



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 60721

C (45) Patentti myönnetty 10 03 1982
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 22 B 21/00 // C 01 F 7/56

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentsökning	760282
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	05.02.76
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	05.02.76
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	06.08.76
(44) Nähtävöksiäminen ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.11.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	05.02.75
Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 4969/75	

(71)(72) Edward Max Adolf Willhoft, 6, Rosebery Road, Langley Vale,
Epson Downs, Surrey, Iso-Britannia-Storbritannien(GB)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä alumiinin talteenottamiseksi alumiinia sisältävästä
mineraalista - Förfarande för att utvinna aluminium från ett
aluminiumhaltigt mineral

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää alumiinin talteenottamiseksi
alumiinipitoisista mineraaleista.

Alumiinia on laajalle jakautuneena maan pinnalle pääasiallisesti
saven muodossa, josta tähän asti ei ole voitu taloudellisesti
uuttaa tätä metallia tai sen yhdisteitä. On tunnettua muodostaa
alumiinikloridia sintraamalla bauksiittiseosta, joka on alumiinin
hydratoitunut oksidi, ja jauhemaista hiiltä korkeassa lämpötilas-
sa ja johtaa sitten kaasumaista klooria seoksen lävitse. Tätä me-
netelmää on käytetty teollisesti, mutta sitä rajoittavat aluminium-
kloridin suhteellisen alhainen saanto ja lähtöaineiden korkeat kus-
tannukset.

Esillä oleva keksintö mahdollistaa alumiinin talteenottamisen alu-
miinipitoisista mineraaleista ja erikoisesti sellaisista mineraa-
lipitoisista materiaaleista, joita tähän asti on pidetty teolli-
sina jätetuotteina.

Keksinnön avulla aikaansaadaan menetelmä alumiinin talteenottamiseksi
alumiinia sisältävästä mineraalista klooraamalla mineraalin ja hiilen

seosta ja ottamalla alumiinia ja klooria, edullisesti alumiinikloridia sisältävä tuote talteen, joka menetelmä on tunnettu siitä, että seoksen, joka koostuu alumiinia sisältävästä mineraalista ja kuituisesta selluloosamateriaalista kiinteänä karbonoituvana orgaanisena materiaalina, aikaansaamiseksi käytetään kuivattua paperilietettä, seosta kuumennetaan kuituisen selluloosamateriaalin karbonisoimiseksi, karbonointivaiheesta saatu kiinteä jäännös kloorataan ja alumiinia ja klooria sisältävä klooraustuote otetaan talteen.

Keksintöä voidaan soveltaa käytettäessä hyvin erilaisia alumiinipitoisia mineraaleja ja erikoisesti sellaisia, joissa alumiini esiintyy yhdessä hapen ja/tai piin kanssa. Keksintöä voidaan täten soveltaa alumiinin oksideihin, esim. hydratoituihin oksideihin, kuten bauksiittiin ja alumiinisilikaatteihin, esim. alumiinipitoisiin laismaisiin ja savimaisiin mineraaleihin, kuten kaoliniittiin (jota joskus nimitetään kiinansaveksi) montmorillointiin, bentoniittiin, halloisiittiin, allofaaniin ja kiilteeseen. Alumiinipitoinen mineraali on edullisesti hienojakoinen, jotta tehdään mahdolliseksi sen perusteellinen sekoittaminen karbonoituvan orgaanisen materiaalin kanssa, jolloin osasten koko, joka on aina 20 mikronia ja erikoisesti aina 10 mikronia, on edullisin. Mineraali voidaan haluttaessa kalsinoida ennen karbonoimisvaihetta.

Orgaanisen materiaalin tulee olla sellaisen, joka voidaan karbonoida ilman, että se haihtuu täydellisesti, vaikkakin määrätty haihtuvan materiaalin muodostuminen voidaan sallia ja se voi olla jopa vieläpä edullinen, koska se voi auttaa hiilen hienojen osasten jakautumista kauttaaltaan alumiinipitoiseen mineraaliin. Karbonoituva orgaaninen materiaali on edullisesti hienojakoisessa, erikoisesti kuitumaisessa muodossa niin, että karbonoimisen jälkeen saadaan hiilen erittäin hienojakoinen muoto perusteellisessa kosketuksessa alumiinipitoisen mineraalin kanssa. Erilaisista sopivista orgaanisista materiaaleista voidaan mainita erikoisesti selluloosapitoiset materiaalit, kuten paperi, puujauho, sahajauho, kuori, puun oksat, turve, bagasse, ruoho ja useista elintarvikkeiden valmistusmenetelmistä saadut jätteet, esim. kahvin ja teen valmistuksessa saadut jätteet. On myös mahdollista käyttää erilaisia synteettisiä polymeerisiä materiaaleja, kuten muovijätteitä (esim. polyamideja, polyetyleenä, polypropyleeniä ja polyvinyylikloridia).

Keksinnön mukainen menetelmä on erittäin sopiva paperilietettä (O-vettä) käsiteltäessä ja sitä kuvataan seuraavassa tämän käsittelyn yhteydessä. O-vesi on paperinvalmistusmenetelmästä saatu jäteaine ja sen muodostaa orgaanisten kasvikuitujen laimea liete, jolloin kuidut

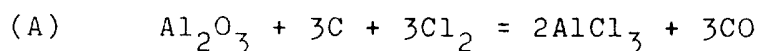
ovat tavallisesti selluloosakuituja, ja siinä on lisäksi ei-kuitumaisia täyte- ja lisäaineita. Lietteessä olevat orgaaniset kuidut ovat erittäin hienoja, koska ne ovat kulkeutuneet paperikoneen viiran lävitse, ja ne muodostavat karbonoimisen jälkeen hienojakoista hiiltä. Täyte- ja lisäaineet voivat sisältää suuren määrän alumiinipitoisia mineraaleja, esim. savea, kuten bentoniittia ja kiinansavea. Paperiliete voi sisältää täten karbonoituvaa orgaanista materiaalia orgaanisten kuitujen muodossa ja myös alumiinipitoista mineraalia, ja näitä molempia sisältävää paperilietettä voidaan käyttää suoraan keksinnön mukaisessa menetelmässä. Lisää karbonoituvaa materiaalia, kuten revittyä jätepaperia ja/tai alumiinipitoista mineraalia, voidaan lisätä paperilietteeseen ja yhdistää siihen yksinkertaisen sekoitusmenetelmän avulla. Paperiliete voi sisältää aina 10 paino-% kiinteätä materiaalia, mutta tämä määrä on tavallisesti noin 500-1000 mo lietteen poistuessa paperitehtaasta. Lietteen annetaan edullisesti laskeutua, se väkevöidään esim. 20-25 paino-%:n kiinteäainepitoisuuteen ja kuivataan sitten 90-95 paino-%:n kiinteäainepitoisuuteen käyttöä varten keksinnön mukaisessa menetelmässä.

Käsittelyn seuraavassa vaiheessa kuumennetaan paperilietettä tai jotain muuta alumiinipitoisen mineraalin ja karbonoituvan orgaanisen materiaalin seosta läsnäolevan orgaanisen materiaalin karbonoimiseksi. Seosta voidaan muotoilla, esimerkiksi palloiksi pyörittämällä tai briketeiksi puristamalla ennen karbonisointia. Karbonoiminen voidaan toteuttaa pelkästään ei-hapettavassa kaasukehässä, joka voi olla esim. typpi tai hiilidioksidi, tai on mahdollista lisätä rajoitettu määrä happea tai molekulaarista happea sisältävää kaasua tarkoituksella polttaa jonkin verran orgaanista materiaalia ja lisätä lämpöä karbonointireaktiota varten. Viimemainitussa tapauksessa on luonnollisesti välttämätöntä käyttää riittävästi orgaanista materiaalia palaneen materiaalin korvaamiseksi niin, että jäljelle jää riittävä määrä karbonoimisen suorittamiseksi. Karbonoimislämpötila riippuu luonnollisesti käytetyn orgaanisen materiaalin laadusta, mutta on tavallisesti alueella 500-1000°C ja edullisesti 750-900°C. Orgaaninen materiaali muuttuu karbonoitaessa hienojakoiseksi hiileksi, joka jakautuu kauttaaltaan alumiinipitoiseen mineraaliin ja aikaansaa suuren kosketuspinnan alumiinipitoisen mineraalin ja hiilen välille. Tämän hiilen pinta-ala ja reaktiokyky on moninkertaisesti suurempi kuin tähän asti käytetyn jauhemaisen hiilen.

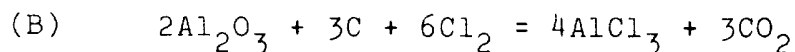
Karbonoimisreaktiosta saatu kiinteä jäännös kloorataan sitten esim. johtamalla kloorikaasua (jonka ei tarvitse olla puhdasta ja joka voi sisältää esim. kloorivetyä, hiilivetyjä ja hiilivetyklorideja) karbonoidun materiaalin lävitse korotetussa lämpötilassa. Reaktiolämpötila voi olla aina 1500°C , mutta on edullisesti hieman alhaisempi kuin karbonoimislämpötila, esim. alueella $500-800^{\circ}\text{C}$. Kloorausreaktion päätuotteet ovat kaasumaisia reaktiolämpötilassa ja käsittävät tuotteen, joka sisältää alumiinia ja klooria, hiilen oksideja ja fosgeenia yhdessä reagoimattoman kloorin ja pienen epäpuhtausmäärän kanssa, joka sisältää mm. piitetetrakloridia ja ferrikloridia. Kloorausreaktion tuote voi olla erilainen riippuen kloorauslämpötilasta, muodostuu esimerkiksi suurempia määriä piitetetrakloridia korkeammassa kloorauslämpötiloissa. Kloorausreaktio voidaan suorittaa missä hyvänsä sopivassa laitteessa, esim. pyörivässä uunissa, leijukerroksessa tai epäsuorasti kuumentuksessa järjestelmässä.

Alumiinia ja klooria sisältävän klooraustuotteen kemiallinen muoto voi riippua kloorausreaktio-olosuhteista. Tavallisin klooraustuote on alumiinikloridi, mutta voidaan myös saada muita tuotteita, kuten alumiinioksidikloridia, alumiinihydroksikloridia ja sekoitettuja klorideja, kuten natriumaluminiumkloridia tai kaliumaluminiumkloridia.

Kloorauksen aikana tapahtuvat reaktiot käsittävät samanaikaisen hapettumisen ja pelkistymisen. Kaksi mahdollista reaktiokaaviota käytettäessä alumiinipitoista mineraalia, kuten savea, ja valmistettaessa alumiinumkloridia, voidaan esittää seuraavasti:



ja



joista ensimmäistä (A) voidaan nimittää "hiilimonoksidimenetelmäksi" ja toista (B) "hiilidioksidimenetelmäksi". Kumpi tapa on parempi, riippuu esillä olevista olosuhteista, koska tällöin riippuu paljon siitä millainen ja missä muodossa oleva lähtöaine valitaan ja energian tarpeesta. Tavan valinta vaikuttaa niiden lähtöaineiden teoreettisiin määriin, jotka tarvitaan alumiinipitoisessa mineraalissa olevan alumiinin stökiometriseksi muuttamiseksi alumiinikloridiksi. Laskettaessa lähtöaineiden suhteellisia määriä on myös kiinnitettävä huomiota

siihen, että orgaanisessa materiaalissa tapahtuu tavallisesti huomattava painon menetys sitä karbonoitaessa, kun taas alumiinipitoinen mineraali ei huomattavasti muutu. Esimerkiksi selluloosaa käytettäessä tapahtuu noin 5-kertainen painon väheneminen sitä karbonoitaessa. Otettaessa huomioon nämä tekijät on laskettu, että teoreettiset määrät (paino-osia) lähtöaineita ja tuotetta näitä eri tapoja käytettäessä ovat seuraavat silloin, kun käsittelyssä käytetään selluloosaa ja kiinansavea:

	Selluloosa (kuivapaino)	Kiinansavi	Aluminiumkloridia
Tapa (A)	1	1,45	0,89
Tapa (B)	1	2,9	1,79

On mahdollista käyttää myös ylimäärin orgaanista materiaalia stökiometriseen määrään verrattuna. Näin meneteltäessä pysyy se ylimääräinen hiili, joka jää jäljelle karbonoimisen ja kloorauksen jälkeen, kloorausreaktion kiinteässä jäännöksessä ja se on erittäin aktiivisessa muodossa ja on aktivoitunut kloorauksen aikana tai kostumisesta (joko palamistuotteita uudelleen kierrättämällä saadulla kosteudella tai saven vapauttamalla kosteudella karbonoimisen loppuvaiheessa). Tällainen aktiivinen hiili voidaan ottaa tehokkaasti talteen.

Alumiinikloridi voidaan erottaa muista kloorausreaktion tuotteista liuottamalla se etanoliin, johtamalla saatu liuos aktiivisen hiilen kerroksen lävitse ja ottamalla puhdistettu aluminiumkloridi talteen etanoliliuoksesta. Vaihtoehtoisesti se voidaan erottaa muista tuotteista fraktiotislauksen avulla tai sublimoimalla reaktiovyöhykkeestä poistuvat kondensoituneet kaasut.

Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettua alumiinikloridia voidaan käyttää erilaisiin tarkoituksiin katalyyttinä orgaanisessa kemiassa, erikoisesti polymerointireaktioissa ja orgaanisessa synteesissä. Se on myös käyttökelpoinen välituote valmistettaessa alumiinia esim. TOTH- ja ALCOA-menetelmillä ja sillä voi olla myös farmaseuttisia käyttötarkoituksia.

Kloorausreaktiosta saadussa kiinteässä jäännöksessä on alentunut alumiini-ionipitoisuus ja sitä voidaan tämän johdosta käyttää kiinteänä adsorboimisaineena tai ioninvaihtomateriaalina. Sitä voidaan myös käyttää sementin aineosana. Sen sisältävä aktiivinen hiili

voidaan ottaa erikseen talteen niin haluttaessa.

Keksintöä kuvataan seuraavan esimerkin avulla:

Esimerkki

Paperiliete, joka sisältää kiinansavea ja selluloosakuituja painosuhteessa 1:5, kuivataan kosteuspitoisuuteen noin 5 paino-%. Kuivattu paperiliete johdetaan sitten putkimaiseen kuumennuskammioon, joka on muodostettu passiivisesta alumiinioksidista, ja sovitetaan sähköllä kuumennettavan uunin sisäpuolelle. Putki voidaan päällystää metallilla hapen diffuusion pienentämiseksi reaktiovyöhykkeeseen tai se voi olla valmistettu kvartsista tai grafiitista. Kuivatun materiaalin lisäämisen jälkeen varustetaan putken toinen pää kaasunsyöttöjohdolla ja toinen pää niiden tuotteiden poistojohdolla, jotka on saatu karbonointi- ja kloorausreaktioista. Uunin lämpötila nostetaan vähitellen arvoon 800°C ja pidetään tässä lämpötilassa 1 tunti samalla kun typpivirta johdetaan putken lävitse. Selluloosakuitujen karbonoinnissa muodostunut haihtuva materiaali lauhdutetaan ja johdetaan pois. Lämpötila alennetaan vähitellen arvoon 550°C ja klooria johdetaan putken lävitse noin 1 litra minuutissa siksi, kunnes klooraus on tapahtunut täydellisesti. Reaktionopeutta voidaan valvoa lämpötilaa vaihtelemalla. Kloorausreaktion haihtuvien tuotteiden annetaan kuplia etanolin lävitse ja ne johdetaan aktiivisen hiilen kerroksen lävitse. Etanoli erotetaan lopuksi puhdistetusta alumiinikloridista fraktiotislauksen avulla.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä alumiinin talteenottamiseksi alumiinia sisältävästä mineraalista klooraamalla mineraalin ja hiilen seosta ja ottamalla alumiinia ja klooria, edullisesti alumiinikloridia sisältävä tuote talteen, t u n n e t t u siitä, että seoksen, joka koostuu alumiinia sisältävästä mineraalista ja kuituisesta selluloosamateriaalista kiinteänä karbonoituvana orgaanisena materiaalina, aikaansaamiseksi käytetään kuivattua paperilietettä, seosta kuumennetaan kuituisen selluloosamateriaalin karbonisoimiseksi, karbonointivaiheesta saatu kiinteä jäännös kloorataan ja alumiinia ja klooria sisältävä klooraustuote otetaan talteen.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alumiinipitoinen mineraali on alumiinioksidi tai alumiinisilikaatti.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alumiinipitoinen mineraali on bauksiitti, kaoliniitti tai kiille.
4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuivattu paperiliete sisältää myös ainakin jonkin verran alumiinipitoista mineraalia.
5. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että karbonoituvaa orgaanista materiaalia käytetään ylimäärin siihen määrään nähden, joka vaaditaan aikaansaamaan alumiinipitoisessa mineraalissa olevan alumiinin stökiometrisen muuttumisen alumiinikloridiksi karbonoimis- ja kloorausreaktioiden jälkeen.

Patentkrav

1. Förfarande att utvinna aluminium från ett aluminiumhaltigt mineral genom klorering av en blandning av kol och mineralet och utvinning av en produkt innehållande aluminium och klor, företrädesvis aluminiumklorid, k ä n n e t e c k n a t av att ett torkat pappersslam användes för erhållande av en blandning, som består av ett aluminiumhaltigt mineral och ett fibröst cellulosahaltigt material som fast förkolningsbart organiskt material, blandningen upphettas för förkolning av det fibrösa cellulosahaltiga materialet, den fasta återstoden från förkolningssteget kloreras och en kloreringsprodukt innehållande aluminium och klor utvinnes.
2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att det aluminiumhaltiga mineralet är en oxid av aluminium eller ett aluminatsilikat.
3. Förfarande enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a t av att det aluminiumhaltiga mineralet är bauxit, kaolinit eller glimmer.
4. Förfarande enligt patentkrav 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a t av att det torkade pappersslammet innehåller åtminstone något av det aluminiumhaltiga mineralet.
5. Förfarande enligt patentkrav 1-4, k ä n n e t e c k n a t av att mängden förkolningsbart organiskt material används i överskott till den mängd, som erfordras för erhållande av stökiometrisk omvandling av aluminiummängden i det aluminiumhaltiga mineralet till aluminiumklorid efter förkolnings- och kloreringsreaktionerna.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-