



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 40a,21/06

Zgłoszono: 07.05.1968 (P. 126 847)

Pierwszeństwo: _____

MKP C22b 21/06

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.11.1975

CZYTELNIKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: The Dow Chemical Company, Midland (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób wyodrębniania i oczyszczania glinu z surowców zawierających glin

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania glinu z jego stopów i innych surowców zawierających glin, a ściślej sposobu usuwania glinu w postaci par z glinu zanieczyszczonego i odzyskiwania tegoż glinu w postaci oczyszczonej jako fazy ciekłej.

Obecnie dostępne są duże ilości glinu zanieczyszczonego w postaci złomu. Dotychczasowe metody otrzymywania glinu czystego ze stopów są kosztowne, pracochłonne i ogólnie biorąc nieefektywne, jeśli chodzi o otrzymanie aluminium o wysokim stopniu czystości. Przykładem takich metod jest sposób, polegający na zmieszaniu w stanie stałym zanieczyszczonego glinu i halogenku metalu, ogrzewaniu mieszaniny pod zmniejszonym ciśnieniem — co powoduje odparowanie monohalogenku glinu i następnie skondensowanie tych par w mieszaninę stałą zawierającą oczyszczony glin i halogenek metalu. Sposób ten jednak nie zdał egzaminu na skutek zbyt małego zetknięcia się między halogenkiem metalu i zanieczyszczonym glinem, co powodowało niedostateczne przenoszenie ciepła i niską wydajność. Ponadto oczyszczony glin zawiera znaczne ilości użytego halogenku metalu, przez co sposób ten okazał się mało efektywny do oczyszczania glinu zawierającego znaczne ilości zanieczyszczeń.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest ulepszony sposób wydzielania glinu z surowców zawierających glin wraz z zanieczyszczeniami. Wynalazek dotyczy sposobu usuwania glinu w fazie gazowej

2

ze stopionych surowców, zawierających glin oraz zanieczyszczenia i wyodrębnienie go w postaci fazy ciekłej. Zalety i szczegóły tego sposobu przedstawiono poniżej.

5 Stwierdzono, że glin można wydzielić z jego stopów oraz z glinu zanieczyszczonego przez ogrzewanie w strefie reakcji pod ciśnieniem ponad 100 mm Hg — zwykle od 100 do 1000 mm Hg — mieszaniny glinu zanieczyszczonego lub stopu z fluorkiem metalu wybranym spośród grupy złożonej z fluorku sodowego, fluorku potasowego, fluorku wapniowego i fluorku magnezowego. Fluorki te mogą być użyte indywidualnie lub w mieszaninie z fluorkiem glinowym w temperaturze od temperatury topnienia mieszaniny do temperatury wrzenia najniższej wrzącego składnika mieszaniny w warunkach zastosowanego ciśnienia. W temperaturze tej tworzą się produkty gazowe. Produkty te uchodzą w stanie pary z reaktora i kondensują w strefie chłodzenia. Ciekła faza glinu oddziela się od fazy stopionego fluorku metalu i utrzymywana jest w stanie ciekłym. Obie fazy rozdziela się na oczyszczony glin i fluorek metalu; fazy te są praktycznie wolne od zanieczyszczeń zawartych w surowcu wyjściowym.

Wynalazek niniejszy dotyczy więc sposobu otrzymywania czystego glinu z surowców zawierających glin, który polega na przeprowadzeniu następujących operacji:

30 Ogrzewanie w strefie reakcji pod ciśnieniem bez-

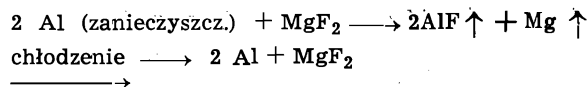
względny ponad 100 mm Hg stopionej miesza-
ny surowca zawierającego glin z fluorkiem metalu
wybrany spośród grupy złożonej z fluorku sodo-
wego, fluorku potasowego, fluorku wapniowego
i fluorku magnezowego lub dowolnej kombinacji
tych fluorków lub też kombinacji jednego z nich
z fluorkiem glinowym do temperatury od tempe-
raty topnienia fluorku do temperatury wrzenia
najbardziej lotnego ze składników występujących
w mieszaninie reakcyjnej, w celu odparowania
produktów reakcji. Następnie kondensuje się ga-
zowe produkty reakcji do postaci cieczy w strefie
chłodzenia, po czym oddziela się fazy ciekłego gli-
nu od fazy fluorku metalu, na koniec rozdziela
obie fazy, przy czym przynajmniej fazę glinu
utrzymuje się w stanie ciekłym.

Pod terminem surowiec zawierający glin używa-
nym w niniejszym opisie należy rozumieć dowolną
substancję, w której glin stanowi składnik główny
i która zawiera zanieczyszczenia metaliczne lub
rozkładające się związki glinu tworzące stop lub
mieszaninę. Substancja ta pod wpływem ogrzewa-
nia powinna uwalniać glin lub rozkładać się z wy-
tworzeniem glinu.

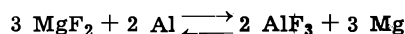
Substancje takie obejmują wlewki stopów glinu,
złom glinowy, glin otrzymany przez reakcję boksytu
lub gliny z węglem oraz rozkładające się łatwo
związki glinu, jak na przykład węglík glinu. Spo-
sób według niniejszego wynalazku jest szczególnie
przydatny do wytwarzania oczyszczonego glinu
z bardzo zanieczyszczonych surowców zawierają-
cych glin w stężeniach zaledwie 10 do 70% Al.

Dodawany do reakcji fluorek metalu może być
fluorkiem sodowym, potasowym, wapniowym, mag-
nezowym, przy czym używa się go albo indywi-
dualnie, albo w kombinacji między nimi, albo też
w kombinacji z fluorkiem glinowym użytym
w ilości np. od 1 do 30% wagowych. Ogólnie bio-
rąc fluorki o niskiej temperaturze wrzenia, jak na
przykład fluorek potasowy lub sodowy, najkorzyst-
niej jest używać w połączeniu z innym fluorkiem
metalów w celu podwyższenia temperatury wrzenia.
Na przykład dodatek fluorku wapniowego do
fluorku potasowego powoduje wzrost temperatury
wrzenia, tak że fluorek ten staje się bardziej wy-
dajny w opisywanym procesie. Stwierdzono, że
fluorek magnezowy zarówno stosowany indywi-
dualnie, jak i w kombinacji z fluorkiem glinowym
jest szczególnie efektywny w sposobie według wy-
nalazku i dlatego najkorzystniej jest go używać.

Surowiec zawierający glin ogrzewa się w strefie
reakcji z opisywanym wyżej fluorkiem metalu.
Chociaż niniejszy opis nie ma na celu poda-
wania interpretacji ani teorii powyższego sposobu,
to jednak należy sądzić, że mechanizm procesu
oczyszczania obejmuje reakcję pomiędzy stopionym
fluorkiem metalu i glinem z surowca prowadzą-
cą do utworzenia gazowego AlF i gazowego wol-
nego metalu pochodzącego z użytego fluorku. Te
gazowe produkty opuszczają strefę reakcji i pod-
dawane są ochłodzeniu. Po ochłodzeniu zachodzi
reakcja odwrotna, w wyniku której powstaje
oczyszczony glin i fluorek metalu. W przypadku
glinu i fluorku magnezowego reakcja będzie miała
przebieg następujący:



Jednocześnie zachodzi jednak odwracalna reakcja
między glinem i fluorkiem magnezowym, którą
można przedstawić następująco:



Fakt ten wyjaśnia obecność w oczyszczonym glinie
domieszek pewnej ilości metalu pochodzącego
z fluorku. W strefie reakcji zawartość AlF_3 i Mg
pochodzących z reakcji ubocznej wynosi 5—10%
ogólnej objętości gazów opuszczających strefę re-
akcji. Stwierdzono, że przy gwałtownym oziębieniu
gazów opuszczających strefę reakcji i ich zestale-
niu w fazie glinowej otrzymuje się stosunkowo
duże stężenie magnezu. Jeśli natomiast produkt od-
biera się w stanie ciekłym i w tym stanie prze-
prowadza się rozdzielenie faz w najniższej prak-
tycznie temperaturze, w której glin jest jeszcze
ciekły, wówczas uzyskuje się glin o dużej czystości
zawierający stosunkowo mało magnezu. Podczas
takiego powolnego chłodzenia magnez metaliczny
występujący w fazie glinu przereagowuje do MgF_2 .
W celu otrzymania takiego czystego glinu korzyst-
nie jest chłodzić produkty dopóki przynajmniej
część solnej fazy fluorku metalu zestali się, nato-
miast faza glinu pozostaje ciekła.

Sposób według wynalazku pozwala więc zmniej-
szyć zawartość zanieczyszczeń w glinie do mini-
mum. Kontrolę zawartości magnezu w glinie osią-
ga się przez odpowiednie regulowanie temperatu-
ry obu faz w czasie ich rozdzielania. Wyższą za-
wartość magnezu, na przykład 0,5—1% wagowych
uzyskuje się przy prowadzeniu rozdziału faz
w wyższej temperaturze, natomiast glin o małej
zawartości magnezu, poniżej 0,005 uzyskuje się przy
rozdzielaniu faz o niższej temperaturze.

W celu wykorzystania zalet sposobu według wy-
nalazku konieczne jest — jak to stwierdzono wy-
żej — takie ochłodzenie gazowych produktów, aby
pozostały one w stanie ciekłym i mogły być roz-
dzielone na dwie odrębne fazy. Ponadto przed usu-
nięciem jednej z faz pożądane jest, aby przynaj-
mniej faza glinu pozostała w stanie stopionym do
czasu oddzielenia obu faz od siebie. Najkorzyst-
niejsze jest takie chłodzenie produktów, aby fluo-
rek metalu powoli tworzył fazę stałą, podczas gdy
faza glinu pozostałaby ciekła. Taki sposób postę-
powania zapewnia niewielką zawartość w glinie
metalów pochodzących z używanego fluorku. Po od-
dzieleniu glinu od fluorku metalu ten ostatni mo-
żna zawrócić do strefy reakcji i ponownie wyko-
rzystać. Zanieczyszczenia metaliczne pozostające
w strefie reakcji tworzą stop który okresowo
usuwa się ze strefy reakcji. W taki sam sposób
fluorek magnezowy zawierający zanieczyszczenia
tlenkami lub cięższymi metalami można oczyszczać
poprzez jego wprowadzenie do opisywanego proce-
su jako fluorku metalu.

Temperatura w strefie reakcji musi być dosta-
tecznie wysoka, aby użyty halogenek metalu uległ
stopieniu i aby powstający monofluorek glinu
mógł oddestylować ze strefy reakcji. Zwykle
korzystnie jest stosować temperaturę o 100 do

200°C wyższą od temperatury tworzenia się monofluorku glinu pod zastosowanym ciśnieniem.

Chociaż nie jest konieczne obniżanie ciśnienia dla efektywnej realizacji sposobu według wynalazku, to jednak można stosować ciśnienie obniżone do 100 Hg, jeśli pożądane jest obniżenie temperatury odparowania AlF. Stosowanie ciśnienia atmosferycznego lub zbliżonego jest najbardziej dogodnie i najkorzystniejsze.

Jeśli jako surowiec zawierający glin wykorzystuje się złoża glinowy lub inne surowce zawierające lotne zanieczyszczenia, na przykład lotne metale jak cynk, kadm i tym podobne, wówczas oczywiście konieczne jest uprzednie usunięcie tych zanieczyszczeń, na przykład przez ogrzewanie surowca w celu ich odpędzenia. Jeśli jednak te lotne domieszki stanowią cenne składniki stopu, wówczas nie ma potrzeby ich usuwania.

Fluorek metalu musi być zastosowany co najmniej w ilości stechiometrycznej niezbędnej do przeprowadzenia całej ilości glinu zawartego w surowcu, w monofluorku glinu, jeśli pożądany jest wysoki stopień odzyskania glinu. Ilości większe od stechiometrycznych można stosować, lecz nadmiar większy od 100% staje się nieekonomiczny.

Ogrzewanie mieszaniny surowca zawierającego glin z fluorkiem metalu można wykonywać znanymi sposobami, na przykład przez wewnętrzne ogrzewanie oporowe lub zewnętrzne ogrzewanie przez indukcję.

Na załączonym rysunku przedstawiono schemat sposobu według wynalazku, w którym naczynie reakcyjne 10 ogrzewa się indukcyjnie za pomocą cewek 18. Surowiec zawierający glin wprowadza się przez przewód 19, zaś fluorek metalu przez przewód 20 do naczynia reakcyjnego 10. Gazowy monofluorek glinu i metal uwolniony z fluorku przechodzą z naczynia reakcyjnego 10 przez przewód 12 do układu chłodzącego 21, gdzie zostają schłodzone, tak aby uległy skropleniu i zebrane w naczyniu 13. Naczynie 13 stanowi strefę odstawiania, w której warstwa stopionego glinu 14 oddziela się od warstwy stopionego fluorku metalu 15. Obie warstwy można utrzymać w stanie ciekłym i w tej postaci oddzielać od siebie lub też można dopuścić do zestalenia się warstwy fluorku, zaś glin usuwać z naczynia w postaci ciekłej. Przewód 16 służy do zwracania oczyszczonego fluorku metalu do strefy reakcji celem ponownego użycia. Jako pozostałość po oczyszczaniu glinu ze strefy reakcji 10 usuwa się stop zanieczyszczeń metalicznych stanowiących warstwę 23 poprzez przewód 17. Materiał ten jest wzbogacony w metale inne niż glin i może stanowić produkt handlowy lub też być dalej przerabiany.

Jeśli pożądane jest bardziej dokładne oczyszczenie glinu, wówczas pomiędzy strefą reakcji 10 i układem chłodzącym 21 umieszcza się układ rektyfikacyjny 22. Przy zastosowaniu takiego układu i przy zapewnieniu powolnego krzepnięcia fazy fluorku można otrzymać glin o bardzo wysokiej czystości.

Korzystnie jest niedopuszczać do zetknięcia się powietrza z gorącymi metalami w opisywanym układzie. Dlatego też korzystnie jest przed rozpo-

częciem reakcji wypełnić układ gazem obojętnym względem stosowanych reagentów, na przykład helem, argonem lub też wytworzyć podciśnienie.

W celu lepszego zilustrowania istoty wynalazku poniżej przedstawiono przykłady, przy czym przykłady I—III ilustrują sposób według wynalazku, zaś przykłady IV i V pokazują różnice w oczyszczaniu glinu przy zastosowaniu innych znanych metod.

Przykład I. Oczyszczanie glinu prowadzi się w tyglu grafitowym połączonym z pięciopłytkowym kondensatorem grafitowym i z odbieralnikami. Tygiel pokryty był izolacją grafitową i zamknięty w powłoce ze szkła kwarcowego odpornego na wysoką temperaturę. Do tygla wprowadzono 72,5 g zanieczyszczonego stopu glinowego zawierającego 25% wagowych żelaza, 10% wagowych krzemu, 3% wagowych tytanu, 2% wagowych manganu — resztę stanowił zasadniczo glin oraz 55 g fluorku magnezowego. Tygiel ogrzewano w atmosferze argonu o ciśnieniu 1 atm do temperatury 1550°C przez okres 1 godz. W okresie tym oczyszczony glin i fluorek magnezowy zbierano w postaci ciekłej, zaś stop resztkowy pozostawał w tyglu. Analiza spektralna otrzymanego glinu, po oddzieleniu go od fluorku magnezowego, wykazała zawartość 0,024% wagowych żelaza, 0,015% wagowych manganu, 0,03% wagowych krzemu i 0,005% wagowych tytanu. Faza solna zawierająca fluorek magnezowy zasadniczo nie zawierała zanieczyszczeń żelazem, manganem, krzemem i tytanem.

Przykład II. Powtórzono operację opisaną w przykładzie I, lecz używając zanieczyszczonego stopu glinu o zawartości 10% wagowych glinu, 35% wagowych krzemu, 25% wagowych tytanu, 22% wagowych żelaza i 5% wagowych manganu. Do 100,2 g tego stopu dodano 70 g fluorku magnezowego i ogrzewano do temperatury 1600°C przez okres 1 godz. Analiza spektralna uzyskanego glinu wykazała zawartość 0,054% wagowych żelaza, 0,072% wagowych krzemu, 0,006% wagowych tytanu i 0,035% wagowych manganu. Analiza fazy fluorkowej w pozostałości z reaktora wykazała zawartość 2,1% wagowych fluorku glinowego i zasadniczy brak żelaza, manganu, krzemu i tytanu.

Przykład III. Proces opisany w przykładzie I powtórzono w większej skali stosując urządzenie zabezpieczające przed przedostawaniem się do odbieralnika porywanych przez gazy kropel cieczy lub cząstek ciała stałego z reaktora. Zanieczyszczony stop glinowy poddawany oczyszczeniu zawierał: 65% wagowych glinu, 14% wagowych krzemu, 11% tytanu, 8% wagowych żelaza i 2% wagowych manganu. Do 672 g tego stopu dodano 626 g fluorku magnezowego i 146 g fluorku wapniowego. Nadmiar fluorku magnezowego w stosunku do ilości stechiometrycznej i fluorek wapniowy dodano jako topnik stopu odpadkowego. Mieszaninę ogrzano do temperatury 1450°C i utrzymywano w tej temperaturze przez okres 4 godz. Zasadniczo cała zawarta w mieszaninie ilość glinu przeszła do odbieralnika. Analiza oczyszczonego glinu przeprowadzona spektroskopowo wykazała zawartość 0,004% wagowych żelaza, 0,07% wagowych krzemu, poniżej 0,0025% wagowych tytanu, 0,025% wagowych

manganu i 0,0078% wagowych magnezu. Bezsrednia analiza chemiczna produktu dała zawartość glinu w produkcie 99,99%.

Podobne wyniki uzyskano przy zastosowaniu fluorku sodowego lub potasowego zamiast fluorku magnezowego.

Przykład IV. W celu pokazania różnic między sposobem według wynalazku i sposobem opisanym w amerykańskim opisie patentowym nr 2 184 705 przeprowadzono poniżej eksperyment wykonany zgodnie z przykładami z wspomnianego opisu.

Do poziomej rury grafitowej wprowadzono sprasowaną mieszaninę 50 g glinu zawierającego 0,076% wagowych żelaza, 0,005% wagowych krzemu, 0,002% wagowych magnezu, 0,0055% wagowych niklu, 0,004% wagowych tytanu i 0,009% wagowych miedzi oraz 75 g fluorku magnezowego. Część rury zawierającą reagenty ogrzewano w piecu elektrycznym do temperatury 1120°C przez okres 2 godz. pod ciśnieniem 4 mm Hg. Pary ze strefy ogrzewanej przechodziły do chłodzonego końca rury grafitowej, gdzie zostawały skondensowane do postaci stałej. W ten sposób uzyskano 19,75 g produktu. W cząstkach glinu uzyskanych jako produkt stwierdzono zawartość 2,35% wagowych magnezu.

Przykład V. W celu wykazania dalszych różnic między sposobem według wynalazku i sposobem znanym z amerykańskiego opisu patentowego nr 2 184 705 szczególnie w przypadku oczyszczania stopów glinu zawierających znaczne ilości zanieczyszczeń, przeprowadzono następujący eksperyment.

Operacje opisane w przykładzie IV powtórzono używając 76,9 g stopu glinowego zawierającego 65% wagowych glinu, 14% wagowych krzemu, 11% wagowych tytanu, 8% wagowych żelaza i 2% wagowych manganu. Do oczyszczania użyto 75 g fluorku magnezowego. Mieszaninę tę ogrzewano do temperatury 1120°C przez okres 2 godz. pod ciśnieniem 4 mm Hg. W ciągu 2 godz. jedynie 0,2 g substancji przeszło ze strefy ogrzewania i zostało zebrane w strefie chłodzonej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wyodrębniania i oczyszczania glinu z surowców zawierających glin, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie ogrzewa się w strefie reakcji pod ciśnieniem absolutnym ponad 100 mm Hg stopioną mieszaninę surowca zawierającego glin z

fluorkiem metalu wybranym z grupy złożonej z fluorku sodowego, fluorku potasowego, fluorku wapniowego i fluorku magnezowego, lub z kombinacją tych fluorków, lub też z kombinacją tych fluorków z fluorkiem glinowym, od temperatury topnienia fluorku do temperatury wrzenia najbardziej lotnego składnika mieszaniny, w celu odparowania produktów reakcji, w drugim etapie kondensuje się gazowe produkty reakcji do stanu ciekłego, w trzecim etapie umożliwia się oddzielanie się glinu jako odrębnej fazy, w czwartym etapie rozdziela się fazę glinu i fazę fluorku utrzymując przynajmniej fazę glinu w stanie ciekłym.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie mieszaninę surowca z fluorkiem magnezowym ogrzewa się do temperatury pomiędzy temperaturą topnienia fluorku magnezowego i temperaturą wrzenia fluorku magnezowego.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że fluorek magnezowy stosuje się w połączeniu z fluorkiem glinowym w ilości od 1 do 30% wagowych.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że fluorek magnezowy stosuje się w połączeniu z fluorkiem glinowym w ilości od 1 do 10% wagowych.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie ogrzewa się pod ciśnieniem absolutnym od 400 do 1000 mm Hg stopioną mieszaninę surowca zawierającego glin z fluorkiem magnezowym zawierającym od 0 do 50% wagowych fluorku glinowego, do temperatury od 1350 do 1700°C, w drugim etapie skrapla się gazowe produkty reakcji, w trzecim etapie umożliwia się powstawanie odrębnej fazy glinu, w czwartym etapie utrzymuje się przynajmniej fazę glinu w postaci ciekłej, w piątym etapie rozdziela się obie fazy.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że ciekłe produkty chłodzi się tak, aby faza glinowa pozostała ciekła, natomiast faza fluorkowa uległa zestaleniu.

7. Sposób usuwania z fluorku magnezowego zanieczyszczeń tlenkami i metalami ciężkimi według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie ogrzewa się w strefie reakcji pod ciśnieniem absolutnym ponad 100 mm Hg stopioną mieszaninę surowca zawierającego glin i fluorku magnezowego zawierającego zanieczyszczenia tlenkami i metalami ciężkimi do temperatury od 1300 do 1700°C, w drugim etapie skrapla się gazowe produkty reakcji, w trzecim etapie umożliwia się rozdzielenie fazy fluorku magnezowego od fazy glinu, w czwartym etapie rozdziela się obie fazy utrzymując w stanie ciekłym przynajmniej fazę glinową.

