

用电解铝液生产铝加工坯料的熔体净化方法探讨

樊立

(陕西美鑫产业投资有限公司, 陕西 铜川 727100)

摘要: 本文对铝熔体的净化问题进行研究, 以用电解铝液生产铝加工坯料为例, 首先分析电解铝液的物化特性, 包括熔体温度高、氢溶解度高、夹杂物危害性较大等方面, 其次介绍几种关键的熔体净化技术, 如熔剂除渣法、气体吹洗与固体净化法、过滤精炼法等, 最后结合实际案例, 阐述净化对象、净化工艺与原理。根据研究结果发现: 通过分压差脱气法、澄清除渣工艺的应用, 可使熔体内气体、夹杂物有效清除, 氢气去除率超过 50%; 在恰当点位取试样, 开展金相低倍试验, 没有发现夹杂物存在, 说明能够顺利实现除气、除渣的目标。

关键词: 电解铝液; 铝加工; 熔体净化; 加工坯料

中图分类号: TG292

文献标识码: A

DOI: 10.12230/j.issn.2095-6657.2022.21.011

在以电解铝液为关键入炉原料的铝熔铸生产期间, 应结合电解铝液的物化特点, 制定与之相符的熔铸生产工艺, 尤其是熔体净化技术, 更是操作重点所在。对于电解铝液来说, 除温度较高之外, 还具有氢溶解度高, 夹杂物类型众多、危害性较大等问题, 需要在熔铸期间利用先进工艺与工具, 将铝合金内的气体、夹杂物与有害金属进行剔除。同时, 还要把握熔铸过程的技术要点, 使冶金质量得到切实保障, 最终促进产品性能与利用率的提升。

1 电解铝液生产加工坯料的物化特性

1.1 氢溶解度较高

因铝电解生产条件较为特殊, 其熔体内难免带有多种气体, 如氢气、氧气、氮气等, 特别是氢气, 占比超过 85%。在生产期间吸出倒入熔炉内与空气接触, 使空气内的水分、 N_2 与铝液产生化学反应, 进而促使液体内的氢气含量急速提升。在温度超过 400℃ 的环境下, 铝与水汽接触后将产生一系列化学反应, 使氢气在铝液内的溶解度受温度影响而逐渐提升, 二者具有正比关系, 尤其是在熔点温度下, 固态朝着液态转变, H_2 的溶解度也会随之提升。在铝液内, 如若在熔点温度下, 固态的溶解度在 0.034—0.05ml/100g, 液态在 0.65—0.77ml/100g; 如若超过熔点温度, 即 750—800℃ 环境下, 溶解度在 1.15—1.67ml/100g; 如若超过 800℃, 溶解度则在 2.0—3.0ml/100g。

1.2 熔体温度较高

一般情况下, 铝电解槽的温度约 960℃, 铝液温度约为 925℃。在进入铸造车间后, 投入熔炉内的铝液温度始终在 850℃ 上下浮动, 可促进带有合金原料、废冷料的熔炼, 使能耗降低。但因高温状态下, 氧化概率增加, 金属冶金活性下降, 非自发晶核较少, 使熔体出现吸气与造渣的情况, 会对整体生产质量带来较大危害, 所以需要技术人员加强重视。

1.3 夹杂物危害性较大

在电解铝液内, 含量较多的杂质包括 Si、Fe、Zn、P 和 B

等。上述杂质主要源于原料和电解质; 非金属杂质以氧化铝夹杂物为主, 含量在 1%—2%。针对原铝内夹杂物的构成进行检测, 发现 Al_2O_3 含量最高, 为 91%; 其次为 MgF_2 , 含量为 2.08%, CaF_2 含量为 1.54%。如若没有将电解铝液进行充分的净化处理, 彻底清除内部杂质, 则熔体内的气体、金属与非金属夹杂物将对铝坯料生产产生较大不良影响, 主要表现为产生铸锭组织缺陷, 使加工制品的组织性能受损。例如, 铸锭内含气量增加, 如若带有气眼、气孔等质量缺陷, 经过热处理后外表会产生大量密集气泡。Na 在含镁量较高的 Al-Mg 系合金内很容易产生钠脆, 使熔体流动性受到影响, 进而削弱合金铸造性能。对此, 应根据工厂的相关规定, 将镁铝合金内的 Na 含量保持在 0.0005% 以内, 剩余合金中 Na 含量保持在 0.0015% 以内^[1]。

2 电解铝液对铝加工坯料的熔体净化技术

2.1 熔剂除渣法

首先, 熔体内废渣初步清理。将铝液投入熔炉后, 根据熔体重量将适量的除渣剂涂抹到其表面, 利用电磁搅拌 10—15min, 静置 20min 后, 使其外表浮渣被有效清除。经过上述操作, 可使电解槽内夹杂的 Al_2O_3 废渣基本清除, 降低炉壁挂渣量。

其次, 利用熔剂法除渣。在吸附净化原理引导下, 借助专门溶剂对杂质进行一系列的溶解、吸附与化合等, 达到除渣目标。如若将熔点较低的熔剂投入熔体内, 在特定温度下与非金属杂质相遇后, 便会产生吸附与润湿反应, 混杂在熔体内的氧化膜碎片将被湿润熔剂包围, 使其氧化性质与形态发生不同程度的改变, 并从金属熔体上脱离下来。在实际操作中, 可按照合金的不同选取与之对应的精炼剂, 以 1050 类的铝合金为例, 可采用钾盐基础的氯化物精炼剂达到目标。为了提高生产效率, 还可将 20% 的固体料注入电解铝液内, 在高温环境下使其迅速熔化, 从而使铝液温度明显降低。当固体料彻底软化后, 可将覆盖剂涂抹在金属外表, 预防金属氧化过度。

最后, 在炉料彻底熔化后, 铝液温度处于 750℃ 左右, 可

利用电磁搅拌的方式,使液体上下表面温度与合金化学成分充分融合,再将熔体外表面浮渣剔除,取适量样品,检测合格后投入精炼剂内,试剂用量以熔体质量为参考,前者一般为后者的0.2%—0.3%,经过15min左右的搅拌后,不但可使铝液不同层次的温度与合金成分完美重合,还可在铝液流动的作用下,预防铝液上表面温度超高导致氧化铝流失情况的发生,进而取得精炼效果。在铝合金熔体内,除渣与除气紧密相关,夹杂物数量与熔体内的气体含量成正比关系,且氯盐精炼试剂在与熔体接触后,将产生许多气态 AlCl_3 ,不会溶解到铝液内,还可促进氢气去除。可见,在熔炉内除渣精炼的基础上,还有助于氢气清除。

2.2 气体吹洗与固体净化法

在惰性气体吹洗中,依靠炉内透气砖将氮气吹进去,并对熔体精炼。氮气在进入炉内后,产生大量微小气泡,在气泡内外氢分压差的影响下,溶解在熔体内的氢原子将会分散在外表,并以复合形态进入气泡内,在吸入阶段直至气泡内氢分压与铝液内的分压相同才会暂停。气泡内的氢气与气泡一同浮动,可以达到清除氢气的效果。熔体内的 N_2 气泡在浮动期间,如若与悬浮的夹杂物发生接触,在吸附反应下,夹杂物会被吸附在气泡外表,并脱离熔体,由此达到吹洗与脱氢的效果。

在活性气体净化中,以氯气为主,此类气体自身不具备溶解性,不会溶解到铝溶液内,但在与铝接触后可产生化学反应,产生 HCl 与 AlCl_3 ,均为气态,气泡均处于浮动状态,氢气朝着气泡内扩散,气泡包围在浮渣外表,二者一同脱离熔体,取得理想的除渣、除气效果。尽管氯气净化效果较好,但对人体健康有害,还会造成生态破坏,所以应采用氮氯结合气体进行净化,在保证健康安全的基础上,促进净化效果的提升。

在固体净化中,多通过氯化盐、碳酸盐等进行溶解与吸附,在化学反应下产生带有挥发性的气泡,进而实现除渣、除气的目标。在溶剂精炼阶段,多利用氧化镁、氯化锰等混合溶剂,还可将硝酸盐等添加剂加入混合盐中。氯化物带有吸附、精炼、溶解铝等作用,氧化盐的熔点较高,应注重混合盐的熔点控制,使除渣、除气效果得到提升^[2]。

2.3 过滤精炼法

在炉外开展净化处理工作中,可借助ALPUR TS-55旋转除气装置,实现在线除气的目标。以双石墨转子为例,金属流量的最高值为55t/h,采用铝液精炼装置来实现ALPUR精炼法的应用效果。其混合器结构较为特殊,通过喷嘴搅动,将合金液吸进去,为铝液和精炼气间提供更多接触机会,促进精炼净化效果的提升。其净化处理能力在5—35t/h,气体用量在0.6—0.8L/kg,对杂质与氧化物的去除效率较高,超过80%。因合金种类有所区别,除气效率一般在60%—65%,在对碱物质、夹渣去除方面效果也十分理想,具体如下。

(1) 氢气清除

借助气泡中的内外氢分压差,使氢气吸附到气泡内,进而带出熔体表面,达到除氢效果。当氢气流量位于4—5.5m³/h

时,可实现理想的除气效果。在铝液入口位置,氢含量不足0.30ml/100g状态时,除气效率可超过50%。

(2) 碱金属清除

在 Cl_2 与碱性金属、碱土金属发生接触后,形成盐,去除更加便利。在ALPUR除气装置应用后,可利用全密封工艺,以 Cl_2 混合气体为精炼气体,使熔体内Na得以清除。

(3) 夹渣清除

在夹杂物清理中,通常依靠过滤介质的阻挡作用,使流体压力发生改变,致使杂质沉降,使溶体得到净化。在生产过程中,利用CFF双机泡沫陶瓷滤板进行过滤,在箱体内设置两套过滤板,处理速度在55t/h左右,上层滤板将孔隙度调整为30ppi,底层为50ppi。待溶体由入口进入首个腔室后,可由滤板顶部朝着下方流动,经过清洁后的溶体从下一个腔室流出,上层孔隙度较少的滤板可拦截尺寸较大的杂质,下层滤板可将夹渣隔离在滤板上方,促进过滤效果的提升。以CFF泡沫陶瓷过滤装置为例,可将直径超过20的夹渣阻隔,使过滤效果超过75%。

3 电解铝液对铝加工坯料的熔体净化案例分析

3.1 基本情况

以某铝加工坯料熔铸生产为例,根据产品要求与生产原则,对入炉条件进行确定。该项目利用70%电解铝液进行生产,采用完善的工艺配置,即熔化炉2台、保温炉2台、在线处理装置1台、铸造机1台,借助后两种装置进行熔体净化。在熔铸车间运行中,电解铝液作为入炉主原料,由其他电解铝厂提供,电解车间与熔铸车间的距离在1.5km,采用汽车运输原料。因电解槽内的熔体温度大多超过900℃,且原辅材料内含水量较高,铝液在槽内已经吸附了许多氢,其含量通常超过0.35ml/100g,夹渣含量也相对较高,导致铝液质量、供应速度无法得到切实保障。在铝与水蒸气相接触后,熔体内的氢平衡含量会随着炉内水蒸气的分压值发生改变,二者成正比关系。

3.2 净化对象

(1) 熔体内气体

在熔铸温度条件下,铝与氢气不相融合,不会产生化学产物,但氢在与铝接触后会产生明显的溶解,经过吸附、扩散和溶解的流程,在熔体内产生一定量的气体。针对该项目中炉气内水蒸气、氢气含量进行分析后,在掌握氢气溶解机理的情况下,可以看出铝内氢气并非源于炉气,而是从水蒸气中产生。可见,铝熔体内氢含量主要受合金成分、水蒸气分压、熔炼时间等指标的影响,还与原料原始状态、溶剂干燥度、生产技能水平等因素相关。上述因素均值得注意,否则势必会在一定程度上影响最终净化效果。

(2) 熔体内夹渣

该项目中铝熔体内夹渣主要源于熔炼期间产生的氧化夹渣、熔铸工具碎片,净化期间产生的碳化物、氟化物等,熔体内氢含量受夹渣影响最大。例如,夹渣含量为0.002%时,氢含量为0.2ml/(100g铝);夹渣含量为0.02%时,氢含量

为 0.35ml/(100g 铝)。在氢含量不变的条件下,夹渣量与针孔率成正比关系。在氢含量较低的情况下,针孔率一般相对较高,常规方式很难将其彻底清除。反之,在夹渣含量较少的情况下,氢气也相对较少,即便人为地将氢气注入熔体内,也会被自动脱离出来,使氢气的量恢复到原本数值。可见,熔体内夹渣与氢气间具有守恒性,铝内气孔主要受夹渣量的影响,只有做好净化工作,才可使熔体品质得到切实保障。

3.3 熔炼与净化技术

(1) 脱气工艺

该项目利用分压差脱气法,借助气体分压与熔体内氢气溶解度间的关联,对气相中氢气的分压进行良好控制。因熔体内气体平衡的氢分压与真实值存在偏差,由此形成较强的脱气驱动力,促使氢气能够迅速排出。在设备上采用保温炉进行除气,在炉侧安排精炼小车,此类设备带有较强的除气功能,可喷射出惰性气体,在分压差原理作用下,将熔体内的氢气清理出来;还应做好静置工作,便于熔体内气泡上浮,实现快速彻底除气的效果。该项目引进了 MDB-55 除气设备,与 SNIF 原理相同,并设置 55t/h 流量的除气箱,其处理能力为 60t/h。通过使用大流量除气箱,可使除氢效率达到最高。该设备中转子直径在 250mm 左右,底部安装 8 个带有喷气孔的叶面,可促进铝液在腔内与精炼气体均匀融合,还可在气体喷出后受到叶片旋转剪切,使其粉碎,从而得到更多细小气泡。

(2) 除渣工艺

该项目在熔铸生产期间,利用保温炉完成净化工序,可借助澄清原理静置除渣,其中澄清原理是借助部分金属氧化物,结合金属自身密度差、夹渣粒径等,在特定过热环境下,促进金属内悬浮物渣与金属本体发生脱离,在除渣后要求静置超过 15min,便于夹渣彻底排出;还可将精炼剂投入炉内,完成除渣目标;在炉侧安排精炼小车,此类设备带有除渣效果,还可促进碱金属清除,利用喷头喷入精炼剂,依靠吸附和溶解作用完成相关工作。在线处理方面,可利用双级过滤设备,即深床过滤设备和陶瓷板过滤设备,在常规铝合金熔铸期间,熔体无需利用深床设备,但若对超薄铝箔类产品进行生产时,则要借助深床过滤来提高效果。

(3) 熔炼过程控制

除了有效净化熔体内氢气与夹渣之外,还应注重熔炼过程的质量把控,其技术要点如下。

首先,尽量选择含渣量较少、干燥性较强的原料与工具,在将各类炉料与器具放入炉前,对泥土、油污等进行清理,正式入炉前做好预处理工作,尽量降低熔炼温度,否则很容易受高温影响出现氧化现象,使金属液体内部气体含量增加,导致铸锭夹渣、质量缺陷产生。但是,若铸造温度控制过低,同样会因金属熔体中熔渣与析出气体无法及时浮出水面,而产生气孔、夹渣等情况。

其次,在铝合金溶解度方面,受温度逐渐提升的影响,溶解度也逐渐增加。这就要求在达到精炼效果的同时,还要尽

量保持低温操作,预防熔体热量过高或者保温时间过长。在炉内精炼完毕后,需要在生产环节二次精炼,并确保炉膛清洁,将炉膛内结渣清理出来。根据测定结果可知,在预备铝电解槽生产期间,电解原铝内的 Na 质量分数通常在 $80 \times 10^{-4}\%$ — $150 \times 10^{-4}\%$,常规重熔所用的铝锭中 Na 含量在 $13 \times 10^{-4}\%$ — $32 \times 10^{-4}\%$,将铸锭反复净化处理后,可与压延加工要求相符^[3]。

3.4 应用效果

经过上述操作,氢气与夹渣的清除效果如下。

(1) 除氢效果

利用 HYSKAN II 型号的侧氢仪,将其设置在除气装置入流槽的位置,对 5052 铝合金熔体内的含氢量进行检测。根据测试结果可知,在入口流槽位置,铝熔体内的氢气含量为 0.28ml,出口位置则为 0.31ml,氢气去除率达到 50%。

(2) 除渣效果

在恰当点位取试样,开展金相低倍试验,没有发现夹渣存在。根据生产实践结果可知,经过上述净化技术应用后,氢气含量不足 0.15ml/(100g 铝),除气效果十分明显;在高镁铝合金净化中,利用 2%—5% 的 Cl_2 的氮氯混合气体进行精炼,可使氢气、夹渣去除效果更加理想。为了保证安全,可在除钠剂基础上将 C_2Cl_6 融入进来,强化精炼效果。究其原因,在添加 C_2Cl_6 后,与熔体发生接触产生化学作用,形成带有挥发性的 AlCl_3 ,大量气体参与精炼,实现除气、除渣的目标。

4 结语

综上所述,在利用电解铝液生产坯料期间,熔体净化对产品冶金质量具有较大影响,应积极实施熔剂除渣、气体吹洗与固体净化、过滤精炼等方法,使熔体纯度与洁净度得到极大提升,彻底清除铝液内的气体与夹渣,使氢含量与钠含量均满足标准要求。根据该项目成果可知,在入口流槽与出口位置进行氢气含量对比时,发现含量从 0.28ml 降低到 0.31ml,氢气去除率超过 50%;取样开展金相低倍试验后,没有发现夹渣存在,这意味着取得了理想的除气、除渣效果。

参考文献:

- [1] 沈海鸣. 用电解铝液生产铝合金扁锭的熔体净化[J]. 有色金属加工, 2020, 37(05): 17-19.
- [2] 武元, 梁鲁清. 电解铝液直接生产 1235 合金双零箔铸轧坯料的工艺研究与实践[J]. 铝加工, 2019, (05): 41-44.
- [3] 陈文勇, 楼华山. 铝熔体净化用功能化多孔碳石墨材料制备合成的研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(09): 1138-1143.

作者简介: 樊立(1989-), 男, 陕西镇安人, 大学本科, 助理工程师, 主要从事铝液铸造、液压支架生产管理、精益管理研究。