

高純鋁精煉技術發展現況

金屬中心 ITIS 計畫 劉文海

出版日期：2009.07.01

一、前言

目前工業上之電解爐生產之電解鋁純度一般是 99.7~99.9%，但在電子電機工業上，爲了獲得所需之物性，如導電度及靜電容量等，對於鋁純度之要求越來越高，例如陽極用電子素鋁箔之純度至少需達 99.985%。近年對高純度鋁的需求有顯著的成長，而這些高純度鋁則大部分是利用三層電解法和偏析法來製造。

二、三層電解法

三層電解法是 1901 年美國 W.Hoopers 發明，1932 年才在法國初次工業化。圖 1 是三層電解爐的結構，將保溫磚鑲在鋼鐵爐殼內側，再用鎂砂或氧化鋁包覆保溫磚，在爐底及爐上部與預焙陽極電解爐同樣裝置碳素電極。與一次電解爐的差異是其通電方向上下逆流（三層電解的上面是陰極，下面是陽極）。另外，爐壁有 1~2 個原料投入口，稱爲前爐，且連接於爐底的陽極合金層。爐內下層是將內含 33±3%Cu 加重劑的熔融鋁合金（比重 3.0）作爲陽極，中層是熔融鹵化物的電解浴（比重 2.7），上層是熔融狀態的精煉鋁（比重 2.3），它與石墨陰極或固體鋁陰極接觸成爲實際之陰極，這三層利用比重差別而進行電解精煉。

三層精煉法的原理是利用各種金屬的電極電位差異，電解後只有 Al 析出在陰極。意即陽極合金中，電位比鋁高（比鋁更正電性）的雜質（Si、Fe、Cu 等）不發生電化學溶解而殘留在合金層；而比鋁更負電性的雜質（Na、Mg、Ca 等）與氟離子反應而進入電解浴，但是因爲比 Al 離子化傾向大所以不會析出在陰極而殘留在電解浴中，唯有 Al 集合在陰極而達到精煉目的。另外，陽極合金層中不純物漸漸富集而產生前爐的凝固及槽渣，因此爲了去除槽渣及陽極合金層的交換而必須使用前爐。

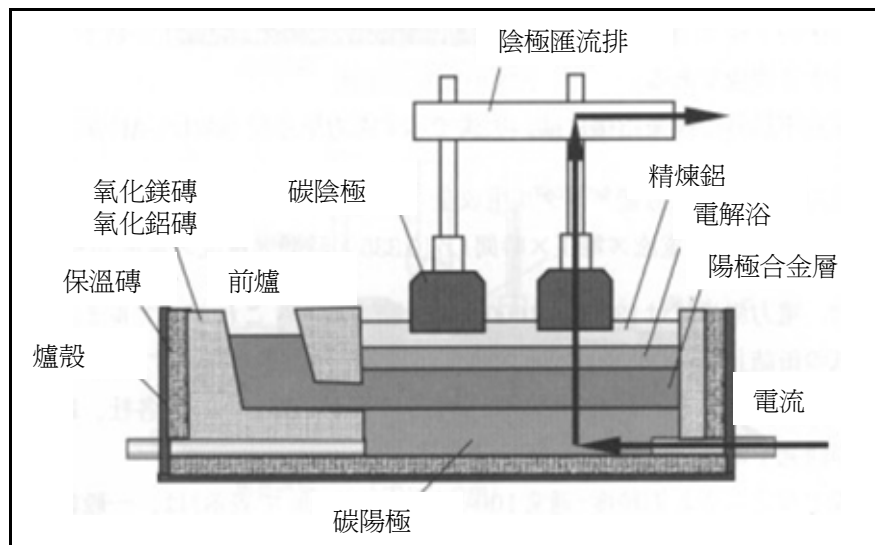


圖 1 三層電解爐的結構

資料來源：「現場で生かす金属材料シリーズ — アルミニウム」，2007

三. 偏析法 (Segregation Method)

固溶體的相平衡理論指出，完全互溶的固溶體在凝固(或熔化)時，固相和液相的組成是不相同的，即各種雜質在固相和液相中的濃度是不相同的。因此只要將這種固溶體逐步冷卻凝固，便可以將某種雜質富集在固相或液相之中，達到分離或純化的目的，應用這個原理作為鋁的純化技術稱為凝固純化法或偏析法。偏析法最早是由法鋁發展成功，而日本引進該技術而改良生根，目前偏析法技術以日本、法國及德國居領先。凝固純化又可分為以下幾種方法：

1. 分別結晶法

分別結晶法裝置包含放置原料（鋁湯）的石墨坩堝，石墨製冷卻管，裝備石墨環的柱塞（plunger）及加熱器。精煉方法是首先在石墨坩堝裡放入鋁湯，之後插入石墨製冷卻管而開始冷卻。接下來冷卻管周圍會析出鋁的初晶，將結晶以石墨環定時刮掉，待結晶沉積之後壓入冷卻管及石墨環而將結晶緊固。這時以坩堝周圍的加熱器加熱堆積的結晶，重複部分熔解與堆積。堆積的結晶達到設定的程度就停止上述的操作，將冷卻管及石墨環拉上來之後停止所有的操作。坩堝上部為

富集不純物的鋁湯，可以熔融狀態排出，或待全體完全凝固之後切除分離，如此可製造高純度鋁。分別結晶法的特徵是：在冷卻面析出初晶，定時壓縮結晶，一方面加熱的同時促進再結晶化，一般來說比單方向凝固法精煉效率高。

2.單方向凝固法

單方向凝固法是利用熔融鋁液的冷卻凝固，除去原鋁中分配係數 $K < 1$ 的雜質，即在原鋁凝固時，上述雜質元素將大部留在液相之中而被除去，原鋁得到純化。單方向凝固法的操作程序是：在凝固過程中，在逐漸凝固的界面上(2~3cm)將鋁液進行攪拌，使雜質元素不斷地擴散轉移到液相，凝固結晶的鋁即為高純鋁，然後放出液鋁(習稱尾部， $K < 1$ 的雜質大部富集於此)。凝固下來的鋁如果需進一步純化精煉，可重複上述操作，進一步分離雜質元素。顯然重複的次數越多，鋁的純度就越高。

單方向凝固法是從冷卻面單方向連續將鋁湯凝固，圖 2 是代表性裝置。依照在裝置的不同地方進行冷卻、凝固，就可設計冷卻管凝固法、底部凝固法、上部凝固上引法等各種方法。裝置的構成包含坩堝、回轉冷卻體、中空回轉軸等。與分別結晶法的差異是，將凝固後的結晶不刮掉而繼續維持結晶作用。這個方法的特徵是，由於回轉冷卻管而防止凝固鋁表面近處的不純物濃度的上升，結果能防止凝固鋁的純度惡化。此外，由於沒有刮除等物理性操作，所以可提升凝固速度。另外，設備上的特徵是，因為能形成緊湊構造所以可串連設備，加上可行複數排列等多段精煉，故可進行自動化等。

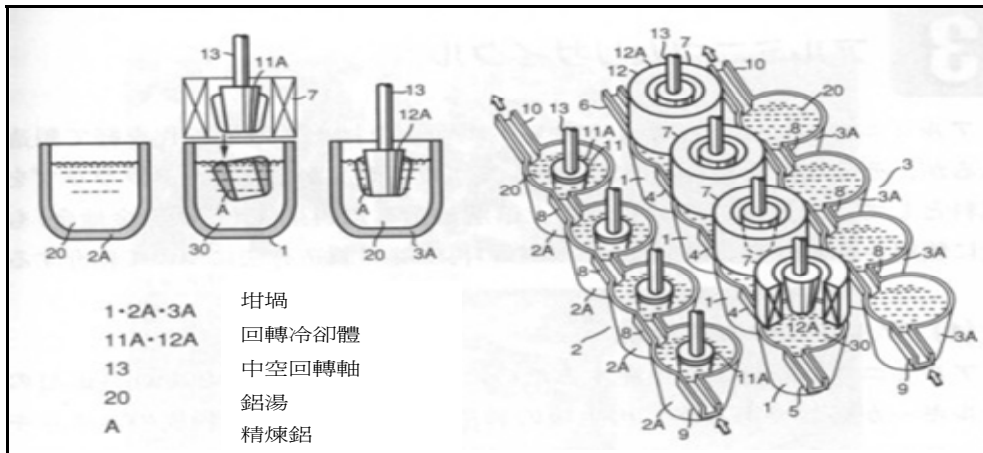


圖 2 單方向凝固法設備示意圖

資料來源：「現場で生かす金属材料シリーズ —アルミニウム」，2007

3.分步純化法

單方向凝固法只能除去原鋁中 $K < 1$ 的雜質元素，為進一步除去 $K > 1$ 的雜質，則可採用分步純化法。分步法的主要特點是採用化學方法除去 $K > 1$ 的雜質。其原理是，使雜質元素和硼形成不溶於鋁液的硼化物。其操作過程是先將原鋁熔化，在融熔鋁液中加入鋁硼合金，雜質就立即與硼生成硼化物沉渣。提出鋁液後，經澄清，然後進行單方向凝固純化，所得的結晶鋁既除去了 $K > 1$ 的雜質，又除去 $K < 1$ 的雜質，其純度更高，明顯優於定向法。

四、結語

雖然以三層電解精煉法生產之鋁胚純度高於偏析法，但其生產成本較高，因次在降低成本考量下，中低壓用之陽極鋁箔料，已逐漸轉向以偏析法生產為主。