



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **172189**

(13) **B**

(51) **Int Cl⁵ C 22 B 9/02, 21/06**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	870024	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	05.01.87	(85) Videreføringssdag	
(24) Løpedag	05.01.87	(30) Prioritet	06.01.86, FR, 8600399
(41) Alm. tilgj.	07.07.87		
(44) Utlegningsdato	08.03.93		

(71) Patentsøker	Aluminium Pechiney, 23, rue Balzac, F-75008 Paris, FR
(72) Oppfinner	André Raymond-Seraillé, Vicdessos, FR
(74) Fullmektig	Jan Helgerud, Bryns Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for rensing av metaller ved fraksjonert krystallisering

(56) **Anførte publikasjoner** FR 1594154.

(57) **Sammendrag**

En fremgangsmåte for rensing av metaller, spesielt aluminium, gjennomføres ved fraksjonell krystallisering omfattende:

- a) å forårsake progressiv styrking innen et volum av flytende metall som holdes i nærheten av sitt smeltepunkt i en utvendig oppvarmet beholder ved nedsenking i denne av et innvendig avkjølt legeme, hvorved styrkningshastigheten reguleres ved den kombinerte virkning av strøm av kuldefluid, oppvarmingseffekten som er ekstern til digelen samt den termiske isolasjon av denne;
- b) oppsamling av alle små krystaller som dannes i bunnen av beholderen inneholdende det flytende metall;
- c) å presse sammen ved bunnen av beholderen ved hjelp av et stempel de små krystaller for derved å frentvinge en sintring av små krystaller for å gi store krystaller; og
- d) separering av den rensede fraksjon omfattende store krystaller fra den flytende fraksjon som er anrikt med henblikk på urenheter ved å skråstille beholderen for å helle ut fraksjonen som anrikes med henblikk på urenheter mens disse fremdeles er flytende og som utgjør den supernatante væske.

Det vesentlige for å øke rensesvirkningen ved denne metode er å holde beholderen i skråstilt stilling for å helle av rensed fraksjon inntil alt er avhelt.

Foreliggende oppfinnelse angår en forbedring ved prosesser ved rensing med metaller, spesielt aluminium, ved fraksjonert krystallisering, gjenstand for FR-PS 1 594 154, for å forbedre effektivitetsnivået for rensingseffekten.

5

Fagmannen er klar over at når en legering størkner blir et element som er i stand til å danne en eutektisk blanding med basismetallet og som er tilstede i legeringen i en mindre mengde enn det eutektiske innhold, konsentrert i den flytende fase på en slik måte at krystallene som til å begynne med dannes har et høyere renhetsnivå med henblikk på elementet enn utgangslegeringen. Dette gjelder også hvis elementet er en urenhet som også er tilstede i form av spor.

10

15

Teoretisk er konsentrasjonen C_S av urenheten i krystallet som dannes lik $k C_L$ hvori C_L er konsentrasjonen av urenheten i væsken og k er koeffisienten for faststoff-væskefordeling som gis av konstitusjonsdiagrammet.

20

Således er renskoeffisienten γ for krystallen lik:

$$\frac{C_L}{C_S} = \frac{1}{k} .$$

25

Det er på basis av dette prinsipp at forskjellige prosesser for rensing av metaller ved fraksjonert krystallisering er utviklet; blant disse prosesser skal det spesielt henvises til den som er beskrevet i FR-PS 1.594.154 og som primært omfatter følgende trinn:

30

a) Det forårsakes progressiv størkning innen et volum av flytende metall som opprettholdes i nærheten av smeltepunktet i en utvendig oppvarmet beholder ved nedsenking i denne av et innvendig oppvarmet legeme, idet størkningshastigheten reguleres av den kombinerte virkning av strømmen av kaldt fluid, oppvarmingseffekten som ligger på utsiden av digelen og den termiske isolasjon for digelen;

35

b) å samle alle små krystaller som dannes i bunnen av beholderen som inneholder det flytende metall;

c) å sammenpresse bunnen av beholderen ved hjelp av et stempel for derved å forårsake sintring av de små krystaller for å gi store krystaller og å eliminere urent mellomromsfluid; og

5 d) å separere den rensede fraksjon omfattende store krystaller fra den flytende fraksjon som er anrikt for eksempel ved å helle på beholderen for å helle ut fraksjonen som er anrikt på urenheter mens den fremdeles er flytende og utgjør en supernatant.

10 Slik det er påvist eksperimentelt og vist i tabellen i det ovenfor angitte patent oppnås det rensegrader som er høyere enn den teoretiske koeffisient τ . For jern og silisium oppnås $k_{Fe} = 0,03$ og $k_{Si} = 0,15$, noe som gir $\tau_{Fe} = 30$ og $\tau_{Si} = 7$ mens de virkelige rensekoeffisienter som observeres er: $\eta_{Fe} = 55$ og $\eta_{Si} = 15,5$.

20 Dette resultat er meget overraskende, spesielt hvis man tar hensyn til at det angår 50% av den opprinnelige masse og at derfor krystallisering har opptrådt fra en væske som progressivt anrikes på urenheter.

Teoretiske og eksperimentelle studier har gitt en plausibel forklaring på dette fenomen:

25 De små krystaller som faller i massen som allerede er rensert og som dannes fra store krystaller, legger seg på dette i form av et sjikt som består av de små krystaller og deres moderlut. Fordi imidlertid de sistnevnte ikke lenger er i likevekt med moderluten da, fordi temperaturen i beholderen øker fra toppen (avkjølte) mot bunnen som oppvarmes, befinner de seg da ved en temperatur som er høyere enn den temperatur ved hvilken de ble dannet. Blandingen i de små krystaller og moderluten har så en tendens til å returnere til betingelsene for termodynamisk likevekt. Som angitt i tidsskriftet "aluminium" fra mai 1974, s. 290, og "Proceedings of the 35 l'Academie des Sciences" (Vol. 272, s. 369, serie C, 1971), skyldes en slik tilbakevenden til en termodynamisk likevekts-

betingelse et omsmeltnings- og omstørkningsfenomen, og det som tilslutt oppnås er:

- krystaller som er agglomerert til store krystaller som allerede eksisterer og som er av en sammensetning gitt av diagrammets solidus ved den lokale temperatur.

De er derfor renere enn de opprinnelige små krystaller. Den høyere rensesgrad som således finnes skal derfor forklares;

- en større mengde likvidus som en del av de opprinnelige små krystaller har smeltet for å gjenopprette det termodynamiske ekvilibrium. Væsken forskyves mot supernatantvæsken ved den kombinerte virkning av agglomerering av små krystaller til store krystaller og virkningen av stempelet.

Som en oppsummering gis det derfor progressivt en praktisk kompakt og fast masse av store agglomererte krystaller hvis sammensetning er den til solidus ved den temperatur de befinner seg på.

Flekkanalyser på 1 μm kan gi 1 μm , benyttet ved bruk av en elektronmikrosonde, er etter størkning av barren i nærheten av væskekrystall-flytende metallovergangstemperaturen, i konformitet med den ovenfor gitte forklaring.

Hvis imidlertid det indre av den rensede masse undersøkes ved bruk av samme metode finnes det også at rester av mellomromsvæsken fremdeles forblir i den rensede masse og der nærværet av slike rester påvises ved en sterk økning i nivået av urenhetskonsentrasjonen. Mellomromsvæsken i en tilstand av termodynamisk likevekt med store krystaller er mindre rent enn den sistnevnte ($C_L = \frac{C_S}{K}$) og reduserer derfor effektivitetsnivået ved renseoperasjonen.

Som et eksempel er virkningen spesielt intens i forbindelse med jern fordi mellomromsvæsken er ca. 30 ganger mindre ren enn krystallene.

Foreliggende søkere har derfor søkt å eliminere den ovenfor angitte væske som er utskilt fra massen av store krystaller men uten omsmelting av rensed faststoff for ikke å redusere operasjonens utbytteneivå.

Mange forsøk har vært gjennomført for dette formål. Som beskrevet i FR-PS 1.594.154, s.2, line 36, ble det gjort et forsøk på å modifisere krystalliseringshastigheten i en reduserende retning. Stempeltrykket mot massen av rensede krystaller ble også øket. Etter således å ha fjernet uren fraksjon ved hjelp av de midler som er spesifisert i patentet ble den rensede fase bragt tilbake til sin digel og det hele ble oppvarmet om igjen, noe som resulterte i at uren væske samlet seg på bunnen av beholderen.

Ikke desto mindre, ingen av disse prosesser ga en vesentlig renservirkning selv om den sistnevnte ble funnet å være relativt effektiv, dog forutsatt at en vesentlig andel av den rensede masse ble smeltet om igjen, noe som bekrefter at læren i US-PS 3.211 547 var velfundert.

Til slutt har foreliggende søkere hatt hell med seg i forbindelse med foreliggende oppfinnelse, innenfor rammen av FR-PS 1.594.154 og for å eliminere mellomromsvæsken og således å øke nivået av rensing i det oppnådde metall.

I henhold til dette angår foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for rensing av metaller, spesielt aluminium, ved fraksjonert krystallisering, omfattende:

a) å forårsake progressiv størking innen et volum av flytende metall som holdes i nærheten av sitt smeltepunkt i en utvendig oppvarmet beholder ved nedsenking i denne av et innvendig avkjølt legeme, hvorved størkningshastigheten reguleres ved den kombinerte virkning av strøm av kulfuid, oppvarmingseffekten som er ekstern til digelen samt en termisk isolasjon av denne;

- b) oppsamling av alle små krystaller som dannes i bunnen av beholderen inneholdende det flytende metall;
- c) å presse sammen ved bunnen av beholderen ved hjelp av et stempel de små krystaller for derved å fremtvinge en sintring av små krystaller for å gi store krystaller; og
- d) separering av den rensede fraksjon omfattende store krystaller fra den flytende fraksjon som er anriket med henblikk på urenheter ved å skråstille beholderen for å helle ut fraksjonen som anrikes med henblikk på urenheter mens disse fremdeles er flytende og som utgjør den supernatante væske; og

denne fremgangsmåte karakteriseres ved at beholderen for å øke renssevirkningen holdes i sin skråstilte posisjon for å drenere den rensede fraksjon inntil all utslippsvæske er borte og at, under dreneringen, varme tilføres til den rensede fraksjon i en mengde akkurat tilstrekkelig til å kompensere for varmetap.

Søkeren har funnet at i et slikt tilfelle og, det må fremheves, i fravær av oppvarming, væske tørt ut eller lekket fra den rensede masse meget langsomt og i løpet av et meget langt tidsrom. Denne operasjon kunne vare mellom 5 minutter og ca. 1 time. Det ble verifisert at den utlekkede væske var meget mindre ren enn den rensede masse. Undersøkelse etter avkjøling av den rensede masse viste at denne hadde en fin porøsitet og viste således at den utlekkende eller uttytende væske virkelig er mellomromsvæske og at derfor den fine porøsitet i det meste for en stor del stod i forbindelse med hverandre eller hadde en åpen porøsitet som tillot mellomromsvæsken å komme ut av den kvasikompakte rensede masse.

Slik det vil fremgå av de følgende eksempler er det meget overraskende at en slik vesentlig grad av eliminering av mellomromsvæske kan oppnås ved ganske enkel avhelling og uten oppvarming. Avhelling av væsken ved å skråstille beholderen slik metoden gjennomføres her har den fordel at man eliminerer mellomromsvæske ved å begynne med den mest urene del

derav uten å tvinge den til å passere gjennom de områder der metallet er renest. Resultatet vil ikke oppnås hvis avhellingsoperasjonen ble gjennomført for eksempel uten skråstillingsbevegelse fra bunnen av beholderen.

5

På den annen side har man også merket seg at andelen av mellomromsvæske i den rensede masse øker fra bunnen mot toppen av beholderen slik at skråstillingsbevegelsen av digelen derfor gir god fjerning av mellomromsvæske.

10

Imidlertid er avhellingsoperasjonen meget langsom og fordi ingen varme tilføres kan en del av væsken størkne. Det er av denne grunn at det er mulig å legge på varme på massen av krystaller i en mengde akkurat tilstrekkelig til å kompensere for varmetap. Denne operasjon har ikke til hensikt å smelte om den rensede masse, noe som vil redusere utbyttet, men kun å forhindre at mellomromsvæske størkner, noe som sterkt ville redusere effektivitetsnivået for dekanteringsoperasjonen.

15

20

Den nevnte anvendelse av varme kan gjennomføres på en hvilken som helst kjent måte, kontinuerlig eller diskontinuerlig. Det er også mulig å benytte et stempel ment for pressing i den hensikt å legge et trykk på den rensede masse for å lette utskilling av mellomromsvæske, denne virkning kan imidlertid også gjennomføres kontinuerlig eller diskontinuerlig.

25

Anvendelse av varme og pålegging av et trykk bidrar samtidig til en ytterligere økning når det gjelder prosesseffektiviteten.

30

Oppfinnelsen skal illustreres av de følgende eksempler uten å være begrenset av disse.

35

Fire fraksjoner på hver 1 tonn og med meget like sammensetninger ble hentet fra et aluminiumbad og separat underkastet rensetrinn ved bruk av fraksjonert krystallisering og under anvendelse av den følgende driftsmetode:

- Prøve 1: i henhold til kjent teknikk med en størkningsperiode på 8 timer;
- Prøve 2: i henhold til kjent teknikk med en størkningsperiode på 16 timer og øket trykk lagt på stemplet;
- 5 Prøve 3: i henhold til prøve 1 med gjennomføring av en avhelling i 45 minutter i henhold til oppfinnelsen og uten anvendelse av varme; og
- 10 Prøve 4; i henhold til prøve 3, med anvendelse av varme for å kompensere for varmetap og under pålegging av et kontinuerlig trykk på den rensede fraksjon under avhellingsperioden.

Disse resultater er gitt nedenfor i tabellen hvori:

- 15 - Fe(0) og Si(0) i ppm betyr det opprinnelige innhold av jern henholdsvis silisium i bad;
- Fe(1) og Si(1) betyr sluttmidlere andeler av jern henholdsvis silisium i massen av rensset metall, uttrykt i ppm,
- 20 - η_{Fe} og η_{Si} betyr forholdene mellom opprinnelige andeler av jern og silisium og sluttandelene derav; og
- \bar{r} betyr utbytte med henblikk på masse:masse av rensset metall/masse av opprinnelig metall i %.

25 TABELL

<u>Test nr.</u>	<u>Fe(0)</u>	<u>Fe(1)</u>	<u>η_{Fe}</u>	<u>Si(0)</u>	<u>Si(1)</u>	<u>η_{Si}</u>	<u>\bar{r}</u>
1	839	13	65	258	23	11	64,3
2	795	10	80	276	20	14	65,3
3	768	2	384	223	11	20	58,6
30 4	804	1	804	316	7	45	53,7

Man finner, med henblikk på jern, at med enkel avhelling uten anvendelse av varme, prøve 3, er konsentrasjonsnivået mer enn 6 ganger lavere enn det det var i henhold til den kjente teknikk ifølge prøve 1. Med henblikk på silisium er renssevirkningen mindre effektiv men ikke desto mindre er konsentrasjonsnivået omtrent kun halvparten.

35

Med kompensasjon for varmetap og anvendelse av en trykk-
prøve, prøve 4, var resultatene klart bedre, fremdeles sett i
forbindelse med den kjente teknikk i prøve 1, konsentrasjons-
nivået for jern er med en faktor 13 lavere og konsentrasjons-
nivået for silisium er lavere med en faktor 3.

Utbyttet med henblikk på massen synker relativt lite fordi
den kun beveger seg fra 64% i den kjente teknikk til ca. 59%
ved bruk av enkel avhelling og nær 54% i prøve 4.

Det fremgår fra prøve 2 at en dobling av størkningstiden gir
liten forbedring.

I de fire prøver ble det hele avsluttet med avkjøling av
beholderen og oppsplitting for å eliminere den øvre del av
den rensede masse som bestod av store krystaller, forurenset
av rester av supernatant væske ved slutten av kompakteringen,
og oppsagingen ble alltid gjennomført på samme høydenivå.

I prøven 3 og 4 skyldes det lavere utbytte π med henblikk på
massen eliminerings av mellomromsvæske som etterlater en viss
porøsitet i den rensede masse.

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for rensing av metaller, spesielt aluminium, ved fraksjonert krystallisering, omfattende:

a) å forårsake progressiv størking innen et volum av flytende metall som holdes i nærheten av sitt smeltepunkt i en utvendig oppvarmet beholder ved nedsenking i denne av et innvendig avkjølt legeme, hvorved størkningshastigheten reguleres ved den kombinerte virkning av strøm av kuldefluid, oppvarmingseffekten som er ekstern til digelen samt en termisk isolasjon av denne;

b) oppsamling av alle små krystaller som dannes i bunnen av beholderen inneholdende det flytende metall;

15 c) å presse sammen ved bunnen av beholderen ved hjelp av et stempel de små krystaller for derved å fremtvinge en sintring av små krystaller for å gi store krystaller; og

d) separering av den rensede fraksjon omfattende store krystaller fra den flytende fraksjon som er anriket med henblikk på urenheter ved å skråstille beholderen for å helle ut fraksjonen som anrikes med henblikk på urenheter mens disse fremdeles er flytende og som utgjør den supernatante væske;

25 k a r a k t e r i s e r t v e d at beholderen for å øke renservirkningen holdes i sin skråstilte posisjon for å drenere den rensede fraksjon inntil all utslippsvæske er borte og at, under dreneringen, varme tilføres til den rensede fraksjon i en mengde akkurat tilstrekkelig til å kompensere for varmetap.

30 2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at avhellingsperioden gjennomføres i et tidsrom mellom 5 minutter og 1 time.

35

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at trykk legges på den rensede fraksjon under
avhellingsoperasjonen.

5

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 3, k a r a k t e r i s e r t
v e d at varme legges på og at sammenpressing gjennomføres
samtidig.

10

15

20

25

30

35