

# 侧壁定向凝固偏析法一次提纯工艺 生产精铝产品实践

薛深壬 刘铭恩

(广西百矿铝业有限公司, 百色 田阳 533000)

**[摘要]** 某企业采用侧壁定向凝固偏析法生产精铝, 出现锌和钒杂质含量无法达到行业标准 3N5 精铝的要求。本文通过理论分析原铝中各杂质元素的平衡分配系数并结合生产实际可知, 锌杂质无法满足要求的原因是原铝中锌杂质含量较高, 且锌在铝中的平衡分配系数相对偏大, 去除效率低; 钒杂质无法满足要求的原因是钒在铝中的平衡分配系数大于 1, 为 5.1, 无法通过偏析法提纯去除。本文根据精铝杂质控制要求和提纯除杂效率, 推算出氧化铝中各杂质成分的控制要求, 提出采用高品位优质原料的措施; 针对钒无法通过偏析法去除的问题, 采用硼砂和氯化铈除钒的方案。最终应用定向凝固偏析法成功生产合格的精铝产品。

**[关键词]** 精铝; 偏析法; 一次提纯; 定向凝固; 锌; 钒; 杂质去除

**[中图分类号]** TF821

**[文献标志码]** B

**[文章编号]** 2097-2423(2023)03-0040-05

**DOI:** 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2023.03.008

## 0 前言

目前国外可生产精铝(不小于 4N)的国家有日本、美国、俄罗斯、挪威、法国和德国等。日本是世界上最大的精铝生产国, 工艺以偏析法为主; 德国和俄罗斯多采用三层液电解法生产精铝<sup>[1]</sup>。

我国是精铝的主要产地, 但高质量产品不多, 难以适应国内和国际市场需求。国内每年精铝的缺口在十几万吨, 产品供不应求。中国精铝产业较为集中, 目前产能主要集中在新疆、内蒙古等地区, 代表企业有新疆众和、天山铝业、包头铝业等<sup>[2]</sup>。

国内某精铝生产企业利用自供的电解铝液通过偏析法工艺<sup>[3]</sup>提纯精铝, 通过多次生产实践, 一次提纯后的产品达到了 3N5 精铝的总纯度要求, 但微量元素杂质锌、钒的含量未能达到行业标准控制要求。为此, 本文提出更改优质原料、采用硼砂和氯化铈除钒的有效处理方案。

## 1 原铝的偏析法精炼

偏析法将二元金属组成的液体缓慢冷却至略高于其最低熔点之上, 使主体金属以较纯的固体晶体析出, 而杂质元素富集于液体中, 然后将液体与固体分离, 重复该过程就可得到一种较纯的金属。偏析法一次提纯工艺流程如图 1 所示。提纯精铝产品之前要先做好各项准备工作, 然后对预抽铝水的电解槽进行取样分析, 若原铝杂质含量符合控制要求再安排送精铝车间。铝水转入保持炉后, 温度保持在 850 ℃, 然后进行除渣扒渣, 静置 1 h, 过滤后转入提纯炉应用偏析法提纯得到 3N5 精铝产品。

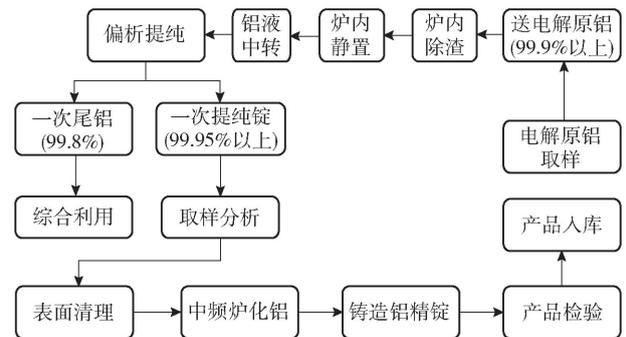


图 1 偏析法一次提纯工艺流程

该方法的精炼效果与杂质元素在含被精炼元素系统中的平衡分配系数有关<sup>[4]</sup>。铝中杂质元素的平衡分配系数  $K$  见表 1。

**[收稿日期]** 2021-09-22

**[作者简介]** 薛深壬(1985—), 男, 广西桂平人, 本科, 冶金工程师, 主要从事铝电解、铝熔炼铸造工艺管理工作。

**[引用格式]** 薛深壬, 刘铭恩. 侧壁定向凝固偏析法一次提纯工艺生产精铝产品实践[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(3): 40-44.

表1 原铝中某些杂质元素的平衡分配系数

元素	Ni	Co	Fe	Ca	Sb	Si	Ge	Cu	Ag
K 值	0.009	0.02	0.03	0.08	0.09	0.093	0.13	0.15	0.2
元素	Zn	Mg	Mn	Sc	Cr	Mo	Zr	V	Ti
K 值	0.65	0.5	0.9	1	2.3	2	2.5	5.1	8

采用偏析法去除原铝中的杂质元素,在平衡分配系数  $K$  值小于 1 的情况下,  $K$  值越小,杂质越容易分离出来;  $K$  值越接近 1,杂质越难分离出来;  $K$  值大于 1,杂质基本无法分离出来。因此采用偏析法提纯原铝,存在某些杂质元素较难分离或不能分离的局限性。

## 2 偏析法生产精铝存在问题

根据中国有色金属行业标准《重熔用精铝锭》(YS/T 665—2018),3N5 等级的精铝锭化学成分控制要求见表 2。

表2 3N5 等级的精铝锭化学成分控制要求

牌号	纯度代号	化学成分(不大于)/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )												
		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ga	V	B	Ti	Zr	其他单个*	Al 含量(大于)/%
Al99.95	3N5	200	200	50	50	50	50	100	80	-	50	-	100	99.95

注: \* 指表中未列出或未规定数值的元素。

国内某精铝生产企业利用自供的电解铝液通过偏析法工艺提纯精铝,一次提纯后的产品符合 3N5 精铝的总纯度要求,但微量元素杂质锌(约 0.016 5%)、钒(约 0.018 5%)的含量未能达到行业标准中锌杂

质控制在 0.005% 以下、钒杂质控制在 0.008% 以下的要求。

为解决该问题,抽取 4 台槽的原铝,采用光谱分析法进行元素分析,结果见表 3。

表3 4 台槽原铝元素含量分析

样品编号	元素含量/%									
	Si	Fe	Cu	Mg	Ga	Zn	Mn	V	Al	
1#	0.031 7	0.120 9	0.000 3	0.000 9	0.018 8	0.027 3	0.000 9	0.019 6	99.81	
2#	0.032 5	0.130 9	0.000 3	0.001 0	0.018 7	0.027 6	0.000 8	0.017 3	99.82	
3#	0.029 8	0.132 0	0.000 3	0.000 9	0.019 4	0.027 8	0.000 9	0.018 5	99.80	
4#	0.031 6	0.130 3	0.000 3	0.000 9	0.019 2	0.027 8	0.000 9	0.019 7	99.79	

从表 3 可知,杂质硅、铁、镓、锌、钒共 5 个元素含量均很高。

根据偏析法工艺生产实践,铁、硅、锌、镓四大杂质一次提纯效率见表 4。

表4 四大杂质偏析法一次提纯效率

杂质元素	Fe	Si	Zn	Ga
提纯效率/%	86	77	40	62

根据表 4,如果原铝中铁元素含量小于 0.14%,一次提纯后铝液中的铁含量可降到 0.02% 以下;如果原铝中的硅含量小于 0.087%,一次提纯后铝液中的硅也可降到 0.02% 以下;如果原铝中的镓杂质含量小于 0.026 3%,一次提纯后铝液中的镓也可降到 0.01% 以下。从表 3 可知,原铝中铁、硅、镓元素

的含量基本能满足小于 0.14%、0.087%、0.026 3% 的要求,可见采用偏析法工艺提纯原铝去除铁、硅、镓元素杂质,产品符合 3N5 精铝行业标准不成问题。

然而原铝中的杂质锌元素含量较高,而且锌在铝中的平衡分配系数又相对偏大(0.65),提纯效率较低,故在现有的原铝中锌杂质含量较高(约 0.027 5%)的情况下(低于 0.008 4% 才能满足要求),无法通过偏析法一次提纯得到合格的 3N5 精铝产品。杂质钒元素在铝中的平衡分配系数为 5.1,比 1 大较多,基本无法通过偏析法工艺提纯去除。

由此可见,只要解决了原铝中锌、钒杂质元素偏高的问题,则可以通过偏析法工艺生产出符合行业

标准的合格 3N5 精铝产品。

### 3 解决方案

通过上述分析原铝杂质元素含量可知,一次提纯无法得到合格 3N5 产品的原因是原铝中杂质钒、钒元素含量偏高。故原料如果改用低杂质、高品位的氧化铝就能达到一次提纯杂质控制要求。

#### 3.1 控制氧化铝原料

根据 3N5 精铝锭化学成分要求,结合该企业偏

表 5 一次提纯生产 3N5 精铝用氧化铝成分杂质控制要求推算

指标	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Ga	V
精铝杂质控制要求/%	0.020 0	0.020 0	0.005 0	0.005 0	0.005 0	0.005 0	0.005 0	0.010 0	0.008 0
提纯效率/%	77.00	86.00	25.00	0.00	85.00	40.00	0.00	62.00	0.00
对应原铝的杂质含量/%	0.087 0	0.142 8	0.006 7	0.005 0	0.033 4	0.008 3	0.005 0	0.026 3	0.008 0
辅料带入杂质/mg·L <sup>-1</sup>	479	479	32	24	160	40	24	96	38
氧化铝带入杂质/mg·L <sup>-1</sup>	391	949	35	26	174	43	26	167	42
对应氧化物	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	MnO	MgO	ZnO	TiO <sub>2</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
折算百分含量/%	0.083 8	0.135 6	0.004 3	0.003 4	0.028 9	0.005 4	0.004 3	0.026 7	0.007 4
分子式原子量	60	160	80	71	40	81.4	80	128	182

上,影响偏析法提纯的关键杂质 ZnO 含量不大于 0.005 4%,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量不大于 0.007 4%。

根据上述分析,实际生产过程中,采取外购符合

析法一次提纯杂质元素的除杂效率,可以先推算出提纯前使用的原铝杂质元素的控制要求范围,然后根据氧化铝带入的杂质情况及其他原料带入的杂质元素含量,按氧化铝单耗及氧化铝中金属杂质在其氧化物中的摩尔比,推算出氧化铝中各氧化物杂质的成分控制要求,结果见表 5。

从表 5 的推算结果看,一次提纯生产 3N5 精铝对使用的氧化铝原料杂质含量控制要求较高,要求杂质含量均很低,氧化铝含量至少在 98.60% 以

杂质要求的高品质氧化铝来进行铝电解生产高品质原铝,使用的高品质氧化铝原料抽样分析数据见表 6。

表 6 高品质氧化铝原料抽样分析数据表

日期	批号	化学成分/%									
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	灼碱	水分
04-07	0319	98.686	0.010	0.005	0.259	0.000 2	0.007 9	0.000 2	0.012	0.7	0.3
04-07	0320	98.790	0.008	0.005	0.276	0.000 3	0.007 6	0.000 2	0.013	0.3	0.6
04-18	0251	98.666	0.008	0.005	0.311	0.000 4	0.006 8	0.000 3	0.014	0.4	0.6
04-21	0344	98.730	0.007	0.005	0.272	0.000 2	0.007 9	0.000 2	0.014	0.4	0.6
04-21	0245	98.630	0.008	0.006	0.306	0.000 2	0.007 1	0.000 2	0.013	0.5	0.5
04-21	0263	98.654	0.008	0.005	0.303	0.000 4	0.007 2	0.000 2	0.014	0.6	0.4
04-24	0258	98.677	0.007	0.004	0.342	0.000 3	0.007 3	0.000 5	0.014	0.5	0.4

从表 6 数据结果看,实际生产中使用的氧化铝含量都在 98.60% 以上,关键杂质 ZnO 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 杂质含量均达到品质要求。

#### 3.2 电解槽原铝除钒

金属钒元素在原铝中的平衡分配系数为 5.1,在铝液偏析凝固时,金属钒往固相富集偏析,无法去除。但经生产实践研究,硼化合物对 Fe、Ti、V 和 Cr 杂质元素有一定的去除效果,Ca 和 Sr 与 Zn 有较强的相互作用。如果在原料杂质含量控制的条件下原

铝中钒含量仍偏高,可以往电解槽原铝中加入适当的无水硼砂固体料去除金属钒杂质。

为研究加硼砂除钒效果,选取 4 台工况相同的电解槽进行金属除钒试验,每台槽采取的除钒方案见表 7。方案一加入硼砂和氧化钙,方案二加入硼砂和氯化锶,方案三和方案四加入的硼砂量不同。第 1 天添加量按盘存铝总量加当日产量进行计算,后 4 天按实际产铝量进行添加,4 个方案同时进行,共持续 5 d,槽中在产铝按 34 t,出铝量按

表7 各种物料添加方法与实际用量 kg

日程	方案一		方案二		方案三	方案四
	硼砂	氧化钙	硼砂	氯化铈	硼砂	硼砂
第1天	92.8	32.5	92.8	32.5	139.1	185.5
第2天	7.8	2.7	7.8	2.7	11.6	15.5
第3天	7.8	2.7	7.8	2.7	11.6	15.5
第4天	7.8	2.7	7.8	2.7	11.6	15.5
第5天	7.8	2.7	7.8	2.7	11.6	15.5
合计	123.8	43.3	123.8	43.3	185.6	247.5

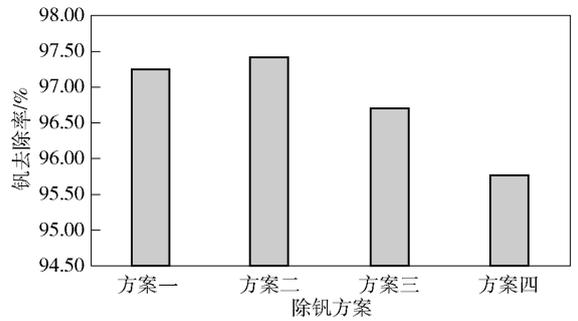


图3 四种方案除钪效果对比

3.1 t/d 计算。除钪结果如图2、图3所示。

从图2和图3可以看出：

1) 4种方案均能达到除钪效果，钪含量可以达到0.0004%左右。

2) 对原铝液中起主要除钪作用的是无水硼砂，氧化钙、氯化铈有提高除钪效率及速率的作用，其中氯化铈除钪效果较氧化钙要好；方案三加入更少的硼砂除钪效果较方案四更好些。

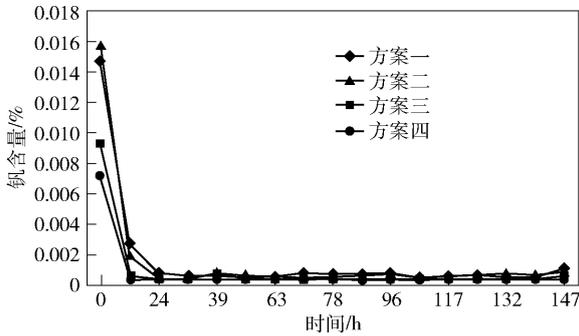


图2 四种除钪方案原铝钪含量变化

#### 4 改进后生产效果

通过采用低杂质、高品位的氧化铝生产，并采用硼砂加氯化铈除钪，原铝的元素分析结果见表8。

表8 采用高品位低杂质氧化铝电解产生的原铝杂质元素含量

样品编号	元素含量/%													
	Si	Fe	Cu	Mg	Ga	Zn	Mn	V	Ti	B	Cr	Zr	Al	
2543	0.0263	0.0325	0.0006	0.0013	0.0126	0.0054	0.0005	0.0028	0.0002	0.0060	0.0003	0.0004	99.917	

由表8可知，电解生产的原铝杂质含量较低，符合采用偏析法一次提纯生产3N5精铝产品的原铝

要求。提纯相关的工艺操作控制参数见表9。

表9 偏析法一次提纯生产精铝相关工艺操作参数

操作参数	提纯炉入铝温度/℃	坩埚预热温度/℃	提炉加热温度/℃	提纯结束前30 min 温度/℃	开始提纯的搅拌 频率/Hz	提纯过半后搅拌 频率/Hz	
	数值	850	400	680	720	18	17
操作参数	提纯时间/h		冷却水流量(上部)		冷却水流量(中部)		冷却水流量(下部)
	数值	6.0~6.5	250 L/h, 每小时增加150 L		250 L/h, 每小时增加100 L		150 L/h, 保持不变

精铝产品的化学成分分析见表10。

表10 精铝成品化学成分分析结果

样品编号	Si	Fe	Cu	B	Mg	Zn	Ti	Ga	V	Al
1#	0.0071	0.0053	0.0002	0.0011	0.0000	0.0042	0.0001	0.0054	0.0004	99.9767
2#	0.0048	0.0029	0.0002	0.0004	0.0000	0.0035	0.0001	0.0041	0.0003	99.9832
3#	0.0041	0.0023	0.0002	0.0003	0.0000	0.0032	0.0001	0.0035	0.0004	99.9852
4#	0.0047	0.0050	0.0002	0.0005	0.0000	0.0035	0.0001	0.0041	0.0003	99.9813
5#	0.0039	0.0025	0.0002	0.0012	0.0000	0.0031	0.0002	0.0033	0.0016	99.9840
平均值	0.0049	0.0036	0.0002	0.0007	0.0000	0.0035	0.0001	0.0041	0.0006	99.9821

由表 10 可知,通过采用低杂质、高品位的氧化铝生产,并采用硼砂和氯化铈除钒得到的原铝作为偏析法一次提纯的原料,生产出来的精铝产品符合有色金属行业标准《重熔用精铝锭》(YS/T 665—2018)3N5 等级的精铝锭化学成分控制要求。

## 5 结束语

应用定向凝固偏析法工艺提纯原铝生产精铝产品成功的关键与原铝杂质元素种类及其含量、提纯过程工艺控制均有密切的关系。在实际的生产实践中要以客观实际存在的问题为导向,分析研究探索解决问题的方案才能迎刃而解生产出合格的精铝锭产品。

本次精铝生产实践过程中通过分析得出客观

存在的原料杂质度达不到工艺要求的问题,通过更换高品位低杂质原料及辅助除杂质工艺克服原料问题,最终生产出合格的 3N5 等级的精铝锭产品。

### [参考文献]

- [1] 刘业翔,李劫. 现代铝电解[M]. 北京:冶金工业出版社,2008.
- [2] 刘莉. 偏析法生产 5N 高纯铝工业化实验研究[D]. 东北大学,2006.
- [3] 张小东,赵飞燕,郭昭华,等. 高纯铝的精炼工艺研究及生产现状[J]. 无机盐工业,2018,50(4):11-14.
- [4] 戴飞. 高纯铝定向凝固提纯技术应用研究[J]. 铝加工,2014(5):26-31.

## Practice of Producing Refined Aluminum Products by One-Time Purification Process of Side Wall Directional Solidification Segregation Method

XUE Shenren, LIU Mingen

**Abstract:** An enterprise uses the side wall directional solidification segregation method to produce refined aluminum, and the content of zinc and vanadium impurities cannot meet the requirements of the industry standard 3N5 refined aluminum. In this paper, through theoretical analysis of the equilibrium distribution coefficient of each impurity element in primary aluminum and combined with the actual production, it can be seen that the reason why zinc impurities cannot meet the requirements is that the content of zinc impurities in primary aluminum is high, and the equilibrium distribution coefficient of zinc in aluminum is relatively large, and the removal efficiency is low. The reason why vanadium impurities cannot meet the requirements is that the equilibrium distribution coefficient of vanadium in aluminum is 5.1, which is larger than 1 and cannot be purified by segregation method. Therefore, according to the impurity control requirements of refined aluminum and the purification and impurity removal efficiency, the control requirements of each impurity component in the alumina were calculated, and put forward the measures to adopt high-grade and high-quality raw materials; in order to solve the problem that vanadium cannot be removed by segregation method, borax and strontium chloride were used to remove vanadium. Finally, the directional solidification segregation method was successfully applied to produce qualified refined aluminum products.

**Key words:** refine aluminum; segregation method; one purification; directional solidification; zinc; vanadium; impurity removal