



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 300004

(13) B1

(51) Int Cl⁶ B 01 D 11/00

Patentstyret

(21) Søknadsnr	941175	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	30.03.94	søknadsnummer	
(24) Løpedag	30.03.94	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	02.10.95	(30) Prioritet	Ingen
(45) Meddelt	17.03.97		

(73) Patenthaver	Elkem ASA, Nydalsveien 28, 0483 Oslo, NO
(72) Oppfinner	Einar Andersen, Kristiansand, NO
	Bruno Ceccaroli, Kristiansand, NO
	Roald Gundersen, Vennesla, NO
(74) Fullmektig	Magne Vindenes, Elkem ASA, 4602 KRISTIANSAND S.

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for gjenvinning av metallklorid fra silisium eller ferrosilisiumlegering som er blitt reagert med kloreringsmidler**

(56) Anførte publikasjoner US 3832165, US 4332684, US 4490338, US 4582691, US 5228903

(57) Sammendrag

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for gjenvinning av jernklorid, aluminiumklorid og kalsiumklorid fra silisium og ferrosilisium eller fra residuer inneholdende silisium og/eller ferrosilisium og metallklorider og eventuelt kobber og/eller kobberforbindelser, hvilke materialer utlutes med HCl eller HCl + FeCl₃/FeCl₂ oppløsninger, hvorefter en fast silisium- eller ferrosilisiumrest fjernes fra utlutningsoppløsningen og hvor eventuelt tilstedeværende oppløst kobber fjernes fra utlutningsoppløsningen. Ved fremgangsmåten oksideres Fe²⁺ i utlutningsoppløsningen til Fe³⁺, hvorefter utlutningsoppløsningen underkastes væske- væskeekstraksjon ved hjelp av en organisk fase inneholdende n-tributylfosfat oppløst i et organisk løsemiddel for å ekstrahere FeCl₃ og i det minste en del av CaCl₂ fra utlutningsoppløsningen, fjerning av FeCl₃ og eventuelt CaCl₂ fra den organiske fase ved hjelp av en vandig strippeoppløsning, for fremstilling av en FeCl₃-oppløsning, konsentrering av den resterende utlutningsoppløsning ved inndamping og tilsats av HCl-gass til oppløsningen for selektiv utfelling av AlCl₃·6H₂O fra oppløsningen og gjenvinning av AlCl₃·6H₂O fra oppløsningen ved filtrering.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for gjenvinning av metallklorider fra silisium og ferrosilisium som er blitt behandlet med kloreringsmidler.

- 5 Ved reaksjon av partikkelformet ferrosilisium med en utlutningsoppløsning inneholdende FeCl_3/HCl blir det fremstilt rent silisium idet metalliske forurensninger i utgangsmaterialet, hovedsakelig Fe, Al og Ca, oppløses i utlutningsoppløsningen. Denne fremgangsmåten for fremstilling av rensilisium er beskrevet i US patent nr. 3.809.548. Utlutningsoppløsningen fra denne fremgangsmåten som har et høyt
10 innhold av oppløste metallklorider, særlig klorider av Fe, Al og Ca, har hittil blitt deponert. På grunn av mulig miljøforurensing vil det i fremtiden ikke være akseptabelt å deponere slike metallkloridinnholdende utlutningsoppløsninger.

- Samme type av metallkloridholdige utlutningsoppløsninger kan fremstilles fra
15 residuer fra andre prosesser. Ved reaksjon av malt eller stykkformet silisium eller ferrosilisium med klorgass eller gassformet HCl i reaktorer for fremstilling av klorsilaner, fortrinnsvis triklorsilan og tetraklorsilan, blir således forurensninger i silisium eller ferrosilisium, hovedsakelig Fe, Al og Ca, akkumulert som klorider i silisiumholdige residuer i reaktorene. Disse residuene som hovedsakelig inneholder
20 rent silisium eller silisiumlegering sammen med de ovenfor nevnte metallklorider samt karbon, har hittil blitt deponert. Heller ikke disse residuene vil det imidlertid være akseptabelt å deponere på normale avfallsdeponier i fremtiden. Disse residuene kan imidlertid utlutes med FeCl_3/HCl -oppløsninger for å fremstille et verdifullt silisiuminnholdende materiale og en utlutningsoppløsning inneholdende
25 metallklorider. Det silisiuminnholdende materialet kan anvendes som en silisiumkilde i forskjellige metallurgiske prosesser.

- Et metallkloridinnholdende residue blir også fremstilt ved reaksjon av silisiumpulver med alkylklorider, særlig metylklorid, for fremstilling av alkylklorsilaner. I denne
30 prosessen blir kobber eller en kobberforbindelse benyttet som katalysator. Også i denne prosessen blir det fremstilt et silisiumbasert residue inneholdende metallklorider som stammer fra forurensninger i råmaterialene. Residuet vil i tillegg inneholde kobber og kobberforbindelser fra katalysatoren. Det er kjent å gjenvinne kobberverdiene fra dette residuet ved å utlute residuet med en mineralsyre, særlig
35 HCl , hvorved kobber og hovedandelen av metallkloridene oppløses og hvor kobber gjenvinnes fra utlutningsoppløsningen, for eksempel ved sementering. Etter at kobber er fjernet fra utlutningsoppløsningen inneholder imidlertid denne fortsatt oppløste metallklorider så som klorider av Fe og Al.

Det er et formål med den foreliggende oppfinnelse å fremskaffe en fremgangsmåte for behandling av de ovennevnte metallkloridinneholdende residuer og utlutningsoppløsninger for å gjenvinne jernklorid, aluminiumklorid og i det minste en del av tilstedeværende kalsiumklorid i form av verdifulle produkter og for å oppnå en sluttløsning som har et meget lite volum sammenlignet med utgangsuppløsningen.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører således en fremgangsmåte for gjenvinning av jernklorid, aluminiumklorid og kalsiumklorid fra silisium og ferrosilisium eller fra residuer inneholdende silisium og/eller ferrosilisium og metallklorider og eventuelt kobber og/eller kobberforbindelser, hvilke materialer utlutes med HCl eller HCl + FeCl₃/FeCl₂ oppløsninger, hvorefter en fast silisium- eller ferrosilisiumrest fjernes fra utlutningsoppløsningen og hvor eventuelt tilstedeværende oppløst kobber fjernes fra utlutningsoppløsningen, hvilken fremgangsmåte er kjennetegnet ved at Fe²⁺ i utlutningsoppløsningen oksideres til Fe³⁺, hvorefter utlutningsoppløsningen på i og for seg kjent måte underkastes væske- væskeekstraksjon ved hjelp av en organisk fase inneholdende n-tributylfosfat oppløst i et organisk løsemiddel for å ekstrahere FeCl₃ og i det minste en del av CaCl₂ fra utlutningsoppløsningen, fjerning av FeCl₃ og CaCl₂ fra den organiske fase ved hjelp av en vandig strippeoppløsning, for fremstilling av en FeCl₃-oppløsning, konsentrering av den resterende utlutningsoppløsning ved inndamping og tilsats av HCl-gass til oppløsningen for selektiv utfelling av AlCl₃·6H₂O fra oppløsningen og gjenvinning av AlCl₃·6H₂O fra oppløsningen ved filtrering.

Ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse gjenvinnes Fe og i det minste en del av Ca i form av en FeCl₃-oppløsning med en høy Fe-konsentrasjon. Den fremstilte FeCl₃-oppløsning har generelt en Fe³⁺ konsentrasjon over 100 g/l. FeCl₃-oppløsningen kan for eksempel anvendes som flokkuleringsmiddel i anlegg for rensing av avløpsvann. Det er blitt funnet at en FeCl₃-oppløsning inneholdende noe CaCl₂ gir bedre resultater ved bruk som flokkuleringsmiddel enn en ren FeCl₃-oppløsning.

Det fremstilte AlCl₃·6H₂O vaskes med vann og oppløses fortrinnsvis i HCl for å oppnå en AlCl₃ oppløsning som for eksempel kan anvendes som flokkuleringsmiddel i renseanlegg for rensing av avløpsvann.

Restløsningen etter fjerning av Fe og Al har generelt et jerninnhold på mindre enn 5 g/l og et aluminiuminnhold på mindre enn 5 g/l. Volumet av restløsningen er meget

lite sammenlignet med volumet av utgangsuppløsningen, og kan dersom den oppkonsentreres videre med inndampning ha et volum som er mindre enn 10 % av volumet av startoppløsningen. Restoppløsningen kan i de fleste tilfeller deponeres etter nøytralisering.

5

Den foreliggende oppfinnelse vil nå bli nærmere beskrevet ved hjelp av de etterfølgende eksempler.

EKSEMPEL 1

10

En utlutningsoppløsning fra en prosess for utlutning av metallurgisk 93,5 % ferrosilisium med en HCl + FeCl₃-oppløsning hadde følgende sammensetning:

	Fe ³⁺ :	<1 g/l
15	Fe ²⁺ :	85 g/l
	Al ³⁺ :	45 g/l
	Ca ²⁺ :	12 g/l
	HCl :	35 g/l

20 Fe²⁺ i denne oppløsningen ble oksidert til Fe³⁺ ved tilsats av HCl og klorgass. Den oksiderte oppløsning hadde følgende sammensetning:

	Fe ³⁺ :	85 g/l
	Fe ²⁺ :	< 1 g/l
25	Al ³⁺ :	45 g/l
	Ca ²⁺ :	12 g/l
	HCl :	60 g/l

30 Den oksiderte oppløsning ble blandet med en organisk fase omfattende 40 % n-tributylfosfat (TBP) oppløst i et hydrokarbonløsemiddel for å ekstrahere Fe³⁺ og deler av Ca²⁺ fra den oksiderte utlutningsoppløsning. Ekstraksjonen ble utført i fire blande-skilletrinn hvor væskene ble ført i motstrøm. Fe³⁺ ekstrahert til den organiske fase ble deretter strippet ved å kontakte den organiske fase med vann i fire blande-skilletrinn hvor væskene ble ført i motstrøm. Det ble derved oppnådd en vandig Fe³⁺-oppløsning inneholdende 100 g Fe³⁺ per liter og 10 g Ca²⁺ per liter. Den oppnådde Fe³⁺-oppløsningen kan for eksempel benyttes som flokkuleringsmiddel i anlegg for rensing av avløpsvann.

35

Raffinatoppløsningen fra ekstraksjonstrinnet hadde følgende sammensetning:

	Fe^{3+}	:	< 2 g/l
	Fe^{2+}	:	< 1 g/l
	Al^{3+}	:	45 g/l
5	Ca^{2+}	:	4 g/l
	HCl	:	15 g/l

Denne oppløsningen ble inndampet og HCl-gass ble tilsatt for å utfelle aluminium i form av aluminiumkloridheksahydrat som deretter ble filtrert fra oppløsningen og vasket med vann. AluminiumkloridheksahydratkrySTALLene hadde følgende sammensetning:

Fe total:	< 0.01 gram per kg $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Al	: 95 gram per kg $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

AluminiumkloridheksahydratkrySTALLene kan oppløses i vann og benyttes for eksempel som flokkuleringsmiddel i anlegg for rensing av avløpsvann.

Restoppløsningen etter utfelling av aluminium hadde følgende sammensetning:

Fe total:	< 2 g/l
Al^{3+}	: < 2 g/l
Ca^{2+}	: 4 g/l
HCl	: 390 g/l

Restoppløsningen kan enten deponeres etter fjerning av HCl eller den kan opparbeides videre.

EKSEMPEL 2

Silisiuminnholdende residue fra en prosess hvor 96 % silisium var blitt reagert med HCl-gass ved forhøyet temperatur, ble utlutet med en oppløsning inneholdende saltsyre, aluminiumklorid og $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$. Sammensetningen av syren etter utlutning var som følger:

Fe^{3+}	:	< 1 g/l
Fe^{2+}	:	80 g/l
Al^{3+}	:	45 g/l

HCl : 15 g/l

Saltsyre og klorgass ble tilsatt til oppløsningen for å oksidere toverdig jern til treverdig jern. Den oksiderte oppløsning hadde følgende sammensetning:

5

Fe³⁺ : 80 g/l
Fe²⁺ : < 1 g/l
Al³⁺ : 45 g/l
HCl : 60 g/l

10

Denne oppløsningen ble blandet med en organisk fase omfattende 40 % n-tributylfosfat (TBP) oppløst i et aromatisk hydrokarbonløsemiddel for å ekstrahere Fe³⁺ fra oppløsningen.

15

Ekstraksjonen ble utført i en fire blande-skilletrinn hvor væske ble ført i motstrøm. Fe³⁺ ekstrahert til den organiske fase ble deretter strippet ved å kontakte den organiske fase med vann. Det ble derved oppnådd en vandig Fe³⁺-oppløsning inneholdende 110 g/l Fe³⁺. Den oppnådde Fe³⁺-oppløsningen kan for eksempel anvendes som flokkuleringsmiddel i anlegg for rensing av avløpsvann.

20

Raffinatoppløsningen fra ekstraksjonstrinnet hadde følgende sammensetning:

Fe³⁺ : < 2 g/l
Fe²⁺ : < 1 g/l
25 Al³⁺ : 45 g/l
HCl : 15 g/l

Denne oppløsningen ble inndampet og HCl-gass ble tilsatt for å utfelle aluminium som aluminiumkloridheksahydrat som deretter ble filtrert fra oppløsningen og vasket med vann.

30

Aluminiumkloridheksahydratkrystallene kan oppløses i vann og kan for eksempel anvendes som flokkuleringsmiddel i anlegg for rensing av avløpsvann. Restoppløsningen etter utfelling av aluminium hadde følgende sammensetning:

35

Fe total: <2 g/l
Al³⁺ : <2 g/l
HCl : 380 g/l

Denne restoppløsningen kan enten deponeres eller kan renses ytterligere.

EKSEMPEL 3

- 5 Silisiuminneholdende residue fra en prosess hvor metallurgisk silisium var blitt reagert med metylklorid i nærvær av en kobberkatalysator ble utlutet med en oppløsning inneholdende saltsyre, aluminiumklorid og $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$.

Sammensetningen av oppløsningen etter utlutning var som følger:

10	Fe^{3+}	:	<1 g/l
	Fe^{2+}	:	65 g/l
	Cu^{2+} og Cu^+	:	15 g/l
	Al^{3+}	:	45 g/l
	HCl	:	15 g/l

15

Kobberet i utlutningen ble fjernet fra oppløsningen ved sementering ved tilsats av jern. Etter tilsats av jern ble sementkobberet og eventuelt uoppløst jern filtrert fra oppløsningen. Filtratløsningen hadde følgende sammensetning:

20	Fe^{3+}	:	< 1 g/l
	Fe^{2+}	:	80 g/l
	Cu^{2+} og Cu^+	:	< 0.1 g/l
	Al^{3+}	:	45 g/l
	HCl	:	15 g/l

25

Saltsyre og klorgass ble tilsatt til oppløsningen for å oksidere toverdige jern til treverdige jern. Den oksiderte oppløsningen hadde følgende sammensetning:

	Fe^{3+}	:	80 g/l
30	Fe^{2+}	:	< 1 g/l
	Cu^{2+}	:	< 0.1 g/l
	Al^{3+}	:	45 g/l
	HCl	:	60 g/l

- 35 Denne oppløsningen ble blandet med en organisk fase inneholdende 40 % n-tributylfosfat (TBP) oppløst i et aromatisk hydrokarbonløsemiddel for å ekstrahere Fe^{3+} fra oppløsningen.

Ekstraksjonen ble utført i fire blande-skilletrinn hvor væskene ble ført i motstrøm. Fe^{3+} ekstrahert til den organiske fase ble deretter strippet ved å kontakte den organiske fase med vann. Det ble derved oppnådd en vandig Fe^{3+} -oppløsning inneholdende 110 g/l Fe^{3+} . Den oppnådde Fe^{3+} -oppløsningen kan for eksempel

5 anvendes som flokkuleringsmiddel i anlegg for rensing av avløpsvann.

Raffinattoppløsningen fra ekstraksjonstrinnet hadde følgende sammensetning:

	Fe^{3+}	:	< 2 g/l
10	Fe^{2+}	:	< 1 g/l
	Cu^{2+}	:	< 0.1 g/l
	Al^{3+}	:	45 g/l
	HCl	:	15 g/l

15 Denne oppløsningen ble inndampet og HCl-gass ble tilsatt for å utfelle aluminium som aluminiumkloridheksahydrat som deretter ble filtrert fra oppløsningen og vasket med vann.

Aluminiumkloridheksahydratkrystallene kan oppløses i vann og anvendes for
20 eksempel som flokkuleringsmiddel i anlegg for rensing av avløpsvann.

Restoppløsningen etter utfelling av aluminium hadde følgende sammensetning:

	Fe total:	<2 g/l
	Cu ²⁺ :	< 0.1 g/l
	Al ³⁺ :	<2 g/l
5	HCl :	380 g/l

Denne restoppløsningen kan enten deponeres eller den kan renses ytterligere.

PATENTKRAV

5

1. Fremgangsmåte for gjenvinning av jernklorid, aluminiumklorid og kalsiumklorid fra silisium og ferrosilisium eller fra residuer inneholdende silisium og/eller ferrosilisium og metallklorider og eventuelt kobber og/eller kobberforbindelser, hvilke materialer utlutes med HCl eller HCl + FeCl₃/FeCl₂

10 oppløsninger, hvoretter en fast silisium- eller ferrosilisiumrest fjernes fra utlutningsoppløsningen, eventuelt tilstedeværende oppløst kobber fjernes fra utlutningsoppløsningen, k a r a k t e r i s e r t v e d a t Fe²⁺ i utlutningsoppløsningen oksideres til Fe³⁺, hvoretter utlutningsoppløsningen på i og for seg kjent måte underkastes væske-væskeekstraksjon ved hjelp av en organisk fase
15 inneholdende n-tributylfosfat oppløst i et organisk løsemiddel for å ekstrahere FeCl₃ og i det minste en del av CaCl₂ fra utlutningsoppløsningen, fjerning av FeCl₃ og CaCl₂ fra den organiske fase ved hjelp av en vandig stripeoppløsning for fremstilling av en FeCl₃-oppløsning, konsentrering av den resterende utlutningsoppløsning ved inndamping og tilsats av HCl-gass til oppløsningen for selektiv utfelling av
20 AlCl₃·6H₂O fra oppløsningen og gjenvinning av AlCl₃·6H₂O fra oppløsningen ved filtrering.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t det fremstilles en FeCl₃-oppløsning med en FeCl₃ konsentrasjon på over 100 g/l.

25

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t det fremstilte AlCl₃·6H₂O oppløses i vann eller HCl for å oppnå en AlCl₃-oppløsning.