



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 135530

(51) Int. Cl.² C 22 B 21/06

(21) Patentsøknad nr. 3450/73

(22) Inngitt 03.09.73

(23) Løpedag 03.09.73

(41) Alment tilgjengelig fra 19.12.74

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 10.01.77

(30) Prioritet begjært 18.06.73, USA, nr. 371127

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til rensing av smeltet aluminium eller aluminiumlegeringer.

(71)(73) Søker/Patenthaver SWISS ALUMINIUM LTD.,
CH-3965 Chippis,
Sveits.

(72) Oppfinner JAMES E. DORE, Milford, CT,
PETER E. SEVIER, Woodbridge, CT,
JOHN C. YARWOOD, Madison, CT,
USA.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Svensk utl. skrift nr. 365250 (C 22 D 21/06)
US patent nr. 1998467 (75-68), 3650730 (75-68)
Yamada: "Degassing Media for Molten Aluminium",
AFS Cast Metals Research Journal, Mars 1970, side
11-14

Denne oppfinnelse angår en fremgangsmåte til rensing av smeltet aluminium eller aluminiumlegeringer ved fjerning av gassformige forurensninger, så som hydrogen, såvel som faste forurensninger, så som metalloksyder og andre forbindelser, fra det smeltede metall.

De tidligere kjente prosesser som har vært anvendt eller foreslått for rensing av smeltet aluminium eller dets legeringer har vesentlige ulemper og ufordelaktige trekk. Således har den vanlig anvendte rensing av smeltet metall med klorgass uunngåelig medført vanskeligheter ved behandlingen av dette korroderende og giftige materiale, med utslipp av giftige eller skadelige gasser og damper, så som saltsyre-damper, metalloksyder og -klorider. Behandling med gassformig nitrogen, endog i nærvær av et flytende saltsjikt over det smeltede metall, eller blandet med tilsatt klor eller klorerte hydrokarboner, har resultert i uhensiktsmessig langsom og dårlig rensing og dannelselse av forholdsvis store mengder skum og/eller slag, med et lite utbytte av metall og store filtreringsproblemer tilfølgende. Lignende ulemper erholdtes også ved forsøk på å utvirke den ønskede rensing med gassformige organiske klorfluorider ufortynnet eller i høye konsentrasjoner, og denne fremgangsmåte medførte samtidig uakseptable tilleggskostnader. Den ovennevnte og lignende prosesser er beskrevet i tidligere patenter og publikasjoner som følger: US-patent nr. 2 447 672; 3 087 808; 3 149 960; belgisk patent nr. 756 091; Yamada, "Degassing Media for Molten Aluminium", AFS Cast Metals Research Journal, side 11-14 (mars 1970), og Brant, Bone og Emley, "Fumeless In-Line Degassing and Cleaning of Liquid Aluminium", Journal of Metals, side 48-53 (mars 1971), samt US-patent nr. 3 650 730 og 1 998 467.

Når det gjelder de to sistnevnte patenter, er det blitt utført spesielle sammenligningsforsøk, hvor fremgangsmåten i følge oppfinnelsen ble sammenlignet med fremgangsmåten i følge US-patent nr. 1 998 467 og kombinasjoner av denne fremgangsmåte med det som er kjent fra US-patent nr. 3 650 730. Disse sammenligningsforsøk sammen med det eksempelmateriale som er gitt nedenfor i den foreliggende beskrivelse, viser at fremgangsmåten i følge den foreliggende oppfinnelse innebærer et klart teknisk fremskritt jevnført med disse kjente fremgangsmåter, idet den viste seg å være den eneste som ga helt gode resultater i alle nedenstående henseender:

- fjerning av gassformige forurensninger,
- fjerning av faste forurensninger,
- bruk av ikke-toksiske materialer,
- sterkt redusert utslipp av gass og røk til atmosfæren,
- minimal dannelse av dross.

I følge US-patent nr. 1 998 467 behandles en aluminiumsmelte med gassformige fluorerte hydrokarboner, og i følge US-patent nr. 3 650 730 anvendes klor, klorerte hydrokarboner eller aluminiumklorid, samt et dekke av smeltet saltfluks.

Fremgangsmåten i følge den foreliggende oppfinnelse er en spesiell kombinasjon av i og for seg kjente fremgangsmåtetrinn, og denne kombinasjon har vist seg å gi uventede og særlig gode resultater. Det oppnås en meget god rensing av aluminiumsmelten med et minimum av uønskede biprodukter, og hvor den avgående gass er praktisk talt fri for skadelige bestanddeler, slik at liten eller ingen ytterligere behandling er nødvendig før utslipp til atmosfæren. Fremgangsmåten i følge oppfinnelsen kan lett tilpasses tilgjengelig smelte- og støpeutstyr.

Oppfinnelsen tilveiebringer således en fremgangsmåte til rensing av smeltet aluminium eller aluminiumlegeringer, hvor en behandlingsgass bobles gjennom det smeltede metall for fjerning av gassformige og faste forurensninger, og fremgangsmåten er karakterisert ved den følgende kombinasjon av i og for seg kjente trinn: på det smeltede metall anbringes et dekklag av en smeltet blanding av minst to halogenidsalter, hvor kationen velges fra alkalimetall og jordalkalimetall, hvorefter det gjennom det smeltede metall bobles en gass bestående av en inert bæregass og opp

til 10 volum-% av et fullstendig halogenert hydrokarbon som inneholder 1-6 karbonatomer og minst ett fluoratom og er fritt for hydrogen. Foretrukne utførelsesformer er presisert i kravene.

Ved en forholdsvis kort tidsbehandling, ned til 10 minutter, er det blitt funnet at innholdet av hydrogen eller annen gass som er okkludert i eller absorbert i det smeltede aluminium eller legering derav, reduseres til en ønsket lav verdi. Den maksimale behandlingstid vil avhenge av behandlingens art. Ved en kontinuerlig støpeoperasjon vil behandlingstiden tilsvare støpetiden. På samme tid vil faste fremmedpartikler som ble dispergert i det smeltede metall, fjernes fra metallet og opptas i det flytende salt- eller slaggsjikt eller modifiseres på en slik måte at de lett lar seg fjerne ved en påfølgende filtrering før støping. Det flytende salt-sjikt beskytter enn videre det smeltede metall mot atmosfæren, slik at man får minst mulig oksydasjon og slaggdannelse og dermed minst mulig tap av metall i form av skrap.

Detaljert beskrivelse

I henhold til den foreliggende oppfinnelse oppnås den hurtige og effektive hydrogen-avgassing og fjerning av faste forurensninger fra smeltet aluminium og dets legeringer ved behandling med den gassformige blanding av inert gass og det fullstendig halogenerte lavere hydrokarbon, mens det smeltede metall holdes i kontakt med en flytende saltblanding, hvis spesifikke vekt er lavere enn metalllets.

Den foretrukne gassblanding består av nitrogen og diklordifluormetan, hvor sistnevnte utgjør ca. 3 volum-%. Den flytende saltblanding er fortrinnsvis en lavtsmeltende blanding av alkali- og jordalkali-halogenider valgt blant klorider og fluorider av natrium, kalium og magnesium, hvilken blanding har en likvidus under 704 og 760°C, som er det normale temperatur-område for aluminiumsmelteovner. Typiske saltblandinger som kan anvendes er (på vektbasis):

- (A) 40-50% KCl og 50-60% $MgCl_2$,
- (B) 40-50% NaCl, 45-55% KCl og 5% Na_3AlF_6
- (C) 40-50% NaCl, 45-55% KCl og 5% K_3AlF_6 ,

135530

4

(D) 40-50% NaCl, 45-55% KCl og 1% CaF₂.

Den mengde saltblanding som er nødvendig, varierer med smeltens overflateareal og med legeringens sammensetning. Generelt er det blitt funnet ønskelig å bruke relativt store mengder ved behandling av aluminiumlegeringer som inneholder magnesium. Således er det blitt funnet at 6,3 - 50,5 gram saltblanding bør brukes pr. dm² smelteoverflate for aluminiumlegeringer som er hovedsakelig fri for magnesium, og at 17 - 101 gram saltblanding bør anvendes pr. dm² smelteoverflate for behandling av magnesiumholdige legeringer. Saltblandingen som brukes ved behandling av magnesiumholdige legeringer, bør fortrinnsvis inneholde nedsatte mengder av natriumsalt.

Ved sammenligningsforsøk ble det funnet at den ovennevnte avgassings- og rense-behandling reduserte gassinnholdet i smeltet metall til under 0,12 ml hydrogen pr. 100 g aluminium eller legering og fjernet fremmede faste partikler mer effektivt og med mindre utslipp av damper enn behandling med klor eller andre gasser endog når sistnevnte ble anvendt i relativt større mengder.

Den effektive aktive renseforbindelsen er et fullstendig fluorert eller klorfluorert lavere hydrokarbon inneholdende 1 - 6 karbonatomer, og som er fritt for hydrogen og kan være en forbindelse med forgrenet eller uforgrenet kjede eller en syklisk forbindelse, og som kan være mettet eller umettet. Fullstendig fluorerte eller klorfluorerte derivater av metan, etan, propan, butan, pentan og heksan, så som CCl₃F, CCl₂F₂, CClF₃, CF₄, C₂Cl₅F, C₂Cl₄F₂, C₂Cl₃F₃, C₂Cl₂F₄, C₂Cl₂F₄, C₂ClF₅, og C₂F₆, noen av dem i forskjellige isomere former eller blandinger, er således spesielt effektive enten alene eller i blandinger som inneholder 2 eller flere av forbindelsene. Typiske umettede forbindelser som kan brukes, er de substituerte etylenderivater C₂FCl₃, C₂F₂Cl₂, C₂F₃Cl, og C₂F₄. En blanding av to eller flere av mono-, di-, og trifluorklormetanene kan være særlig effektiv og økonomisk til bruk når blandingen erholdes ved den kommersielle syntese uten at det er nødvendig å skille de individuelle bestanddeler.

Aktive fluorid- eller klorfluorid-konsentrasjoner på ca. 1% eller mindre på volumbasis i behandlingsgassen har vanligvis for langsom rensevirkning for de fleste praktiske anvendelser. Konsentrasjoner høyere enn ca. 10 volum% øker behandlingkostnadene

uten å gi tilstrekkelig kompensasjon i form av fordeler. Slike høye konsentrasjoner har også en tendens til å tilveiebringe større mengder slagg og å avsette altfor meget karbon og å for-tykke den flytende saltblanding i uønsket grad under behandlingen. Den aktive fluorid- eller klorfluorid-konsentrasjon vil følgelig vanligvis gi de beste resultater ved konsentrasjoner på 2-10 volum%, fortrinnsvis innenfor området 3-5 volum%.

På grunn av behandlingsgassens ugiftige og ikke-korroderende natur gir den betydelig frihet og spillerom med hensyn til anvendelse av renseprosessen ifølge oppfinnelsen der hvor man måtte ønske i eksisterende smelte- og støpe-anlegg. Rensebehandlingen kan således utføres eller påbegynnes i en smelteovn, i holdeovnen, de etterfølgende behandlingskamre eller på hensiktsmessige steder i ledningene. Som nevnt ovenfor blir meget eller det meste av de faste fremmedpartikler i det smeltede metall overført til den overliggende slagg eller det flytende saltsjikt under rensebehandlingen, og disse forurensninger fjernes fra det smeltede metall ved skumming etter ønske eller behov. Før støpingen blir det smeltede metall befridd for rester av dispergerede fremmedpartikler ved filtrering eller lignende. Rensebehandlingen ifølge oppfinnelsen lar seg godt tilpasse til kontinuerlig eller charge-vis drift.

Den foreliggende oppfinnelse og dens hovedfordeler vil ytterligere fremgå av de følgende eksempler og sammenligningsforsøkene, som ble utført i henhold til de ovenfor nevnte kjente fremgangsmåter.

Eksempel A

I dette eksempel ble det i sammenligningsnøyemed utført forsøk i henhold til tidligere kjente fremgangsmåter under anvendelse av en gassoppvarmet ovn, i hvilken det ble smeltet 2040 kg aluminium (kvalitet 5A) som ble holdt ved en temperatur på $721 \pm 8,3^{\circ}\text{C}$. Fire sjarger ble behandlet som følger:

(a) klor, (b) nitrogen, (c) nitrogen inneholdende 5% CCl_2F_2 , og (d) nitrogen inneholdende 10 volum% CCl_2F_2 . Behandlingsgass ble boblet gjennom det smeltede metall ved hjelp av fire grafitrør med 12,7 mm indre diameter i en mengde på 90dm^3 (basert på atmosfæretrykk og 21°C) i 25 - 40 minutter.

Hydrogeninnholdet i det smeltede metall ble målt ved hjelp av et FMA-instrument som beskrevet av M. Heckler i Aluminium, bind 43, side 239 (1967). Målinger ved ovnens utløp ble utført

under anvendelse av en "RAC Model 2343 Train Staksampler", som beskrevet av W.S. Smith og andre i "Stack Gas Sampling Improved and Simplified with New Equipment", Air Pollution Control Association, Paper No. 67-119, juni 11-16, 1967, (Cleveland, Ohio). Smeltens renhet ble kontrollert ved filtrering av det smeltede metall og undersøkelse av residuet på filteret. Etter behandlingen ble slaggen fjernet ved avskumming og veiet.

De erholdte data er oppsummert nedenfor:

1. Hydrogen fra smelten.

Volum H_2 pr. 100 g Al (ml).

Tid

(min)	(a) Cl_2	(b) N_2	(c) $N_2+5\% CCl_2F_2$	(d) $N_2+10\% CCl_2F_2$
0	0,40	0,40	0,40	0,40
5	0,29	0,36	0,31	0,28
10	0,22	0,32	0,24	0,19
15	0,17	0,28	0,19	0,15
20	0,14	0,26	0,16	0,12
25	0,12	0,23	0,13	0,10
30	0,10	0,21	0,11	-
35	-	0,19	0,10	-
40	-	0,17	-	-

2. smeltens renhet

god	ikke til-	Ikke tilfreds-	Ikke tilfreds-
	fredsstillende.	stillende.	stillende.

3. Ovnsavløp, kg/time

som

Al_2O_3	9,80	ubetydelig	ubetydelig	1,45
-----------	------	------------	------------	------

som

HCl	19,2	ubetydelig	ubetydelig	2,13
-----	------	------------	------------	------

4. Slagg, kg

20,4	18,2	34,0	68,0
------	------	------	------

Det ble således funnet at ingen av de tidligere kjente fremgangsmåter tilfredsstilte alle hovedkriterier, idet: man for (a) fant for høye tall for ovnsavløpet; for (b) var hydrogen ikke tilstrekkelig fjernet selv etter 40 minutters behandling, og smeltens renhet var ikke tilfredsstillende; for (c) og (d) fant man at smeltens renhet ikke var tilfredsstillende

og at tapet av metall i slaggen var for høyt.

Eksempel 1

En behandling i henhold til oppfinnelsen ble utført som beskrevet ovenfor i eksempel A, men med en behandlingssgass bestående av nitrogen inneholdende 3 volum% CCl_2F_2 og med metallsmelten dekket av et lag av en smeltet blanding av alkali- og/eller jordalkali-halogenider karakterisert ved et smeltepunkt under 704°C i en mengde på 2,0-3,5 kg pr. m^2 smelteoverflate. En typisk egnet saltblanding som ble anvendt inneholdt 57% NaCl, 11% KCl, og 32% MgCl_2 .

Behandlingen i perioder på 35 minutter gav resultater som i alle henseende tilfredsstilte kravene. Hydrogeninnholdet i metallet var redusert til 0,10 ml pr. 100 gram; smeltens renhet varierte fra god til uvanlig god; slaggvekten var innen området 18,2-22,7 kg, og gassavløpet fra ovnen var ubetydelig, tilsvarende mindre enn 0,45-0,90 kg Al_2O_3 og mindre enn 0,90-2,25 kg HCl pr. time.

Eksempel B

Sammenlignende forsøk ble utført i et større anlegg under anvendelse av en tredve tonnss gassoppvarmet herdown som smelteovn, fra hvilken smeltet metall ble overført til en tyve tonnss gassfyrte holdeovn. Gassbehandlingene ble utført sjargewis i 10 minutter i smelteovnen og i 30 minutter i holdeovnen, idet gassen ble ført inn i det smeltede metall gjennom jernrør som kunne beveges i smelten. Det smeltede metall ble kontinuerlig behandlet med gassen eller gassblandingen under overføringen fra holdeovnen til støpegulvet, idet gassen ble ført inn i det strømmende metall ved hjelp av 10 grafitrør med 12,7 mm indre diameter. Bestemmelsen av hydrogen ble utført, som beskrevet ovenfor, med passende mellomrom under støpingen. Slagg ble fjernet ved avskumming fra holdeovnen og overføringsledningen etter gassbehandlingen og ble veiet og analysert for bestemmelse av metalltapet uttrykt som % av støpestykkets vekt. Det flyktige avløp fra ovnen ble bestemt som beskrevet ovenfor.

Fire sammenligningsforsøk ble utført som følger:

	(a)	(b)	(c)	(d)
Legering	1145	1145	3004 (med Mg)	3004 (med Mg)
Behandlingssgass	Cl_2	N_2 -5% CCl_2F_2	Cl_2	N_2 -5% CCl_2F_2
Gassmengde	(l/min.)			
Smelteovn	116	68	141	68

135530

8

	(a)	(b)	(c)	(d)
Holdeovn	141	96	82	48
Ledning	127	90	141	90

De erholdte data er oppsummert i det følgende:

	(a)	(b)	(c)	(d)
Gjennomsnittlig H_2 -innhold				
ml. pr. 100 g Al	0,08	0,08	0,09	0,07
Smeltens renhet	god	utilfredsstillende	god	utilfredsstillende
Metalltap	0,3%	1,5%	0,7%	0,6%
Flyktig ovnsavløp:				
kg/ Al_2O_3 /time	7,50	0,91	0,63	0,009
kg HCl/time	19,0	2,50	24,7	0,91

Det vil således sees at klorbehandlingen er utilfredsstillende hovedsakelig fordi det flyktige avløp fra ovnen er av stort, og at nitrogen- og CCl_2F_2 -behandlingen ikke er god nok når det gjelder smeltens renhet.

Eksempel 2

Til sammenligning ble forsøk i stor målestokk og i overenstemmelse med oppfinnelsen utført som beskrevet i ovenstående eksempel B, men med en nitrogen-behandlingsgass inneholdende 3 volum% CCl_2F_2 og under anvendelse av et dekklag av en smeltet blanding av alkali- og/eller jordalkali-halogenider med et smeltepunkt under $704^\circ C$ på overflaten av det smeltede metall, i mengder og med sammensetning som angitt ovenfor. Forsøk (a) ble utført med Legering 1145 og forsøk (b) med Legering 5050 (inneholdende Mg), under anvendelse av de nedenfor angitte mengder av gass og smeltet salt:

	Gassmengde		Gassmengde	
	l/min.	Salt kg	l/min.	Salt kg
Smelteovn	85	-	71	-
Holdeovn	85	11,3	71	18,2
Ledning	71	11,3	57	18,2

De data som erholdtes i disse forsøk i henhold til oppfinnelsen, var som følger:

	(a)	(b)
Gjennomsnittlig H_2 -innhold		
ml pr. 100 g Al	0,08	0,08
Smeltens renhet	god	god
Flyktig ovnsavløp	ubetydelig	ubetydelig
kg Al_2O_3 /time	0,91	0,454
kg HCl/time	2,27	0,91
Metalltap	0,6%	0,6%

De ovenfor angitte resultater, som erholdtes ved forsøk i industriell målestokk, og hvor det ble foretatt en direkte sammenlikning med de beste, tidligere kjente behandlingsmåter, godtgjør de betydelige fordeler ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, hvor de problemer som henger sammen med det flyktige avløp fra ovnen hovedsakelig elimineres, samtidig som det oppnås en effektiv avgassing og rensing av det smeltede metall, mens metalltapet er lavt. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen gir samtidig også andre fordeler, da en ugiftig og ikke-korroderende behandlingsgass er lett og bekvem å behandle. Behovet for å iakta mange forsiktighetsregler slik som ved behandling av klorgass, blir herved fullstendig eliminert.

Når den fluorerte eller klorfluorerte bestanddel i behandlingsgassen er væskeformig ved de vanlige arbeidstemperaturer, kan man lett fremstille den fortynnede gassblanding ved at man bobler den inerte bestanddel gjennom væsken mens den holdes ved en passende temperatur som gir den ønskede sammensetning.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte til rensing av smeltet aluminium eller aluminiumlegeringer, hvor en behandlingsgass bobles gjennom det smeltede metall for fjerning av gassformige og faste forurensninger, k a r a k t e r i s e r t ved den følgende kombinasjon av i og for seg kjente trinn: på det smeltede metall anbringes et dekklag av en smeltet blanding av minst to halogenidsalter, hvor kationen velges fra alkalimetall og jordalkalimetall, hvorefter det gjennom det smeltede metall bobles en gass bestående av en inert bæregass og opp til 10 volum-% av et fullstendig halogenert hydrokarbon som inneholder 1-6 karbonatomer og minst ett fluoratom og er fritt for hydrogen.
2. Fremgangsmåte i følge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at det som halogenert hydrokarbon anvendes en blanding av minst ett fullstendig fluorert hydrokarbon og minst ett fullstendig klorfluorert hydrokarbon.
3. Fremgangsmåte i følge krav 1-2, k a r a k t e r i s e r t ved at det halogenerte hydrokarbon anvendes i en mengde av 2-10 volum-% av gassen.
4. Fremgangsmåte i følge krav 1-3, k a r a k t e r i s e r t ved at det anvendes en saltblanding som inneholder 40-50 vekt-% alkaliklorid, 40-50 vekt-% jordalkaliklorid og opp til 5 vekt-% av et fluorid.