

# 电解法直接制取 Al-Si-Ti 合金工业试验<sup>①</sup>

黄英科 肖辉照 彭德泉

(江西萍乡铝厂, 萍乡 337016)

**摘要** 论述了在 60 kA 铝电解槽中直接制取 Al-Si-Ti 合金的工业试验过程和试验条件, 对试验结果以及试验过程的工艺制度和最佳选择范围作了详细分析, 并对试验制取的 Al-Si-Ti 合金的应用效果作了介绍。

**关键词** 电解制取 Al-Si-Ti 合金 工业试验

铝硅合金在工业上用途广泛。世界铝产量中约有 25% 被用于生产铝硅合金, 我国的铝硅合金消耗量达  $1.5 \times 10^5$  t/a 左右, 随着相关工业的发展, 其消耗量将会越来越大。目前国内生产含钛铝硅合金的传统方法是采用对掺法配制, 用这种方法虽然能制取符合要求的合金, 但生产流程长、能耗大、成本高, 并且还需消耗昂贵的金属钛。为了克服这些缺点, 世界上不少国家在寻求工艺上更简单、经济上更合算的生产方法。例如首先在铝电解槽中分别制取铝硅合金和铝钛合金, 然后将两种合金采用对掺法重熔配制。这种分两步进行的生产流程仍嫌过长, 并且仍然造成了二次能源的消耗。1979 年我国郑州轻金属研究院与河南焦作化工总厂、焦作铝厂合作进行过向铝电解槽 (12 kA 槽) 添加经过除铁处理的铝土矿粉的半工业试验<sup>[1, 2]</sup>, 目的是直接制取含钛铝硅合金。但由于试验中添加的除铁铝土矿粉溶解速度很快, 结壳性能差, 难以形成槽面结壳, 且合金中平均含钛量过高, 在槽内和浇铸时均产生钛的偏析, 因此在电解工艺技术上未能彻底过关。对于类似的向铝电解槽内添加经过预处理的铝土矿粉以生产铝硅钛合金的半工业性或工业性试验, 国外尚未见有文献公开报导。

1991 年 3~9 月, 江西萍乡铝厂与郑州轻金属研究院和中南工业大学合作, 采用经过除

铁处理的铝土矿粉在 60 kA 铝电解槽内直接制取铝硅钛合金的工业试验, 制取的 Al-Si-Ti 合金经国内数家单位应用, 均认为性能良好。

## 1 试验方法

试验采用的方法是将经过除铁处理的铝土矿粉 (本文将其称为硅钛氧化铝) 与工业氧化铝按比例混合加入 60 kA 铝电解槽内, 直接电解制取铝硅钛合金。

### 1.1 试验条件

#### 1.1.1 试验槽的选择

选 60 kA 铝电解槽系列中的 2# 槽和 4# 槽作为试验槽。为便于掌握试验过程对电解槽阴极结构的影响, 在试验前和试验结束后分别对试验槽和非试验槽 (与 2#、4# 同龄的 5# 槽) 的槽底电压降进行了检测, 检测数据见表 1。

表 1 试验槽与非试验槽的槽底电压降

槽别	试验前槽底 电压降 (3月10日测) /mV	试验后槽底 电压降 (9月30日测) /mV	前后差值 /mV
2# (试验槽)	550	575	+25
4# (试验槽)	562	586	+24
5# (非试验槽)	556	585	+29

表 1 的数据表明, 试验过程对槽底电压降的影响与非试验槽同期对比无明显差别, 可以

① 收稿日期: 1994-04-28

认为试验过程对阴极结构无明显影响。

### 1.1.2 硅钛氧化铝的化学成份

试验前对硅钛氧化铝进行了多次取样分析,以精确掌握其中SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>以及杂质(如Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的含量。分析结果列于表2。

表2 硅钛氧化铝的化学成份(%)

试样号	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1#	73.92	22.41	1.37	0.62
2#	76.38	20.44	1.33	0.51
3#	74.90	22.67	1.31	0.54
平均值	75.07	21.84	1.34	0.56

### 1.1.3 试验槽的电解质体系及组成

试验槽的电解质体系为Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-MgF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>,与目前工业铝电解槽生产工业纯铝采用的电解质体系大同小异。试验进行40天后取样分析,其组成成份见表3。

表3 试验槽的电解质组成

试样号	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> (分子比)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaF <sub>2</sub> (%)	MgF <sub>2</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)
1# (取自2#槽)	2.8	7.18	6.82	2.70	1.47	0.150
2# (取自4#槽)	2.9	6.26	3.25	1.29	0.87	0.075

试验槽的电解质组成在试验期间是不断变化的,但体系却不变。

### 1.1.4 主要技术条件

由于试验过程不同于工业纯铝生产过程,因此试验槽的技术条件与非试验槽有一定差别。试验槽主要技术条件见表4。当试验过程受到某些外部条件的不利影响时,则主要技术条件也应作相应调整。

表4 试验槽主要技术条件

技术条件项目	参数
槽工作电压	4.40~4.50 V
电解质熔液水平	17~20 cm
合金液水平(出合金液后)	18~20 cm
电解质分子比	2.8~2.9
阳极效应系数	0.5~1.0 次/槽日

### 1.2 加料方法和加工制度

将硅钛氧化铝与工业氧化铝混合加入试验

槽内,配料比例根据Al-Si-Ti合金的成份要求而确定。采用每2h加工一次制,即每隔2h打壳并加入混合料一次。

## 2 试验结果

试验于1991年3月11日正式开始投料,至同年9月底结束,试验过程进行了近七个月,共制取Al-Si-Ti合金122.815t。

### 2.1 铝硅钛合金的化学成份含量

在试验过程中硅含量控制在12.0%以下,钛含量控制在1.0%以下,杂质铁含量控制在0.5%以下,试验制取的Al-Si-Ti合金的化学成份分析结果列于表5(各月的平均值)。

表5 铝硅钛合金化学成份含量(%)

月份	Al	Si	Ti	Fe
3	余量	4.09	0.39	0.27
4	余量	8.50	0.77	0.32
5	余量	9.42	0.84	0.34
6	余量	9.56	0.80	0.32
7	余量	9.94	0.78	0.34
8	余量	10.70	0.87	0.38
9	余量	10.83	0.91	0.45

### 2.2 技术经济指标分析

试验槽的主要技术经济指标列于表6。为便于对比,表6中同时列出非试验槽的同期指标。

表6 试验槽与非试验槽同期主要技术经济指标(3~9月平均值)

指标名称	试验槽	非试验槽	对比差值
电流效率(%)	73.86	84.12	-10.26
槽平均电压/V	4.532	4.542	-0.010
直流电单位耗量 /kW·h·t <sup>-1</sup>	18282	16055	+2227
工业氧化铝单位耗量 /kg·t <sup>-1</sup>	840	2049	-1209
硅钛氧化铝单位耗量 /kg·t <sup>-1</sup>	1132	0	+1132
氟化盐单位耗量 /kg·t <sup>-1</sup>	56	56	0

从表6所列出的统计数据可看出,制取铝硅钛合金的试验槽与生产工业纯铝的非试验槽在主要技术经济指标上存在以下差异:

(1) 电流效率: 试验槽电流效率比非试验槽低 10.26%, 这是由于试验槽生产的 Al-Si-Ti 合金其硅含量和钛含量均较高, 从而导致电流效率降低。硅钛氧化铝中的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  在电解析出 Si 和 Ti 时, 其电流效率均明显低于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  电解析出 Al 的电流效率。这是由于 Si 和 Ti 在电解槽中的二次反应均比 Al 的二次反应强烈所致。因此, 试验槽的电流效率低于非试验槽是属于反应动力学和扩散动力学方面的原因, 在客观上是无法抗拒的。

(2) 槽平均电压: 试验槽比非试验槽降低 0.010 V, 这说明用硅钛氧化铝电解制取 Al-Si-Ti 合金不会产生槽平均电压升高的不利后果。

(3) 直流电单位耗量: 试验槽比非试验槽高 2 227 kWh/t, 这是由于试验槽的电流效率低于非试验槽, 导致直流电单耗量相应升高, 并且其电耗升高幅度与根据电流效率降低值计算的电耗升高值几乎一致。电耗升高的原因是因为 Si、Ti 在电解槽中二次反应比 Al 更强烈而造成电流效率降低, 导致电耗相应增加。

(4) 氧化铝单位耗量: 试验槽的工业氧化铝单位耗量比非试验槽低 1 209 kg/t, 而硅钛氧化铝单位耗量为 1 132 kg/t (非试验槽添加的原料全部是工业氧化铝)。由于硅钛氧化铝的价格大大低于工业氧化铝, 因此试验槽的氧化铝成本较之非试验槽将大幅度降低。

(5) 氟化盐单位耗量: 试验槽与非试验槽比较无差异。

### 2.3 最佳工艺制度探讨

根据试验总结的经验是, 电流强度波动控制范围值为电解槽电流强度设计值  $\pm 1\ 000$  A, 在此波动范围值内, 电解槽的热平衡能较好地得到稳定, 而电解槽保持稳定的热平衡是保障试验顺利进行的先决条件之一。

在电解槽中直接制取 Al-Si-Ti 合金不会产生槽平均电压升高的现象。因此, 试验槽的工作电压可与生产工业纯铝的电解槽一致。

试验槽的电解质溶液水平至少应比非试验槽高 2~3 cm, 因为电解质溶液水平适当高一些, 可增加电解槽溶解混合料的能力, 从而可

避免在槽底生成大量沉淀。合金液水平则可与非试验槽的铝液水平相同, 但应根据炉膛内型的变化和热平衡状况的波动适时进行调整。

在试验过程中, 效应系数不宜过高, 宜控制在 0.5~1.0 次/槽日范围。如果效应频繁, 将造成槽温升高而导致壳面变软并坍塌, 炉膛内型将难于保持规整, 电耗也将大大升高。

加工操作质量的好坏对试验过程有着极为重要的影响, 在试验中必须严格遵守加工制度, 按时打壳加料, 且配料比例要准确。同时, 打壳必须打到边, 打到角, 并利用加工的机会规整炉膛内型和检查阳极底掌是否平整。此外, 在日常操作中必须严格防止压槽, 否则将引起病槽, 并造成一系列技术经济指标的恶化。

在铝电解槽中制取 Al-Si-Ti 合金, 硅含量最高不宜超过 12%, 钛含量不宜超过 1%。原因是如果硅、钛含量过高, 将导致电流效率进一步降低。此外, 硅、钛含量过高将引起合金成份偏析。因此, 不论是从技术角度还是从经济上考虑, 合金中的硅钛含量都不宜过高。

## 3 产品应用效果

由电解法直接制取的铝硅钛合金既可直接应用于有关工业部门制作产品, 也可作为中间合金配制相应的铝合金。

### 3.1 直接制作产品

用试验制取的 Al-Si-Ti 合金压铸成 492QC 新型汽车水泵壳, 供给江西萍乡二二六汽车配件厂使用。经过近一年的对比试用, 该用户认为其加工及切削性能好, 外表光洁。经在 300 kPa 水压下试验 3 min 未发现渗漏现象。试压数据、加工性能均优于用 ZL102 合金制作的同类产品。河南许昌内燃机配件厂将提供试用的 Al-Si-Ti 合金用于制作柴油机中的铝活塞, 经初步试验, 认为其性能比 ZL108 合金和 66-1 合金优越。该用户的具体评价是: 铸造性能和加工性能良好; 300 °C 下的高温抗拉强度和常温抗拉强度比 ZL108 合金和 66-1 合金高;

体积稳定性很好、可达到优等品标准。郑州机械研究所将提供试用的 Al-Si-Ti 合金用于制造汽车轮匝、摩托车轮匝以及高压电器, 效果良好<sup>[2]</sup>。

### 3.2 用作中间合金

河南洛阳工学院将提供试用的 Al-Si-Ti 合金用于配制 ZL108 合金, 经过金相组织、机械性能、铸造性能检测, 认为用 Al-Si-Ti 合金配制的 ZL108 合金性能明显优于普通 ZL108 合金, 可以满足当前新型柴油机铝活塞的性能要求。郑州机械研究所将提供试用的 Al-Si-Ti 合金用于配制高阻尼铝合金以及高强度锌基合金, 效果良好<sup>[2]</sup>。

## 4 结论

(1) 采用硅钛氧化铝在铝电解槽中直接制取 Al-Si-Ti 合金在技术上是可行的, 其工艺与

生产工业纯铝的铝电解工艺基本相同。合金中的 Si、Ti 含量不宜过高, 否则槽况不易控制和掌握。

(2) 采用电解法直接制取 Al-Si-Ti 合金其生产成本明显低于工业纯铝的生产成本, 也明显低于用对掺法生产的铝基合金的生产成本, 经济效益显著。

(3) 试验的成功为充分利用我国丰富的高硅低铁性质的低品位铝土矿提供了广阔前景, 其社会效益是巨大的。

(4) Al-Si-Ti 合金不论是用于直接制作工业品, 还是用作中间合金, 其应用效果良好, 应用前景乐观。

### 参考文献

- 1 杨冠群等. 见: 第五届全国铝电解学术会议论文集, 1992.
- 2 杨冠群等. 铝镁通讯, 1993, (1): 32-38.

(上接 74 页)

工艺中使 Te 被置换或被还原沉淀出来。

(4) 某矿综合毛砂含 Bi 2.03%, 从表 4 可以推算出约 83% 的 Bi 呈辉铋矿及铅铋硫酸盐矿物产出; 而 86.57% 的 Te 则呈硫碲铋矿、辉碲铋矿产出。前者容易被三氯化铁浸出。据赣州冶研所对含 Bi 1~2%、Ag 766~1 100 g/t、Cu 10~11%、Zn 9~11%、Mo 0.3~0.5% 的某混合硫化矿、细泥硫化矿的试验表明: 在  $[Fe^{3+}] = 8 g/L$ ,  $[H^+] = 1 mol HCl$ , 液: 固 = 4: 1,  $T = 60 C$  的条件下, 浸取 2.5 h, Bi、Ag、Cu、Zn 的浸出率分别为 90~96、17~22、

6~14 及 13%; Mo 基本不被浸出。因此, 可以考虑采用低浓度三氯化铁液浸 Bi、高浓度三氯化铁液浸 Te 的二段浸出工艺。Ag 虽然约 72% 赋存于辉铋矿及铅铋硫酸盐中, 但是据赣州所上述试验表明, 它在低浓度三氯化铁浸出条件下, 将产生次生  $Ag_2S$  沉淀, 以致可能主要进入第二段高浓度三氯化铁浸出液中。

二段浸出有可能既保证铋的回收率和海绵铋的质量, 又可能保证碲和银的回收率。第二段浸出液的  $Fe^{3+} + Fe^{2+}$  浓度大, 回收 Te 和 Ag 后可再生返回使用, 降低三氯化铁消耗。