



Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃-LiF-CaF₂-MgF₂ 熔体中 Al₂O₃ 的溶解度

方 钊¹, 程伍丹¹, 辛鹏飞², 田忠良², 周 亮³, 张文根², 沈 冰³, 张正英³, 赖延清²

(1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 西安 710055;

2. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;

3. 青海西部水电有限公司, 海东 810800)

摘 要: 采用旋转刚玉片-氮氧分析法研究中熔体中 K₃AlF₆、LiF 和 AlF₃ 含量对其 Al₂O₃ 溶解度的影响, 探讨熔体物相组成、温度及过热度对 Al₂O₃ 溶解度的影响机制。结果表明: K₃AlF₆、LiF 及 AlF₃ 通过影响熔体物相组成对 Al₂O₃ 溶解度产生影响; K₃AlF₆ 的添加有助于提高熔体 Al₂O₃ 溶解度, 但 LiF 和 AlF₃ 的添加会对熔体 Al₂O₃ 溶解度产生不利影响。在相同熔体温度条件下, 与过热度相比较, K₃AlF₆ 对 Al₂O₃ 溶解度的影响较大, 且 Al₂O₃ 溶解度随 K₃AlF₆ 含量的增加而增加, 且增加幅度分别为 0.46% 和 0.16%; LiF 含量的增加会使熔体 Al₂O₃ 溶解度显著减低, 降幅最高可达 21.64%。在相同温度下, AlF₃ 对熔体 Al₂O₃ 溶解度影响较小; 但在相同过热度条件下, AlF₃ 含量的增加将明显降低 Al₂O₃ 的溶解度, 降幅最高可达 8.20%。

关键词: 铝电解; 钾冰晶石; 电解质; 溶解度; 氧化铝

文章编号: 1004-0609(2018)-03-0618-10

中图分类号: TF821

文献标志码: A

铝是国民经济建设、战略新兴产业和国防科技工业发展不可缺少的重要基础原材料, 其生产量、消费量仅次于钢铁。2016 年, 全球原铝总产量为 5989 万 t, 而我国原铝产量自 2002 年以来, 一直位居全球第一, 2016 年的达 3164 万 t, 占全球总产量的 52.8%^[1]。为了缓和原铝工业快速发展引起的铝土矿资源相对不足的矛盾, 国内除进口大量高品质铝土矿资源外, 也对产自河南、山西等地富含碱金属元素的中低品位铝土矿资源加以开发利用, 导致铝电解用原料 Al₂O₃ 中的杂质元素 Li 和 K 的含量相对较高, 并不断在电解槽内得以富集, 从而使电解质组成发生改变并形成富含 Li、K 盐的复杂铝电解质体系 Na₃AlF₆-AlF₃-LiF-KF-CaF₂-MgF₂-Al₂O₃(据报道, 电解质中 Li 盐和 K 盐含量二者之和最高可达 10%~14%, 质量分数)^[2-7]。

现行原铝生产工艺一直沿用 1886 年 HALL 等^[8]提出的 Hall-Héroult 熔盐电解法, 该生产过程顺利进行的 Al₂O₃ 能否溶解进入铝电解质中。为此, 研究人员不但研究了 Al₂O₃ 在 Na₃AlF₆-AlF₃ 熔体中的溶解特征, 也针对该体系内含有添加剂如 CaF₂、MgF₂

以及 Li 盐和 K 盐时构成的 Na₃AlF₆-AlF₃-CaF₂-MgF₂-LiF 或 Na₃AlF₆-AlF₃-CaF₂-MgF₂-KF 体系进行了研究^[8-9]。如 SKYBAKMOEN 等^[10]、ØDEGARD 等^[11]和 VASYONINA 等^[12]针对氟化物 Na₃AlF₆-Li₃AlF₆-AlF₃ 及添加有 CaF₂、MgF₂ 的电解质, 研究了 Al₂O₃ 在该熔体中的溶解度。LI 等^[13]、周传华等^[14]和孟庆勇等^[15]研究 Al₂O₃ 在初晶温度为 750~900 °C 范围内的氟化物 Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃ 熔体中的溶解度并获得了经验公式。杨建红等^[16-17]通过对 Al₂O₃ 在 NaF-KF-AlF₃ 体系中溶解度的研究, 认为体系中添加 NaF、LiF、CaF₂ 后, 熔体溶解 Al₂O₃ 的能力降低, 其影响顺序为 LiF、NaF、CaF₂, 且电解质中形成了 NaCaAlF₆ 和 Na₃Li₃(AlF₆)₂ 等复合盐, 离子团 AlF₆³⁻ 的增加会降低熔体对 Al₂O₃ 的溶解能力。尽管针对同时富含 K-Li 盐的 Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃-LiF 熔体, 黄有国等^[18]研究了其溶解 Al₂O₃ 的能力, 但是, 该研究采用的熔体组成中, K₃AlF₆ 含量(K₃AlF₆ 在 Na₃AlF₆+K₃AlF₆ 中的含量, 下同)为 0~40%(质量分数), AlF₃ 含量为 20%~24%。显然, 这种低 NaF 与 AlF₃ 摩尔比组成的氟化物熔盐

体系, 与现行铝电解生产中所采用的电解质组成存在较大差异。

因此, 针对 Al_2O_3 在 Li 盐和 K 盐共存的铝电解质 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-LiF-AlF}_3$ 中溶解行为的研究还不够完善, 特别是当电解质中还含有添加剂 CaF_2 、 MgF_2 等时, 其基础数据更是缺乏。本文作者以与现行工业电解质相接近的熔体组成 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-KF-CaF}_2\text{-MgF}_2$ 为对象, 研究 Al_2O_3 在该电解质组成中的溶解度以及熔体 K_3AlF_6 、LiF 和 AlF_3 含量对其溶解度的影响, 以期获得电解质组成与 Al_2O_3 在熔体中溶解度的关系, 为现行铝电解生产技术参数的设计与调整提供基础数据。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用原料 Na_3AlF_6 、 K_3AlF_6 、LiF、 CaF_2 和 MgF_2 均为分析纯试剂; AlF_3 为工业纯, 其在实验室中经蒸馏提纯后使用; 本实验中采用旋转刚玉片法^[10]测定 Al_2O_3 在铝电解质中的溶解度, 所使用刚玉片来自上海五联新型陶瓷有限公司, 其 Al_2O_3 含量大于 99%。所有原料使用前均置于 180 °C 的真空干燥箱中恒温 24 h 以上, 以消除水份的影响。

1.2 实验过程

实验装置如图 1 所示。按电解质组份 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-KF-CaF}_2\text{-MgF}_2$ (CaF_2 和 MgF_2 的含量分别固定为 5% 和 2%, 质量分数), Na_3AlF_6 、 K_3AlF_6 、 AlF_3 、LiF 和 KF 根据实验所需要的比例称量后进行充分混合, 与高纯石墨坩埚一起置于气氛实验电炉中, 通入保护性气体 N_2 (避免升温过程电解质组份的氧化) 30 min, 再开始升温至目标温度。待电解质充分熔化后, 将带有刚玉片的不锈钢杆浸入熔体中并以 100 r/min 速度搅拌; 同时, 每 30 min 取电解质样一次, 实验结束后分析熔体中的 Al_2O_3 浓度。为减小电解质挥发带来的误差, 实验过程在盛装熔体的石墨坩埚上盖刚玉片。

1.3 分析检测

由于本实验所采用的电解质中, 仅 Al_2O_3 为含氧物质, 可以通过分析电解质中的氧含量来获得熔体中 Al_2O_3 浓度。因此, 对所取电解质试样中 Al_2O_3 浓度采用红外氮氧分析仪 (LECOTC-400) 进行分析^[9, 17]。电解质物相组成分析是在 Rigaku3014 衍射仪上进行, Cu

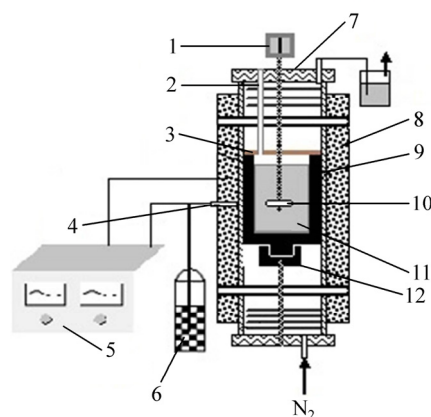


图1 Al_2O_3 溶解度测定装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Al_2O_3 solubility measurement: 1—Computerized numerical control(CNC) rotating device; 2—Bath withdrawing tube; 3—Alumina lid; 4—Temperature controlled thermocouple; 5—Controller; 6—Thermos flask for ice water mixture; 7—Furnace lid; 8—Furnace; 9—Graphite crucible; 10—Sinter corundum disc; 11—Melt; 12—Graphite mechanical support

靶, 石墨单色器, 扫描范围为 5°~85°, 扫描速度为 0.04 (°)/min。

2 结果与讨论

2.1 熔体中 Al_2O_3 溶解度的确定

图 2 所示为 Al_2O_3 在电解质熔体中浓度与溶解时间的关系。在实验开始的 1 h 内, 熔体中 Al_2O_3 浓度增加迅速, 随后, 增速逐渐放缓。当实验进行 3.5 h 后, 随着实验的继续进行, Al_2O_3 在熔体中的浓度变化很小(浓度变化范围仅为 0~0.02%), 这表明 Al_2O_3

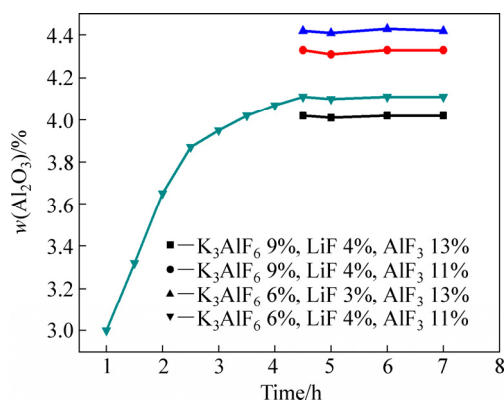


图2 Al_2O_3 溶解浓度与溶解时间关系图

Fig. 2 Relationship between solubility of Al_2O_3 and dissolution time

在熔体中的浓度达到饱和,此时的浓度即为该条件下 Al_2O_3 在熔体中的溶解度。

2.2 钾盐对含锂电解质熔体 Al_2O_3 溶解度的影响

表1所列为相同熔体温度、不同 AlF_3 含量条件下 K_3AlF_6 含量对电解质熔体 Al_2O_3 溶解度的影响。从表1中可以看出,随着 K_3AlF_6 含量的增大,熔体中 Al_2O_3 的溶解度逐渐增加,说明对于含锂工业电解质体系,钾盐同样有助于提高 Al_2O_3 在其中的溶解度。在 LiF 含量为1%、 AlF_3 含量为11%的条件下,当 K_3AlF_6 含量从6%增加到9%时,熔体中 Al_2O_3 的溶解度将从5.46%增加到5.77%, Al_2O_3 溶解度提高了0.31%;而当 K_3AlF_6 含量继续从9%增加到12%时,熔体中 Al_2O_3 的溶解度进一步增加到了5.91%,比 K_3AlF_6 含量为9%时的溶解度,熔体中 Al_2O_3 的溶解度增加了0.14%。

表1 K_3AlF_6 含量对不同 AlF_3 含量电解质熔体 Al_2O_3 溶解度的影响

Table 1 Influence of K_3AlF_6 content on Al_2O_3 solubility in melt with different AlF_3 contents ($w(\text{LiF})=1\%$, $t=925\text{ }^\circ\text{C}$)

$w(\text{AlF}_3)/\%$	$w(\text{K}_3\text{AlF}_6)/\%$	Al_2O_3 solubility/ $\%$
9	6	5.59
	9	5.85
	12	5.97
11	6	5.46
	9	5.77
	12	5.91
13	6	5.41
	9	5.72
	12	5.87

表2所列为 LiF 含量为3%、熔体温度为 $925\text{ }^\circ\text{C}$ 时不同 AlF_3 含量电解质体系中 K_3AlF_6 含量对熔体 Al_2O_3 溶解度的影响。从表2中可以看出,在 AlF_3 为13%的条件下,当 K_3AlF_6 含量从6%增加到9%时,熔体的 Al_2O_3 溶解度从5.16%提高到了5.33%, Al_2O_3 溶解度增加了0.28%。当 K_3AlF_6 含量进一步增加到12%时, Al_2O_3 的溶解度比 K_3AlF_6 含量为9%时又增加了0.11%。由此可见,在熔体温度相同的条件下,随着 K_3AlF_6 含量的提高, Al_2O_3 在熔体中的饱和含量不断提高,说明 K_3AlF_6 含量的提高,有助于提高电解质的 Al_2O_3 溶解能力。

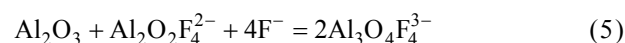
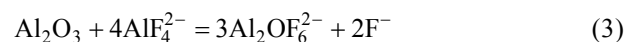
Al_2O_3 在电解质中的溶解过程伴随着一系列极为复杂的反应,由于高温熔盐的特殊性,对其溶解过程细节尚缺乏具体研究,通过拉曼光谱,研究人员对

表2 K_3AlF_6 含量对不同 AlF_3 含量电解质 Al_2O_3 溶解度的影响

Table 2 Influence of K_3AlF_6 content on Al_2O_3 solubility in melt with different AlF_3 contents ($w(\text{LiF})=3\%$, $t=925\text{ }^\circ\text{C}$)

$w(\text{AlF}_3)/\%$	$w(\text{K}_3\text{AlF}_6)/\%$	Al_2O_3 solubility/ $\%$
9	6	5.29
	9	5.59
	12	5.76
11	6	5.27
	9	5.50
	12	5.67
13	6	5.16
	9	5.33
	12	5.44

Al_2O_3 在电解质中的溶解机理有所认识,反应方程式(1)~(5)即说明了 Al_2O_3 在电解质中的溶解过程^[19-21]:



从以上反应可以看出, Al_2O_3 溶解到电解质熔体中,主要以 $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ 、 $\text{Al}_3\text{O}_4\text{F}_4^{3-}$ 3种络合离子形式存在,当 Al_2O_3 浓度比较高时,电解质中的 Al_2O_3 主要以 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ 形式存在。此外,电解质中的实体离子还包括 Na^+ 、 F^- 、 AlF_4^- 、 AlF_5^{2-} 、 AlF_6^{3-} 等^[22-23]。在本实验 AlF_3 含量范围内,电解质熔体中的 Al_2O_3 主要以 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ 形式存在,既反应(4)占主导地位。在不含钾盐的电解质熔体中,电解游离态的 Al-F 阴离子、 F^- 等会与 Na^+ 结合,形成近程有序的离子结构,如 NaAlF_4 结构。而当 K^+ 加入后,由于 K^+ 离子半径为133 pm,比 Na^+ 离子半径(95 pm)大^[24]。同时,由于两种阳离子带有相同的正电荷,因此,离子间结构的稳定性与离子所带电荷数成正比,而与结构间半径成反比。这使得当 K^+ 部分取代了 Na^+ 后,其对阴离子的结合能力弱于 Na^+ 离子对阴离子的结合能力,导致 Al-F 阴离子及 F^- 更容易与 Al_2O_3 反应,生成 Al-O-F 络合离子,从而引起电解质熔体中 Al_2O_3 溶解度的提高。

表3和4所列分别为过热度为 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 、 LiF 含量在1%和3%的条件下 K_3AlF_6 对不同 AlF_3 含量电解质体

表 3 K₃AlF₆ 对不同 AlF₃ 含量电解质熔体 Al₂O₃ 溶解度的影响

Table 3 Influence of K₃AlF₆ content on Al₂O₃ solubility in melt with different AlF₃ contents (w(LiF)=1%, Δt=10 °C)

w(AlF ₃)/%	w(K ₃ AlF ₆)/%	Al ₂ O ₃ solubility/%
9	6	5.60
	9	5.63
	12	5.73
11	6	5.22
	9	5.29
	12	5.36
13	6	5.10
	9	5.13
	12	5.26

表 4 K₃AlF₆ 对不同 AlF₃ 含量电解质熔体 Al₂O₃ 溶解度的影响

Table 4 Influence of K₃AlF₆ content on Al₂O₃ solubility in melt with different AlF₃ contents (w(LiF)=3%, Δt=10 °C)

w(AlF ₃)/%	w(K ₃ AlF ₆)/%	Al ₂ O ₃ solubility/%
9	6	5.06
	9	5.08
	12	5.10
11	6	4.72
	9	4.85
	12	5.03
13	6	4.42
	9	4.55
	12	4.62

系 Al₂O₃ 溶解度的影响。从表 3 和 4 中均可以看出, K₃AlF₆ 含量的增加有利于电解质熔体 Al₂O₃ 溶解度的提高, 这与相同熔体温度条件下钾盐对 Al₂O₃ 在电解质中溶解度的影响规律是相似的。且当 LiF 含量较高时, K₃AlF₆ 含量对熔体 Al₂O₃ 溶解度的影响更大。同时, 通过对比表 2 和表 4 的数据可知, 在相同条件下, 熔体温度对于熔体 Al₂O₃ 的溶解度的影响更大。在熔体温度为 925 °C, 当 K₃AlF₆ 含量从 6% 增加到 12% 时, 熔体中 Al₂O₃ 的溶解度增加了 0.47%; 而当过热度为 10 °C 时, 其他条件相同的情况下, 当 K₃AlF₆ 含量从 6% 增加到 12% 时, 电解质中 Al₂O₃ 的溶解度仅增加了 0.04%。此外, 进一步对比实验结果还可以看出, 在相同温度条件下, 电解质中钾盐含量的增加可以明显提高熔体的 Al₂O₃ 溶解度; 而在相同过热度条件下,

钾盐含量对熔体 Al₂O₃ 溶解度的影响相对较小。出现这种现象的原因是, Al₂O₃ 在冰晶石中的溶解热焓 ΔH 为 108~257 kJ/mol^[25-26], 虽然该值受 Al₂O₃ 晶型及已溶解 Al₂O₃ 浓度的影响, 但本实验条件下, 其溶解热始终为正值。根据热力学原理, 溶解热焓的变化反映了溶解过程中的热效应, 溶解热焓为正值, 说明溶解过程是吸热反应。当 LiF 含量为 3%、AlF₃ 含量为 9% 时、K₃AlF₆ 含量从 6% 增加到 12% 时, 随着 K₃AlF₆ 含量的增加, 电解质初晶温度随之降低, 相同过热度条件下, 实验温度为 $t_{K_3AlF_6, 6\%} > t_{K_3AlF_6, 9\%} > t_{K_3AlF_6, 12\%}$, 而温度的降低导致熔体 Al₂O₃ 溶解度降低, 但 K₃AlF₆ 含量的增加又在一定程度上提高了熔体的 Al₂O₃ 溶解度。因此, 在两者的相互作用下, 熔体中 Al₂O₃ 溶解度的变化随钾盐添加量的变化, 幅度不大。进而说明, 在过热度相同的条件下, 在一定范围内增加熔体中钾盐的含量, 可以在降低电解温度的同时, 不降低熔体的 Al₂O₃ 溶解度。

表 5 所列为相同熔体温度时不同 LiF 含量条件下 K₃AlF₆ 含量对熔体 Al₂O₃ 溶解度的影响。从表 5 中可以看出, 随着 K₃AlF₆ 含量的增加, 熔体的 Al₂O₃ 溶解度逐渐增加。在 LiF 含量为 2% 的条件下, 当 K₃AlF₆ 含量从 6% 增加到 12% 时, K₃AlF₆ 含量每增加 1%, 熔体的 Al₂O₃ 溶解度平均增加 0.09%; 而在 LiF 含量为 3% 的条件下, 当 K₃AlF₆ 含量从 6% 增加到 12% 时, K₃AlF₆ 含量每增加 1%, 熔体的 Al₂O₃ 溶解度平均增加 0.08%。由此可以看出, 不同 LiF 含量条件下, K₃AlF₆ 含量的增加所引起的 Al₂O₃ 溶解度的增幅, 基本一致。

表 6 所列为相同过热度、不同 LiF 含量条件下 K₃AlF₆ 含量对熔体 Al₂O₃ 溶解度的影响。从表 6 可以

表 5 K₃AlF₆ 含量对不同 LiF 含量电解质熔体 Al₂O₃ 溶解度影响

Table 5 Influence of K₃AlF₆ content on Al₂O₃ solubility in melt with different LiF contents (w(AlF₃)=11%, t=925 °C)

w(LiF)/%	w(K ₃ AlF ₆)/%	Al ₂ O ₃ solubility/%
1	6	5.46
	9	5.77
	12	5.91
2	6	5.31
	9	5.66
	12	5.86
3	6	5.29
	9	5.50
	12	5.78

看出, 在过热度为 10 °C、LiF 含量为 1% 的条件下, 当 K_3AlF_6 含量从 6% 增加到 12% 时, K_3AlF_6 含量每增加 1%, 熔体 Al_2O_3 溶解度平均增加 0.02%; 而在 LiF 含量为 3% 的条件下, 当 K_3AlF_6 含量从 6% 增加到 12% 时, K_3AlF_6 含量每增加 1%, 熔体 Al_2O_3 溶解度平均增加 0.05%。由此可以看出, 在 LiF 含量较高的情况下, 随着 K_3AlF_6 含量的增加, 熔体的 Al_2O_3 溶解度增幅较大。

2.3 锂盐对含钾工业铝电解质体系 Al_2O_3 溶解度的影响

图 3 所示为不同 AlF_3 含量条件下熔体中 LiF 含量对 Al_2O_3 溶解度的影响。结果表明, 在相同熔体温度或相同过热度的条件下, 熔体中 LiF 的添加均会导致

表 6 K_3AlF_6 对不同 LiF 含量电解质熔体 Al_2O_3 溶解度影响

Table 6 Influence of K_3AlF_6 content on Al_2O_3 solubility in melt with different LiF contents ($w(AlF_3)=11\%$, $\Delta t=10\text{ }^{\circ}\text{C}$)

$w(LiF)/\%$	$w(K_3AlF_6)/\%$	Al_2O_3 solubility/ $\%$
1	6	5.22
	9	5.29
	12	5.36
2	6	4.92
	9	5.13
	12	5.21
3	6	4.72
	9	4.85
	12	5.03

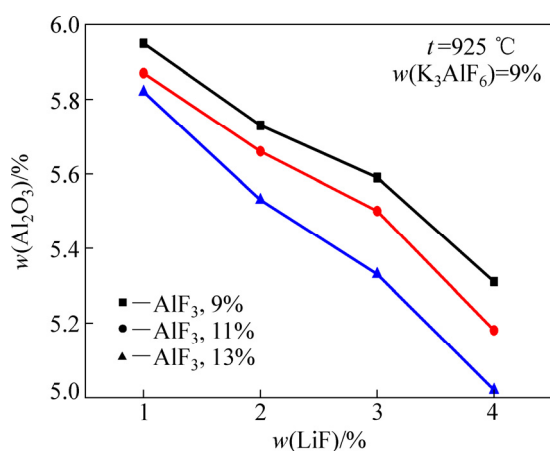


图 3 不同 AlF_3 含量条件下熔体 LiF 含量对 Al_2O_3 溶解度的影响

Fig. 3 Influence of LiF content on Al_2O_3 solubility in melt with different AlF_3 contents

Al_2O_3 溶解度的降低, 且降低幅度较大。

从图 3 中可以看出, 在 AlF_3 含量为 11% 的条件下, 当 LiF 含量从 1% 增加到 4% 时, 熔体 Al_2O_3 溶解度从 5.77% 降低到了 5.18%, 熔体中每添加 1% 的 LiF, Al_2O_3 溶解度的平均降低值为 0.20%。通过对比可以看出, 熔体中 LiF 的添加所引起的 Al_2O_3 溶解度的降低幅度大于 K_3AlF_6 的添加所引起的 Al_2O_3 溶解度的提高幅度。

在熔融电解质熔体中, Al_2O_3 主要以 Al-O-F 络合离子的形式存在, 溶解反应方程式为 $2Al_2O_3 + 2AlF_5^{2-} + 4F^- = 3Al_2O_2F_4^{2-}$, 同时, 伴随式(1)、(2)、(3)等反应。由此可以看出, Al_2O_3 的溶解反应需要有 Al-F 离子团和 F^- 的参加, 而 Li^+ 因其离子半径小于 Na^+ 离子半径, 其对 AlF_5^{2-} 、 F^- 等阴离子的吸引力更强; 当 AlF_5^{2-} 、 F^- 等阴离子吸附一定量的 Li^+ 后, 其与 Al_2O_3 的反应将会受到抑制, 因此导致熔体 Al_2O_3 溶解度的降低。

图 4 所示为相同过热度不同 AlF_3 含量条件下熔体 LiF 含量对 Al_2O_3 溶解度的影响。从图 4 中可以看出, 在熔体 AlF_3 含量为 11% 的条件下, 随着熔体 LiF 含量的提高, Al_2O_3 溶解度显著降低。同时, 从图 4 中还可以看出, 熔体中 LiF 含量每添加 1%, 熔体 Al_2O_3 溶解度分别降低 0.16%、0.38%、0.52%。降幅超过了相同熔体温度条件下 LiF 对熔体 Al_2O_3 溶解度的影响。出现这种现象的主要原因仍归结为 Al_2O_3 溶解过程的热效应。在 AlF_3 含量为 11%、 K_3AlF_6 含量为 9% 的熔体中, 当 LiF 从 1% 增加至 2%、3% 和 4% 时, 熔体的初晶温度将从 899.3 °C 分别降低到 892.8、887.8 和 885.1 °C。在保持过热度相同的情况下, 随着初晶温度

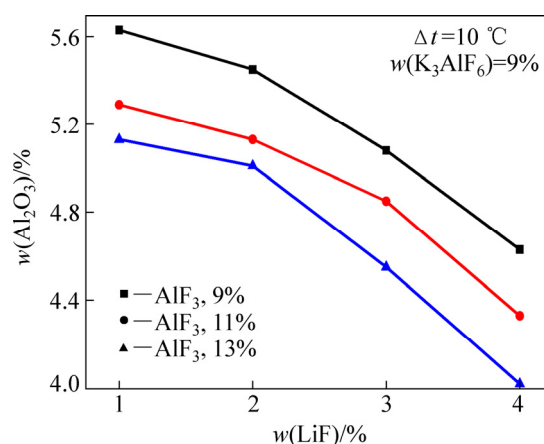


图 4 不同 AlF_3 含量条件下 LiF 含量对熔体 Al_2O_3 溶解度的影响

Fig. 4 Influence of LiF content on Al_2O_3 solubility in melt with different AlF_3 contents

的降低, 熔体温度将随初晶温度的降低而降低。由于 Al_2O_3 在溶解过程中, 与熔体中的其他离子络合而生成新的更复杂 Al-O-F 络合离子, 而熔体温度的降低不利于新的络合离子生成, 从而表现出 Al_2O_3 溶解度降低。因此, 在温度和 LiF 的共同作用下, 熔体中的 Al_2O_3 溶解度的降低幅度显著。

图5所示为相同熔体温度不同 K_3AlF_6 含量条件下熔体 LiF 含量对熔体 Al_2O_3 溶解度的影响。从图5中可以看出, 在不同 K_3AlF_6 含量条件下, 随着熔体中 LiF 含量的增加, 熔体中 Al_2O_3 的溶解度均呈明显的降低趋势。当 K_3AlF_6 含量为 6%、 LiF 含量从 1% 增加到 4% 时, 熔体 Al_2O_3 溶解度从 5.46% 降低到了 5.03%, 降低值为 0.43%; 而当 K_3AlF_6 含量为 12%、 LiF 含量从 1% 增加到 4% 时, 熔体 Al_2O_3 溶解度从 5.91% 降低到 5.31%, 降低值为 0.6%。

已有研究表明^[10, 25], 在相同熔体温度不含钾盐的电解质体系当中, LiF 含量每增加 1%, 熔体的 Al_2O_3 溶解度平均降低 0.28%。相比之下, 在含钾电解质体系当中, 当 LiF 含量为 1%~3% 时, LiF 对熔体 Al_2O_3 溶解度的影响小于不含钾电解质体系中 LiF 的影响; 而当 LiF 从 3% 增加到 4% 时, 在含钾电解质体系中, LiF 对熔体 Al_2O_3 溶解度的影响, 相对较大。

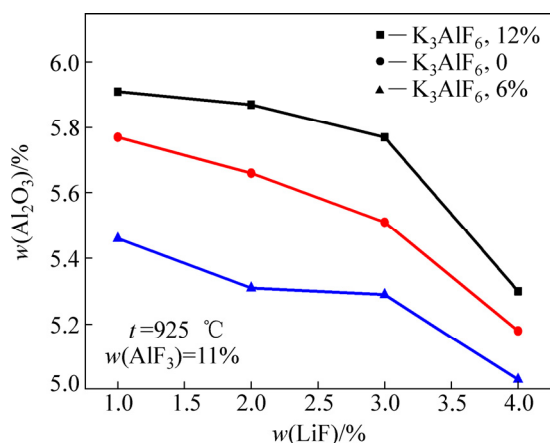


图5 不同 K_3AlF_6 含量条件下 LiF 含量对熔体 Al_2O_3 溶解度的影响

Fig. 5 Influence of LiF content on solubility of Al_2O_3 in melt with different K_3AlF_6 contents

图6所示为相同过热度不同 K_3AlF_6 含量条件下 LiF 对熔体 Al_2O_3 溶解度的影响。从图6中可以看出, 在不同 K_3AlF_6 含量条件下, LiF 的添加均对熔体的 Al_2O_3 溶解度有明显的降低作用。在 K_3AlF_6 含量为 12% 的条件下, 当 LiF 含量从 1% 增加到 2%、3% 和 4% 时, 熔体的 Al_2O_3 溶解度分别降低了 0.15%、0.18% 和

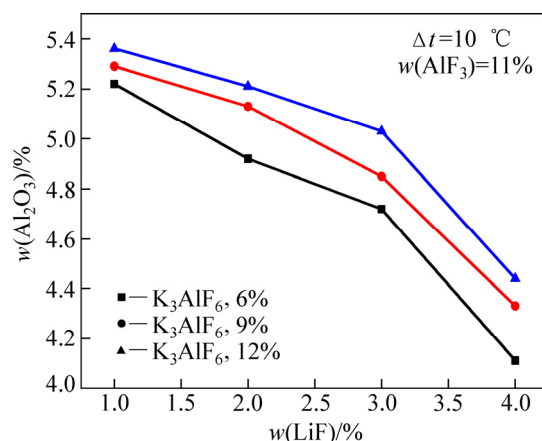


图6 LiF 对不同 K_3AlF_6 含量电解质熔体 Al_2O_3 溶解度的影响

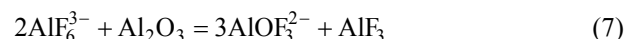
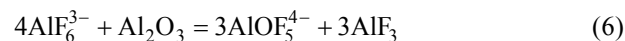
Fig. 6 Influence of LiF content on solubility of Al_2O_3 in melt with different K_3AlF_6 contents

0.59%。文献[25]中的研究表明, 在过热度相同的条件下, 在不含钾盐的电解质体系中, 当 LiF 含量从 1% 增大到 2%、3% 和 4% 时, 熔体的 Al_2O_3 溶解度分别降低了 0.63%、0.62%、0.55%。可以看出, 在含钾电解质体系当中, 当 LiF 含量为 1%~3% 时, LiF 对熔体 Al_2O_3 溶解度的影响小于不含钾电解质体系中其对熔体 Al_2O_3 溶解度的影响; 而当 LiF 从 3% 增加到 4% 时, 在含钾电解质体系中, LiF 的影响, 相对较大。

2.4 AlF_3 对含钾、锂盐工业铝电解质 Al_2O_3 溶解度的影响

表7所示为相同熔体温度不同 K_3AlF_6 含量条件下 AlF_3 含量对熔体 Al_2O_3 溶解度的影响。从表7中可以看出, 随着熔体中 AlF_3 含量的增加, 熔体的 Al_2O_3 溶解度随之降低。在 LiF 含量为 3%、 K_3AlF_6 含量为 9% 的条件下, 当 AlF_3 含量从 9% 增加到 13% 时, 熔体 Al_2O_3 溶解度从 5.59% 降低到 5.33%。

研究表明^[27-29], 当 Al_2O_3 在熔体中的浓度较低时, 会发生式(6)和式(7)所示的反应:



当熔体中 Al_2O_3 浓度提高后, AlOF_5^{4-} 和 AlOF_3^{2-} 等离子会发生缩合反应, 生成 $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$, 同时, 当 Na_3AlF_6 解离出 AlF_6^{3-} 后, 其与 Al_2O_3 反应会生成 Al-O-F 络合离子和 AlF_3 。从式(6)和式(7)可以看出, 提高熔体 AlF_3 含量, 将使 Al_2O_3 与 AlF_6^{3-} 的反应受到抑制, 从而导致熔体 Al_2O_3 溶解度的降低, 与此同时,

加入到熔体中的 AlF_3 ，还会与 AlF_6^{3-} 发生反应。通过 XRD 对高温淬冷电解质所进行的物相分析(如图 7 所示)可以看出，当电解质中 AlF_3 为 7% 时， Na_3AlF_6 是电解质中的主要成分；而当 AlF_3 为 13% 时，在 2θ 为 31° 附近位置的冰晶石特征峰减弱，而在 30° 附近处新出现了 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 的特征峰，这是熔体在冷却过程中通过包晶反应生成的^[30]：

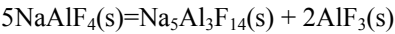


表 7 不同 K_3AlF_6 含量条件下 AlF_3 含量对熔体 Al_2O_3 溶解度的影响

Table 7 Influence of AlF_3 content on Al_2O_3 solubility in melt with different K_3AlF_6 contents ($w(\text{LiF})=1\%$, $t=925\text{ }^\circ\text{C}$)

$w(\text{K}_3\text{AlF}_6)/\%$	$w(\text{AlF}_3)/\%$	Al_2O_3 solubility/%
6	9	5.60
	11	5.22
	13	5.10
11	9	5.63
	11	5.29
	13	5.13
12	9	5.73
	11	5.36
	13	5.26

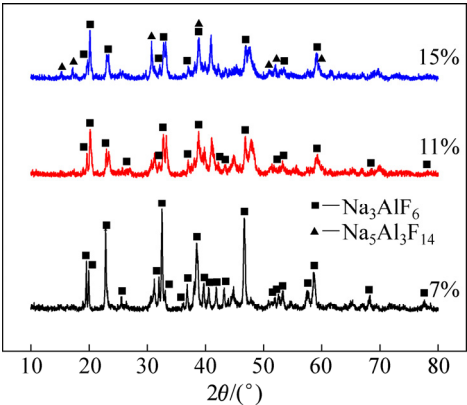


图 7 不同 AlF_3 含量电解质淬冷物的物相分析
Fig. 7 Phase analysis of quenched molten electrolyte with different AlF_3 contents

表 8 所列为相同过热度不同 K_3AlF_6 含量条件下 AlF_3 含量对熔体 Al_2O_3 溶解度的影响。从表 8 中可以看出，随着 AlF_3 含量的增加，熔体 Al_2O_3 溶解度均呈现出降低的趋势。且与相同熔体温度条件下 AlF_3 的影响相比，其所导致的熔体 Al_2O_3 溶解度的降低，更为

显著。

由表 8 可知，当熔体中 AlF_3 含量从 9% 增加到 13% 时， Al_2O_3 在其中的溶解度将从 5.08% 降低至 4.55%。相比之下可以看出，熔体 Al_2O_3 溶解度受 AlF_3 的影响大于相同熔体温度条件下 AlF_3 的影响。这主要是由于在相同过热度条件下，熔体 Al_2O_3 溶解度的变化受 AlF_3 含量和温度两者的共同影响。

表 9 所示为相同温度不同 LiF 含量条件下 AlF_3 对熔体 Al_2O_3 溶解度的影响。从表 9 中可以看出，在 LiF 含量为 1% 的条件下，当 AlF_3 含量从 9% 增加到 13% 时，熔体的 Al_2O_3 溶解度从 5.85% 降低到 5.72%；而在熔体中 LiF 含量为 4% 的条件下，当 AlF_3 含量从 9% 增加到 13% 时，熔体的 Al_2O_3 溶解度将从 5.31% 降低到 5.02%。可见，熔体中 LiF 的增加将强化 AlF_3 对熔体 Al_2O_3 溶解度的降低作用。

表 8 AlF_3 对不同 K_3AlF_6 含量电解质熔体 Al_2O_3 溶解度的影响

Table 8 Influence of AlF_3 content on Al_2O_3 solubility in melt with different K_3AlF_6 contents ($w(\text{LiF})=3\%$, $\Delta t=10\text{ }^\circ\text{C}$)

$w(\text{K}_3\text{AlF}_6)/\%$	$w(\text{AlF}_3)/\%$	Al_2O_3 solubility/%
6	9	5.06
	11	4.72
	13	4.42
11	9	5.08
	11	4.85
	13	4.55
12	9	5.10
	11	5.03
	13	4.62

表 9 AlF_3 对不同 LiF 含量电解质熔体 Al_2O_3 溶解度的影响

Table 9 Influence of AlF_3 content on Al_2O_3 solubility in melt with different LiF contents ($w(\text{K}_3\text{AlF}_6)=9\%$, $t=925\text{ }^\circ\text{C}$)

$w(\text{LiF})/\%$	$w(\text{AlF}_3)/\%$	Al_2O_3 solubility/%
1	9	5.85
	11	5.77
	13	5.72
2	9	5.73
	11	5.66
	13	5.53
3	9	5.59
	11	5.50
	13	5.33

表 10 所列为相同过热度不同 LiF 含量条件下 AlF_3 对熔体 Al_2O_3 溶解度的影响。相比之下。由图 10 可以看出, 在相同过热度条件下, AlF_3 含量对 Al_2O_3 溶解度的影响大于相同熔体温度条件下其对熔体 Al_2O_3 溶解度的影响。这主要是由于相同过热度条件下, 熔体 Al_2O_3 溶解度受 AlF_3 含量与熔体温度共同作用的影响。随着熔体中 AlF_3 含量的提高, 电解质熔体的初晶温度随之降低, 因此, 在保持熔体过热度为 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 增加熔体中 AlF_3 的含量, 会导致实际的熔体温度降低; 同时, AlF_3 自身也会对 Al_2O_3 在熔体中的溶解过程产生抑制作用。受 AlF_3 和熔体温度两者的共同作用, 在相同过热度条件下, AlF_3 会对熔体的 Al_2O_3 溶解度产生更为显著的影响, 即熔体中 AlF_3 含量的增加所引起的熔体 Al_2O_3 溶解度的降低幅度, 更为显著。

表 10 AlF_3 对不同 LiF 含量电解质熔体 Al_2O_3 溶解度的影响
Table 10 Influence of AlF_3 content on Al_2O_3 solubility in melt with different LiF contents ($w(\text{K}_3\text{AlF}_6)=9\%$, $\Delta t=10\text{ }^\circ\text{C}$)

$w(\text{LiF})/\%$	$w(\text{AlF}_3)/\%$	Al_2O_3 solubility/%
1	9	5.63
	11	5.29
	13	5.13
2	9	5.45
	11	5.13
	13	5.01
3	9	5.08
	11	4.85
	13	4.55

3 结论

1) 钾冰晶石(K_3AlF_6)的添加有助于提高含锂熔盐电解质体系中 Al_2O_3 的溶解度。在相同熔体温度条件下, K_3AlF_6 含量对熔体 Al_2O_3 溶解度的影响大于相同过热度条件下 K_3AlF_6 含量对熔体 Al_2O_3 溶解度的影响。在熔体温度为 $925\text{ }^\circ\text{C}$, 当熔体 K_3AlF_6 含量从 6% 增加到 12% 时, 熔体 Al_2O_3 溶解度从 5.41% 增加到 5.87%, 增幅为 0.46%。而在相同条件下, 当熔体过热度均为 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 随着熔体 K_3AlF_6 含量的增加, 熔体 Al_2O_3 的溶解度从 5.10% 增加到 5.26%, 增幅仅为 0.16%。

2) LiF 的添加会导致含钾电解质熔体 Al_2O_3 溶解度的降低。在熔体过热度相同的条件下, LiF 对熔体 Al_2O_3 溶解度的影响比相同熔体温度条件下, 其对熔

体 Al_2O_3 溶解度的影响大。在熔体温度为 $925\text{ }^\circ\text{C}$, 当熔体 LiF 含量从 1% 增加到 4% 时, 熔体 Al_2O_3 的溶解度从 5.72% 降低到 5.02%, 降幅为 12.24%; 而在相同条件下, 当熔体过热度均为 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 随着熔体中 LiF 含量的增加, 熔体 Al_2O_3 的溶解度将从 5.13% 降低到 4.02%, 降幅达到了 21.64%。

3) 随着熔体 AlF_3 含量的增加, Al_2O_3 在其中的溶解度均呈降低趋势, 且在过热度相同的条件下, AlF_3 对 Al_2O_3 溶解度的影响大于相同熔体温度条件下 AlF_3 的影响。在熔体温度为 $925\text{ }^\circ\text{C}$, 当 AlF_3 含量从 9% 增加到 13% 时, 熔体中 Al_2O_3 的溶解度将从 5.97% 降低到 5.87%; 而在相同条件下, 当熔体过热度均为 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 随着熔体中 AlF_3 含量的增加, 熔体中 Al_2O_3 的溶解度将从 5.73% 降低到 5.26%。

REFERENCES

[1] International aluminum institute. Primary aluminum production[EB/OL]. [2017-10-20]. <http://www.world-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-production/#data>.

[2] 张佰永, 姜跃华, 郭 沈, 周凤禄. 中国铝土矿资源变化对世界氧化铝工业格局的影响[J]. 轻金属, 2014(7): 1-5.
ZHANG Bai-yong, JIANG Yue-hua, GUO Shen, ZHOU Feng-lu. The influence of bauxite resource change in china on layout of world alumina industry[J]. Light Metals, 2014(7): 1-5.

[3] FENG Nai-xiang, PENG Jian-ping, WANG Yao-wu, DI Yue-zhong, YOU Jin, LIAO Xian-an. Research and application of energy saving technology for aluminum reduction in china[C]//SUAREZ C E. Light Metals 2012. Drlando, FL: TMS, 2012: 563-568.

[4] 陈富强. 锂盐、钾盐对预焙槽生产的影响[J]. 材料与冶金学报, 2010, 9(S1): 148-150.
CHEN Fu-qiang. Effect of lithium salt and potassium salt on the production of prebake cell[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2010, 9(S1): 148-150.

[5] 程保生. 铝电解质体系中锂盐含量对技术参数影响[J]. 甘肃冶金, 2012, 34(5): 24-26.
CHENG Bao-sheng. Effect of lithium salt content to technical parameters in the aluminum electrolyte system[J]. Gansu Metallurgy, 2012, 34 (5): 24-26.

[6] 刘冬喜. 富锂电解质对铝电解工艺条件的影响及对策[J]. 轻金属, 2014(2): 30-33.
LIU Dong-xi. Influence of the Li rich electrolyte on aluminum reduction process and countermeasures[J]. Light Metals, 2014(2): 30-33.

[7] 李 茂, 白 晓, 李 远, 侯文渊, 高玉婷. 氧化铝颗粒的溶解控制机制及其临界特征[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(2): 455-464.
LI Mao, BAI Xiao, LI Yuan, HOU Wen-yuan, GAO Yu-ting.

- Control mechanisms and critical characteristics in dissolution of alumina particles[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(2): 455–464.
- [8] GRJOTHEIM K, KROHN C, MALINOVSKY M, MALINOVSKY K, THONSTAD J. Aluminum electrolysis fundamentals of the hall-héroult process[M]. Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 1982: 56–61.
- [9] ROBERT E, OLSEN J E, DANKE V, TIXHON E, ØSTVOLD T, GILBERT B. Structure and thermodynamics of alkali fluoride-aluminum fluoride-alumina melts: Vapor pressure and Raman spectroscopic studies[J]. *Journal of Physics and Chemistry B*, 1997, 101(46): 9447–9457.
- [10] SKYBAKMOEN E, SOLHEIM A, STERTEN A. Alumina solubility in molten salt systems of interest for aluminum electrolysis and related phase diagram data[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1997, 28(1): 81–86.
- [11] ØDEGARD R, STERTEN A, THONSTAD J. On the solubility of aluminum in cryolitic melts[J]. *Metallurgical Transactions B*, 1988, 19(3): 449–457.
- [12] VASYUNINA N V, VASYUNINA I P, MIKHALEV Y G, POLYAKOV P V. Solubility of aluminum in cryolite-alumina electrolytes[J]. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2011, 52(4): 360–363.
- [13] LI Jie, YUAN Chang-fu, TIAN Zhong-liang, WANG Jia-wei, LAI Yan-qing, LIU Ye-xiang. Alumina solubility in $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ molten salt system prospective for aluminum electrolysis at lower temperature[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2012, 28(1): 142–146.
- [14] 周传华, 马淑兰, 李国勋. 新型低温铝电解质体系的研究-氧化铝的溶解度与溶解速度[J]. *有色金属*, 1998, 50(2): 81–84. ZHOU Chuan-hua, MA Shu-lan, LI Guo-xun. Studies on a new low temperature electrolysis system-solubility and dissolution rate of Al_2O_3 [J]. *Nonferrous Metals*, 1998, 50(2): 81–84.
- [15] 孟庆勇, 阙素荣, 卢世刚, 丁海洋, 张向军. $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ 体系组成对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 溶解度和溶解速度的影响[J]. *稀有金属*, 2010, 34(6): 431–436. MENG Qing-yong, KAN Su-rong, LU Shi-gang, DING Hai-yang, ZHANG Xiang-jun. Alumina solubility and dissolution rate of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{-Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ system[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2010, 34(6): 431–436.
- [16] YAN Heng-wei, YANG Jian-hong, LI Wang-xing, CHEN Sha-zi. Alumina solubility in KF-NaF-AlF_3 -based low-temperature electrolyte[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2011, 42(5): 1065–1070.
- [17] YANG J H, GRACZYK D G, WUNSCH C, HRYN J N. Alumina solubility in KF-AlF_3 -based low-temperature electrolyte system[C]//SOLLIE M. *Light Metals 2007*. Orlando, FL: TMS, 2007: 537–541.
- [18] 黄有国, 田忠良, 赖延清, 李 劫, 刘业翔. LiF 对 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ 熔体初晶温度和 Al_2O_3 溶解度的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(5): 903–907. HUANG You-guo, TIAN Zhong-liang, LAI Yan-qing, LI Jie, LIU Ye-xiang. Effect of LiF on liquidus temperature and solubility of Al_2O_3 in $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ melts[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(5): 903–907.
- [19] GILBERT B, ROBERT E, TIXHON E, OLSEN J E, ØSTVOLD T. Structure and thermodynamics of NaF-AlF_3 melts with addition of CaF_2 and MgF_2 [J]. *Inorganic Chemistry*, 1996, 35: 4198–4210.
- [20] ZHANG Y S, WU X, RAPP R A. Solubility of alumina in cryolite melts: Measurements and modeling at 1300K[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2003, 34(2): 235–242.
- [21] GILBERT B, MATERNE T. Reinvestigation of molten fluoroaluminate Raman spectra: The question of the existence of AlF_5^{2-} ions[J]. *Applied Spectroscopy*, 1990, 44(2): 299–304.
- [22] SANCHEZ S R, PICARD G S. Solubility and diffusion of metallic iron in liquid Bi metal at 450 °C[J]. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6(9): 944–954.
- [23] ØDEGARD R, STERTEN A, THONSTAD J. On the solubility of aluminum carbide and electrodeposition of carbon in cryolitic melts[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1987, 134(5): 1088–1092.
- [24] 邱竹贤. 预焙槽炼铝[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 311–314. QIU Zhu-xian. Smelting aluminum with pre-baking aluminum reduction cell[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 311–314.
- [25] SKYBAKMOEN E, SOLHEIM A, STERTEN A. Phase diagram data in the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Li}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ part II: Alumina Solubility[C]//CHRISTIAN M B. *Light Metals 1990*. Warrendale, PA: TMS, 1990: 317–323.
- [26] YOSHIDA K, DEWING E W. The apparent solubility of aluminum in cryolite melts[J]. *Metallurgical Transactions*, 1972, 3(7): 1817–1821.
- [27] SOLHEIM A, ROLSETH S, SKYBAKMOEN E. Liquidus temperature and alumina solubility in the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2\text{-MgF}_2$ [C]//EVANS J. *Light Metals 1995*. Orlando, FL: TMS, 1995: 451–460.
- [28] SLEPPY W C, COCHRAN C N. Bench scale electrolysis of alumina in sodium fluoride-aluminum fluoride melts below 900 °C[C]//PETERSON W S. *Light metals 1979*. New Orleans, LA: TMS, 1979: 385–395.
- [29] HALVOR K, QIU Z X, YAO K, GRJOTHEIM K. Penetration of bath into the cathode lining of alumina reduction cells[C]//PAUL G C. *Light Metals 1989*. Warrendale, PA: TMS, 1989: 161–167.
- [30] GRJOTHEIM K, KROHN C, MALINOVSKÝ M, MATIAŠOVSKÝ K, THONSTAD J. Aluminum electrolysis: The chemistry of the hall-héroult process[M]. Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 1977: 21.

Al_2O_3 solubility in $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2\text{-MgF}_2$ molten salts

FANG Zhao¹, CHENG Wu-dan¹, XIN Peng-fei², TIAN Zhong-liang², ZHOU Liang³,
ZHANG Wen-gen², SHEN Bing³, ZHANG Zheng-ying³, LAI Yan-qing²

(1. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Qinghai Western Hydropower Company Limited, Haidong 810800, China)

Abstract: The influences of K_3AlF_6 , LiF and AlF_3 contents on Al_2O_3 solubility were investigated by rotating conindum tablet. The influencing mechanism of melt composition, temperature and superheat on Al_2O_3 solubility were also discussed. The results show that Al_2O_3 solubility is affected by K_3AlF_6 , LiF and AlF_3 through altering melt composition. Adding K_3AlF_6 contributes to increase the Al_2O_3 solubility, while LiF and AlF_3 have negative effects on Al_2O_3 solubility. Under the same melt temperature, the effect of K_3AlF_6 content is a little greater than that when superheat keeps identical, and with the increase of K_3AlF_6 , the growing rate of Al_2O_3 solubility are 0.46% and 0.16%, respectively. The increase of LiF reduces the Al_2O_3 solubility evidently and the largest drop reaches 21.64%. When the temperature keeps identical, the effect of AlF_3 content on Al_2O_3 solubility is minor. But when superheat keeps identical, the effect of AlF_3 content is obvious, the largest drop reaches 8.20%.

Key words: aluminum electrolysis; potassium cryolite; electrolyte; solubility; aluminum oxide

Foundation item: Project(51574191) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2017-11-29; **Accepted date:** 2018-01-28

Corresponding author: LAI Yan-qing; Tel: +86-731-88876454; E-mail: laiyanqing@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)