

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 83810310.9

51 Int. Cl.³: C 22 B 21/06

22 Anmeldetag: 07.07.83

30 Priorität: 23.07.82 CH 4510/82

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 01.02.84 Patentblatt 84/5

84 Benannte Vertragsstaaten:
 AT CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG

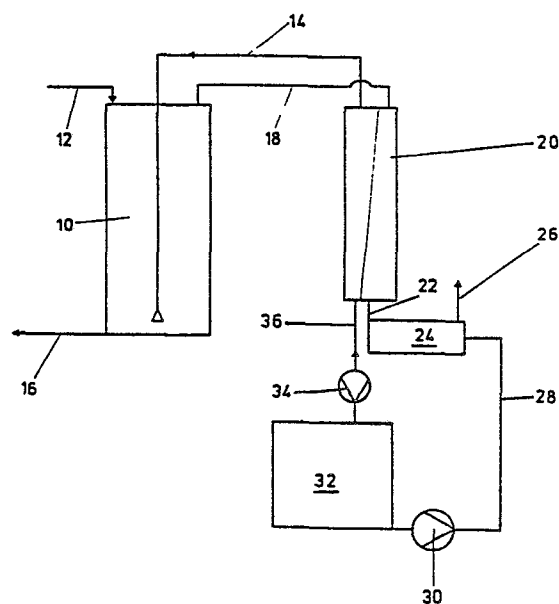
CH-3965 Chippis(CH)

72 Erfinder: Kugler, Tibor
 Chlenglerweg 33
 CH-8240 Thayngen(CH)

54 Verfahren zum Reinigen von Aluminium.

57 Mit wenigstens einem Metall der Gruppen II b, III b, IV b und V b des periodischen Systems der chemischen Elemente verunreinigtes Aluminium wird mit Natrium durch Flüssigextraktion in einer Trennkolonne (10) im Temperaturbereich zwischen dem Schmelzpunkt von Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen und dem Siedepunkt von Natrium gereinigt.

Das aus einem Kreislauf mit einem Wärmeaustauscher (20), Festkörperabscheider (24), Pumpe (30,34) und Vorratsbehälter (32) in die Trennkolonne (10) geleitete, vorgewärmte Natrium fließt in einer mindestens 5-fach über der Masse des verunreinigenden Metalls liegenden Menge, im Gegenstrom zum ebenfalls in die Trennkolonne (10) geleiteten verunreinigten Aluminium. Das gereinigte Aluminium mit einem geringen Restgehalt von verunreinigendem Metall und einem Natriumgehalt von höchstens 500 ppm wird aus der Trennkolonne (10) ausgeschleust und der Verwendung zugeführt, während das mit wenig verunreinigendem Metall dotierte Natrium in den Kreislauf zurückgeführt wird.



Verfahren zum Reinigen von Aluminium

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Reinigen von mit wenigstens einem Metall der Gruppen II b, III b, IV b und V b des periodischen Systems der chemischen Elemente verunreinigtem Aluminium mit Natrium durch Flüssigkeitsextraktion in einer Trennkolonne im Temperaturbereich zwischen dem Schmelzpunkt von Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen und dem Siedepunkt von Natrium.

10

Bei der konventionellen Herstellung von Aluminium mittels Schmelzflusselektrolyse, bei welcher eine Kathodenwanne mit einer Kohlenstoffauskleidung und Kohlenstoffanoden eingesetzt werden, fällt Hüttenmetall mit einer Reinheit von 15 99,5% und mehr an. In einem solchen Verfahren verunreinigen weder die Elektroden noch der schmelzflüssige Elektrolyt das abgeschiedene Aluminium in nennenswertem Ausmass.

Neben dem konventionellen Verfahren sind spezifische Verfahren zur Herstellung von Aluminium bekannt, bei welchen das Metall nicht in verhältnismässig reiner Form, sondern als Legierung anfällt:

- Die flüssige Kathode einer Schmelzflusselektrolysezelle 25 kann aus Blei oder Zinn bestehen, mit dem abgeschiedenen Aluminium bildet sich eine entsprechende Legierung.

- Bei carbothermischen Herstellungsverfahren von Aluminium wird Blei oder Zinn als Absorbtionsmittel eingesetzt, sei es direkt im Reduktionsofen oder nach diesem, um das Aluminium vom ebenfalls reduzierten 30

Silizium und Eisen trennen zu können.

Diese Verfahren zur Herstellung von Aluminium können nur zu einer technischen Anwendung in bedeutendem Ausmass kommen, wenn es gelingt, die nach dem Abstehen im Aluminium verbleibenden 0,8 bis 1,5% Blei und das Zinn über den eutektischen Punkt hinaus zu entfernen.

In der US-PS 2 239 277 wird ein Verfahren zur Reinigung von geschmolzenem Aluminium bzw. von Aluminiumlegierungen vorgeschlagen, die bis zu 1% von wenigstens einer der Verunreinigungen Antimon, Wismut, Blei und Zinn enthalten. Dies wird erreicht, indem 0,1 bis 1% Natrium zur Schmelze gegeben und diese gerührt wird. Dadurch kann die Schlacke an die Oberfläche der Schmelze aufsteigen und entfernt werden. Die Natriumzugabe erfolgt bevorzugt nach der Stöchiometrie der jeweiligen intermetallischen Verbindung zwischen Natrium und dem entsprechenden Metall. Mit diesem Verfahren gelingt es beispielsweise, den Bleigehalt in einer Aluminiumlegierung von 0,94% auf 0,28% zu erniedrigen. Dieser Gehalt liegt jedoch weit über der erlaubten Grenze von 50 ppm Blei im Aluminium entfernt, was den technischen Einsatz dieses Verfahrens verunmöglicht hat.

In der DE-OS 24 38 064 wird ein Reinigungsverfahren von metallischem Aluminium und insbesondere die Entfernung und die Gewinnung Wismut, Cadmium, Gallium, Quecksilber und Zinn beschrieben. Diese können im metallischen Aluminium in Mengen zugegen sein, die für Aluminium normaler handelsüblicher Reinheit unannehmbar sind. Das geschmolzene Aluminium wird mit einem Alkalimetall, wie beispielsweise Natrium

oder Kalium, in Kontakt gebracht. Wie bei der obenstehenden US-PS 2 239 277 wird das Alkalimetall in einer Menge, die der Stöchiometrie der gebildeten intermetallischen Verbindung entspricht, zugegeben.

5

Nach Durchführung des nach der DE-OS 24 38 064 vorgeschlagenen Verfahrens befindet sich vor dem an sich bekannten Gegenstrom-Extraktionsreaktor eine Vermischungsstufe, wo Aluminium mit hohen Zinngehalten und Natrium mit einem gegebenenfalls kleinen Zinngehalt vermischt werden. Anschließend, ebenfalls noch vor dem Gegenstrom-Extraktionsreaktor, wird die Mischung in einer Serie von parallelen Absetzkolonnen in zwei Schichten getrennt, nämlich in eine zinnarme Aluminiumschicht und eine zinnreiche Natrium-15 schicht. Die Dichte dieser zwei Schichten variiert je nach Zinngehalt in der Natriumschicht dermassen, dass einmal diese, einmal jene Schicht oben sein kann. Aus dieser Dichteüberkreuzung ergeben sich für die Praxis einige Probleme. Die aus dem Gegenstrom-Extraktionsreaktor austretende 20 zinnhaltige Natriumlegierung wird in die Mischstufe zurückgeführt. Das gereinigte Aluminium wird mittels Destillation von überschüssigem Natrium befreit. Das Entfernen von Zinn aus der Apparatur geschieht in der zweiten Absetzstufe, wo zinnreiche Natriumlegierungen ausgeschleust werden.

25

Die Trennung und Ausschleusung von natriumreicher Zinnlegierung bei hohen Temperaturen, also oberhalb des Schmelzpunktes von Aluminium, führt zu technischen Problemen; ausserdem geht mit dem ausgeführten Zinn viel Natrium verloren. 30 ren.

Das Verfahren nach der DE-OS 24 38 064 ist sowohl kompliziert in bezug auf die Vorrichtung, als auch energieaufwendig.

5 Der Erfinder hat sich deshalb die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zum Reinigen von mit wenigstens einem Metall der Gruppen II b, III b, IV b und V b des periodischen Systems der chemischen Elemente verunreinigtem Aluminium zu schaffen, das mit einfachen Vorrichtungen durchführbar und wenig
10 energieaufwendig ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass

- das aus einem Kreislauf mit Wärmeaustauscher, Festkörperabscheider, Pumpe und Vorratsbehälter in die Trennkolonne geleitete, vorgewärmte Natrium in einer mindestens 5-fach über der Masse des verunreinigenden Metalls liegenden Menge im Gegenstrom zum ebenfalls in die Trennkolonne geleiteten verunreinigten Aluminium
15 fliesst,
20
- das gereinigte Aluminium mit einem geringen Restgehalt von verunreinigenden Metallen und einem Natriumgehalt von höchstens 500 ppm ausgeschleust und der Verwendung
25 zugeführt ,und
- das mit wenig verunreinigenden Metallen dotierte Natrium in den Kreislauf zurückgeführt wird.

30 Die Metalle der Gruppen II b, III b, IV b und V b des periodischen Systems der chemischen Elemente sind insbesondere

Cadmium, Quecksilber, Gallium, Zinn, Blei, Antimon und Wismut. In der Praxis hat das erfindungsgemäße Verfahren eine besondere Bedeutung für die Entfernung von Blei und Zinn aus Aluminium bzw. aus Aluminiumlegierungen.

5

Versuchsreihen des Erfinders haben ergeben, dass eine vorherige Vermischung der mit einem oder mehreren obenstehenden Metalle verunreinigten Aluminiumlegierung mit einer an Verunreinigungen armen Natriumlegierung, wie dies in der
10 DE-OS 24 38 064 durchgeführt wird, nicht notwendig ist. Damit kann auch verhindert werden, dass die erhaltene Mischung in einem weiteren Reaktor durch Abstehen in zwei verschiedene Schichten getrennt werden muss. Neben der Einsparung von Arbeitsstunden können so auch bedeutende Wärmeverluste vermieden werden.
15

Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren wird erfindungsgemäss Natrium in Mengen zum verunreinigten Aluminium gegeben, die ein Mehrfaches über der stöchiometrischen Zusammensetzung der natriumreichsten intermetallischen Verbindung liegen. Vorzugsweise liegt die Masse von Natrium um mindestens das 10-fache, insbesondere jedoch mindestens das 30-fache über derjenigen des verunreinigenden Metalles. So kommt das Aluminium in keiner Phase der Flüssigextraktion
20 in Kontakt mit einer an Verunreinigungen reichen Natriumlegierung, sondern immer nur mit einer Natriumlegierung mit geringen Verunreinigungen. Damit wird nicht nur die Trennschärfe erhöht, sondern ausserdem, bei einem eventuellen Stillstand der Vorrichtung, können die Verunreinigungen mit
25 Sicherheit nicht wieder im Aluminium aufgelöst werden.
30

Diese Wirkung kann noch erhöht werden, wenn auf dem verunreinigten, geschmolzenen Aluminium eine mehrere Zentimeter dicke Schicht aus einem ebenfalls geschmolzenen Salz schwimmt, das schwerer als Natrium ist. Ein solches Salz
5 kann beispielsweise aus einer Mischung von Natriumchlorid und Kaliumchlorid bestehen.

Weil die beiden Metalle durch die Salzschrift voneinander getrennt sind, d.h. keine gemeinsame Oberfläche haben, kann
10 keine Rückmischung stattfinden.

Das Gegenstromverfahren in der Trennkolonne findet vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 650 und 750°C statt. Dabei wird das reine Natrium von unten, das verunreinigte
15 Aluminium von oben in die zweckmässig vertikal angeordnete Trennkolonne geführt.

Das gereinigte Aluminium wird im untersten Bereich der Trennkolonne abgezogen. Es enthält in der Praxis üblicherweise/ 100 - 500 ppm Natrium,
20 je nach Parametern wie Temperatur und Art der Verunreinigungen. Das überschüssige Natrium verbrennt an der Oberfläche, weiter kann es durch Flussmittel, Chlorieren oder Destillieren, das letztere insbesondere im Vakuum, entfernt werden. Neben Natrium enthält das abgezogene, gereinigte
25 Aluminium vorzugsweise höchstens 50 ppm an verunreinigenden Metallen. So haben typische Messwerte ergeben, dass in der Trennkolonne Blei bis zu einem Restgehalt von 20 bis 30 ppm entzogen werden kann.

30 Das mit wenig verunreinigendem Metall dotierte Natrium, welches aus der Trennkolonne fließt, wird in einem Wärme-

austauscher von im Gegenstrom fliessendem, ungefähr 150°C warmem, reinem Natrium abgekühlt. Das als Kühlmedium eingesetzte reine Natrium fliesst seinerseits zur Trennkolonne und schliesst somit den Kreislauf. Derart werden nur geringe Mengen für die Erhitzung des reinen Natriums benötigt. Bei einer geringen, jedoch deutlich über dem Schmelzpunkt von Natrium liegenden Temperatur von bevorzugt 150 - 200°C bildet sich eine feste Phase von Natrium und den das Aluminium verunreinigenden Metallen. Bei dieser verhältnismässig tiefen Temperatur ist es möglich, eine schärfere Trennung der flüssigen und festen Phase mit bekannten technischen Mitteln durchzuführen, ohne dass man zur Verwendung von bei höheren Temperaturen notwendigen bekannten Massnahmen Zugriff nehmen muss.

15

Die feste Phase wird durch eine an sich bekannte Trennvorrichtung vom flüssigen Natrium getrennt. Dazu wird z.B. ein Filter, Filterkerzen, Raschigringe, eine Zentrifuge oder ein Zyklon eingesetzt.

20

Eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens wird anhand der Zeichnung schematisch dargestellt. Eine Trennkolonne 10 wird über eine Zufuhrleitung 12 mit verunreinigtem Aluminium gespeist. Diese kann, wie in der Zeichnung dargestellt, in die obere Stirnfläche der Trennkolonne 10 einmünden oder aber in den oberen Bereich von deren Mantelfläche. Die Zufuhrleitung 14 des Natriumkreislaufs führt in der Trennkolonne 10 bis zu deren Boden, so steigt das eingeführte reine Natrium auf und bildet in bezug auf das verunreinigte Aluminium einen Gegenstrom. Ueber eine Abflussleitung 16 kann das gereinigte Aluminium

entzogen werden. Das mit verunreinigendem Metall dotierte Natrium fließt über eine Verbindungsleitung 18 in den oberen Stirnbereich des Wärmeaustauschers 20.

- 5 Die Trennkolonne 10 besteht beispielsweise aus einem Behälter aus Chrom-Nickel-Stahl, der auf der Innenseite mindestens bis über das maximale Niveau des verunreinigten Aluminiums hinaus mit Siliziumkarbid ausgekleidet ist. In diesem Grenzbereich befindet sich vorzugsweise die Schicht aus
10 geschmolzenem Salz, welche die beiden Metalle trennt.

Im Wärmeaustauscher 20 wird das mit verunreinigendem Metall dotierte Natrium auf ungefähr 150°C abgekühlt, wobei sich gleichzeitig eine feste Phase niederschlägt. Ein in der Bodenfläche des Wärmeaustauschers 20 eingelassenes Abflussrohr 22 führt zum Festkörperabscheider 24, von wo die feste Phase über ein Abflussrohr 26 ausgeschleust wird. Das nunmehr reine Natrium fließt über ein Verbindungsrohr 28 und eine Pumpe 30 zum Vorratsbehälter 32.

20

Von diesem Vorratsbehälter 32 wird das reine Natrium mittels einer Pumpe 34 durch eine Verbindungsleitung 36 in den Bodenbereich des Wärmeaustauschers 20 hineingeleitet. Beim Durchfluss durch den Wärmeaustauscher 20 kühlt das reine
25 Natrium das mit verunreinigendem Metall dotierte Natrium ab und wird selbst erwärmt. So hat das reine Natrium beim Eintritt in die Zufuhrleitung 14 beinahe die Betriebstemperatur erreicht, es muss nur noch wenig Energie zugeführt werden.

30

Die nachfolgenden Beispiele zeigen Anwendungsmöglichkeiten des erfindungsgemässen Verfahrens.

Beispiel 1

Eine Aluminiumlegierung mit 1 Gew.-% Blei wird mit einer Durchflussrate von 20 kg/h durch eine der Zeichnung entsprechende Versuchsanordnung geführt. Die Flüssigextraktion in der Trennkolonne erfolgt bei einer Temperatur von 700°C. Im Gegenstrom zum mit Blei verunreinigten Aluminium wird Natrium mit einer Durchflussrate von 1 kg/h in die Trennkolonne eingeführt. Im Wärmeaustauscher wird das mit verunreinigendem Blei dotierte Natrium auf 150°C abgekühlt.

Die Analyse des gereinigten Aluminiums hat einen Bleigehalt von 0,3 Gew.-% und einen Natriumgehalt von 0,01 Gew.-% ergeben. Aluminium mit einem derart hohen Bleigehalt kann nur für bestimmte Zwecke eingesetzt werden, beispielsweise als aushärtbarer Automatenwerkstoff.

Beispiel 2

Eine Aluminiumlegierung mit einem Bleigehalt von 1 Gew.-% wird mit gleicher Durchflussrate und bei gleicher Temperatur in dieselbe Trennkolonne eingeführt wie in Beispiel 1. Dagegen wird die Durchflussrate des Natriums auf 6 kg/h erhöht.

25

Die Analyse des gereinigten Aluminiums hat einen Bleigehalt von 0,003 Gew.-% und einen Natriumgehalt von 0,03 Gew.-% ergeben. Auf einem nach dem Wärmeaustauscher als Festkörperabscheider eingesetzten Metallgewebe hat sich praktisch der gesamte Bleigehalt als $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ abgeschieden.

Der Vergleich von Beispiel 1 und 2 zeigt den massgebenden Einfluss der eingesetzten Natriummenge. Mit einem um das 6-fache erhöhten Natriumdurchfluss kann der Bleigehalt um einen Faktor 100 vermindert werden.

5

Beispiel 3

Eine Legierung von 60 Gew.-% Aluminium und 40% Gew.-% Zinn wird mit gleicher Geschwindigkeit wie in Beispiel 1 durch 10 die Trennkolonne geführt. Im Gegenstrom werden 80 kg/h Natrium in die Trennkolonne eingeleitet. Im Wärmeaustauscher wird das mit Zinn dotierte Natrium auf 150°C abgekühlt.

Die Analyse des gereinigten Aluminiums ergibt einen Zinnge- 15 halt von 0,002 Gew.-% und einen Natriumgehalt von 0,05 Gew.-%.

Der Filterkuchen des von Kerzenfiltern gebildeten Festkör- perabscheiders hat die Zusammensetzung Na_4Sn . Die Natrium- 20 menge im Natrium-Kreislauf hat sich um 8 kg/h vermindert.

Die obenstehenden Ausführungen haben sich stets auf das bei der Herstellung von Aluminium gewonnene Rohmetall bezogen. Es versteht sich von selbst, dass das erfindungsgemässe 25 Verfahren ohne wesentliche Aenderungen auch für die Reinigung von Schrott angewendet werden kann, falls dieser entsprechende Verunreinigungen aufweist.

Patentansprüche

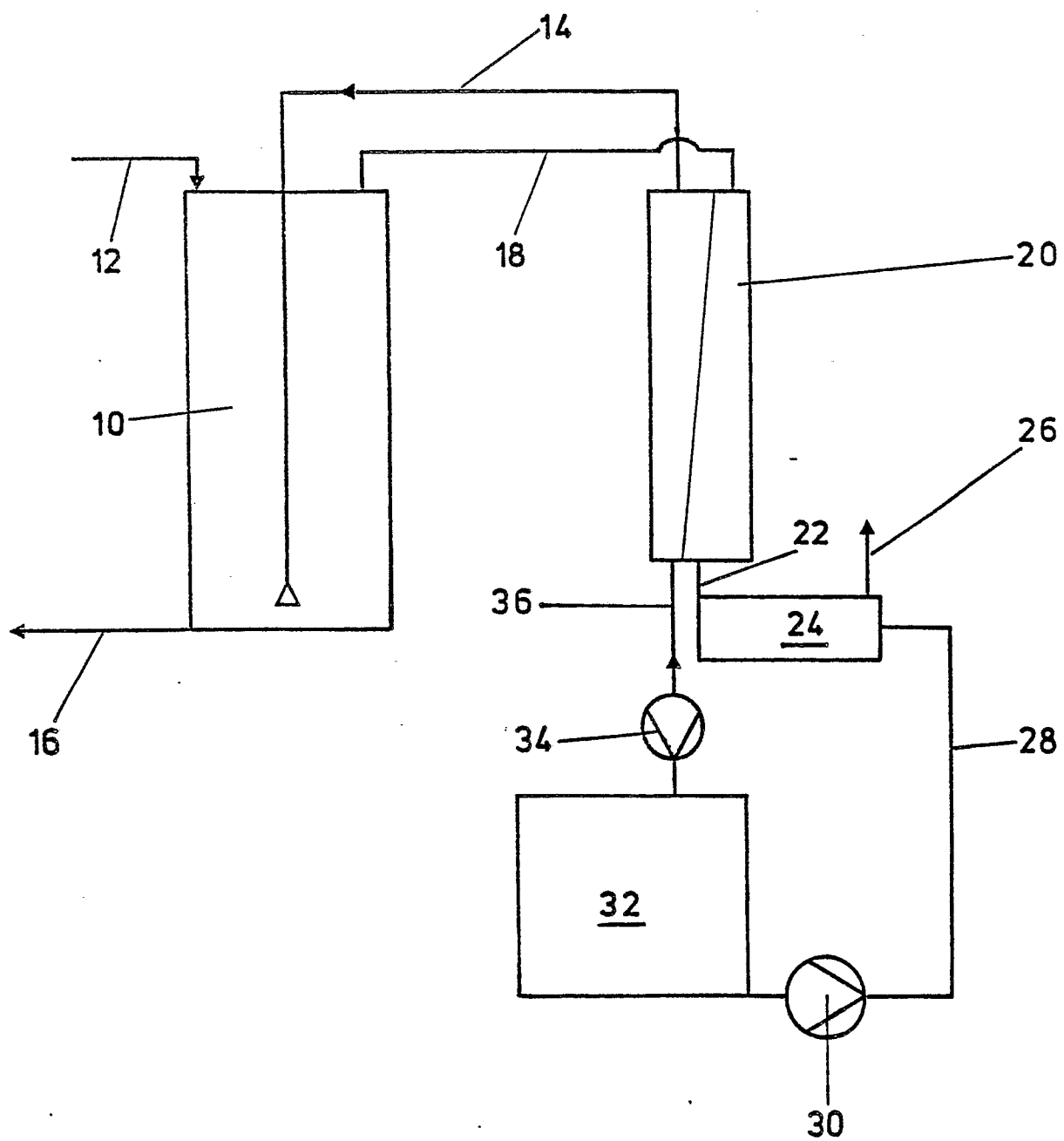
1. Verfahren zum Reinigen von mit wenigstens einem Metall der Gruppen II b, III b, IV b und V b des periodischen Systems der chemischen Elemente verunreinigtem Aluminium mit Natrium durch Flüssigextraktion in einer Trennkolonne im Temperaturbereich zwischen dem Schmelzpunkt von Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen und dem Siedepunkt von Natrium,

dadurch gekennzeichnet, dass

- das aus einem Kreislauf mit einem Wärmeaustauscher (20), Festkörperabscheider (24), Pumpe (30,34) und Vorratsbehälter (32) in die Trennkolonne (10) geleitete, vorgewärmte Natrium in einer mindestens 5-fach über der Masse des verunreinigenden Metalls liegenden Menge, im Gegenstrom zum ebenfalls in die Trennkolonne (10) geleiteten verunreinigten Aluminium, fließt,
- das gereinigte Aluminium mit einem geringen Restgehalt von verunreinigendem Metall und einem Natriumgehalt von höchstens 500 ppm ausgeschleust und der Verwendung zugeführt, und
- das mit wenig verunreinigendem Metall dotierte Natrium in den Kreislauf zurückgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das reine Natrium von unten, das verunreinigte Aluminium von oben in die vertikal angeordnete Trennkolonne 1. geführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigextraktion in der Trennkolonne (10) bei 650 - 750°C erfolgt, und der Rückstand von verunreinigenden Metallen im abfliessenden Aluminium vorzugsweise 50 ppm ist.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das mit verunreinigendem Metall dotierte Natrium im Kreislauf von oben in einen Wärmeaustauscher (20) überführt und im Gegenstrom von reinem Natrium auf eine deutlich über dessen Schmelzpunkt liegende Temperatur abgekühlt wird, wobei eine feste Phase ausfällt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das mit wenig verunreinigendem Metall dotierte Natrium im Wärmeaustauscher (20) auf 150 - 200°C abgekühlt wird.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das aus dem Wärmeaustauscher (20) abfliessende, die feste Phase enthaltende Natrium durch einen zusätzlich gekühlten Festkörperabscheider (24) geleitet und der Niederschlag nach aussen geschleust wird.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das in die Trennkolonne (10) eingeleitete Natrium in einer mindestens der 10-fachen, insbesondere mindestens der 30-fachen Masse des verunreinigenden Metalls entsprechenden Menge fließt.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennkolonne (10) aus einem Behälter aus Chrom-Nickel-Stahl besteht, der auf der Innenseite mindestens bis über das maximale Niveau des verunreinigten Aluminiums hinaus mit Siliziumkarbid ausgekleidet ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass auf dem verunreinigten, geschmolzenen Aluminium eine mehrere Zentimeter dicke Schicht aus einem ebenfalls geschmolzenen Salz schwimmt, das schwerer als Natrium ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das geschmolzene Salz aus einer Mischung von NaCl und KCl besteht.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0099858

Nummer der Anmeldung

EP 83 81 0310

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
X,D	FR-A-2 240 297 (ALCAN) * Insgesamt *	1-3,7	C 22 B 21/06
A,D	US-A-2 239 277 (P.T. STROUP)		
A	AT-B- 331 527 (E. BARTH & CO.)		
A	FR-A- 979 569 (ALAIS, FROGES ET CAMARGUE)		
A	FR-A- 976 205 (ALAIS, FROGES ET CAMARGUE)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 22 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 31-08-1983	Prüfer JACOBS J.J.E.G.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			