

铝的低价化合物热分解法炼铝^①

吴国元¹, 戴永年²

(1. 云南大学材料系, 云南昆明 650091; 2. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南昆明 650093)

摘要 对低价氧化铝、低价硫化铝、低价卤化铝(包括低价氟化铝、氯化铝、溴化铝)等低价化合物的热分解方法, 用于从硅铝合金中提取金属铝及高纯铝的制备进行了综述. 同时, 对低价化合物法从铝矿直接提取金属铝作了概述, 并介绍了本文作者在这方面所做的一些工作.

关键词: 炼铝; 低价硫化铝

中图分类号: TF11 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2001)06-105-04

0 前言

电解法炼铝存在着诸多局限性, 人们从来没有放弃研究新的炼铝方法来替代电解炼铝方法的努力. 用炭来还原氧化铝制取铝的试验研究就曾是许多炼铝工作者的努力方向之一, 并为之付出了艰辛的劳动. 其中电热法炼铝和高炉炼铝就是较有前途的两种炼铝方法. 多年来的研究使电热法在生产硅铝合金及其它铝合金中获得了极大的成功, 只是在由铝合金进一步炼铝过程中因成本过高而出现困难. 同样, 从现阶段的研究看, 高炉炼铝的产物也是铝合金, 进一步的炼铝存在着和电热法同样的困难. 尽管如此, 由于电热法炼铝和高炉炼铝具有原料广泛、热效率高、生产能力大等电解法无法比拟的优越性, 对它们的研究必将继续深入.

至于从铝合金中提取纯铝的方法有电解法、铝及镁等金属的选择溶解提炼法, 此外尚有真空蒸馏法、低价卤化物分解法、烷基铝法及晶析分离法等. 从铝硅合金中提取纯铝的各种方法当中, 低价化合物蒸馏法是较晚发展起来的一种, 在六、七十年代在企业中曾进行过大规模研究, 由于设备材料及成本等方面的问题而停止了研究. 此种方法的原理在于: 三价铝的化合物与合金中的铝在高温下反应, 生成具有挥发性的低价铝化合物, 低价铝化合物在低温下分解为金属铝和三价铝化合物, 而合金中的其他成份则很少起这种反应. 这样, 金属铝就跟合金中的其他成份分开, 采用此种方法还可以从铝的金属间化合物中提取出铝来.

最初, 1939年威尔穆(Ch. B. Willmore)发现低价氟化物, 以后 Zintel 与 E. J. Kohlmeyer 发现低价氧化物. 1942年 Weiss 发现低价氯化物与低价溴化物. 1943年 Klemm 发现低价硫化物, 低价硒化物及低价碲化物^[1].

1 用低价化合物热分解法从硅铝合金中提取金属铝及高纯铝

由于铝的沸点(2500℃)很高, 所以企图用蒸馏的方法直接从铝硅合金中分离出铝是很困难的. 自从低价化合物被发现以来, 人们就曾想方设法利用低价化合物的生成条件及其特性从一次硅铝合金中提取工业纯铝, 为此做了大量的研究工作.

1.1 低价铝的氧化物^[2]

已经确定出铝与 Al_2O_3 在高温、真空下作用能生成 Al_2O :



该化合物在冷却时分解成纯铝及氧化铝. 1955年 C. N. 郭斯伦用 1g Al_2O_3 与 0.3g 金属铝(99.99%),

① 收稿日期: 2001-06-18;

第一作者简介: 吴国元, 男, 1967年生, 博士, 发表论文近三十篇; 研究方向: 环境材料, 能源材料.

在炭化钛容器中加热到1500~1700℃(残压133.3Pa),在试验中发现Al₂O₃的重量损失为0.009g~0.20g,而铝为0.13g~0.24g,分析的结果指出:在固体残渣中Al/O比率为2.8~3.1,而计算的气相组成应为2.2~2.3(Al/O原子比).这样产物的分子式接近于Al₂O,该化合物是从反应:4Al(g)+Al₂O₃(s)=3Al₂O(g)中生成的,生成Al₂O的反应也在其他冶金过程中发现.当铝热还原时生成挥发性的Al₂O便是进行该反应的可靠保证,而在相反的情形下,如在还原时生成了Al₂O₃,则妨碍了这一反应的进行.当Al在反射炉中熔化时,如在铝液层之上不加熔剂覆盖,则在反射炉的冷凝带中发现整块的灰墨色的沉积物,此物是由Al₂O₃与金属Al组成的.1949年葛鲁勃等在真空中1800~1900℃下研究了Al₂O₃与硅铁所起的反应.发现在温度较低的凝结带内有低价氧化硅(SiO),而在温度较高的凝结带内有低价氧化铝(Al₂O),因而认为在这些条件下,反应按下式进行:



通过亚铝氧化物从铝硅合金(85.4% Al; 14% Si及0.6% Fe)中提炼得的铝,硅含量降低到0.3%以下,铁降低到0.1%以下.当合金的硅含量高时,硅大量地转到冷凝物中.因此,反应的气态产物是由Al₂O、SiO及Al组成.由于氧化铝为硅所还原,所以残余合金中富有金属铝.

经过多次试验,用该法提取铝均未取得良好的结果.并且该法要求相当高的温度(1500~1800℃)和高的真空度,此外该法制得的最终产物是铝、氧化铝和少量硅的混合物,在工业上应用前景不大.

1.2 低价铝的卤化物

通过亚铝卤化物,尤其是通过氟化亚铝和氯化亚铝的生成和分解,从铝合金提取纯铝或制取超纯铝,具有较大的实际意义和发展前途.

1.2.1 低价铝的氟化物

经低价氟化铝从一次合金或粗铝中提取纯铝的方法,系按下列方程式进行:



将冰晶石或AlF₃与铝或含铝材料混合或制团,在真空下加热到1000~1200℃便生成AlF,AlF仅能以气体状态存在,冷却时便分解为铝及氟化铝.从铝硅合金中蒸馏铝时,只是在温度近于1200℃时才得到令人满意的铝提取率.

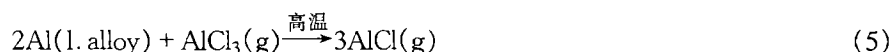
根据实验结果,AlF₃对Al的重量比最好为3,从理论上计算,每千克Al需1.55kgAlF₃,可自铝硅合金(12.8%~38.3%Si)中制得含0.5%~3.5%Si的金属铝,硅含量随着原始合金中硅含量的增高而增加.升华氟化铝可循环使用.

按A.И.别略耶夫和Л.А.费尔萨诺娃的资料,通过一氟化铝经三次蒸馏可制取含铝99.999%的特纯铝,我国原东北工学院的轻冶教研室曾试制了用低价化合物蒸馏法制取高纯铝的装置.

该法的优点是过程的温度较低(在真空中为1000℃左右),从制取超纯铝的工艺考虑,氟化铝经几次蒸馏即可除掉其中的杂质,氟化亚铝分解后,铝被包裹于纯氟化铝粉末中,因而不被容器污染,氟化铝不水解,有利于工作,并有利于真空设备的维护.其主要缺点则是:实现连续真空蒸馏过程困难,以及蒸馏铝和氟化铝的同时冷凝使得难于直接得到密集的铝.此外,同时具有化学稳定性和机械强度大的炉衬材料也难于选择.

1.2.2 低价铝的氯化物^[3~4]

低价氯化铝的生成反应与分解反应方程式如下:

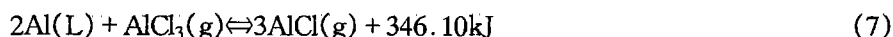


低价氯化铝法的特点是:(1)固体氯化铝在183℃升华,因此气体AlCl₃很容易制取;(2)低价氯化物的生成温度低(700~800℃);(3)在冷凝器中分解出来的是液体Al与气体状态的AlCl₃,Al致密地冷凝下

来,而气体 AlCl_3 和 Al 分开以后,就有可能循环使用;(4) 消耗能量不多.

低价氯化铝的生成反应在温度 120°C 时达到 100%.

根据反应平衡的测定, Weiss 确定出低价氯化铝的生成热为 71.06kJ/g 分子, 熵为 230.3J/g 分子, 同时计算出 AlCl 生成反应的热量为 346.10kJ (相当于 1.78kW/kg 铝):



1.78kW/kg 为理论数值, 实际上的能量消耗视操作条件而定. 总的看来, 每公斤铝需要的能量不多.

前苏联莫斯科有色金属黄金学院先使成份为: $57.7\% \text{Al}$ 、 $34.5\% \text{Si}$ 、 $4.45\% \text{Fe}$ 、 $3.4\% \text{Cu}$ 的电热法一次 Al-Si 合金进行热过滤, 后应用低价氯化物蒸馏法从中提取得含 Si 0.0157% 与 Fe 0.02% 的纯铝, 并从事了用低价氯化铝法精炼粗铝的试验, 取得了满意的结果. 加拿大铝业公司对于歧解法, 进行过长时间较大规模的研究, 所采用的方法包括五个环节^[5]: (1) 电热法制取粗合金; (2) 铝硅合金和 AlCl_3 气体在反应炉内发生反应, 温度为 1300°C ; (3) 卤化物同低价卤化物在分馏室内蒸发分离; (4) AlCl_3 的补充是用氯气和高铝合金(液态)反应而得; (5) 在冷凝器中, AlCl 歧解得纯铝和 AlCl_3 气体, 后者返回使用.

加拿大铝业公司于 1961~1962 年底以 400 万美元的投资在魁北克省的阿尔维达建了一座年产 $6000\sim 8000\text{t}$ 的试验工厂^[5], 所用方法为低价氯化铝分解法, 由于流程简单, 基建投资大大降低.

我国的原东北工学院在低价铝, 尤其是在低价铝的氯化物精炼 Al-Si 合金方面进行了许多工作.

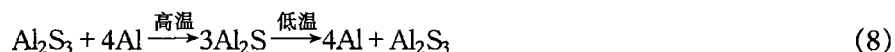
通过氯化亚铝蒸馏铝硅合金以制取纯铝的主要优点是: 可以得到不含盐类杂质的凝聚态的铝, 作业可以连续进行. 但同时由于一卤化铝的化学活性很高, 给设备构成造成困难, 如含有氧化钙、氧化硅、氧化镁和氧化钛的耐火材料, 因这些氧化物与低价氯化铝反应而不能应用. 因此, 一氯化铝法要在大规模的工业上应用, 还必须研究出比较便宜和稳定的结构材料.

至于溴、碘, 由于其价格昂贵, 所以通过这些元素的低价铝化合物以提取纯铝是有一定困难的.

1.2.3 低价硫化铝与低价硒化铝

1943 年克林的研究发现: 当 Al_2S_3 与金属 Al 在刚玉舟中一起加热到 1300°C (在真空中) 则发现一种非常容易挥发的产物, 其中含 $33\% \text{S}$ 与 $64\% \text{Al}$, 因此推论生成的挥发物为 Al_2S . 克林还发现了 Al_2Se .

Al_2S 与 Al_2Se 均在低温下分解, 分解产物为 Al 与 Al_2S_3 (或 Al_2Se_3), 所得结果可用如下两个反应表示:



用低价硫化铝与低价硒化铝从硅铝合金中提取纯铝的试验报道极少. 用铝的低价化合物分解法自铝合金中制取纯铝的研究在本世纪五、六十年代曾相当活跃, 并取得很大的成就. 后由于材料及成本问题而停止, 这一点也正是电热法炼铝及铝合金问世以来到现在, 在工业上只用于生产硅铝及其它铝合金而未生产工业纯铝的原因.

2 低价化合物法从铝矿直接提取金属铝

自从低价铝化合物发现后, 从氧化铝或铝矿直接提炼金属铝的方法一再被研究过.

威尔穆最早提出, 低价铝化合物不仅可以从金属铝制取, 也可以从氧化铝与炭的混合物中制取:

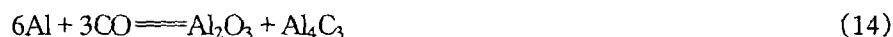


反应(10)在 1500°C 与 $P_{\text{co}} = 4.0 \times 10^3\text{Pa}$ 下达到很大的速度, 生成的 AlCl 气体会在冷却时分解为金属铝与 AlCl_3 .

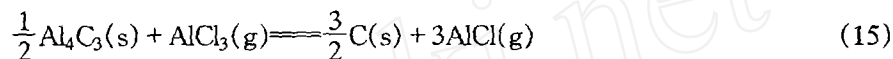
文献[6]将氧化铝、硫化铝以及碳混合后加热至 1000°C 以上生成低价硫化铝, 而后冷却分解为纯铝及硫化铝. 硫化铝返还过程使用, 其反应式如下:



文献中还用铝矿石代替纯氧化铝进行试验,获得99.6%的金属铝.在反应(11)中由于气体产物AlCl或Al₂S与CO一起出来,于是从AlCl或Al₂S分离出来的Al就不可避免地要与CO起二次反应,结果生成Al₂O₃与Al₄C₃.



如果将生成的气体产物快速地冷却,则仅得到极其细微的铝粉,在其表面上还覆盖着一层Al₂O₃或Al₄C₃,这是主要的困难所在,因此这一方法至今仍处于实验室阶段.针对这一过程中生成铝的再次炭化及氧化的困难,Ginsberg和Sparwald从事了如下实验^[7-8]:



反应生成的粉末表面层Al₄C₃可通过(15)式予以分解,Al₂O₃在循环中可以消除.本文作者等通过特殊设计的真空炉,用Al₂S₃取代铝的卤化物从氧化铝直接炼取铝,使成本便为低廉,同时可避免卤化物对炉子内部的腐蚀.他们用本方法制得纯度大于96%的铝,并重点研究了低价硫化铝法直接制铝的机理及反应动力学.

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 中南矿冶学院冶金系轻金属冶炼教研组.轻金属冶金学(金属铝生产).北京:冶金工业出版社,1959.
- [3] [日]田道伊佐雄,今村尚雄,迟田良夫,高桥恒夫.电气化学,1964,12(4).
- [4] 吴国元.低价硫化铝法自氧化铝炼铝及其应用的研究[D]:[博士论文].保存地点:昆明理工大学材料与冶金工程学院,1999.
- [5] 冶金工业部有色冶金设计总院铝镁处.国外铝镁钛工业[M].北京:中国工业出版社,1964.
- [6] 美国专利 No2843475.
- [7] O. Winkler. VACUUM METALLURGY[M], ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM - LONDON - NEWYORK, 1971.
- [8] H. GINSBERG AND V. SPARWALD, ALUMINIUM, 41(1965) 181, 219.

Smelting Aluminum with Pyrogenation of Sub-compound of Aluminum

WU Guo-yuan¹, DAI Yong-nian²

(1. Department of Materials, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. The Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract The method of smelting aluminum from Si-Al alloy and aluminum ores straightly to produce high pure aluminum with pyrogenation of sub-compound of aluminum is introduced summarized in this paper. Some works of smelting aluminum with pyrogenation of sub-compound of aluminum done by the authors of this paper is summerized.

Key words: smelting aluminum; sub-sulphide of aluminum