



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 158755

(51) Int' Cl.⁴ C 25 C 3/06,
C 22 B 21/06

(21) Patentsøknad nr. 793951

(22) Inngitt 04.12.79

(24) Løpedag 04.12.79

(41) Alment tilgjengelig fra 27.06.80
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 18.07.88
(30) Prioritet begjært 26.12.78, US, nr. 973141.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FREMGANGSMÅTE TIL RENSNING AV ALUMINIUM
SOM INNEHOLDER FORURENSNINGER.**

(71)(73) Søker/Patenthaver **ALUMINUM COMPANY OF AMERICA,
Alcoa Building,
Pittsburgh, PA,
USA.**

(72) Oppfinner **ROBERT KIMBALL DAWLESS,
Monroeville, PA,
STANLEY CARLTON JACOBS,
Lower Burrell, PA,
USA.**

(74) Fullmektig **Cand.mag. Johan H. Gørbitz,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.**

(56) Anførte publikasjoner **Norsk (NO) patent nr. 64334,
USA (US) patent nr. 3211547.**

Den foreliggende oppfinnelse angår en forbedret fremgangsmåte til rensning av aluminium som inneholder forurensninger.

På grunn av den voksende bevissthet om begrensningen av de naturlige ressurser, spesielt energiresurser, har betydelige anstrengelser har vært gjort for å finne alternative kilder. En slik kilde som menes å ha eksepsjonalt lang tidspotensial til å oppfylle dette behov er energien fra en atomreaktor basert på fusjon. På grunn av behovet for å isolere eller innelukke de radioaktive media som medfølger, pågår imidlertid en stor forskningsinnsats for å utvikle materialer for reaktoren som ikke senere vil by på avfallsproblemer. Således ville for eksempel, hvis ekstremt rent aluminium skulle bli brukt i reaktoren, radioaktiviteten hos slikt materiale reduseres med en faktor på en million noen få uker etter nedkjøring, forutsatt at renheten hos dette aluminium var tilstrekkelig høy. Til sammenligning kan det sies at hvis rustfritt stål ble brukt i samme øyemed, så ville denne reduksjon ta ca. 1000 år og dermed åpenbart bringe vanskelige problemer når det gjelder å bli kvitt slike materialer.

Et annet felt knyttet til energi, hvor ekstremt rent aluminium kan benyttes med stor fordel, er stabilisering av superledere. Ved denne anvendelse overføres den elektriske energi ved kryogene temperaturer, f.eks. 4°K, hvor den elektriske motstand er meget lav. Ekstremt rent aluminium som en stabilisator foretrekkes ved denne anvendelse på grunn av dets meget lave motstand, dvs. høye ledningsevne ved så lave temperaturer.

Aluminium med en renhet på 99,9 vekt% ville for eksempel ha en elektrisk ledningsevnefaktor ved 4°K på 20 ganger dets verdi ved værelsestemperatur, mens et 99,999 vekt% aluminium ville ha en tilsvarende økning i ledningsevne på minst 1000 ganger og et 99,9999 vekt% aluminium ville ha en ledningsevnefaktor ved 4°K på 5000 ganger dets verdi ved værelsestemperatur. Aluminiumets totale renhet gir således en rimelig indikasjon på ledningsevnen ved 4°K. Dog er konsentrasjonen av visse kritiske forurensninger viktigere. Disse kritiske forurensninger inkluderer titan, vanadium, zirkonium, krom, mangan og jern. For eksempel er kromets virkning på lavtemperaturledningsevne 20 ganger større pr. ppm enn kobberets - en forholdsvis

158755

2

uskadelig forurensning hva superlederanvendelser angår. Uheldigvis er ingen av de kjente fremgangsmåter egnet til fullstendig å fjerne disse kritiske forurensninger til rimelig kostnad.

I mange år ble aluminium fremstilt i elektrolyseceller med tre væskesjikt - to lag smeltet aluminium adskilt ved et sjikt av salt eller elektrolytt. Det underste eller lavere sjikt i cellen er det urene eller aluminium/kobber-legeringssjiktet og utgjorde anoden i cellen og ble rensset ved å overføre smeltet aluminium elektrolytisk gjennom det mellomliggendesaltsjikt til det smeltede aluminiumsjikt med høyere renhet, eller katoden. Slike celler i forskjellige utføringsformer er beskrevet i f.eks. US-patent 1 534 320, US-patent 1 535 458, US-patent 1 562 090 og US-patent 1 782 616. Denne elektrolytiske celle, kjent blant fagfolk som Hoopes-cellen, er effektiv til å redusere sådanne forurensninger som mangan, krom, titan, vanadium, zirkonium og gallium til et meget lavt nivå. Dog er en slik celle mindre egnet til å senke konsentrasjonen av forurensninger som silisium, jern, kobber og lignende. Det vil si at etter at aluminium som skal renses er blitt sendt igjennom en Hoopes celle, kan man finne betydelige mengder silisium, jern og kobber i høy-renhets-katodesjiktet, dog i meget lavere konsentrasjoner enn i anodesjiktet.

Teknikkens stand angir også at høyrent aluminium kan fremstilles ifølge flere andre metoder; dog har alle disse metoder individuelt alvorlige ulemper, spesielt når det er ønskelig å fremstille store mengder av aluminium av ekstrem renhet til økonomisk attraktive kostnader. Soneraffinering, for eksempel, som kan produsere ekstremt rent aluminium, har den ulempe at det kan være vanskelig å oppskalere til full produksjonsstørrelse.

Det er også kjent at visse forurensninger kan fjernes ved å tilsette bor til aluminium i smeltet tilstand, hvorved det dannes en borholdig forbindelse eller kompleks med høyere densitet enn aluminiumets, hvilket resulterer i at forbindelsen bunnfelles. Denne fremgangsmåte til å rense aluminium beskrives av Stroud i US-patent 3 198 625 og i en artikkel av Russel et al. med tittelen "A New Process to Produce High-Purity Aluminium"

(En fremgangsmåte til fremstilling av høyrent aluminium) side 1630-1633 i Vol. 239, Transaction of the Metallurgical Society of AIME (oktober 1967). Som nevnt i patentet, mens denne fremgangsmåte er spesielt effektiv til fjerning av titan, vanadium, zirkonium og i mindre grad krom, har den imidlertid ingen effekt på fjerningen av andre vanlige forurensninger såsom jern, silisium, kobber og lignende.

En annen metode ifølge teknikkens stand benyttet til rensning av aluminium benevnes som preferensiell eller fraksjonert krystallisasjon. Slike krystallisasjonsmetoder er offentliggjort av Jarrett et al. i US-patent 3 211 547 og av Jacobs i US-patent 3 301 019 og i den ovenfor nevnte artikkel av Russel et al. Mens metodene som er publisert i disse skrifter kan resultere i fraksjoner av særdeles rent aluminium, så dannes det også, som beskrevet av Jarrett, en fraksjon med relativt lav økonomisk verdi og minst én mellomfraksjon som med hensyn til aluminium ikke avviker stort fra utgangsmaterialet. Enn videre fjerner ikke denne fremgangsmåte elementer som titan, zirkonium, vanadium, mangan og krom.

Mens hver av de foregående fra teknikkens stand kjente prosesser er virkningsfull til fjerning av visse forurensninger, fjerner ingen enkelt av prosessene alle de ønskede forurensninger som burde fjernes for visse anvendelser av ekstremt rent aluminium, såsom når det gjelder superledere som beskrevet tidligere. Videre har hver av fremgangsmåtene sine økonomisk sett ugunstige trekk: fraksjonert krystallisasjon på grunn av det lave utbytte av høyrent aluminium pr. kilogram av aluminium som må varmes opp til sitt smeltepunkt for å muliggjøre slike adskillelser, og den elektrolytiske rensning fordi den ikke fjerner alle forurensningene til tilstrekkelig lavt nivå.

Den foreliggende oppfinnelse løser problemene som beskrevet i teknikkens stand angående rensning av aluminium, ved at den tilveiebringer en fremgangsmåte som fremstiller ekstremt rent aluminium på en økonomisk måte i store produksjonskvanta, og ved hvilken det for hvert kilogram urent aluminium som behandles, oppnås nesten et kilogram ekstremt rent aluminium. Kostnaden av ekstremt rent aluminium fremstilt ifølge den

158755

4

foreliggende oppfinnelse er ganske lav sammenlignet med konvensjonelle fremgangsmåter.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte til rensning av aluminium som inneholder forurensninger,

- (a) innføring av det forurensede aluminium til anodesjiktet i en elektrolytisk celle av den type som har et bunnsjikt av smeltet aluminium som utgjør anodesjiktet, og et toppsjikt av smeltet aluminium som utgjør katodesjiktet, med et elektrolyttsjikt mellom anodesjiktet og katodesjiktet,
- (b) elektrolytisk transport av aluminium fra anodesjiktet gjennom elektrolyttsjiktet til katodesjiktet, hvorved aluminiumet delvis renses,
- (c) deretter uttaking av en del av det delvis rensede smeltede aluminium fra katodesjiktet,
- (d) fraksjonert krystallisasjon av den nevnte del av smeltet aluminium i en krystallisasjonscelle for å fjerne eutektiske forurensninger gjennom å overføre en fraksjon av det smeltede aluminium til fast tilstand, hvilken faste fraksjon har en høyere renhet enn den gjenværende smeltede aluminiumfraksjon, hvorved de eutektiske forurensninger konsentreres i den smeltede fraksjon, og
- (e) separering av den smeltede fraksjon fra den faste fraksjon som utgjør det rensede aluminium, karakterisert ved
- (f) at den urene smeltede aluminium-fraksjonen returneres, fortrinnsvis i smeltet stand, fra krystallisasjonscellen til anodesjiktet i den elektrolytiske celle.

I en foretrukken utføringsform underkastes det nedgraderte aluminium en videre krystallisasjonsbehandling for å konsentrere forurensningene videre i den nedgraderte fraksjon før den således nedgraderte fraksjon returneres til den elektrolytiske celle. Den rensede fraksjon fra den videre krystallisasjonsbehandling blandes med pågangen til den første krystallisasjonsbehandling for å bli rensset videre.

Det vises til tegningen:

Fig. 1 er et flytskjema vedrørende fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen;

Fig. 2 er et vertikalsnitt gjennom en tresjikts celle egnet til bruk ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen;

Fig. 3 illustrerer skjematisk et vertikalsnitt av en ovn for fraksjonert krystallisasjon til bruk i fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse;

Fig. 4 er et flytskjema som illustrerer en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen;

Fig. 5 er et flytskjema som illustrerer en annen foretrukken utføringsform av oppfinnelsen;

Fig. 6 er et diagram som viser konsentrasjonsfaktoren for silisium i urent aluminium som funksjon av prosenten av påsats som er tatt ut.

Under henvisning mer spesielt til fig. 1, så vil det kunne sees at i overensstemmelse med visse aspekter av den foreliggende oppfinnelse anvendes aluminium som skal renses selektivt for forurensninger, i smeltet tilstand som anode i en tresjikts elektrolytisk celle kjent blant fagfolk som en Hoopes-celle. Dette smeltede aluminium-anodesjikt utgjør det laveste sjikt eller bunnsjiktet i cellen, hvilket sjikt er adskilt fra et smeltet aluminiumkatodesjikt ved et smeltet saltsjikt, vanligvis benevnt elektrolytten. Det smeltede aluminium-katodesjiktet, som dannes ved driften av cellen under elektrolytisk transport av aluminium gjennom elektrolytten, utgjør aluminium i hvilket de valgte forurensningene er blitt betraktelig redusert.

For å gi en videre bred beskrivelse av oppfinnelsen så underkastes dernest aluminium fra den smeltede katode et ytterligere rensetrinn som kalles fraksjonert krystallisasjon. I den fraksjonerte krystallisasjonsprosessen dannes aluminiumrike krystaller ved regulert frysing eller størkning av høyrent aluminium. Det vil si at smeltet aluminium med lavt forurensningsinnhold har en høyere frysetemperatur enn aluminium med et høyere forurensningsnivå, ofte kalt moderlut. Etter krystallisering av det rene aluminium fjernes moderluten med høyere forurensningsinnhold og etterlater aluminiumkrystaller eller en fraksjon av aluminium med meget lavt forurensningsinnhold. Den uttatte moderluten kan utgjøre halvparten eller mer av de totale aluminiumprodukter fra den fraksjonerte krystallisasjon. Denne del av moderluten er normalt ved den

158755

6

konvensjonelle utførelse av den fraksjonerte krystallasjonsprosess av lavere verdi, siden den har et høyere nivå av forurensninger og konvensjonelt ikke benyttes videre i rensningsøyemed. Det vil si at denne del, trukket fra de aluminiumrike krystaller har et meget høyere forurensningsnivå enn utgangsmaterialet i krystallasjonsprosessen og kan være vanskeligere å rense enn det utgangsmateriale som er nevnt ovenfor.

Den forurensede delen eller moderluten resirkuleres gjennom tresjikts-elektrolyse-cellen, hvor forurensninger som har en tendens til å konsentreres i det fraksjonerte krystallasjonstrinn, kan reduseres enda en gang til et nivå passende for økonomisk drift i den fraksjonerte krystallasjonsprosessen, hvilket kan sees på fig. 1. Således kan gjennom resirkulasjon av den høyt forurensede fraksjon praktisk talt alt, typisk 90-95 %, av det urene aluminium i det smeltede aluminiumanodesjikt gjenvinnes som ekstremt rent aluminium. Dette vil si at praktisk talt alt det urene aluminium anbrakt eller smeltet inn i systemets anode blir gjenvunnet enten som høyrent aluminium eller som resirkulert smeltet metall til gjeninnmating i anodesjiktet. Det vil forstås at resirkulasjon av den urene smeltede aluminiummoderluten resulterer i betydelige besparelser, for eksempel i den energi som går med til å smelte primær-aluminium eller lignende som inneholder forurensninger. Dertil er det ytterligere besparelser i det lager av urent eller primær-aluminium som behøves for å produsere høyrent aluminium.

På grunn av den selektive fjerningen av visse forurensninger ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse kan mange aluminiumressurser benyttes uten å bringe problemer til systemet. De mer passende kilder inkluderer imidlertid primær-aluminium som typisk består av 99,6 vekt% aluminium, resten består vesentlig av forurensninger med hensyn til det høyrene aluminium som kan oppnås ved den foreliggende fremgangsmåte. Det vil forstås at primær-aluminiumet i noen tilfeller kan være så høyt som 99,9 vekt%, hvilket selvfølgelig er fordelaktig ved benyttelsen av denne oppfinnelse. De her nevnte forurensninger inkluderer typisk jern, silisium, titan, vanadium, mangan, magnesium, gallium, kobber, natrium, barium,

zirkonium, krom, nikkel og sink. Det vil sees nedenfor at disse forurensninger lett kan fjernes for å gi store kommersielle mengder av ekstremt rent aluminiumprodukt, dvs. aluminium med en renhet på minst 99,995 vekt%.

Den elektrolytiske celle med tre sjikt omtalt ovenfor er et viktig ledd ved den foreliggende oppfinnelse. En foretrukken cellekonstruksjon til fremstilling av rensset aluminium i overensstemmelse med den foreliggende oppfinnelse er illustrert på fig. 2. Den avbildede celle inkluderer en utvendig isolerende vegg av ildfast materiale 20, en bunn eller golv av karbon eller grafitt 22 og et spesielt fóringmateriale 24 som medvirker til å fremstille rensset aluminium. Cellen har en inntagningsbrønn 26, hvorigjennom primær-aluminium for eksempel tilsettes til den smeltede anode 28. Vegg 30 skiller det urene smeltede aluminium i inntaksbrønnen fra det elektrolytiske sjikt 32 og sjiktet av rensset aluminium 34. Et lokk eller deksel 36 over cellen minsker luftkontakt og forhindrer skumdannelse på katodesjiktet 34 av rensset aluminium.

Det spesielle fóringmaterialet 24 er et viktig trekk ved cellen. Fóringmaterialet 24 består av mursten av høyrent aluminiumoksyd murt sammen med en spesiell mørtel. Disse aluminiumoksydsteinene består av minst 90 vekt% Al_2O_3 , fortrinnsvis 92 til 99 vekt%. Mørtelen eller sementen består vesentlig av 64,5 vekt% aluminiumoksydflak med 99 vekt% renhet (-48 mesh), 33 vekt% kalsiumaluminat (markedsført av Alcoa som "CA-25") inneholdende 18 vekt% CaO, 79 vekt% Al_2O_3 , 1 vekt% forurensninger og 2 vekt% LOI; 2 vekt% sinkborsilikat; og 0,5 vekt% H_3BO_3 . Denne fóringstype er ikke-ledende elektrisk og samtidig varmeisolerende og resistent mot angrep fra smeltet aluminium og smeltede salter ved driftstemperaturer. Således blir katodesjiktet 34 av rensset aluminium ikke forurenset gjennom nedbrytning av fóringen. Ifølge teknikkens stand ble slik fóring laget av magnesiumoksyd, som var mindre rent og også resulterte i mer magnesium i det rensede katodesjikt.

Som tidligere nevnt utgjør anoden og katoden smeltede sjikt av aluminium adskilt ved hjelp av et sjikt av smeltet salt eller elektrolytt. Hva anoden angår, skulle denne fortrinnsvis inneholde 20 til 30 vekt% kobber, resten aluminium og

158755

8

forurensninger, således med en densitet på ca. 2,8 til 3,1 gram/cm³ ved 800°C, en densitet som vil være større enn densiteten av elektrolytten ved driftstemperaturen i cellen, dvs. 750 til 850°C.

Med hensyn til elektrolytten, så er den typisk en smeltet blanding inneholdende fra 18 til 23 vekt% natriumfluorid, 36 til 48 vekt% aluminiumfluorid, 18 til 27 vekt% bariumfluorid og 14 til 20 vekt% kalsiumfluorid. Strontiumfluorid kan erstatte bariumfluorid hvis ønsket. Tilsatsen av bariumfluorid til elektrolytten gir en densitet noe høyere enn den hos det rensede aluminium, dvs. ca. 2,5 til 2,7 g/m³ ved 800°C. Det rene aluminium har en densitet på ca. 2,33 g/cm³ ved 800°C. Andre blandinger av alkali og alkaliske halogenider kan også benyttes i elektrolyttsjiktet, hvilket er velkjent for fagfolk, såsom blandede fluorid/klorid-systemer. Densiteten av den spesielle blandingen må dog være større enn densiteten av rent aluminium (99,995 vekt% eller høyere) ved cellens driftstemperatur.

Hva dybden av de smeltede sjikt angår, kan anodesjiktet typisk ha en dybde i området 39,1 til 63,5 cm, det elektrolytiske sjikt en tykkelse på minst 10,2 cm og fortrinnsvis ikke større enn 20,3 cm og katodesjiktet en dybde i området på ca. 7,6 til 22,9 cm.

I en foretrukken utføringsform av cellen er elektrode 38 opphengt på stangen 40, som stikker igjennom dekslet 36. Fortrinnsvis er stangen 40 kledd med et ildfast materiale, såsom et ildfast materiale på aluminiumoksydbasis som kan fåes fra Plibrico Company, Chicago, Illinois, under betegnelsen "Plistix 900", for å forhindre avskalling av kollektormetall, og den er videre utstyrt med et tetningsrep 42 for høy temperatur, f.eks. asbestrep, for å hindre luft eller andre gasser i å komme inn i eller forlate cellen og på denne måte redusere brenning av elektrodene og dannelsen av skum til et minimum. I ytterligere en foretrukken utførelsesform tillater det avtettede deksel 36 injeksjon av inert eller reduserende gasser til rommet 44, noe som ytterligere sikrer mot oksydasjon av elektroden, badet og katodemetallet. Slike gasser inkluderer helium, neon, argon,

krypton, xenon sammen med nitrogen, karbondioksyd og blandinger derav.

Det er blitt funnet at når enheten tettes og forsynes med en inert atmosfære, vil grafittkatodene holde minst et år. Fordi luftbrenning er brakt på et minimum reduseres forurensning av toppmetallet ved katodeforurensningene sterkt om den ikke elimineres fullstendig. Det er også økonomisk mulig å benytte høyren grafitt til denne anvendelse.

Et viktig trekk i den foreliggende oppfinnelse er elektroden 38 og plasseringen eller lokaliseringen av dens bunnside 39 i henhold til elektrolytten 32. Fortrinnsvis dykkes bunnsiden 39 ned i elektrolytten og ytterligere mer foretrukket er avstanden mellom toppen 46 av anodesjiktet 28 og bunnsiden 39 av elektroden 38 i området fra 40 til 60 % av tykkelsen av elektrolyttsjiktet 32. Det å la elektroden 38 skille katode- og anodesjiktene på denne måte reduserer den elektriske energi som kreves for å drive cellen med opp til ca. 25 %. Cellen drives fortrinnsvis ved en strømtetthet på 0,388 til 0,465 ampere/cm².

Som man vil se av fig. 1, fjernes smeltet aluminium som danner katoden i den elektrolytiske cellen, typisk periodisk under drift av cellen, og underkastes deretter videre rensning gjennom fraksjonert krystallisasjon. Typisk fjerner denne sistnevnte type av rensning eutektiske forurensninger. Med eutektiske forurensninger menes metalliske forurensninger hvilke, når de er til stede i tilstrekkelig mengde, danner en struktur innen det størknede metall inneholdende aluminium med et lavere smeltepunkt enn rent aluminium. Typisk for disse forurensninger er jern og silisium.

Ifølge systemet ved den foreliggende oppfinnelse renses det delvis rensede aluminium ytterligere i et trinn av fraksjonert krystallisasjon hvilken omfatter kjøling av smeltet aluminium til en temperatur like under smeltepunktet til rent aluminium eller ved det punkt hvor det rene aluminium størkner. Den urene væske kan så returneres til den elektrolytiske celle, hvis dette ønskes. Med henblikk på trinnet av fraksjonert krystallisasjon er det å foretrekke ved utførelse av den foreliggende oppfinnelse å plassere det smeltede aluminium fra

158755

10

katoden i den elektrolytiske cellen i en beholder slik at legemet av smeltet aluminium har en fri og ikke innesperret overflate. Temperaturen i veggene av beholderen reguleres ved isolering eller ved oppvarmning, slik at lite eller ingen varme strømmer utad fra legemet av smeltet aluminium. Varme trekkes fra eller fjernes ved den frie overflate for å oppnå størkning av det smeltede aluminium, og dette medfører fraksjonert krystallisasjon av det rene aluminium i en sone ved og umiddelbart under den frie overflate av det smeltede metall. Frysing av det smeltede metall ved veggene av beholderen bør hvis mulig forhindres, eller, hvis noen frysing foregår, så bør den ikke utgjøre mer enn 10 % av det smeltede legeme. Smeltet aluminium som størkner ved beholderveggen må ikke tillates å forurense krystallisasjonen som foregår ved sonen ved og under den frie overflate.

Fig. 3 viser en beholder 60 for den fraksjonerte krystallisasjonsprosess med en isolerende vegg 62 som kan være oppvarmet hvis ønskelig. Beholderen har fortrinnsvis et lag 64 bestående av pulverisert aluminiumoksyd som gir en barriere mot smeltet aluminium som kan unnslippe gjennom innerveggen 66. Vegg 66 bør bestå av et materiale som ikke virker som en kilde til forurensning av det smeltede aluminium 74. Vegg 66 er fortrinnsvis konstruert av høyrene, aluminiumoksydbaserte ildfaste materialer, dvs. med minst 90 vekt% og fortrinnsvis 92 til 99 vekt% aluminiumoksyd. Slike ildfaste materialer kan fås fra Norton Company, Worcester, Massachusetts under betegnelsen "Alundum VA-112". Dette materiale er benyttet i vegg 66 i pulverisert stand, sammenpresset og siden sintret for å gi den stivhet. Dette danner en monolitisk fóring som er mindre tilbøyelig til å bli gjennomtrengt av smeltet aluminium og således er bedre egnet til bruk med et bunnoppvarmende system av et slag som vil bli beskrevet senere. For eksempel viser material-balansekontroller en utvinning av 99,7 vekt% av det opprinnelige utgangsmateriale, hvilket tyder på liten eller ingen gjennomtrengning av fóringen.

Bruken av en høyren aluminiumoksydfóring såsom Alundum medfører meget lite forurensning. For eksempel er maksimum forurensning med jern eller silisium av den totale charge

krypton, xenon sammen med nitrogen, karbondioksyd og blandinger derav.

Det er blitt funnet at når enheten tettes og forsynes med en inert atmosfære, vil grafittkatodene holde minst et år. Fordi luftbrenning er brakt på et minimum reduseres forurensning av toppmetallet ved katodeforurensningene sterkt om den ikke elimineres fullstendig. Det er også økonomisk mulig å benytte høyren grafit til denne anvendelse.

Et viktig trekk i den foreliggende oppfinnelse er elektroden 38 og plasseringen eller lokaliseringen av dens bunnside 39 i henhold til elektrolytten 32. Fortrinnsvis dykkes bunnsiden 39 ned i elektrolytten og ytterligere mer foretrukket er avstanden mellom toppen 46 av anodesjiktet 28 og bunnsiden 39 av elektroden 38 i området fra 40 til 60 % av tykkelsen av elektrolyttsjiktet 32. Det å la elektroden 38 skille katode- og anodesjiktene på denne måte reduserer den elektriske energi som kreves for å drive cellen med opp til ca. 25 %. Cellen drives fortrinnsvis ved en strømtetthet på 0,388 til 0,465 ampere/cm².

Som man vil se av fig. 1, fjernes smeltet aluminium som danner katoden i den elektrolytiske cellen, typisk periodisk under drift av cellen, og underkastes deretter videre rensning gjennom fraksjonert krystallisasjon. Typisk fjerner denne sistnevnte type av rensning eutektiske forurensninger. Med eutektiske forurensninger menes metalliske forurensninger hvilke, når de er til stede i tilstrekkelig mengde, danner en struktur innen det størknede metall inneholdende aluminium med et lavere smeltepunkt enn rent aluminium. Typisk for disse forurensninger er jern og silisium.

Ifølge systemet ved den foreliggende oppfinnelse renses det delvis rensede aluminium ytterligere i et trinn av fraksjonert krystallisasjon hvilken omfatter kjøling av smeltet aluminium til en temperatur like under smeltepunktet til rent aluminium eller ved det punkt hvor det rene aluminium størkner. Den urene væske kan så returneres til den elektrolytiske celle, hvis dette ønskes. Med henblikk på trinnet av fraksjonert krystallisasjon er det å foretrekke ved utførelse av den foreliggende oppfinnelse å plassere det smeltede aluminium fra

158755

10

katoden i den elektrolytiske cellen i en beholder slik at legemet av smeltet aluminium har en fri og ikke innesperret overflate. Temperaturen i veggene av beholderen reguleres ved isolering eller ved oppvarmning, slik at lite eller ingen varme strømmer utad fra legemet av smeltet aluminium. Varme trekkes fra eller fjernes ved den frie overflate for å oppnå størkning av det smeltede aluminium, og dette medfører fraksjonert krystallisasjon av det rene aluminium i en sone ved og umiddelbart under den frie overflate av det smeltede metall. Frysing av det smeltede metall ved veggene av beholderen bør hvis mulig forhindres, eller, hvis noen frysing foregår, så bør den ikke utgjøre mer enn 10 % av det smeltede legeme. Smeltet aluminium som størkner ved beholderveggen må ikke tillates å forurense krystallisasjonen som foregår ved sonen ved og under den frie overflate.

Fig. 3 viser en beholder 60 for den fraksjonerte krystallisasjonsprosess med en isolerende vegg 62 som kan være oppvarmet hvis ønskelig. Beholderen har fortrinnsvis et lag 64 bestående av pulverisert aluminiumoksyd som gir en barriere mot smeltet aluminium som kan unnslippe gjennom innerveggen 66. Vegg 66 bør bestå av et materiale som ikke virker som en kilde til forurensning av det smeltede aluminium 74. Vegg 66 er fortrinnsvis konstruert av høyrene, aluminiumoksydbaserte ildfaste materialer, dvs. med minst 90 vekt% og fortrinnsvis 92 til 99 vekt% aluminiumoksyd. Slike ildfaste materialer kan fås fra Norton Company, Worcester, Massachusetts under betegnelsen "Alundum VA-112". Dette materiale er benyttet i vegg 66 i pulverisert stand, sammenpresset og siden sintret for å gi den stivhet. Dette danner en monolitisk fóring som er mindre tilbøyelig til å bli gjennomtrengt av smeltet aluminium og således er bedre egnet til bruk med et bunnoppvarmende system av et slag som vil bli beskrevet senere. For eksempel viser material-balansekontroller en utvinning av 99,7 vekt% av det opprinnelige utgangsmateriale, hvilket tyder på liten eller ingen gjennomtrengning av fóringen.

Bruken av en høyren aluminiumoksydfóring såsom Alundum medfører meget lite forurensning. For eksempel er maksimum forurensning med jern eller silisium av den totale charge

vanligvis ikke større enn 2 ppm jern og 3 ppm silisium, og ofte er den mindre enn 1 ppm jern og silisium; noe av dette kan kanskje tilskrives forurensning fra pluggene i tappehullene eller lignende. Videre er frysing ved sideveggene som også bør unngås om høyrene produkter skal oppnås, mindre av et problem når en slik fóring benyttes enn når det ifølge teknikken stand benyttes materialer såsom silisiumkarbid eller lignende.

Smeltet aluminium utgjørende katodesjiktet 34 i den forannevnte Hoopes-cellen er urent i den betydning at det inneholder uønskede eutektiske forurensninger. For å fjerne disse forurensninger ved fraksjonert krystallisasjon fjernes varme fra dette smeltede aluminium (undertiden betegnet frysesyklusen) men en slik hastighet at det dannes og vedlikeholdes aluminiumrike krystaller i sone 70 som vist i fig. 3. Aluminiumrike krystaller dannet på denne måte synker på grunn av tyngdekraften ned i sone 72, og, etter at en forutbestemt mengde fraksjonert krystallisasjon har foregått, kan det gjenværende urene smeltede aluminium, typisk konsentrert i den øvre del av enheten og høy i eutektisk urenheter avskilles fra det aluminiumrike eller høyrene aluminium ved uttapping gjennom tappehull 76. Under frysesyklusen foretrekkes det å lette krystallsynkingsprosessen med påvirkning av stamper 78 som bryter opp de massive krystallformasjonene og pakker sammen krystallene i sone 72, slik som er beskrevet i det forannevnte US-patent 3 211 547. Etter at den urene moderlut er blitt tatt ut gjennom tappehull 76, kan beholderen varmes opp for å smelte om de rene aluminiumkrystallene, som så fjernes gjennom det nedre tappehull 80.

Ifølge en foretrukken versjon av oppfinnelsen pakkes eller sammenpresses krystallene under frysesyklusen for å presse ut uren væske fra rommet mellom krystallene, som generelt er lokalisert i den nedre region 72 av karet. Uren væske som mer eller mindre er blitt fortrent fra området 72 i enheten, fjernes via det øvre tappehull 76, hvorved man unngår å la slik væske passere gjennom det lavere område av krystallsjiktet som vanligvis befinner seg i bunnen 72 av enheten. Under fryse- og sammenpressingssyklusen er det blitt oppdaget at en større fraksjon av høyere-renhets-aluminium kan erholdes gjennom å

158755

12

varme opp enhetens bunn under frysesyklusen. Denne varme kan tilføres gjennom utvendige induksjonsviklinger eller glødestenger liggende i rør i Alundum-fóringen. Glødestenger av silisiumkarbid-typen som kan fåes fra det tidligere nevnte Norton Company, kan benyttes. Som tidligere er nevnt, tillater bruken av monolitisk fóring som forhindrer gjennomtrengning av smeltet aluminium, benyttelsen av slike oppvarmningsmidler begravet i fóringen. Til ytterligere beskyttelse kan hver glødestang 110 legges inn i et rør av materiale 100, f.eks. mullitt, som er ikke-ledende og ikke penetrerbar for smeltet aluminium. Mens oppvarmningsmidlene er vist i bunnen av laget 66, fig. 3, vil det forstås at ytterligere varmeelementer kan plasseres i sidene med gunstig virkning.

Oppvarmning ved eller nær enhetens bunn under frysesyklusen, dvs. mens varme trekkes ut ved eller nær overflaten, tillater omsmelting av en del av de krystaller som befinner seg nær enhetens bunn. Denne smeltede del stiger opp eller fortregnes opp gjennom krystallsengen og bærer med seg uren væske som gjenstår der. Oppstigningen eller fortregningen av den smeltede del opp gjennom krystallene menes å bli lettet ved at krystallene har en tendens til å fortrenge den smeltede del ved eller nær enhetens bunn, siden krystallenes densitet er større enn densiteten av væskefasen eller den smeltede del. Videre er bunnvarmning meget gunstig under pakkings- eller sammenpressingsprosessen ved at det frembringes en smeltet del som kan trykkes opp gjennom krystallsengen medbringende urenheter som gjenstår mellom krystallene, eller som henger fast ved dem. Bunnvarmning er også fordelaktig ved at den kan forhindre størkning av væskefasen på bunnen som ville inneslutte forurensninger i seg som ville ha en ugunstig virkning på renhetsgraden, når alle krystallene til slutt smeltes om for å fjernes gjennom det lavere tappehull 80.

Det vil forståes at normalt må bunnoppvarmning reguleres omhyggelig under frysesyklusen for å forhindre altfor stor omsmelting. Typisk må oppvarmning ved eller nær bunnen under frysesyklusen reguleres slik at varme tilføres med en hastighet på vesentlig ikke mindre enn 1 kW/kvadratfot (10,76 kW/m²) heteflate, avhengig til en viss grad av varmeuttaket ved eller

nær overflaten i krystallasjonsøyemed samt avhengig av veggens isoleringsverdier. Et typisk område for oppvarming i enhetens bunn er 5,38 til 32,288 kW/m². Bemerkes bør at bunnoppvarmningshastigheten vanligvis reguleres slik at den er en brøkdel av den hastighet hvormed varme fjernes. Man har funnet at de typiske beste resultater oppnås når omsmeltningshastigheten ved eller nær bunnen av enheten reguleres slik at den ligger i området på ca. 5 til 25 % av krystallasjons- eller frysehastigheten. Dog kan det finnes tilfeller når disse hastigheter kan være høyere eller lavere, delvis avhengig av trykket som brukes i pakkingen og densiteten hos krystallsengen.

Fordelene med å ha regulert oppvarming i nærheten av karetts bunn med sikte på å få regulert omsmelting av krystallene, belyses klart under henvisning til fig. 6, som viser forurensningsnivået for silisium, f.eks. som kan oppnås med eller uten bunnoppvarming. Det vil si fig. 6 viser konsentrasjonsfaktoren (forhold mellom konsentrasjonen i en prøve og forurensningskonsentrasjonen i charger) for silisium som funksjon av mengden aluminium som uttas fra krystallasjonsenheten. For eksempel, hvis utgangskonsentrasjonen av silisium i enheten er 360 ppm og konsentrasjonsfaktoren (CF) er 1, så vil man kunne se av fig. 6 at ved bruk av bunnoppvarming blir konsentrasjonen av silisium kontra mengden av uttatt aluminium høy (3,7) sammenlignet med konsentrasjonen av silisium ved bruk av en konvensjonell frysesyklus. Den høye konsentrasjonsfaktor er betydningsfull ved at for det første en større mengde forurensning kan fjernes gjennom det øvre tappehull, som man kan se av fig. 6. For det andre behøver bare en mindre mengde aluminium tas ut (ca. 30 % i det tilfelle som er vist i fig. 6) for å senke forurensningsnivået betraktelig. Det vil si at det kan sees fra fig. 6 at ved den konvensjonelle frysesyklus måtte tilnærmet 60 til 70 % av chargen tas ut for oppnåelse av sammenlignbar fjerning av forurensning. I den foreliggende oppfinnelse derimot kan så meget som 60 % av chargen gjenvinnes som høy-rent produkt. Det kan sees at det ved bruk av bunnoppvarming kan oppnås en betydelig økning i utbytte av rensed metall. Med henvisning til fig. 6 som et eksempel vil det sees at utbyttet kan fordobles. Det vil forstås at høyere konsen-

158755

14

trasjonsfaktor kan erholdes ved forandring av sammenpakkings-trykk og bunnoppvarmning. Det vil si at forurensningene kan konsentreres ytterligere, hvilket muliggjør at en mindre fraksjon kan tas ut gjennom det øvre tappehull, hvilket resulterer i enda høyere utbytter.

Mens det ikke er helt klarlagt hvorfor bunnoppvarmning så vel som sammenpressing gir slike fordeler med hensyn til utbytte, så har man notert seg at slik praksis resulterer i renhetsfaktorer, f.eks. for jern, meget høyere enn hva som lar seg forklare teoretisk med binære fasediagrammer. Hvis for eksempel utgangsinholdet av Fe er 0,05 vekt%, viser det binære fasediagram at materialet med høyest renhet skulle inneholde 0,0014 vekt% Fe, tilsvarende en maksimal rensningsfaktor på 37. Imidlertid er forsøk blitt utført med bruk av den ovennevnte fremgangsmåte, hvor en del materiale har mindre enn 0,0005 vekt% Fe, til og med så lavt som 0,0003 vekt% Fe. Denne ekstra rensning synes bare å kunne forklares ved erstatning av den opprinnelige vasken med renere vasker gjennom mekanismen med bunnoppvarmning og pakking. Krystallene kommer da i likevekt med den renere vasken ifølge de teoretiske fordelingsfunksjonene. Det vil si at man mener at det er et masseoverføringsfenomen i fast fase gjennom og fra den faste krystall til en renere vask fase som omgir krystallen, for oppnåelse av likevekt med vask fasen.

Fryse- eller krystalldannelsesyklusen kan utføres over en tidsperiode mellom 2 og 7 timer. Oppvarmningen av enhetens bunn kan strekke seg over samme periode i det øyemed å delvis smelte om noen av krystallene nær bunnen av krystallsengen 72 (fig. 3). Dog har man funnet at bunnoppvarmning bare kan benyttes under en del av frysesyklusen og typisk under ca. de siste to tredjedeler av frysesyklusen.

Foruten å bruke bunnoppvarmning under frysesyklusen er det blitt funnet at slik oppvarmning er fordelaktig også under omsmeltingen av krystallene i den hensikt å gjenvinne dem fra enheten for fraksjonert krystallisering. Det vil si at i tillegg til å smelte om krystallene av ekstremt rent produkt ved hjelp av konvensjonell overflateoppvarmning, tilføres varme til enhetens bunn på samme måte som beskrevet ovenfor. Be-

nyttelse av bunnoppvarmning under omsmeltingssyklusen har den fordel at det forhindrer at væskefasen i høy-renhets-produktet fryser ved eller nær bunnen av karet, hvilket kan virke ugunstig på renhetsnivået. Videre lettes åpning av det nedre tappehullet ved at høy-renhets-produktet holdes i smeltet form. I tillegg reduserer bunnoppvarmning den tid som trengs for å smelte krystallsengen i enheten, hvilket i høy grad øker systemets helhetsøkonomi. Typisk behøver smelting av krystallsengen ca. 2 til 5 timer.

Ifølge den foreliggende oppfinnelse kan smeltet aluminium 74, med høyt innhold av eutektisk forurensning (moderlut), returneres til Hoopes-cellen, som man kan se av fig. 1. De eutektiske forurensningene som ble konsentrert i trinnet for fraksjonert krystallisasjon kan ende en gang senkes til et forutbestemt nivå i Hoopes-cellen. Primær-aluminium eller lignende og moderlut 74 tilføres begge til Hoopes-cellen slik at de tilsammen tilsvarer den mengde som uttas fra katoden.

I en foretrukken utføringsform av den foreliggende oppfinnelse vist på fig. 4 blir moderluten eller høy-forurenset aluminium 74, som fjernes fra trinnet for fraksjonert krystallisasjon, betegnet som trinn 1 på tegningen, underkastet minst én tilleggsbehandling omfattende fraksjonert krystallisasjon i trinn R, i hovedsak på samme måte som beskrevet med hensyn til det tidligere beskrevne fraksjonerte krystallisasjonstrinn. Mens dette på tegningen er vist som et separat trinn, så vil det forstås at den samme apparatur for fraksjonert krystallisasjon kan benyttes for mer enn ett trinn eller etappe av rensning. Som i den forrige utføringsform returneres den nedgraderte part fra trinn R til Hoopes-cellen. Men de aluminiumrike krystallene eller den rensede del av aluminium fra trinn R returneres til trinn 1 av den fraksjonerte krystallisasjon, hvor den blandes med smeltet aluminium eller utgangsmateriale fra Hoopes-cellen. Summen av disse to mengder bør tilsvare den mengde som enheten for fraksjonert krystallisasjon i trinn 1 kan behandle på økonomisk måte. Fagfolk vil forstå at moderluten som returneres til Hoopes-cellen, ikke behøver være likeså uren som den opprinnelige beskikningen til cellen. På samme måte behøver ikke den rensede eller aluminiumrike

158755

16

fraksjon som returneres til det første trinn for fraksjonert krystallisasjon, være likeså uren som metallet fra Hoopes-cellen.

Det vil forstås at Hoopes-cellen normalt er dyrere i drift enn enheten for fraksjonert krystallisasjon. Således vil metall som må behandles i Hoopes-cellen bli kostbarere. Man kan derfor se at en minst mulig mengde av senere fraksjoner bør returneres for videre behandling i Hoopes-cellen. Det vil si at det fortrinnsvis bør anvendes mer enn én fraksjonert krystallisasjonsbehandling, slik at mengden av materiale som returneres til Hoopes-cellen skal bli minst mulig.

Med henvisning til fig. 5 så kan det sees her at tre trinn av fraksjonert krystallisasjon kan benyttes. Det vil si at et ytterligere krystallisasjonstrinn kan benyttes for å øke produktets renhet fra 99,999 til 99,9999 vekt% aluminium. Det først rensede aluminium fra katodesjiktet i den elektrolytiske cellen mates til fraksjonskrystallisatoren i trinn 1. Den rensede aluminiumsfraksjon fra trinn 1 mates i sin tur til fraksjonskrystallisatorenheten i trinn 2. Rent aluminium fra sistnevnte krystallisatorenhet utvinnes som ca. 99,9999 vekt% rent metall. Utbyttet eller gjenvinningen, dvs. den oppgraderte fraksjon i trinn 2, bør være omtrent 50 % av det rensede aluminium mottatt fra trinn 1 inn i fraksjonskrystallisator-enheter i trinn 2. De gjenværende 50 % (nedgradert fraksjon) av aluminium som mates inn i fraksjonskrystallisatoren i trinn 2 returneres til fraksjonskrystallisatoren i trinn 1. Den urene eller nedgraderte fraksjon fra krystallisatoren i trinn 1 blir i sin tur matet inn på krystallisatoren i trinn R. Ca. 50 % av produktet fra denne krystallisator utvinnes som den rensede eller oppgraderte andel og blandes med den urene eller nedgraderte part fra trinn 2 og aluminiumet fra katodesjiktet i den elektrolytiske cellen som en kombinert pågang til fraksjoneringskrystallisatoren i trinn 1. Den urene moderluten fra trinn R returneres til den elektrolytiske celle, hvor den innføres i anodesjiktet. Således blir aluminiumet fra katodesjiktet i den elektrolytiske celle underkastet tre trinn av fraksjonert krystallisasjon før den urene moderluten returneres til anodesjiktet i den elektrolytiske celle.

Med hensyn til ovennevnte Hoopes-celle i hvilken visse forurensninger ble fjernet innledningsvis, så kan i en alternativ utføringsform av oppfinnelsen det smeltede metall som skal renses i den nevnte celle i tillegg behandles ved å tilsette bor til det smeltede metall, i hovedsak på samme måte som er beskrevet av Stroup i US-patent 3 198 625, som det hermed vises til. Ved å tilsette bor til det smeltede aluminium som skal renses, reduseres mengden av ett eller flere av forurensningsmetallene titan, krom, vanadium, zirkonium og scandium betraktelig gjennom utfelling av en eller flere borholdige forbindelser eller komplekser som vanligvis har høyere densitet enn smeltet aluminium. Bormengden som tilføres skal normalt være støkiometrisk større enn mengden av forurensninger tilsier. Det smeltede aluminium kan behandles ved tilsats av bor i en separat beholder. Dog er det å foretrekke ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse at behandlingen av det smeltede aluminium med bor utføres i Hoopes-cellen. Det vil si en kilde for bor kan tilsettes i den smeltede aluminiumlegering som utgjør det urene sjikt i Hoopes-cellen. Borkilden kan tilsettes til inntaks- eller chargeringsbrønnen 26 i cellen. Små mengder av bor har liten eller ingen virkning på fjerningen av andre vanlige forurensninger såsom jern, silisium, kobber og lignende.

Smeltet aluminium fra katoden i Hoopes-cellen kan fordelaktig behandles med et karbonholdig materiale for å fjerne magnesium eller vesentlig redusere mengden av magnesium som kan være til stede. Fortrinnsvis er det karbonholdige materiale av høy renhet. Dog kan materiale av lavere renhetsgrad benyttes i visse tilfeller hvor luftbrenning forhindres med tilfredsstillende resultat. Det antas at magnesium her danner magnesiumkarbid. Det karbonholdige materiale kan være grafitt av høy renhet. Slik grafitt er å få kjøpt fra Ultracarbon Corporation, Bayview, Michigan under varemerket "Ultra-F graphite". Ved bruken av grafitt til dette øyemed oppdaget man at magnesiuminnholdet kan reduseres fra over 40 ppm til under 1 ppm. Fortrinnsvis benyttes høy-renhets-grafitt (99,99 vekt%). Dog kan grafitt av lavere renhetsgrader så som grafitt for støpeformer eller digler, benyttes. Magnesium kan fjernes ved at renses

158755

18

aluminium fra den elektrolytiske celle støpes i grafittdigler eller ved omsmelting av sluttproduktet i en elektrisk ovn med en fóring av grafitt av høy renhetsgrad etterfulgt av støping i former eller digler av grafitt med høy renhet. Mens virkningsmåten ved magnesiumfjerning med denne metode ikke er kjent, har man antatt at det dannes magnesiumkarbid eller at karbon katalyserer dannelsen av magnesiumoksyd, som skummes av.

Fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse har betydelige fordeler overfor andre prosesser til fremstilling av ekstremt rent aluminium; en av de viktigste er en vesentlig reduksjon i kostnaden av det høyt rensede sluttprodukt. Det er denne store reduksjon i kostnad som bidrar til muligheten av produksjon av energi ved fusjonsreaksjon. Et trekk ved den foreliggende oppfinnelse som bidrar til reduksjon av kostnaden, er det faktum at samme mengde aluminium, dvs. primær-aluminium som innføres i systemet, kan utvinnes som et sluttprodukt og praktisk sett blir meget lite metall vraket sammenlignet med tidligere fremgangsmåter. Det kan således sees av den foreliggende beskrivelse at det oppnås en gunstig samvirkning som reduserer fremstillingskostnadene og avfallsmengder som nevnt med hensyn til den fraksjonerte krystallisasjon. I tillegg til dette ligger en annen fordel i det faktum at store mengder av høy-renhets-aluminium, som f.eks. 99,999 og 99,9999 vekt% aluminium, kan fremstilles ifølge denne oppfinnelse på meget ensartet basis. Det vil si at utstyret til den foreliggende oppfinnelse med letthet kan oppskaleres til passende produksjonskapasitet med minimale kostnader.

Det skal også nevnes at det foreligger fordeler i energibesparelser. Som nevnt ovenfor er der store besparelser i nødvendig energi for å drive den elektrolytiske celle takket være elektrodeplasseringen. Et annet energibesparende ledd ligger i resirkuleringen av én fraksjon av smeltet aluminium fra trinnet med fraksjonert krystallisasjon til innmatningsbrønnen til den elektrolytiske celle. Det må bemerkes at den resirkulering av smeltet aluminium som er vist på fig. 1, 4 og 5 ikke nødvendigvis er via en direkte ledning, men kan foregå via transport av digler med smeltet aluminium fra en etappe til en annen. Det viktige faktum med henblikk på energibesparinger

er at gjenoppvarmning og omsmelting mellom etappene ikke er nødvendig (dvs. gjenoppvarmning og omsmelting av aluminium fra værelsestemperatur).

Følgende eksempel vil ytterligere belyse oppfinnelsen.

Eksempel

Som utgangsmateriale benyttet man aluminiumlegering innholdende ca. 99,98 vekt% aluminium med resten forurensninger som vist i tabellen under "Pågang". Denne legering ble matet med en hastighet av 45,36 kg (100 lbs/dag) pr. dag i fast form til inntaksbrønnen av en Hoopes-celle i alt vesentlig som vist på fig. 2. Cellen var i forveien innrettet til å ha tre smeltede sjikt: Et anodesjikt ble anlagt i bunnen av cellen og densiteten ble justert ved bruk av kobber; et elektrolyttsjikt besto vesentlig av omtrent 44 vekt% AlF_3 , 22 vekt% NaF, 18 vekt% BaF_2 og 16 vekt% CaF_2 ; det tredje sjikt besto vesentlig av 99,993 vekt% aluminium. Cellen ble drevet mer eller mindre kontinuerlig ved en strømtetthet på ca. 2 amp/kvadrattomme (0,31 amp/cm²). Renset aluminium bestående vesentlig av 99,993 vekt% Al ble tatt ut av cellen hver dag og denne mengde var i alt vesentlig i samsvar med i innmatningshastigheten. Det rensede produkt hadde et forurensningsnivå som vist i tabellen under rubrikken "Hoopes produkt". Det bør bemerkes at total påsetning på cellen var 68,04 kg (150 lbs) av urent metall, dvs. i pågangen var inkludert 22,68 kg (50 lbs) av metall resirkulert fra krystallasjonsprosessen. Når det resirkulerte metall ble forenet med frisk pågang, ga det en innmatning med 99,91 vekt% aluminium og forurensningsnivået var i hovedsak som vist i tabellen under rubrikken "Kombinert pågang".

Ca. 68,04 kg (150 lbs) av det rensede aluminiumsproduktet fra Hoopes-cellen ble matet inn i en enhet for fraksjonert krystallasjon stort sett som vist på fig. 3. Varme ble fjernet fra enheten ved grenseflaten mellom metall og luft for å avstedkomme krystallisering til ca. 70 % av utangsmaterialet var krystallisert. Under krystalliseringsoperasjonen ble de dannede krystaller stampet. Etter krystallasjonen ble smeltet metall med høy forurensning eller moderlut trukket av fra krystallmassen. De gjenværende krystallene ble underkastet

158755

20

omsmelting ovenfra og nedover, slik at det smeltede metall fra topp- eller overflate-sjiktet av krystaller vasket de nederste sjiktene. Omsmelting ble utført til omtrent de siste 30 % av krystallene ble tatt ut som rensed produkt. Produktet fra denne første krystallisasjon var omtrent 99,999 vekt% aluminium; forurensningene var vesentlig som vist i tabellen under rubrikk "Trinn 1 produkt".

Moderluten eller nedgradert materiale ble underkastet en andre fraksjonert krystallisasjonsprosess for å gi en renhet sammenligningsbar med produktet fra Hoopes-cellen. Det vil si ca. 45,35 kg (100 lbs) av nedgradert materiale fra trinn 1 bestående av ca. 99,987 vekt% aluminium og forurensninger som vist i tabellen under rubrikken "Trinn 1, nedgradert" ble underkastet en andre fraksjonert krystallisasjon og 22,68 kg (50 lbs) av det rensede produkt med ca. 99,993 % renhet derfra ble blandet med produktet fra Hoopes-cellen for å gi pågangen for trinn 1, fraksjonert krystallisasjon. Moderluten eller nedgradert materiale bestående av ca. en halvpart av hele mengden matet til trinn R og med renhet på ca. 99,98 vekt% aluminium som vist i tabell under rubrikken "Trinn R nedgradert", ble returnert for å brukes som pågang til Hoopes-cellen slik som nevnt ovenfor.

TABELL

	Frisk pågang ppm	Kombinert pågang ppm	Hoopes produkt ppm	Trinn 1 produkt ppm	Trinn 1 nedgradert ppm	Trinn R produkt ppm	Trinn R nedgradert ppm
Si	400	286	20	10	37	20	54
Fe	400	282	15	1	29	15	43
Cu	20	33	25	3,5	47	25	59
Mn	10	7	0,2	0,18	0,22	0,2	0,24
Mg	10	9	2,0	<0,5	3,5	2,0	5,0
Ni	10	10	3,0	<0,1	6,0	3,0	9,0
Zn	20	17	1,0	0,5	1,5	1,0	2,0
Ga	200	167	1,0	0,3	1,7	1,0	2,4
B	2	3	3,0	0,4	5,6	3,0	8,2
Cr	5	4	<0,1	<0,15	0	0	0
Ti	30	20	<0,1	<0,15	0	0	0
V	30	20	<0,1	<0,15	0	0	0
Zr	20	17	<0,1	<0,15	0	0	0
SUM	1160	878	71	10	131	70	182
Renhet (vekt%)	99,88	99,91	99,993	99,999	99,987	99,993	99,982

158755

22

Således kan man se fra ovenstående eksempel at - hvis man neglisjerer tap i transporten - nesten 45,36 kg (100 lbs) 99,999 vekt% aluminium kan oppnås for hver 45,36 kg (100 lbs) av urent aluminium matet inn til systemet. Ved å bruke to krystallisjonstrinn ble således 67 % av Hoopes-produktet utvunnet direkte som 99,999 vekt% aluminium uten at det nødvendig å resirkulere tilbake gjennom Hoopes-cellen. Dette er av betydning, idet det vil erindres at det er sterkt ønskelig å bringe mengden av nedgradert metall som resirkuleres til Hoopes-cellen til et minimum, fordi, som bemerket tidligere, rensning ved bruk av Hoopes-cellen er flere ganger dyrere enn fraksjonert krystallisjon.

Videre vil man kunne se fra tabellen at prosessen muliggjør en betydelig minskning av alle de elementer som betraktes som kritiske for kryogen anvendelse, dvs. titan, vanadium, zirkonium, krom, mangan og jern.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte til rensning av aluminium som inneholder forurensninger, omfattende

(a) innføring av det forurensede aluminium til anodesjiktet i en elektrolytisk celle av den type som har et bunnsjikt av smeltet aluminium som utgjør anodesjiktet, og et toppsjikt av smeltet aluminium som utgjør katodesjiktet, med et elektrolyttsjikt mellom anodesjiktet og katodesjiktet,

(b) elektrolytisk transport av aluminium fra anodesjiktet gjennom elektrolyttsjiktet til katodesjiktet, hvorved aluminiumet delvis renses,

(c) deretter uttaking av en del av det delvis rensede smeltede aluminium fra katodesjiktet,

(d) fraksjonert krystallisasjon av den nevnte del av smeltet aluminium i en krystallisasjonscelle for å fjerne eutektiske forurensninger gjennom å overføre en fraksjon av det smeltede aluminium til fast tilstand, hvilken faste fraksjon har en høyere renhet enn den gjenværende smeltede aluminiumfraksjon, hvorved de eutektiske forurensninger konsentreres i den smeltede fraksjon, og

(e) separering av den smeltede fraksjon fra den faste fraksjon som utgjør det rensede aluminium,

k a r a k t e r i s e r t v e d

(f) at den urene smeltede aluminium-fraksjonen returneres, fortrinnsvis i smeltet stand, fra krystallisasjonscellen til anodesjiktet i den elektrolytiske celle.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det rensede aluminium renses ytterligere i et andre fraksjonert krystallisasjonstrinn.

158755

24

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at den urene smeltede aluminiumfraksjonen underkastes et ytterligere fraksjonert krystallasjonstrinn, og den urene smeltede fraksjon fra dette ytterligere krystallasjonstrinn returneres, fortrinnsvis i smeltet tilstand, til anodesjiktet i den elektrolytiske celle, og den rensede fraksjon fra det nevnte ytterligere krystallasjonstrinn blandes med pågangsaluminiumet fra katodesjiktet i den elektrolytiske celle som går inn i det første fraksjonerte krystallasjonstrinn.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, karakterisert ved at den rensede fraksjon fra det første fraksjonerte krystallasjonstrinn føres til et andre fraksjonert krystallasjonstrinn, og den urene smeltede fraksjon fra dette andre krystallasjonstrinn blandes med den kombinerte pågang til det første fraksjonerte krystallasjonstrinn som består av smeltet aluminium fra katodesjiktet og den rensede fraksjon av aluminium fra det nevnte ytterligere fraksjonerte krystallasjonstrinn.

5. Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av de foregående krav, karakterisert ved at det delvis rensede aluminium fra den elektrolytiske celle underkastes fraksjonert krystallisering ved fjerning av varme fra overflaten av det smeltede aluminium i krystallasjonscellen for å danne faste krystaller av rent aluminium, som stemples til bunnen av cellen under krystalliseringen, og det rene, faste aluminium fortrinnsvis skilles fra urent smeltet aluminium ved at det smeltede aluminium avtappes fra cellen.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 5, karakterisert ved at krystallene av rent aluminium i cellen smeltes om etter fjerning av det urene aluminium, og det rene aluminium deretter uttas fra cellen.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte til rensning av aluminium som inneholder forurensninger, omfattende

(a) innføring av det forurensede aluminium til anodesjiktet i en elektrolytisk celle av den type som har et bunnsjikt av smeltet aluminium som utgjør anodesjiktet, og et toppsjikt av smeltet aluminium som utgjør katodesjiktet, med et elektrolyttsjikt mellom anodesjiktet og katodesjiktet,

(b) elektrolytisk transport av aluminium fra anodesjiktet gjennom elektrolyttsjiktet til katodesjiktet, hvorved aluminiumet delvis renses,

(c) deretter uttaking av en del av det delvis rensede smeltede aluminium fra katodesjiktet,

(d) fraksjonert krystallisasjon av den nevnte del av smeltet aluminium i en krystallisasjonscelle for å fjerne eutektiske forurensninger gjennom å overføre en fraksjon av det smeltede aluminium til fast tilstand, hvilken faste fraksjon har en høyere renhet enn den gjenværende smeltede aluminiumfraksjon, hvorved de eutektiske forurensninger konsentreres i den smeltede fraksjon, og

(e) separering av den smeltede fraksjon fra den faste fraksjon som utgjør det rensede aluminium,

k a r a k t e r i s e r t v e d

(f) at den urene smeltede aluminium-fraksjonen returneres, fortrinnsvis i smeltet stand, fra krystallisasjonscellen til anodesjiktet i den elektrolytiske celle.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det rensede aluminium renses ytterligere i et andre fraksjonert krystallisasjonstrinn.

158755

24

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at den urene smeltede aluminiumfraksjonen underkastes et ytterligere fraksjonert krystallasjonstrinn, og den urene smeltede fraksjon fra dette ytterligere krystallasjonstrinn returneres, fortrinnsvis i smeltet tilstand, til anodesjiktet i den elektrolytiske celle, og den rensede fraksjon fra det nevnte ytterligere krystallasjonstrinn blandes med pågangsaluminiumet fra katodesjiktet i den elektrolytiske celle som går inn i det første fraksjonerte krystallasjonstrinn.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, karakterisert ved at den rensede fraksjon fra det første fraksjonerte krystallasjonstrinn føres til et andre fraksjonert krystallasjonstrinn, og den urene smeltede fraksjon fra dette andre krystallasjonstrinn blandes med den kombinerte pågang til det første fraksjonerte krystallasjonstrinn som består av smeltet aluminium fra katodesjiktet og den rensede fraksjon av aluminium fra det nevnte ytterligere fraksjonerte krystallasjonstrinn.

5. Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av de foregående krav, karakterisert ved at det delvis rensede aluminium fra den elektrolytiske celle underkastes fraksjonert krystallisering ved fjerning av varme fra overflaten av det smeltede aluminium i krystallasjonscellen for å danne faste krystaller av rent aluminium, som stemples til bunnen av cellen under krystalliseringen, og det rene, faste aluminium fortrinnsvis skilles fra urent smeltet aluminium ved at det smeltede aluminium avtappes fra cellen.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 5, karakterisert ved at krystallene av rent aluminium i cellen smeltes om etter fjerning av det urene aluminium, og det rene aluminium deretter uttas fra cellen.

158755

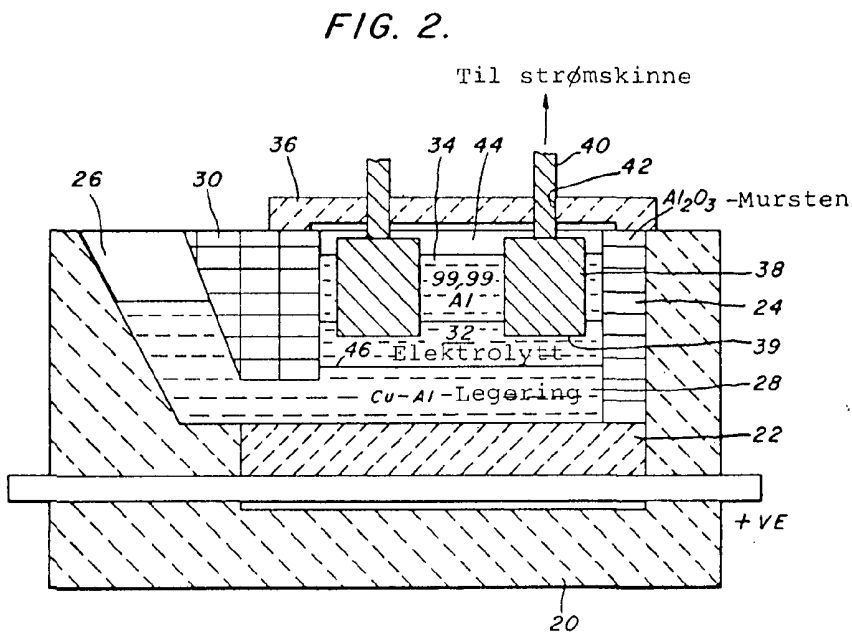
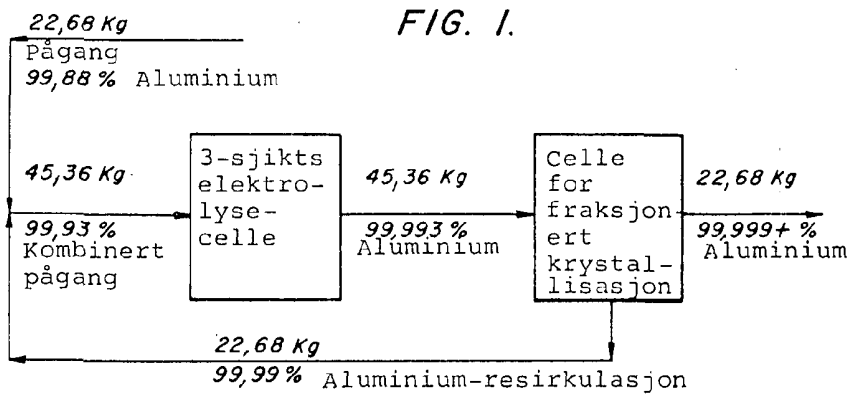


FIG. 3.

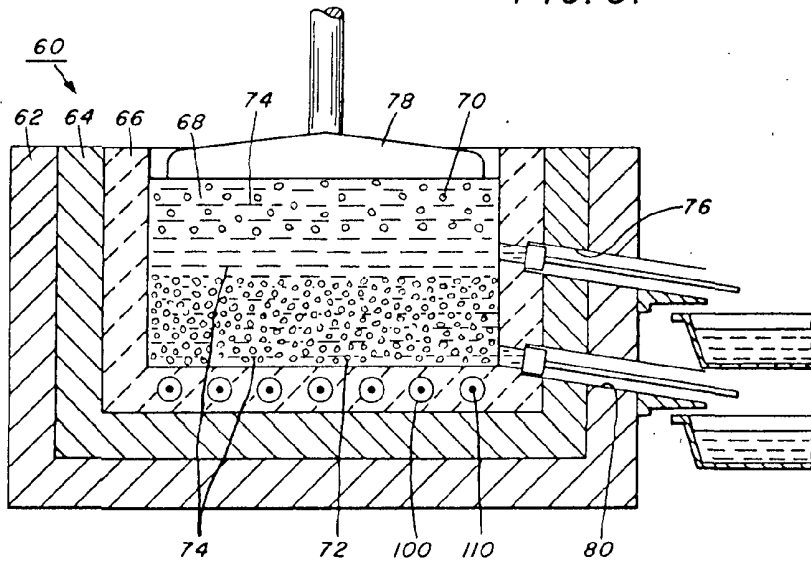


FIG. 4.

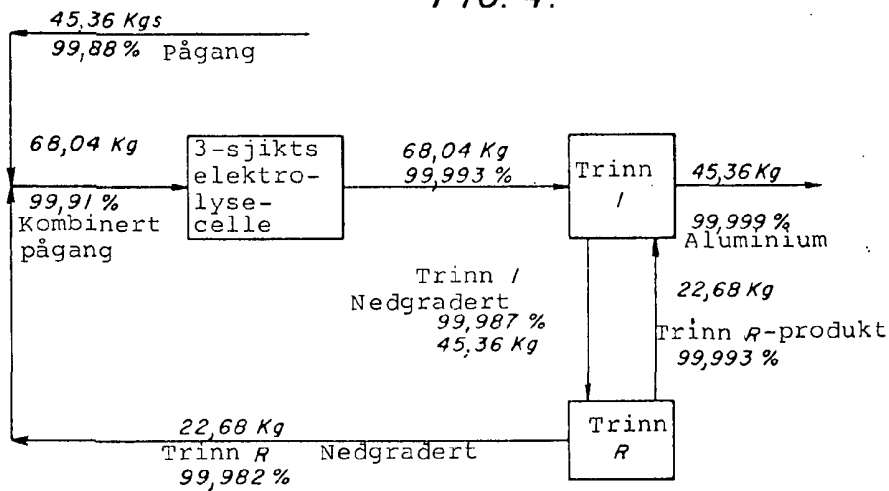


FIG. 5.

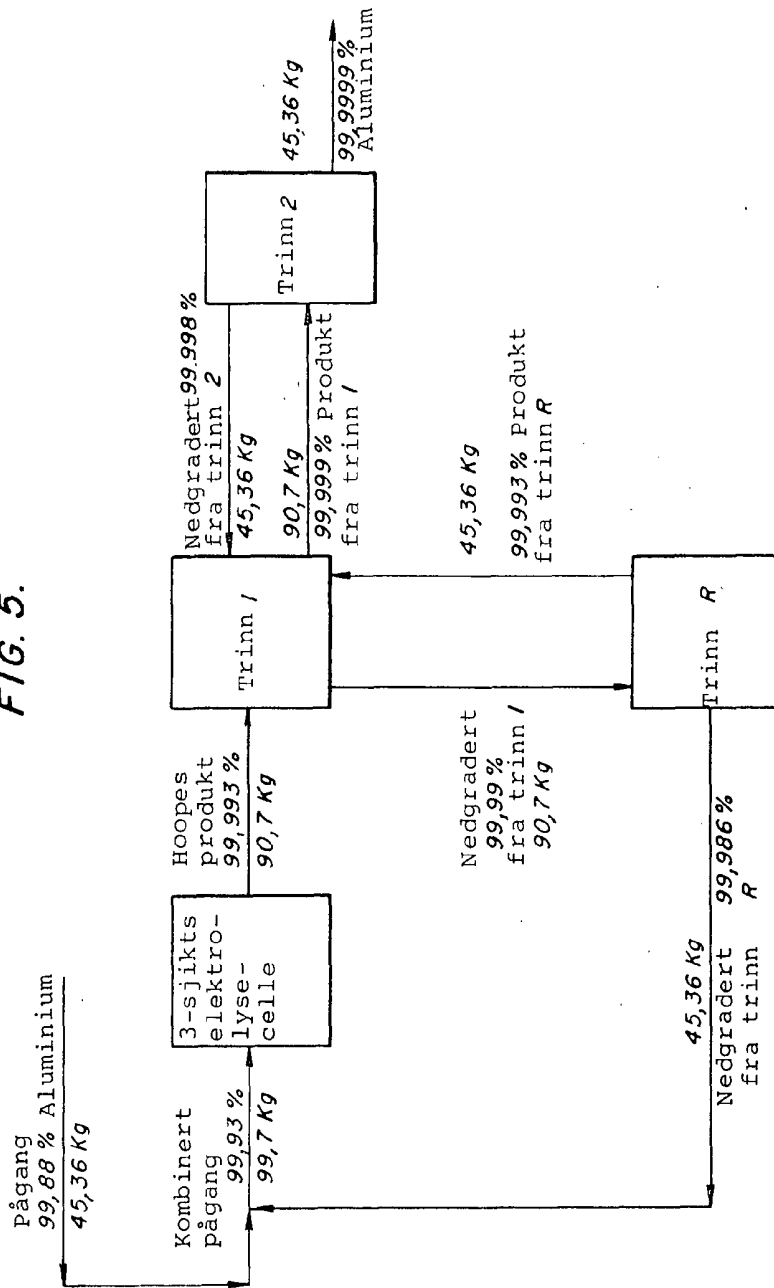


FIG. 6.

