

熔盐电解法生产 3N 精铝试验

刘 驰 郭 彬 王 宇 戴连松 刘伟平 谭占平

(内蒙古锦联铝材有限公司, 内蒙古 霍林郭勒 029200)

[摘要] 在常规铝电解槽上,通过采用高品质的原材辅料、优化工艺技术条件和精细化操作管理,进行熔盐电解生产 3N 精铝试验,并对试验存在的问题进行了探讨。试验结果表明,铝液中各杂质元素含量都有不同程度的下降,铝液达到了 3N 精铝的标准,说明采用熔盐电解法生产 3N 精铝是可行的。采用熔盐电解法生产 3N 精铝,生产成本较常规方法大幅降低。

[关键词] 熔盐电解; 铝电解槽; 精铝; 杂质含量

[中图分类号] TF821 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1008-5122(2022)03-0020-05

DOI:10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.03.005

0 前言

随着科技的快速发展,精铝因比普通铝具有更好的导电性、导热性、可塑性和抗腐蚀性,应用越来越广泛,市场需求逐年增加。其中,电子工业生产的电解电容器所消耗的精铝量约为精铝产量的 50%。目前,国内外精铝的生产工艺主要分为两种,一种是以铝液作为原料的三层液电解精炼法;另一种是偏析法,利用铝液为原料,采用物理方式除杂质^[1]。对于电解铝厂而言,采用上述两种生产工艺建设的 3N 精铝生产线,不仅投资大,而且产品能源消耗大,其中三层液电解法吨精铝综合电耗在 13 000 kW·h 以上,能源消耗巨大^[2]。

若通过改进常规铝电解槽生产工艺技术条件、提高原材辅料质量及采用精细化的操作,利用熔盐电解直接生产低品位的 3N 精铝,将大大节约生产成本,降低总体能源消耗,减碳意义重大。

本文在常规 500 kA 电解槽上,研究通过改变电解工艺技术参数、采用高质量的原材料及提高操作管理模式等方式,不断减少杂质进入电解槽,验证能否直接采用熔盐电解法生产 3N 精铝液。

1 试验槽与对比槽情况

为了使试验更具有普遍性,分别选取一个 500 kA 系列的工区全部 45 台电解槽(5001[#]~5045[#])和对称工区的全部 45 台槽(6001[#]~6045[#])作为试验槽和对比槽。这两个工区同时焙烧启动,槽龄相同,工艺技术条件保持相同,具体情况见表 1。

表 1 试验槽和对比槽试验前基本情况

序号	技术条件	试验槽	对比槽
1	平均槽龄/d	1 605	1 601
2	电流效率/%	93.03	92.98
3	工作电压/V	3.958	3.959
4	电解质水平/cm	15~18	15~18
5	分子比	2.2~2.4	2.2~2.4
6	铝液高度/cm	27~30	27~30
7	槽温/℃	953.0	952.8
8	效应系数/(次/槽·日)	0	0.001
9	针振/mV	13.5	13.3
10	基准加料间隔/s	73	73
11	换极停料时间/min	0	0
12	保温料厚度/cm	13~18	13~18
13	阳极周期/d	37	37

2 试验

众所周知,在电解铝生产过程中,一个系列的电解槽是串联运行的,而且一台 500 kA 电解槽大修的费用约为 150 万元。所以,所有的试验都在电解槽稳定运行基础上进行,试验过程采取的工艺调整和

[收稿日期] 2021-12-21

[作者简介] 刘驰(1977—),男,河南太康人,高级工程师,从事铝电解技术与生产管理,现任内蒙古锦联铝材有限公司副厂长兼总工程师。

[引用格式] 刘驰,郭彬,王宇,等. 熔盐电解法生产 3N 精铝试验[J]. 有色冶金节能,2022,38(3):20-24,32.

操作优化都是经过认真研究才谨慎推进的,而非破坏性试验。

2.1 试验目的

在常规铝电解槽上,通过采用高品质的原辅料

及工艺、操作优化,直接电解生产3N精铝液。

2.2 试验槽与对比槽采取的不同措施

3N精铝的化学成分要求^[3]见表2。

表2 3N精铝与普通重熔用铝锭化学成分对比

牌号	纯度代号	化学成分(质量分数)															备注
		不大于/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$														铝含量, 不小于/%	
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ga	V	B	Ti	Zr	其他单个*		
A199.90	3N	400	600	50	-	-	-	-	150	150	100	-	-	-	100	99.90	YS/T 665—2018
A199.70	A00	1000	2000	100	-	200	-	-	300	300	300	-	-	-	300	99.70	GB/T 1196—2017

注: * 指表中未列出或未规定数值的元素

由表2可以看出,3N精铝化学成分与普通重熔用铝锭成分的主要区别是精铝的纯度高,主要杂质元素(Fe、Si)及微量元素(Cu、Zn、Ga、V)含量低。因此,生产3N精铝液的关键是减少杂质元素进入熔盐电解反应中,需要从源头上控制原料杂质含量和在操作过程中控制进入电解槽的杂质^[4]。

2.2.1 采用高质量的原材料辅料

要想直接电解生产精铝液,必须使用高质量的

原辅料,以减少原辅料的杂质进入槽内。由于试验槽与对比槽使用的是同一料塔和净化设施,氧化铝质量一致,均要求一级品以上,国家级内控标准要求见表3^[5],试验用氧化铝要采用低锂氧化铝($\text{Li}_2\text{O} < 0.005\%$);电解质原则上采用自身生产的,外部采购的内控标准见表4;氟化铝采用干法产品,内控标准见表5;碳块采用的是同一厂家生产的,质量要求不低于二级品,内控质量要求见表6^[6]。

表3 冶金级氧化铝及内控质量标准(YS/T 803—2012)

级别	化学成分(质量分数)/%						物理性能		
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	灼减	水分	松装密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	安息角/ $(^\circ)$	粒度/%
	\geq	\leq	\leq	\leq	\leq	\leq	-	\leq	\leq
YAO-1(内控 $\text{Li}_2\text{O} < 0.005\%$)	98.6	0.02	0.02	0.45	1	-	0.95 ~ 1.10	35	325目 ≤ 20

表4 电解质内控质量标准

化学成分(质量分数)	检测数据	理化性能标准	检测依据
$\text{CaF}_2/\%$	4.77	≤ 5	X射线衍射仪
$\text{MgF}_2/\%$	0.58	≤ 0.6	
$\text{KF}/\%$	0.64	≤ 0.7	
$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	1.89	≤ 4	
$\text{AlF}_3/\%$	5.04	≤ 8	
$\text{LiF}/\%$	0.62	≤ 1.5	

表5 氟化铝内控质量标准

项目	检测数据	理化性能标准	检测依据
松装密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.3	≥ 1.3	YS/T 581.14—2006
水分/%	0.2	-	YS/T 581.1—2006
灼烧失量/%	0.6	≤ 1.0	YS/T 581.2—2006
F/%	60.5	≥ 60.0	
Al/%	35.2	≥ 31.0	
Na/%	0.3	≤ 0.4	
$\text{SiO}_2/\%$	0.2	≤ 0.3	YS/T 581.18—2012
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\%$	0.01	≤ 0.1	
$\text{P}_2\text{O}_5/\%$	0.1	≤ 0.2	
$\text{SO}_4^{2-}/\%$	0.3	≤ 0.6	

2.2.2 阳极保温料采用新鲜氧化铝

常规电解槽的阳极保温料采用的是残极上清理下来的物料,主要成分是60%左右氧化铝以及40%左右的电解质和少量铁屑。这些铁屑主要是在残阳极清理过程中从阳极钢爪上粘结下来的,对3N精铝的生产危害极大,所以试验槽的保温料采用新鲜的氧化铝,以杜绝生产过程中返回的保温料所夹带铁屑的污染。

2.2.3 缩短阳极更换周期

在正常的生产过程中,阳极消耗到最后高度变小,若槽况发生变化,电解质高度上升,电解质就很

容易侵蚀阳极钢爪,增加铁元素的摄入。另外,碳块本身高度有偏差,加上阳极电流分布不均匀,易造成残极消耗速度不一致,低残极钢爪最后被电解质侵蚀。为了保证阳极钢爪不被电解质侵蚀,把阳极的使用周期缩短 1 d。

表 6 铝电解用预焙阳极内控质量标准

项目	检测数据	理化性能 标准	检测依据
灰分/%	0.3	≤0.6	YS/T 63.19—2012
电阻率/ $\mu\Omega\cdot\text{m}$	56	≤60	YS/T 63.2—2006
真密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.10	≥2.04	YS/T 63.9—2012
耐压强度/MPa	38	≥32	YS/T 63.15—2012
表观密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.57	≥1.54	YS/T 63.7—2006
S/%	1.7	≤2.8	
V/%	0.024 5	≤0.030	
Si/%	0.012	≤0.035	
Fe/%	0.023	≤0.050	
Ti/%	0.000 5	≤0.000 3	YS/T 63.16—2019
Ni/%	0.020	≤0.04	
Ca/%	0.016 3	≤0.035	
Zn/%	0.003 0	≤0.009	

2.2.4 操作及工艺技术条件的改进

测试槽采用新鲜氧化铝作保温料存在两个问题:一是新鲜氧化铝容易进入阳极中缝及阳极间缝,造成槽内沉淀增加;二是阳极消耗到最后阶段,与对比槽相比,测试槽电解质接触的是不含电解质的氧化铝而非含有电解质的保温料,易造成电解质被偏析到保温料上,导致电解质水平变低,氟化铝的消耗也会增加。由于氧化铝是流动粉状体,新更换阳极与邻极之间、阳极中缝封堵块料之间存在缝隙,氧化铝极易通过缝隙进入槽内,无法完全溶解,从而形成沉淀。

2.2.4.1 沉淀的预防

首先需要预防和减少掉进槽内的氧化铝,阳极中缝用铸块(使用 U 型长条铸模,换极前浇筑)封堵,未封堵处再用勾出的氧化铝块封堵,邻极间缝的封堵使用破碎的电解质块;其次把换极处的下料点停料时间调整至 10 min,以消化进入槽内多余的氧化铝;另外将下料间隔(NB)延长 5 s,避免产生沉淀。

2.2.4.2 电解质成分的调整及水平的控制

由于测试槽采用新鲜氧化铝作保温料,通过保

温料进入电解质的氟元素减少,而且被保温料带走了一部分,所以氟化铝的添加量要修改为:基准值 $\times(1+0.15)$,以弥补氟化铝的消耗,使电解质分子比稳定保持在 2.2~2.45,较常规槽分子比(2.2~2.4)稍宽泛一些,以提高稳定性。

电解质水平的提高通过添加电解质的方式实现。将电解质块添加在阳极间缝及阳极表面上,厚度控制在 10 cm 左右,且致密平整,以确保阳极消耗到最后阶段接触到电解质,通过熔体电解质侵蚀这部分添加的电解质,实现电解质的平衡,使电解质水平稳定控制在 15~17 cm,较常规槽(16~18 cm)稍低一些。

2.2.4.3 槽温的控制

由于测试槽使用氧化铝作为保温料,而纯氧化铝的保温性能是残极返回料的 1 倍以上,保温效果大大提升,槽上部的散热也同步减少;此外,保温料中杂质元素(K^+ 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 等)的减少也会造成槽温升高。因此,要减小保温料的厚度至 10~15 cm,以增大散热,降低槽温,槽温控制在 950~960 $^{\circ}\text{C}$,较常规槽高 2~4 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2.4.4 换极操作控制

换极前,检查及清理干净阳极表面的磷铁渣、灰尘等杂物;换极时,将勾出的氧化铝块打碎封堵大边缝;换极后的 16 h,电流分布需精准测量,要加大单台槽的阳极电流分布测量频次,保证每组阳极的电流分布都在正常范围内;换极时要检查沉淀情况,如有沉淀或结壳要及时处理。

2.2.4.5 其他

测试槽生产作业环境必须保持清洁,电解槽上部结构、水平罩、 $\pm 0\text{ m}$ 及 -3.5 m 地坪处的脏料需另行处理,防止进入槽内;加强打壳下料系统的管理,防止卡锤头、掉锤头情况发生;如果锤头、天车打壳机锤头掉入槽内,要及时捞出;保证生产风压在工艺范围内,不能发生因为风压低造成机头伸入槽内长时间起不来的现象;保证氟化铝料箱的正常,及时补充氟化铝,不能出现氟化铝料箱无料或料箱卡死大量漏料的现象;加强对卡具压降的管理,特别是提升母线后的卡具压降,杜绝因为卡具未紧到位发生阳极下滑的现象;进入电解槽内的铁工具不能长时间浸泡,以免熔化。

2.3 测试槽与对比槽主要控制技术指标差别

测试过程中,除了对分子比、电解质水平、槽温、基准下料间隔、氟化铝添加策略及保温料进行优化

之外,其他技术条件没有变化,测试槽与对比槽主要管控技术指标差别见表7。

从表7可以看出,测试槽温度上升了约3.3℃,氟化铝添加、加料间隔、换极周期及保温料厚度与对比槽相比变化较大,其他技术指标没有发生偏差。经济指标里,氟化铝单耗增加了2.4 kg/t,碳块毛耗增加了12.58 kg/t。

3 试验结果

试验从2021年7月17日开始,至2021年10月17日结束,为期3个月。测试槽与对比槽的铝液的杂质元素变化见表8。

从表8可以看出,测试槽铝液中各杂质元素都有不同程度的下降,达到了试验的预期。其中,平均Fe含量从0.076%下降到了0.040%,下降幅度达到47.4%,下降幅度最大;平均Si含量下降了11.1%;其他微量元素也均下降了10%以上。45台测试槽中,有42台所产铝液达到了3N铝的标准,

表7 测试槽和对比槽主要管控指标

序号	技术条件	测试槽	对比槽
1	分子比	2.2~2.45	2.2~2.4
2	氟化铝添加/kg·t ⁻¹	16(1+0.15)	16
3	工作电压/V	3.956	3.957
4	电解质水平/cm	15~17	16~18
5	铝液高度/cm	27~30	27~30
6	槽温/℃	956.1	952.8
7	效应系数/(次/槽·日)	0	0.001
8	针振/mV	13.6	13.7
9	基准加料间隔/s	(73+5)	73
10	换极停料时间/min	10	0
11	保温料厚度/cm	10~15	13~18
12	阳极周期/d	36	37
13	电流效率/%	93.04	93.00
14	直流电耗/kWh·t ⁻¹	12 702	12 711
15	碳块毛耗/kg·t ⁻¹	461.58	449.00

表8 测试槽与对比槽铝液杂质元素变化

铝液杂质/%	测试槽 (试验前)	对比槽 (试验前)	测试槽 (1个月)	对比槽 (1个月)	测试槽 (2个月)	对比槽 (2个月)	测试槽 (3个月)	对比槽 (3个月)	测试槽杂质元 素下降幅度/%
Fe	0.076	0.073	0.059	0.074	0.043	0.075	0.040	0.073	47.4
Si	0.027	0.027	0.025	0.027	0.024	0.027	0.024	0.027	11.1
Ga	0.015	0.014	0.013	0.014	0.013	0.014	0.013	0.014	13.3
Mg	0.004	0.004	0.003	0.004	0.003	0.004	0.003	0.004	25.0
Zn	0.008	0.008	0.007	0.008	0.006	0.008	0.006	0.008	25.0
V	0.012	0.012	0.011	0.012	0.010	0.012	0.009	0.012	25.0

占比93.3%,达到了预期的试验目的。

4 讨论

从上述试验结果可以看出,在常规的铝电解槽上进行熔盐一次电解,通过采用高质量的原材料、优化工艺技术条件及精细化操作管理,铝液的杂质含量大幅降低,可以直接生产出合格的3N精铝液,但也存在以下两个问题,需要逐渐完善改进。

4.1 沉淀增加,槽温升高

从整个试验过程来看,槽温逐渐升高2~4℃后稳定下来,氧化铝浓度也有所增加(图1)。分析其原因,主要是因为采用氧化铝作覆盖保温料,氧化铝不可避免地进入槽内,使槽底沉淀增加,电解质氧化铝含量升高,电解质电阻上升,发热量增加。另外,

阳极保温能力大大增强,槽上散热减少,两个因素叠加,促使槽温有所上升。当发现沉淀增加可能影响生产时,可以考虑采取不同工区轮流生产或“拉低氧化铝浓度控制+提高分子比”策略,以提高氧化铝的溶解能力,把沉淀溶解消耗,然后进行周期性循环生产。

4.2 电解质成分不稳定

用新鲜氧化铝代替料块作保温料,要综合考虑电解质的带走损失。另外,由于没有了返回残极料中电解质的影响,槽内电解质中的CaF₂、LiF含量均会下降(图2),造成电解质初晶点温度升高,这也是槽温升高的原因之一。因此,要根据电解质成分的分析变化,及时加大氟化铝的添加,必要时从出铝口添加一部分常规槽产生的低杂质电解质块,以实现电解质成分的稳定。

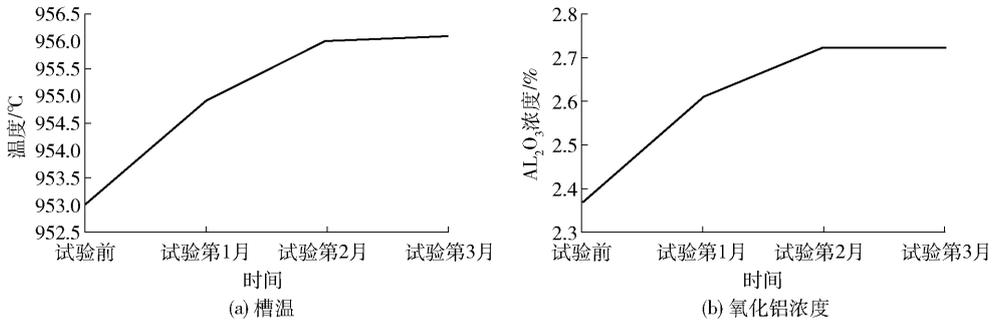
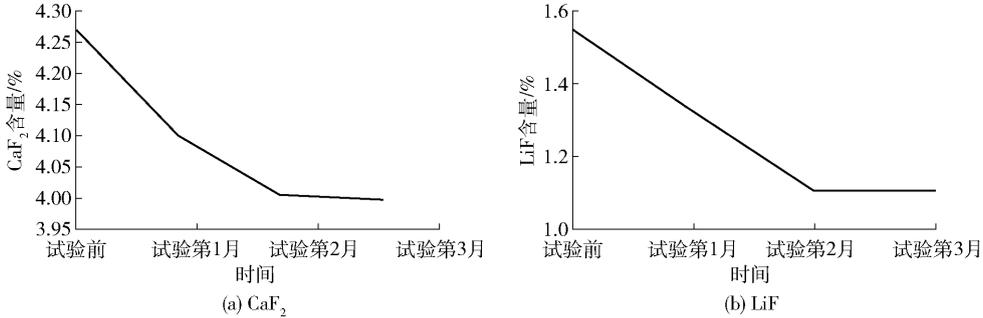


图1 试验过程中槽温和氧化铝浓度变化趋势

图2 试验过程中CaF₂、LiF含量变化

5 效益测算

采用熔盐电解法生产3N精铝液,成本会有所增加,主要体现在原材辅料上。以某厂这次试验为例,对增加的成本进行了测算,见表7。吨铝增加成本约91.94元,但目前市场3N精铝的价格是在重熔用铝锭的基础上上浮3000元/t以上,采用熔盐电解法直接生产3N精铝锭,吨铝利润较普通铝提高约2908元,效益巨大。

表9 熔盐电解法生产3N精铝较普通铝成本增加测算

项目	增加单耗/ kg·t ⁻¹	单价/元·t ⁻¹	吨铝增加费用/ 元
阳极碳耗	12.58	4666.66	58.71
氧化铝损耗	2.00	3184.38	6.37
电解质消耗	10.00	780.00	7.80
氟化铝消耗	2.40	7760.81	18.60
其他费用	运输车辆、天车、人工等费用		0.46
吨铝增加成本			91.94

6 结束语

随着国民经济的发展,精铝的应用越来越广泛,

产量需求增加。试验表明,在常规电解槽中进行熔盐电解,通过采用高质量的原材辅料、优化工艺技术条件及精细化的操作管理生产3N精铝液是可行的,生产成本较常规法将大大降低,尤其在目前“节能减碳”的国际大背景下,意义深远。对于生产中存在的沉淀增加问题,为了减轻对电解槽的影响,可通过精细化的工艺技术、操作管理优化和轮流生产工区的方式组织生产。

[参考文献]

- [1] 全友. 偏析法制备高纯铝工艺探析[J]. 中文科技期刊数据库(全文版)工程技术,2016(5):296.
- [2] 张钟月. 三层液电解法生产精铝的节能环保技术[J]. 化工管理,2014(21):211.
- [3] 中华人民共和国工业和信息化部. 重熔用精铝锭:YS/T 665—2018[S]. 北京:冶金工业出版社,2018.
- [4] 邱竹贤. 预焙槽炼铝[M]. 北京:冶金工业出版社,2006.
- [5] 中华人民共和国工业和信息化部. 冶金级氧化铝:YS/T 803—2012[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [6] 中华人民共和国工业和信息化部. 铝电解用预焙阳极:YS/T 285—2012[S]. 北京:冶金工业出版社,2012.

middle area of 330 kA electrolytic cells was analyzed to explore the viability of reducing the gross anode consumption per ton of aluminum by adjusting the anode height in corners and lowering the anode scrap height in corners. It can be seen from test results that when the anode height in corners drops from 610 mm to 600 mm, the gross anode consumption per ton of aluminum is decreased by 1.6 kg, saving the cost per ton of aluminum and increasing corporate economic benefits.

Key words: aluminum electrolytic cell; anode in corners; height adjustment; gross anode consumption; anode carbon consumption; anode consumption

(上接第 24 页)

Test on 3N Aluminum Production by Molten Salt Electrolysis

LIU Chi, GUO Bin, WANG Yu, DAI Lian-song, LIU Wei-ping, TAN Zhan-ping

Abstract: In the conventional aluminum electrolytic cell, the production of 3N refined aluminum by molten salt electrolysis was carried out by using high-quality raw material and auxiliary materials, optimizing technological conditions and fine operation management, and the problems existing in the experiment were discussed. and problems in the test were discussed. The results show that the content of impurity elements in the aluminum solution decreases in varied degrees, and the quality of the aluminum solution reaches the standard of 3N aluminum, which indicates that it is feasible to produce 3N refined aluminum by Molten Salt electrolysis. The cost of 3N Aluminum production by molten salt electrolysis is reduced substantially compared with conventional method.

Key words: molten salt electrolysis; aluminum electrolytic cell; refined aluminum; impurity content