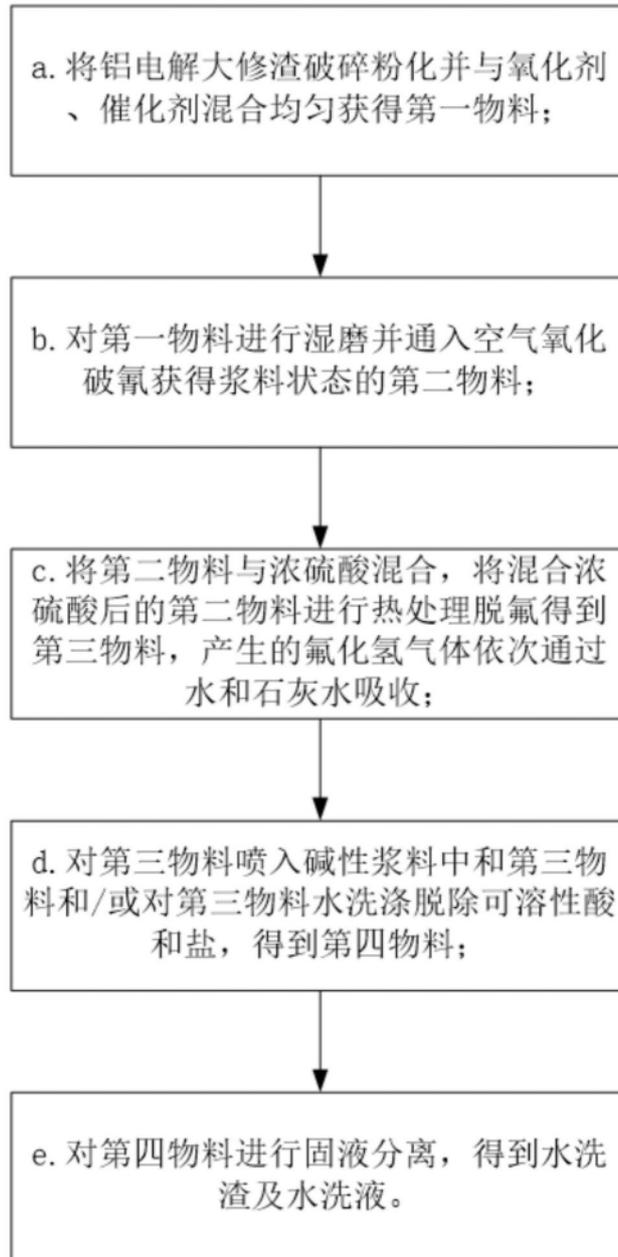


图1

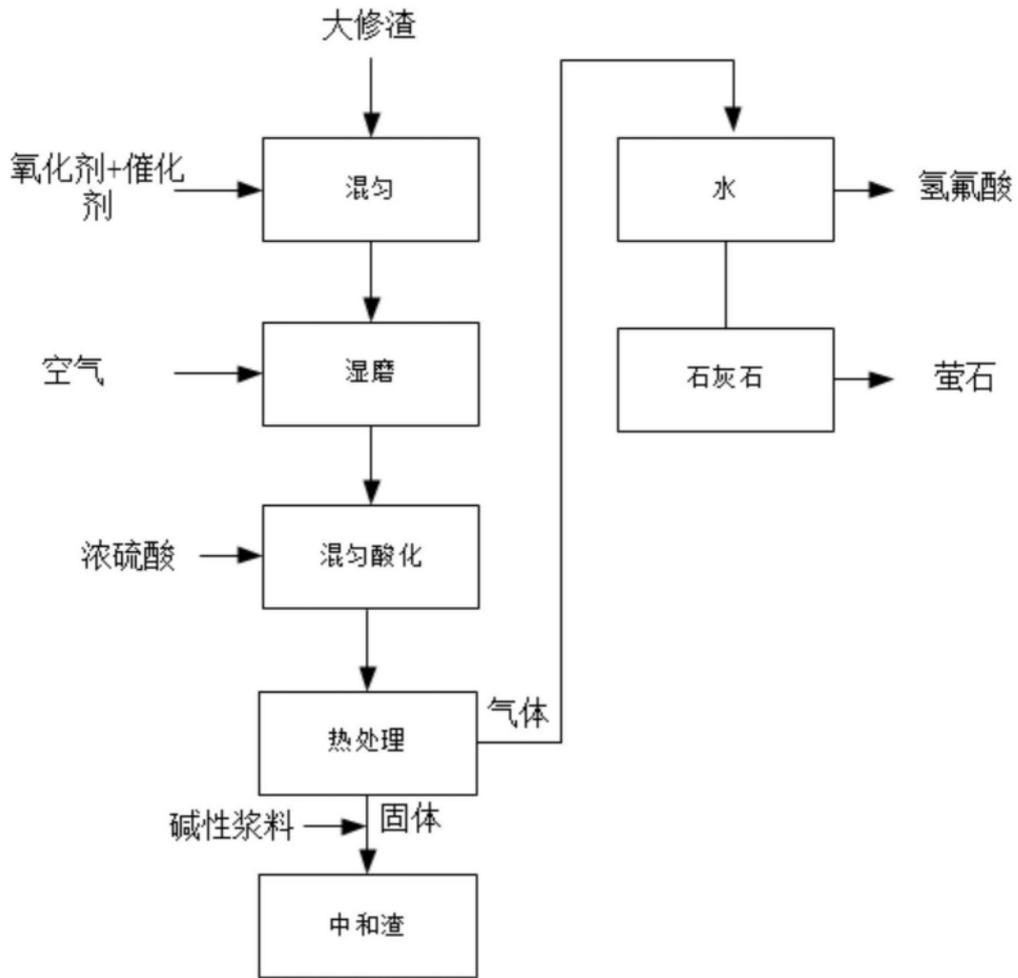


图2