



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114751666 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 15

(21) 申请号 202210448223.9

(22) 申请日 2022.04.27

(71) 申请人 中国科学院青海盐湖研究所
地址 810000 青海省西宁市新宁路18号

(72) 发明人 李积升 袁有云 盛莉莉 侯殿保
魏明 王相明

(74) 专利代理机构 天津创智睿诚知识产权代理
有限公司 12251

专利代理师 李程

(51) Int. Cl.

C04B 9/04 (2006.01)

C04B 9/20 (2006.01)

C25C 3/08 (2006.01)

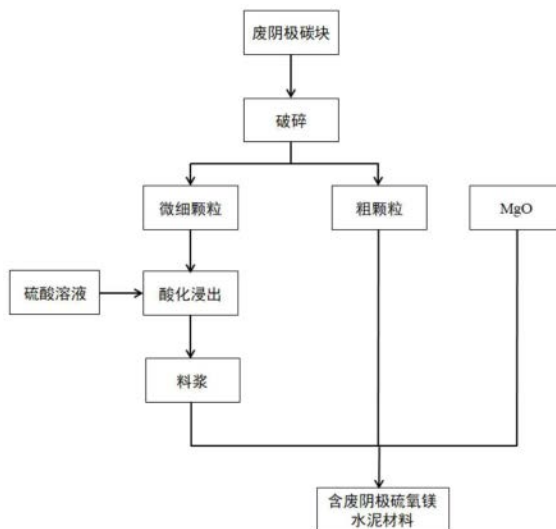
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种废弃铝电解废阴极碳块为原料制备镁质材料的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种铝电解废阴极炭块的处理方法,该方法是将废阴极炭块进行粒径等级筛分,对细微粒径的颗粒进行酸化,将粗粒径范围颗粒当做骨料制作成含废阴极硫氧镁水泥材料。该方法在处理过程中不产生高温含氟烟气和含氟废水,将铝电解废阴极炭块中的有害元素直接封存,并用于建筑材料中,保证了有害元素的不泄露的同时,利用铝电解废阴极炭块的轻质、碳素活性等特点作为建筑材料的有益组成,实现铝电解废阴极炭块的固废利用。



1. 一种废弃铝电解废阴极碳块为原料制备镁质材料的处理方法,其特征在于,包括以下步骤:

破碎,将所述铝电解废阴极炭块破碎至50mm以下的破碎后颗粒;

酸化,将所述破碎后颗粒与硫酸溶液混合进行酸化,酸化温度为 $0\sim 30^{\circ}\text{C}$,酸化时间为 $30\sim 120\text{min}$,得到酸性含碳元素的浆料;所述硫酸溶液与破碎后的颗粒质量比为 $1:0.7\sim 2.5$;

混合,将所述酸性含碳元素的浆料与 MgO 混合得到含废阴极凝胶材料,所述酸性含碳元素的浆料与 MgO 的质量比为 $1:1\sim 8$ 。

2. 一种废弃铝电解废阴极碳块为原料制备镁质材料的处理方法,其特征在于,包括以下步骤:

破碎,将所述铝电解废阴极炭块破碎至50mm以下的颗粒;

筛分,将破碎后的颗粒进行筛分为:5mm以下的微细颗粒,5~10mm的细颗粒及10~50mm的粗颗粒;

酸化,将所述微细颗粒与硫酸溶液混合进行酸化,酸化温度为 $0\sim 30^{\circ}\text{C}$,酸化时间为 $30\sim 120\text{min}$,得到酸性含碳元素的浆料;

所述硫酸溶液为浓度为 $5\sim 30\text{wt}\%$ 的硫酸;

所述硫酸溶液与破碎后的颗粒质量比为 $1:0.7\sim 2.5$;

混合,将所述酸性含碳元素的浆料、 MgO 、所述细颗粒及所述粗颗粒进行混合,混合 $3\sim 10\text{min}$,得到含废阴极凝胶料浆;

所述酸性含碳元素的浆料、 MgO 、所述细颗粒及所述粗颗粒的质量比为 $1:(0.5\sim 2):(2\sim 5):(3\sim 8)$;

固化,将所述含废阴极凝胶料浆注入模具中在室温条件下固化3小时以上,之后脱模,脱模后的试件养护14天之后即为含废阴极凝胶建筑材料。

3. 根据权利要求2所述的废弃铝电解废阴极碳块为原料制备镁质材料的处理方法,其特征在于,固化,将所述含废阴极凝胶料浆注入模具中在室温条件下固化 $3\sim 24$ 小时,之后脱模,脱模后的试件养护14天得到含废阴极凝胶建筑材料。

一种废弃铝电解废阴极碳块为原料制备镁质材料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于固废处理技术领域,具体涉及一种废弃铝电解废阴极碳块为原料制备镁质材料的处理方法。

背景技术

[0002] 铝电解废阴极碳块是铝电解生产中电解槽大修时产生的工业废渣,因其在使用过程中浸入大量电解质,含氟量较高,且含有微量氰化物,被列入国家危险废物名录,属危险废物。为了解决高温含氟烟气和含氟废水问题,提出了一系列以硫酸化焙烧为主的废阴极炭块处理工艺,如专利CN201910373382.5、CN200110006228.4、CN200110006228.4等。

[0003] 铝电解阴极由于受熔盐和铝液的侵蚀、冲刷及热应力等作用而变形、隆起、断裂,从而产生废阴极炭块。通常情况下,每生产1吨电解铝,会产生10kg左右的废阴极炭块,2018年全球电解铝产量6434万吨,产生废阴极炭块60万吨以上,数量巨大。铝电解废阴极炭块主要含有F、Al、Na、C、Ca、K、Li、Si、N等元素,主要物相包括具有较高石墨化度的炭素、氟化钠、冰晶石、氟化钙、氧化铝、霞石、金属硅,以及冰晶石的过渡态物质等,物质组成相对复杂,固定碳含量通常在50%以上,发热量可达20MJ/kg。槽龄短的废阴极固定碳含量及发热量甚至更高,与动力煤热值相当。

[0004] 目前国内的处置方法主要为堆存、湿法及火法等方式;湿法又可分为浮选法、化学法及浮选—化学联合法等;火法包含高温挥发氟化物及制备炭素材料法,钢铁、水泥熟料、火力发电等协同处理及利用法,回转窑煅烧生产水泥原料法等;其中堆存的方法占用土地资源,且为环境带来安全隐患;虽然阴极处置技术及工业化有了很多研究,但受环保政策或技术成熟度的影响,实现工业运行的不多,如氟化物的化学活性大,嵌布粒度微细,因此采用湿法等难以完全将氟化物充分溶出;火法也容易生产含氟的固废,二次处理产生大量废水,高温下处理对设备性能要求高,处置费用高,且无法综合利用,造成资源浪费等问题。铝电解废阴极炭块含有炭、氟化铝、氟化钠、氟化钙、冰晶石、氧化铝、霞石和氰化物等物质。其中炭含量占50%~70%,且高度石墨化,其余氟化物则是电解质的重要组成,如果利用合理的处理方式,这些固废或有害元素都可成为再生利用资源。对废阴极炭块进行分离回收不仅有利于电解铝行业的可持续发展,还有可以实现良好的经济效益。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,一种铝电解废阴极炭块的处理方法,该方法是将铝电解废阴极炭块经过前期处理,然后利用镁质胶凝材料将处理的铝电解废阴极炭块进行重新利用的一种新的方法,在处理过程中不产生高温含氟烟气和含氟废水。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0007] 一种废弃铝电解废阴极炭块为原料制备镁质材料的处理方法,包括以下步骤:

[0008] 破碎,将所述铝电解废阴极炭块破碎至50mm以下的破碎后颗粒;

[0009] 酸化,将所述破碎后颗粒与硫酸溶液混合进行酸化,酸化温度为0~30℃,酸化时

间为30~120min,得到酸性含碳元素的浆料;所述硫酸溶液与破碎后的颗粒质量比为1:0.7~2.5;

[0010] 混合,将所述酸性含碳元素的浆料与MgO混合得到含废阴极凝胶材料,所述酸性含碳元素的浆料与MgO的质量比为1:1~8。

[0011] 破碎后的废阴极碳块颗粒 $< 50\text{mm}$,由于铝电解废阴极碳块的炭含量占50%~70%,较大的颗粒在酸化后会将表层的氟化物、氰化物等浸出来形成料浆和含有孔洞的碳块,较小的颗粒被酸化后形成料浆,这些料浆(包含大碳块被酸化出的料浆和小颗粒被酸化料浆)与含孔碳块颗粒、MgO共同形成胶凝材料,其中由于大颗粒碳块在这个过程中带孔,胶凝材料填充到孔隙中使得大碳块中心的大量氟化物、氰化物等被固定于里面不容易渗漏出来,其次由于在孔洞中填充了胶凝材料使得固化后的含废阴极凝胶材料的强度能够达到50MPa以上,因此作为建筑材料其强度是优势。

[0012] 一种废弃铝电解废阴极碳块为原料制备镁质材料的处理方法,包括以下步骤:

[0013] 破碎,将所述铝电解废阴极炭块破碎至50mm以下的颗粒;

[0014] 筛分,将破碎后的颗粒进行筛分为:5mm以下的微细颗粒,5~10mm的细颗粒及10~50mm的粗颗粒;

[0015] 酸化,将所述微细颗粒与硫酸溶液混合进行酸化,酸化温度为0~30℃,酸化时间为30~120min,得到酸性含碳元素的浆料;

[0016] 所述硫酸溶液为浓度为5~30wt%的硫酸;

[0017] 所述硫酸溶液与破碎后的颗粒质量比为1:0.7~2.5;

[0018] 混合,将所述酸性含碳元素的浆料、MgO、所述细颗粒及所述粗颗粒进行混合,混合3~10min,得到含废阴极凝胶料浆;

[0019] 所述酸性含碳元素的浆料、MgO、所述细颗粒及所述粗颗粒的质量比为1:(0.5~2):(2~5):(3~8);

[0020] 固化,将所述含废阴极凝胶料浆注入模具中在室温条件下固化3~24小时,之后脱模,脱模后的试件养护14天之后即为含废阴极凝胶建筑材料。

[0021] 筛分后对细颗粒进行酸化可对细颗粒中的有毒物质进行氧化处理成无毒物质,其次可对细颗粒进行软化,使其能够在形成料浆过程中更好的反应;

[0022] 筛分后的粗颗粒:较大的颗粒在酸化后会将表层的氟化物、氰化物等浸出来形成料浆和含有孔洞的碳块,胶凝材料填充到孔隙中使得大碳块中心的大量氟化物、氰化物等被固定于里面不容易渗漏出来,其次由于在孔洞中填充了胶凝材料使得固化后的含废阴极凝胶材料的强度能够达到70MPa以上,因此作为建筑材料其强度是优势。

[0023] 酸化的过程首先是将氟化物等物质进行氧化,使其形成无害化,其次酸化后料浆中含有硫酸和硫酸盐,硫酸与硫酸盐与MgO反应形成硫酸镁胶凝材料,这个胶凝材料与水泥性质相似能够很好的固定废阴极碳块颗粒。

[0024] 筛分后硫酸溶液分别可与两种颗粒很好的反应,即颗粒可以很充分的被酸化。由于对酸化时需要颗粒进行搅拌使其能够充分反应,不筛分容易使两种颗粒形成团聚或者细微颗粒在大颗粒表层粘接,粘接后的团块在凝胶材料中容易形成缺陷或强度弱点。

[0025] 上述技术方案中,所述硫酸溶液与破碎后的细微颗粒质量比为1:0.5~1.3。

[0026] 上述技术方案中,所述硫酸溶液与破碎后的粗颗粒质量比为1:0.9~3.7。

[0027] 本发明的优点和有益效果为：

[0028] 本发明的目的在于提供一种铝电解废阴极炭块的处理方法，该方法是将废阴极炭块进行粒径等级筛分，对细微粒径的颗粒进行酸化，将粗粒径范围颗粒当做骨料制作为含废阴极硫氧镁水泥材料。该方法在处理过程中不产生高温含氟烟气和含氟废水，将铝电解废阴极炭块中的有害元素直接封存，并用于建筑材料中，保证了有害元素的不泄露的同时，利用铝电解废阴极炭块的轻质、碳素活性等特点作为建筑材料的有益组成，实现铝电解废阴极炭块的固废利用。

[0029] 由于MgO与料浆中的硫酸、硫酸盐反应生成硫氧镁水泥相，该相具有很强的力学性能和致密性，因此能够将粉碎后的铝电解废阴极炭块进行固化和封存。铝电解废阴极硫氧镁水泥材料固化后强度能够达到40MPa以上，这个强度完全满足建筑材料性能的要求，一般建筑材料的力学性能满足25MPa以上即可。

附图说明

[0030] 图1是本发明实施例1废弃铝电解废阴极碳块为原料制备镁质材料的处理方法的工艺流程示意图。

[0031] 图2是本发明实施例2废弃铝电解废阴极碳块为原料制备镁质材料的处理方法的工艺流程示意图。

[0032] 对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，可以根据以上附图获得其他的相关附图。

具体实施方式

[0033] 为了使本技术领域的人员更好地理解本发明方案，下面结合具体实施例进一步说明本发明的技术方案。

[0034] 实施例一

[0035] ①将铝电解废阴极炭块破碎至5cm以下的颗粒；

[0036] ②筛分破碎的颗粒，分别筛分成小于5mm的微细颗粒和5mm-10mm细颗粒、10mm-50mm的粗颗粒；

[0037] ③将5mm以下的微细颗粒于30℃酸化2h，获得酸性含碳元素的浆料；

[0038] 酸化过程采用10wt%浓度的硫酸溶液，硫酸溶液与细微颗粒的质量比为1:1.2；

[0039] ④按重量份计：将1份浆料、1份MgO、7份其他颗粒（包括5mm~10mm细颗粒和10mm~50mm粗颗粒按重量比1:4的比例混合）进行均匀混合反应5min，形成含废阴极的镁质胶凝材料料浆，制备的镁质胶凝材料的密度为1.6~2.1kg/cm³，含废阴极凝胶材料料浆注入模具中在室温条件下固化5小时之后脱模，脱模后的试件养护14天之后即为含废阴极凝胶建筑材料。该材料可用于如围护结构、路沿石等建筑材料。

[0040] MgO与体系中的硫酸盐或硫酸形成的硫氧镁水泥相强度高、致密性强，已有研究利用镁质水泥来固封核废料，因此基于硫氧镁水泥相的致命性可固封废阴极材料，基于硫氧镁水泥相的高强度完全可用于建筑材料。

[0041] 可以将酸化后的废阴极料浆与MgO在这整个原料组合体系中理解为水泥，而大颗粒的碳块可以看成是砂石颗粒；最后的得到的产品含废阴极凝胶材料可以被视为水泥混凝

土,水泥混凝土在模具里形成的制品为最终产品。

[0042] 实施例二

[0043] ①将铝电解废阴极炭块破碎至5cm-20mm的颗粒;

[0044] ②将破碎颗粒进行硫酸酸化,获得酸性含碳元素的料浆与颗粒;

[0045] 酸化过程采用25wt%浓度的硫酸溶液,硫酸溶液与颗粒的质量比为1:3.5;

[0046] ④将1份料浆与颗粒、0.5份MgO进行均匀混合含废阴极的镁质胶凝材料料浆,在该料浆中加入0.02份锯末纤维制备成建筑材料,如废阴极硫氧镁水泥板材。

[0047] 诸如“第一”和“第二”等之类的关系术语仅仅用来将一个与另一个具有相同名称的部件区分开来,而不一定要求或者暗示这些部件之间存在任何这种实际的关系或者顺序。

[0048] 以上对本发明做了示例性的描述,应该说明的是,在不脱离本发明的核心的情况下,任何简单的变形、修改或者其他本领域技术人员能够不花费创造性劳动的等同替换均落入本发明的保护范围。

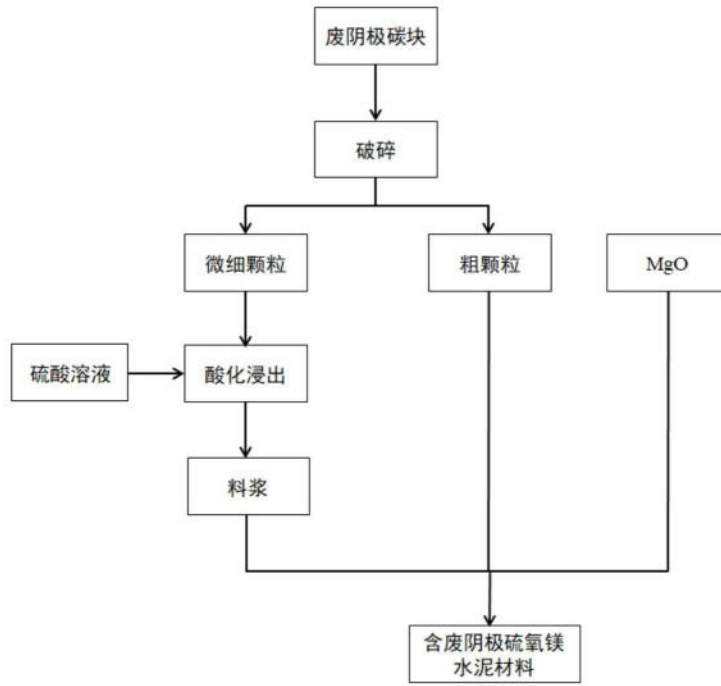


图1

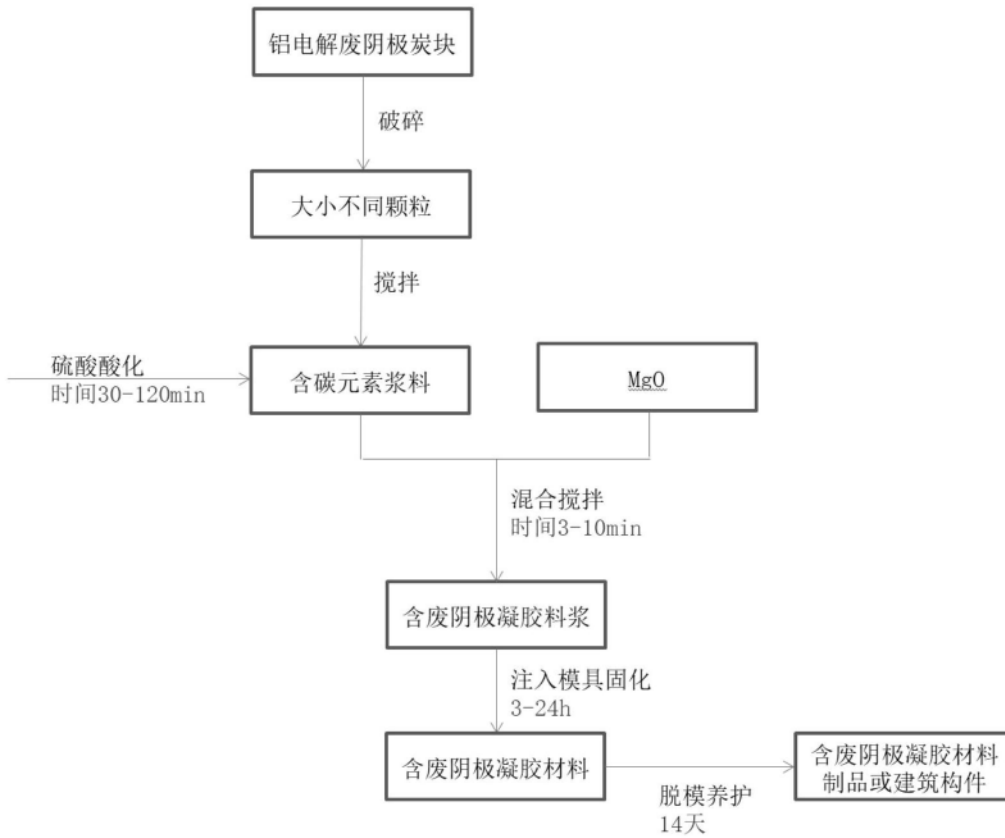


图2