

碳热还原氯化法炼铝真空炉试验研究

王平艳¹, 杨部正², 戴永年², 刘永成²

(1. 昆明理工大学 生物与化学工程学院, 云南 昆明 650224

2 昆明理工大学 真空冶金及材料研究所, 云南 昆明 650093)

摘要: 设计出在真空下用碳热还原及低价氯化物分解法从含铝原料炼铝的真空炉, 通过试验证明此设备能满足用碳热还原及低价氯化物分解法从含铝原料炼铝对设备提出的要求, 并将此设备成功应用于用碳热还原及低价氯化物分解法从 Al_2O_3 中炼铝的试验中。

关键词: 炼铝; 真空炉; 碳热还原; 低价氯化物; 真空冶金

中图分类号: TF062 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2005)06-0021-03

Study on Vacuum Kih for the Production of Aluminum from Aluminum-Bearing Materials by Carbothem ic Reduction-Chlorination

WANG Ping-yan¹, YANG Bu-zheng², DAI Yong-nian², LIU Yong-cheng²

(1. Faculty of Biological and Chemical Engineering Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China

2 Institute of Vacuum Metallurgy and Material Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract The vacuum kih for the production of aluminum by carbothem ic reduction of aluminum - bearing materials with the aid of monochloride decomposition under vacuum is designed in this paper. It is demonstrated through test that the equipment can suit the aluminum production way, and the equipment is used successfully in the test of production of aluminum by carbothem ic reduction of Al_2O_3 with the aid of monochloride decomposition - process in the vacuum.

Key words production of aluminum; vacuum kih; carbothem ic reduction; monochloride; vacuum metallurgy

0 引言

铝的生产经历了从电热法到电解法的过程^[1,2]。铝最早是用电热法来提取。早在 18 世纪戴维 (H. Davy) 就用电热——电化学法分离出少量的 Al-Fe 合金; 但由于还原剂昂贵 (如用钾、钠、镁等), 产量都不大。1886 年电解法炼铝出现, 铝的生产获得了转机。此法一直延续至今。经过数代人的不断研究, 电解铝工业得到了不断完善, 但尽管如此, 电解炼铝的工艺还是存在很多问题^[3], 如需大量的很纯的氧化铝原料, 能耗巨大, 基建投资及材料消耗惊人, 铝电解生产过程中产生大量的污染物等等。

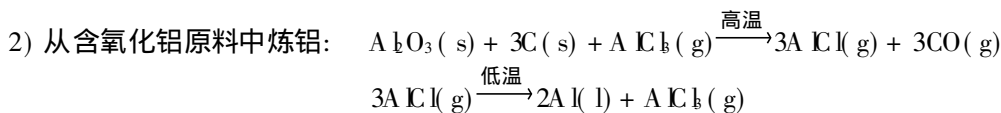
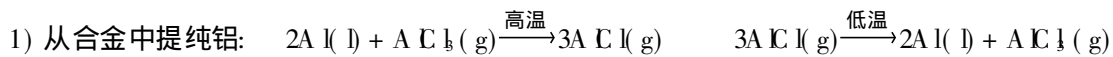
因此, 在不断改进电解炼铝方法的同时, 许多科研工作者还开展了非电解炼铝方法的研究, 其中碳热还原及低价氯化物分解法从含铝原料中直接炼铝就是一种。

1 碳热还原氯化法从含铝原料炼铝的机理

三价铝的化合物 (如: $AlCl_3$, AlF_3 , Al_2S_3 等) 与合金中的铝 (或者与氧化铝或其它的含氧化铝铝原料在碳的存在下) 在高温下反应, 生成具有挥发性的低价铝化合物, 此化合物在高温下 ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$) 稳定, 而当温度下降时, 此低价铝化合物分解为金属铝和三价铝化合物, 从而将金属铝与含铝原料中的其它成分分开。其机理 (以三氯化铝为例) 可用如下的方程式来表示:

收稿日期: 2004-09-06

第一作者简介: 王平艳 (1973~), 女, 在读博士研究生。主要研究方向: 真空炼铝。E-mail: wpyan2002_studen@sina.com



在此机理中,反应的关键步骤是第一步在高温下的反应,在常压下,需达到1900℃以上的高温;而第二步只要在1000℃以下,就可以快速进行.由上述的反应方程式来看,第一步反应,从反应物到产物是一个气体体积增加的反应,因此按理来说降低压力可以大大提高反应速率,并降低反应温度,也就是说在真空下进行更有利于此反应的发生.

2 用碳热还原及低价氯化物分解法从含铝原料炼铝的真空炉

自从1939年威尔穆(Ch B Wilmore)发现低价氯化物^[3,4]以来的近80年的时间,人们就不停地研究用碳热还原及低价氯化物分解法从含铝原料炼铝,但直到今天该法也未实现工业化.原因之一就是设备的问题,关于这一方法所使用的设备必须解决以下的问题:

1) 温度:此反应要在1200℃以上的温度下进行,因此设备的供热问题必须解决.

2) AlCl的快速冷却分解:AlCl必须快速冷却到600℃左右使其发生分解反应,得到铝,否则如果有CO存在,会发生逆反应使反应失败.

3) AlCl的回收:常压下AlCl₃的升华温度为189℃,因此它的冷凝回收就比较困难.

4) 如果反应系统的反应温度一般要在1200℃,而AlCl₃的升华温度为189℃,因此所设计的反应设备必须能分为反应区、AlCl₃的升华和AlCl冷却分解区,使AlCl₃的升华单独在一定区域进行,否则未等反应开始AlCl₃就已升华跑掉了,不能达到反应的目的.

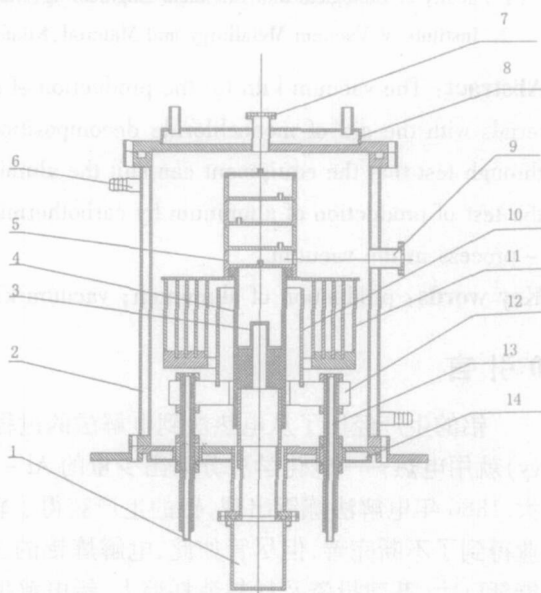
就设备而言,曾有过常压的或真空的管式炉、喷射炉,针对此反应系统对设备提出的以上几点要求,作者本人通过研究并设计出适合于真空状态下进行碳热还原及低价氯化物分解法从含铝原料炼铝的真空炉,此炉解决了AlCl的快速冷却分解得到Al和AlCl₃,AlCl₃的冷凝回收问题及AlCl₃的单独升华问题等等.真空炉的结构如图1所示.

2.1 真空炉的工作原理

真空炉的工作原理如下:当真空炉内的真空达到40 Pa左右时,给水冷电极通电,石墨发热体加热使坩埚的温度上升,氧化铝和碳的混合物团块就放在坩埚中,当坩埚的温度升到一定时,采用外加热的方式使氯化铝升华装置升温到150℃以上,此时AlCl₃成为气态进入坩埚的底部,并通过气体喷头进入装有碳及含铝原料混合物的坩埚中发生反应,反应得到的AlCl₃气体往上走进入冷凝盘,并在冷凝盘中发生冷凝分解(600℃左右)得到固体铝和AlCl₃气体,AlCl₃气体继续往上走,并在顶冷凝盘和真空炉盖上得到冷凝.整个工作过程中用真空泵给真空炉系统抽真空,真空炉的炉盖、炉底、炉壳及水冷电极中通冷却水.

2.2 真空炉的控温测温系统

真空炉的控温主要靠调节通入设备的电流电压进行控制,整个系统的测温点有三个:坩埚的反应区、底蒸发盘和顶蒸发盘.其中底蒸发盘和顶蒸发盘的温度采用铠装热电偶,坩埚反应区的采用钨铼热电偶进行测量.



1. 氯化铝升华装置 2. 真空炉炉壳 3. 气体喷头 4. 石墨坩埚
5. 石墨冷凝盘 6. 冷却水出口 7. 热电偶锥套 8. 炉盖 9. 热电偶锥套 10. 石墨发热体 11. 石墨隔热套 12. 发热体底座
13. 水冷电极 14. 炉体底盖

图1 真空炉的结构示意图

Fig.1 Structural representation of the vacuum kiln

3 真空炉的测试及应用

3.1 底蒸发盘、顶蒸发盘和坩埚反应区的温度关系的测试

所得到的结果见图 2

由图中的数据可知: 本设备反应区的温度可达到 1 450 °C 以上, 完全能满足试验要求; 当反应区的温度达到 1 450 °C 时, 从底蒸发盘到顶蒸发盘的温度跨度为 800 °C 至 150 °C, 在此范围内一定有一冷凝盘能实现 $AlCl_3$ 的冷凝分解得到金属铝; 顶冷凝盘的温度在 150 °C 以下, 能满足 $AlCl_3$ 的冷凝回收条件。

3.2 该设备的应用

将此真空炉用于真空下从 Al_2O_3 中用碳热还原及低价氯化物分解法炼铝的试验, 来检测此设备是否设计合理。

3.2.1 试验原料

- 1) 工业氧化铝 (中州铝厂生产);
- 2) 煤: 采于云南师宗五一法召斜井, 其性质见表 1;

表 1 煤的性质

Tab 1 The properties of the coal

全水份	水份	灰份	挥发份	全硫	弹筒	粘结	固定炭
收到基	空干基	干燥基	干燥无灰基	空干基	发热量	指数	干燥基
$M_{ar} / \%$	$M_{ad} / \%$	$A_d / \%$	$V_{daf} / \%$	$S_{t,ad} / \%$	$Q_{b,ad} / M J \cdot kg^{-1}$	G	FCd / %
3.48	0.72	16.13	20.78	0.49	29 967	77.8	66.45

- 3) 三氯化铝 (分析纯)。

3.2.2 试验操作

- 1) 按比例将氧化铝、碳混合均匀, 放入适量的水调制, 用小型压片机将物料压制成小片, 放入箱式电炉中烧结, 将电炉温度控制台设置在 300 °C, 保温 30 min
- 2) 将烧结好的物料经称量后放入坩锅中, 称取适量的氯化铝经引入管放入氯化铝升华装置中, 然后将装有物料的坩锅放入真空炉。
- 3) 将蒸发皿按顺序排好依次放入真空炉中起冷凝氯化铝的作用。
- 4) 密封真空炉, 开真空泵抽真空, 待真空度低于 80 Pa 时开始加热升温, 同时开冷却水。
- 5) 待反应区温度升到一定数值时, 开始加热氯化铝, 其升华温度为 183 °C。
- 6) 经过反应一定时间后, 关闭加热电源, 降温。
- 7) 待炉温降至室温后, 关真空泵、冷却水。
- 8) 开炉, 取样、称量。

3.2.3 实验结果

经过试验知道: 当煤和氧化铝的配比适当、真空度为 60 Pa 坩锅反应区温度为 1 110 °C 左右、底蒸发盘温度为 700 °C、顶蒸发盘温度为 70 °C 时, 在底蒸发盘能得到金属铝, 同时在顶蒸发盘中也能回收得到 $AlCl_3$ 。所得铝的大小、形状如图 3 所示。

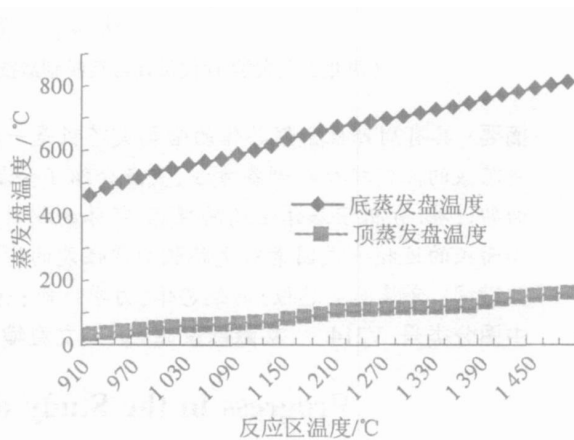


图2 锅反应区温度与顶蒸发盘温度及底蒸发盘温度的关系图
Fig.2 Relationship among the temperature of the reaction area in the crucible, the temperature of the upper evaporative plate and the temperature of the base evaporative plate

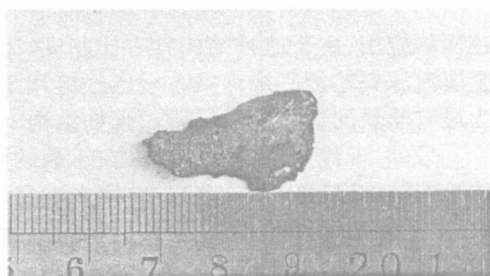


图3 真空炉中底蒸发盘上所得的金属铝
Fig.3 Aluminum collected from the base evaporative plate in the vacuum kiln

(下转第 33 页)

表 1 频率与输出幅值

Tab 1 Frequency vs output amplitude

频率 /Hz	10	20	100	1 000	10 000	19 000	19 500	20 000
峰 - 峰值 V_p/V	1.60	1.89	1.91	1.99	1.92	1.87	1.80	0.27

由表 1 可看出该声卡在 20~19 500 Hz 的范围内幅值变化在 10% 之内 (若要进一步提高幅值精度, 可采用计算机算法实现幅值补偿)。此外, 经测试, 由于采用数字算法, 频率精度可以忽略不计。

此外, 在多台计算机上进行了类似测试, 结果基本类似。综合考虑声卡的幅频特性和总谐波失真, 选用该算法并基于声卡实现的虚拟式信号发生器在正弦信号输出时在 100~19 000 Hz 内有较好的工作品质 (注: 若是非正弦信号, 如三角波等, 考虑保留 5 次谐波, 频率上限可控制在 4 000 Hz 左右), 基本可满足需要。

4 结 语

测试结果表明上述递推算法可有效实现以计算机为平台的虚拟式信号发生器功能。应指出的是本算法并不仅限于计算机声卡输出, 对专用 D/A 卡同样有效, 若使用的 D/A 卡有较好的品质, 则基于该算法可有效实现宽工作频带的高品质虚拟式信号发生器。本方法为虚拟式信号发生器的开发提供了一种有效的实现途径。

参考文献:

- [1] 王春森. 程序设计 [M]. 北京: 清华大学出版, 1999 322~323.
- [2] Recursive Algorithm [OL]. http://www.cs.odu.edu/~toila/nerzi/content/recursive_alg/rec_alg.htm 2005-01-22
- [3] Soundcard Audio Tool&Toys [OL]. <http://www.tedmind.org/audio/>, 2005-01-22

(上接第 23 页)

经过测量此金属颗粒中主要含金属铝, 其次还有少量的铁、硅、钛等杂质。其中 Al% 为 84.46%, Fe% 为 0.051%, Si% 为 0.29%, 而 Ti% 小于 0.5%。

3 结 论

通过试验, 得知此设备适用于真空下从 Al_2O_3 中用碳热还原及低价氯化物分解法炼铝的试验研究, 当真空度为 60 Pa 坩埚反应区温度为 1 110 °C 左右、底蒸发盘温度为 700 °C、顶蒸发盘温度为 70 °C 时, 在底蒸发盘成功得到金属铝, 同时也在顶蒸发盘中回收得到 $AlCl_3$ 。

参考文献:

- [1] 杨重愚. 轻金属冶金学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991. 35~40.
- [2] 陈丽霓. 轻金属冶炼与环境保护 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991. 27~30.
- [3] 东北工学院有色系轻金属冶炼教研室. 专业轻金属冶金学 (电冶铝部分) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1960. 352~354, 410~418.
- [4] 吴国元, 戴永年. 铝的低价化合物热分解法炼铝 [J]. 昆明理工大学学报 (理工版), 2001, 26(6): 106~109.