



$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2\text{-MgF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔盐的初晶温度

方 钊¹, 党扬扬¹, 辛鹏飞², 田忠良², 周 亮³, 张文根²,
沈 冰³, 张正英³, 赵俊学¹, 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: 采用热分析法研究 K_3AlF_6 、 LiF 和 AlF_3 等含量对铝电解质 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2\text{-MgF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔盐初晶温度的影响, 分析熔盐组成对初晶温度的影响机制。结果表明: 含 Li 熔盐初晶温度随 K_3AlF_6 含量的增加而降低, 当熔盐中 LiF 含量分别为 0 和 4%(质量分数)时, 随着熔盐中 K_3AlF_6 含量从 3%增加至 12%, 熔盐初晶温度分别降低 27.4 °C 和 21.2 °C; LiF 对含 K 电解质熔盐初晶温度有降低作用, 当熔盐中 K_3AlF_6 含量分别为 0 和 6%, 随着熔盐中 LiF 含量从 0 增加到 4%, 熔盐的初晶温度分别降低 31.2 °C 和 27 °C; AlF_3 对 Li 、 K 共存复杂电解质熔盐初晶温度有降低作用, 当熔盐中 LiF 含量为 1%、 K_3AlF_6 含量为 9%时, 熔盐中 AlF_3 含量每增加 1%, 熔盐的初晶温度将降低 6.3 °C; 而当熔盐不含 Li 、 K 时, 熔盐中 AlF_3 的含量每增加 1%, 可引起熔盐初晶温度的降低值为 7.6 °C。复杂电解质熔盐中锂盐和钾盐分别以 $\text{Li}_2\text{NaAlF}_6$ 和 K_2NaAlF_6 形式存在, 其在熔盐中含量是影响熔盐初晶温度的主要原因。

关键词: 铝电解; 复杂电解质; 钾冰晶石; 初晶温度; 锂盐

文章编号: 1004-0609(2018)-09-1928-09

中图分类号: TF821

文献标志码: A

我国是世界上电解铝产量和消费量最大的国家, 2017 年原铝产量达到了 3590.5 万 t, 约占全球总产量的 56.7%^[1]。电解铝工业的快速发展, 增大了对铝土矿资源的需求。为了缓解资源的相对不足, 在增加铝土矿资源进口的同时, 国内也加快了对中低品位铝土矿的开发和利用。然而, 国产中低品位铝土矿, 成分相对复杂, 碱金属 K 、 Li 等杂质含量较高, 从而导致所生产的氧化铝中元素 Li 、 K 含量相对较高^[2-3]。以该类 Al_2O_3 为原料的铝电解槽, 电解质将形成 Li 盐和 K 盐共同存在的复杂熔盐 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2\text{-MgF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, 且其组份不稳定, Li 盐和 K 盐含量随槽龄的增长而变化, 电解质物理化学性质如初晶温度、溶解 Al_2O_3 能力等发生改变, 电解槽操作工艺参数难以稳定控制^[4-7]。尤其元素 Li 、 K 与 Na 相似, 在电场的作用下将在阴极附近富集, 导致该区域电解质分子比增大, 出现阴极结壳、槽电压升高、电流效

率降低等现象, 给电解槽的高效平稳运行带来极大的负面影响^[8]。

众所周知, 在铝电解工业生产中, 电解质熔盐的初晶温度决定了电解温度, 而温度的高低对电解槽的生产技术指标具有重要的影响。为此, 大量研究者不仅研究了 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ 熔盐的初晶温度, 也研究了添加剂如 CaF_2 、 MgF_2 以及 Li 盐和 K 盐对其初晶温度的影响。如 CHIN 等^[9]对 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ 熔盐初晶温度的研究表明, 该熔盐共晶点温度为 716 °C, Li_3AlF_6 含量每增加 1%, 熔盐初晶温度降低 4.7 °C。针对 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Li}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔盐的研究也表明^[10], Li_3AlF_6 含量为 5%时, 熔盐共晶点为 939 °C; 而当 Li_3AlF_6 为 15%时, 共晶点为 915 °C。阚洪敏等^[11-13]的研究表明, 分子比为 2.2 和 2.4 时, LiF 含量对熔盐 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-LiF-NaCl-Al}_2\text{O}_3$ 初晶温度的影响呈线性关系, 且 LiF 每增加 1%, 熔盐初晶温度降低 7.87 °C, 对冷却后

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51574191); 陕西省自然科学基金面上项目(2018JM5135); 陕西省社会发展科技攻关项目(2015SF259)

收稿日期: 2018-02-28; 修订日期: 2018-07-16

通信作者: 赖延清, 教授, 博士; 电话: 0731-88876454; E-mail: laiyanqing@csu.edu.cn

电解质物相分析证实了 $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$ 的存在。同时, KF-NaF-AlF_3 熔盐初晶温度受 KF 含量影响, 当 $m(\text{KF})/[m(\text{KF})+m(\text{NaF})]$ 为 0.2~0.3 时, 熔盐初晶温度会出现一个拐点, 在拐点前, 随着 KF 含量的增加, 熔盐初晶温度降低; 在拐点之后, 熔盐初晶温度随着 KF 含量的增加而升高^[14-16]。并且, 对于 $\text{NaF-KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔盐, KF 含量每增加 1%, 其初晶温度将降低 3~4 °C^[17-18]。此外, WEI 等^[19]对 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ 熔盐的初晶温度进行了研究, 获得了 AlF_3 、 K_3AlF_6 含量对熔盐初晶温度的影响与经验计算公式, 建立了熔盐的三元等温线图, 同时对凝固过程所析出固相的物相种类进行了分析。

综上所述, 分别针对含 Li 或含 K 的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ 电解质熔盐初晶温度的研究工作开展较多, 但当熔盐中 Li 盐与 K 盐共同存在时的 $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{-LiF-Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ 熔盐初晶温度的研究还不完善, 特别是在熔盐中含有 MgF_2 和 CaF_2 时, 关于熔盐初晶温度的基础数据更是缺乏。基于此, 本文作者以基于现行工业电解质熔盐组分所设计的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-5\%CaF}_2\text{-2\%MgF}_2\text{-3\%Al}_2\text{O}_3$ 体系为研究对象, 采用热分析法研究了 K_3AlF_6 、LiF 以及 AlF_3 含量对熔盐初晶温度的影响, 藉此建立电解质熔盐组成与熔盐初晶温度之间的关系, 为构建以 Li、K 共存复杂氟化物熔盐为电解质的铝电解槽高效节能工艺技术体系提供数据支撑。

1 实验

1.1 实验原料

实验所使用的复杂电解质熔体均由 Na_3AlF_6 、 K_3AlF_6 、 AlF_3 、LiF、 CaF_2 、 MgF_2 和 Al_2O_3 组成, 其中, CaF_2 含量为 5%、 MgF_2 含量为 2%、 Al_2O_3 含量为 3%(质量分数); 由于实验条件不同, Na_3AlF_6 、 K_3AlF_6 、 AlF_3 和 LiF 的含量有所差异, 详见于相应的结果与讨论部分。实验所使用的电解质原料 Na_3AlF_6 、 K_3AlF_6 、 Al_2O_3 和 CaF_2 为分析纯试剂; 所使用的 MgF_2 和 LiF 为化学纯试剂; 而所使用的 AlF_3 为工业纯试剂, 使用前, 须经蒸馏提纯处理, 提纯后其纯度大于 99.99%。实验原料中的 Na_3AlF_6 、 K_3AlF_6 和 Al_2O_3 来自于上海实验试剂有限公司; CaF_2 、 MgF_2 和 LiF 来自于国药集团化学试剂有限公司。所有实验用电解质原料及盛在实验前, 所有原料与石墨坩埚均置于 200 °C 的真空干燥箱中恒温干燥 48 h, 避免水分的影响。

1.2 实验方法与过程

采用热分析法测定熔盐的初晶温度, 实验装置如图 1 所示。按各组分比例称量电解质原料, 充分混合后加入到石墨坩埚中; 将坩埚置于高温气氛电阻炉中加热至设定温度; 待电解质完全熔化后, 向熔盐中插入熔盐测温热电偶(单铂铑热电偶, 用于测量熔盐实际温度); 待熔盐实际温度恒定 10 min 以上, 按 0.5 °C/min 的速率控制高温气氛电阻炉降温, 记录熔盐实际温度随时间的变化, 得到熔盐冷却过程的步冷曲线, 进而获得熔盐初晶温度。

1.3 实验装置可靠性验证

为了验证所采用初晶温度装置所获结果的可靠性, 对分析纯化学试剂 NaCl 的初晶温度进行了测试, 所获步冷曲线如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 曲线

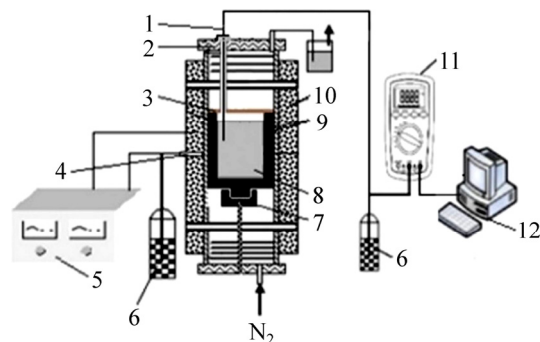


图 1 熔盐初晶温度测定装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of liquidus temperature measurement: 1—Temperature measured thermocouple for bath; 2—Furnace lid; 3—Alumina lid; 4—Temperature controlled thermocouple; 5—Controller; 6—Thermos flask for ice water mixture; 7—Graphite mechanical support; 8—Bath; 9—Graphite crucible; 10—Furnace; 11—Digital multimeter; 12—Data acquisition system

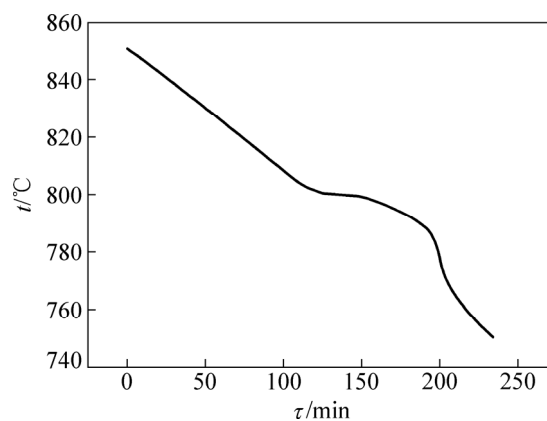


图 2 NaCl 熔盐步冷曲线图

Fig. 2 Cooling curve of melts NaCl

中的拐点非常明显,根据步冷曲线获取熔盐初晶温度的方法,利用本实验装置所测得的 NaCl 熔盐初晶温度为 801.3 °C。而 NaCl 的理论初晶温度为 801 °C,相对误差仅为 0.04%。结果表明,采用本实验装置及方法能够准确获得熔盐的初晶温度。

2 结果与讨论

2.1 含 K_3AlF_6 熔盐热分析曲线特征

图 3 所示为纯 K_3AlF_6 熔盐步冷曲线图。对于纯物质体系而言,当不考虑压强变化的影响时,可以将图 3 所示的步冷曲线分为 3 个阶段:在降温初期(曲线 $A \rightarrow B$),由于熔盐以高温液相形式存在,体系温度下降时温度的变化没有引起相的变化,这一过程体系自由度为 1,步冷曲线斜率即为所设定的降温速率;随着降温过程的进行,当温度降低至 B 点时,体系自由度为 0,说明体系出现了新相,此时的温度便是所要测定的初晶温度;随着温度的继续降低(曲线 $B \rightarrow C$),体系中液相逐渐减少,当温度降低至 C 点时,体系中液相消失; C 点之后,则是电解质的固相降温过程。

从图 3 中可以看出,纯物质熔盐步冷曲线拐点明显,可准确计算并得出熔盐的初晶温度。由图 3 所测得的纯 K_3AlF_6 熔盐初晶温度为 998.1 °C,与理论值一致。然而复杂组分电解质熔盐步冷曲线与纯物质熔盐步冷曲线有着较为明显的差异。

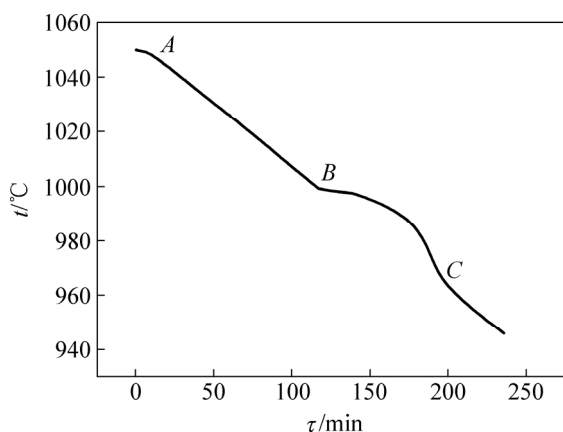


图 3 K_3AlF_6 熔盐步冷曲线图

Fig. 3 Cooling curve of melts K_3AlF_6

图 4 所示为某实际应用的工业电解质熔盐步冷曲线图,该曲线可以分为 3 段: $A' \rightarrow B'$ 段为液相降温段, $B' \rightarrow C'$ 为液/固相转变阶段, $C' \rightarrow D'$ 段则为固相降温阶段。从图 4 中可以看出,对于复杂熔盐而言,由于初

晶相成分的复杂性及初晶相内部存在相转变现象等原因,导致复杂熔盐步冷曲线的拐点并不明显,同时,当温度降低至 B' 点时,由于复杂组分熔盐在该温度点的相变放热远小于纯物质的相变放热,使得熔盐在较短时间内便能结晶凝固,即熔盐液/固相的转变过程时间较短,进一步增加了熔盐初晶温度的获取难度。因此,为了能够准确获得复杂熔盐的初晶温度,需对图 4 中复杂组分熔盐步冷曲线进行数学处理,图 5 即为经微分处理后所得到的某实际应用的工业电解质熔盐微分曲线图。

由图 5 可以看出,在微分曲线上,存在一个极大值(A 点)。对于复杂电解质熔盐而言,当晶核出现后,体系开始结晶,形成固相,该过程为放热过程,在相变放热过程中,熔盐的降温速率不再以设定的速率进行,而是出现了相应的拐点。纯冰晶石凝固相变热 $\Delta H_M = 9.368$ kJ/mol,而其固相 β 相转化为 γ 相的相变热仅为 0.84 kJ/mol^[20]。可见,对于熔盐体系,凝固相变潜热远大于晶型转变潜热,由此可以判断当熔盐开

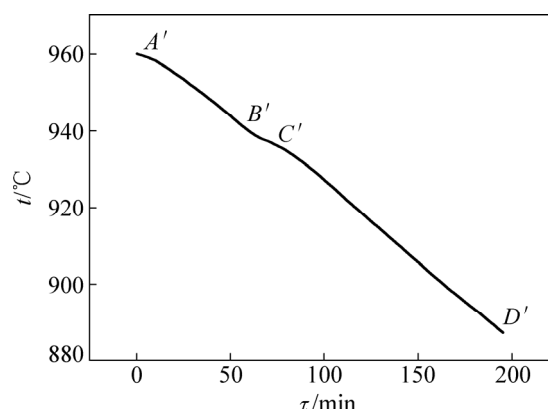


图 4 复杂组分电解质熔盐步冷曲线图

Fig. 4 Cooling curve of complex composition melts

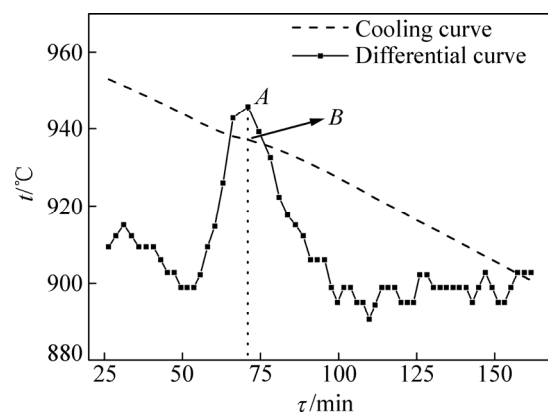


图 5 复杂电解质熔盐步冷曲线及微分曲线图

Fig. 5 Cooling curve and its differential curve of complex composition melts

始结晶时, 步冷曲线出现结晶拐点要比晶型转变时出现的拐点明显, 结晶时步冷曲线的微分值有极大值, 该极大值对应于步冷曲线上液/固相转变点, 即初晶温度点, 据此可以准确计算并获得复杂熔盐的初晶温度。图5中, 由A点向横坐标做垂线, 垂线与步冷曲线的交点B便是初晶温度点, 由此可得, 该复杂电解质熔盐的初晶温度为937.2℃。本研究中电解质熔盐的初晶温度均据此测得。

2.2 钾盐对含Li复杂电解质熔盐初晶温度的影响

图6所示为不同 AlF_3 含量条件下 K_3AlF_6 含量对电解质熔盐初晶温度的影响, 其中 AlF_3 含量为7%~15%, K_3AlF_6 含量为3%~15%, LiF含量为1%。

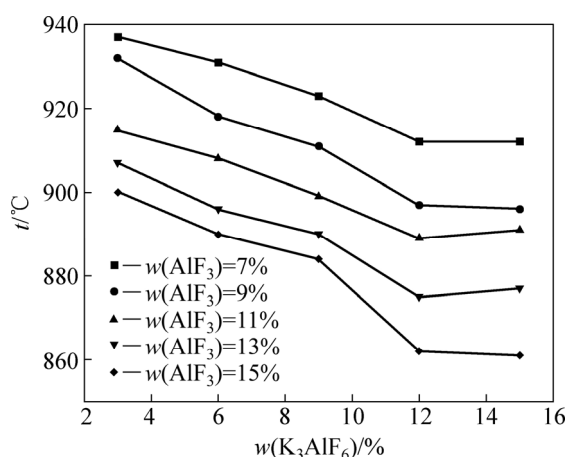


图6 不同 AlF_3 含量条件下 K_3AlF_6 含量对电解质熔盐初晶温度的影响

Fig. 6 Influence of K_3AlF_6 content on liquidus temperature of melts with different AlF_3 contents

从图6中可以看出, 在 AlF_3 含量为7%~15%的条件下, 当 K_3AlF_6 含量从3%增加至12%时, 熔盐的初晶温度均呈现出了降低的趋势; 而当 K_3AlF_6 含量由12%增加至15%时, 熔盐的初晶温度基本保持不变, 如在 AlF_3 含量为7%的条件下, 当 K_3AlF_6 含量由3%增加到12%时, 电解质熔盐的初晶温度由937.2℃降低至912.1℃, K_3AlF_6 含量每增加1%, 初晶温度平均将降低2~4℃。而当 K_3AlF_6 含量继续增大至15%时, 熔盐的初晶温度为911.7℃, 与 K_3AlF_6 含量为12%时, 基本一致, 说明当 K_3AlF_6 含量达到12%后, 继续增大, 不能起到降低熔盐的初晶温度的作用。

此外, 从图6中还可以看出, 不同 AlF_3 含量条件下, K_3AlF_6 含量对熔盐初晶温度的影响程度有所不同。在 AlF_3 含量分别为7%、9%、11%、13%和15%的条

件下, 当 K_3AlF_6 含量在3%至12%的范围内变化时, K_3AlF_6 含量每增加1%, 熔盐的初晶温度将分别降低2.8℃、3.9℃、2.9℃、3.5℃和4.2℃。

图7所示为不同LiF含量条件下 K_3AlF_6 含量对熔盐初晶温度的影响, 其中LiF含量为0~4%, K_3AlF_6 含量为3%~12%, AlF_3 含量为11%。

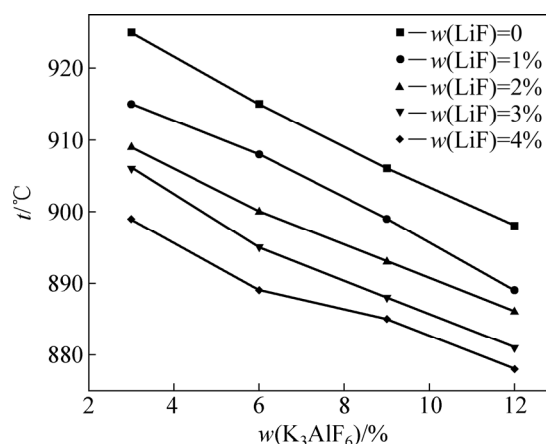


图7 不同LiF含量条件下 K_3AlF_6 含量对熔盐初晶温度的影响

Fig. 7 Influence of K_3AlF_6 content on liquidus temperature of melts with different LiF contents

从图7中可以看出, 在熔盐中不含LiF的条件下, 当 K_3AlF_6 含量从3%增加到6%、9%和12%时, 其初晶温度将从925.3℃分别降低至914.7℃、906.3℃和897.9℃, 初晶温度总计降低27.4℃; 而在LiF含量为4%的条件下, K_3AlF_6 含量在同样范围内变化时, 熔盐的初晶温度从899.3℃降低到878.1℃, 降低幅度为21.2℃。说明, 当电解质不含LiF时, K_3AlF_6 含量对初晶温度的影响幅度大于其对含Li熔盐初晶温度的影响。即, 对复杂电解质体系而言, 当其中锂盐含量增加后, K_3AlF_6 含量对初晶温度的影响程度发生变化, 不能继续使用已有电解温度操作工艺实施操作, 否则, 将影响电解槽的运行稳定性。

电解质初晶温度的变化与其凝固后的物相组成相关, 通过对熔盐淬冷样品进行的分析可知, 钾盐主要以 K_2NaAlF_6 的形式存在(如图8所示), 当 K_3AlF_6 含量分别为3%、9%和12%时, 图中 2θ 在32°和47°处均出现了新的物相峰, 分析表明为 K_2NaAlF_6 的特征衍射峰。当 K_3AlF_6 含量增大时, K_2NaAlF_6 衍射峰的强度逐渐增强, 说明在这一过程中钾盐存在的形式没有变化, 但 K_2NaAlF_6 在其中的含量发生了变化。

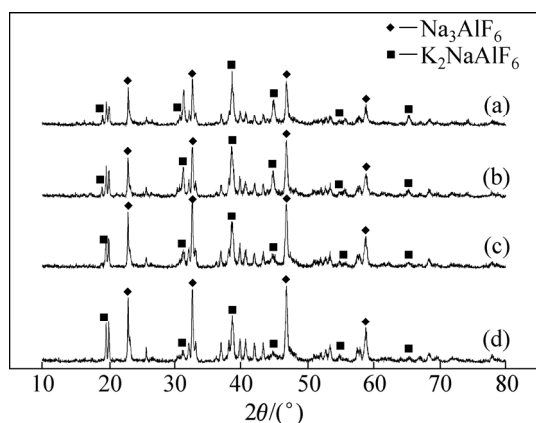


图8 不同 K_3AlF_6 含量条件下复杂电解质熔盐淬冷物相分析

Fig. 8 Phase analysis of quenched complex molten electrolyte with different K_3AlF_6 contents: (a) $w(K_3AlF_6)=15\%$; (b) $w(K_3AlF_6)=12\%$; (c) $w(K_3AlF_6)=9\%$; (d) $w(K_3AlF_6)=3\%$

在电解质熔盐中, 钠冰晶石和钾冰晶石都会发生解离反应, 如式(1)和(2)所示:



式中: K_2NaAlF_6 是在熔盐凝固时由 Na^+ 、 K^+ 和 AlF_6^{3-} 反应生成。在常温条件下, Na_3AlF_6 是单斜晶系^[19], 其晶格结点和晶格中心分别由八面体离子团(AlF_6^{3-})占据, Na^+ 分为两种, $Na^+(I)$ 位于棱的中点, 其与六个氟离子配位, $Na^+(II)$ 位于晶格内部, 其与 12 个氟离子配位。当体系中含有钾盐时, 其解离出的 K^+ 进入到晶格内 $Na^+(II)$ 的位置, 由于 K^+ 离子半径远大于 Na^+ 半径, 在其替换了晶格内部的 $Na^+(II)$ 后, 使得空间内填充更紧密, 有利于体系的稳定。同时, 该物质的形成使 Na_3AlF_6 被消耗, 含量减少, XRD 谱中则表现为 3 条主要衍射峰变弱。

此外, 从 Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 相图也可以看出^[21], 在 K_3AlF_6 低于 20% 的范围内, 随着 K_3AlF_6 含量的增加, 共晶温度逐渐降低, 结合图 8 的分析结果可知, 这一过程, 电解质中 K_2NaAlF_6 逐渐增加, K_2NaAlF_6 与电解质形成了共晶温度更低的熔盐组成, 宏观上, 则表现为, 随着熔盐中 K_3AlF_6 含量的增加, 熔盐初晶温度逐渐降低。即在本实验 K_3AlF_6 含量范围内, K_3AlF_6 含量增加所引起初晶温度降低的主要原因之一即为电解质熔盐冷却凝固过程中 K_2NaAlF_6 的形成。

2.3 锂盐对含 K 复杂电解质熔盐初晶温度的影响

图 9 所示为 K_3AlF_6 含量为 6%、不同 AlF_3 含量时

LiF 对电解质熔盐初晶温度的影响。从图 9 中可以看出, 当熔盐中 AlF_3 含量为 9% 时, 随着 LiF 含量从 0 增加至 0.5%、1%、2%、3% 和 4%, 熔盐的初晶温度将由 924.3 °C 逐渐降低至 920.3 °C、918.2 °C、913.8 °C、903.7 °C 和 897.3 °C。与 LiF 对 Na_3AlF_6 体系初晶温度的影响相似, 其对含 K 电解质熔盐初晶温度的降低作用也十分明显。

同样, 从图 10 中也可以看出, 在不同 AlF_3 含量、 K_3AlF_6 含量为 9% 的条件下, 当 LiF 含量从 0 增加到 0.5%、1%、2%、3% 和 4% 时, 熔盐的初晶温度将由 923.2 °C 分别降低至 915.3 °C、910.8 °C、905.3 °C、895.4 °C 和 889.1 °C。再次证明, LiF 含量的增加对熔

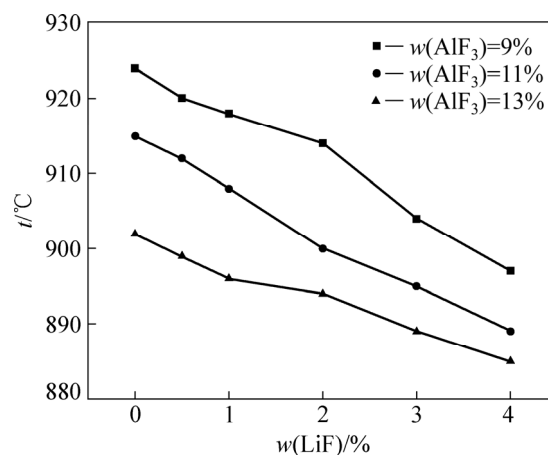


图9 K_3AlF_6 含量为 6%、不同 AlF_3 含量时 LiF 含量对电解质熔盐初晶温度的影响

Fig. 9 Effect of LiF content on liquidus temperature of molten melts at K_3AlF_6 content of 6% and different AlF_3 contents

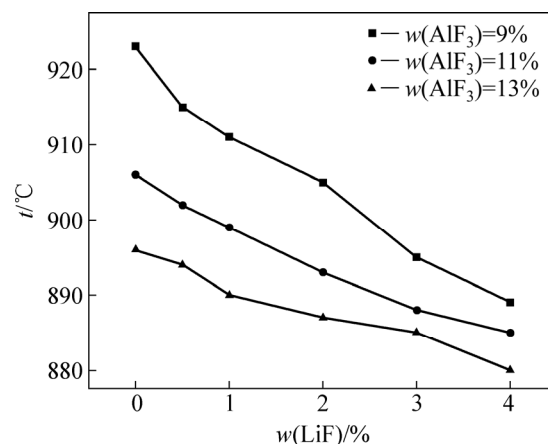


图10 K_3AlF_6 含量为 9%、不同 AlF_3 含量时 LiF 对电解质熔盐初晶温度的影响

Fig. 10 Influence of LiF on liquidus temperature of molten melts at K_3AlF_6 content of 9% and different AlF_3 contents

盐初晶温度有明显的降低作用。

此外, 结合图 9 和 10 还可以看出, LiF 对熔盐初晶温度的影响, 与熔盐中 AlF_3 的含量的大小, 关系密切。在 K_3AlF_6 含量为 9%, AlF_3 含量分别为 9%、11% 和 13% 的电解质熔盐中, 当 LiF 含量从 0 增加到 4% 时, 熔盐的初晶温度分别降低了 34 °C、21 °C 和 16 °C。说明, 在 K_3AlF_6 含量一定的条件下, 随着 AlF_3 含量的增加, LiF 对熔盐初晶温度的影响作用, 逐渐降低。

当 LiF 加入电解质熔盐后, 会发生式(3)所示的离解反应:



结合图 11 可以看出, 当 LiF 含量为 1% 时, 淬冷电解质中锂盐的存在形式为 LiF; 而当 LiF 增加到 4% 时, 淬冷物中锂盐不仅以 LiF 的形式存在, 同时也以 $\text{Li}_2\text{NaAlF}_6$ 的形式存在。这说明, 离解后的 Li^+ 与同样发生离解反应的 Na_3AlF_6 发生了反应。 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 的离子半径分别为 60、95 和 133 r/min, 当此 3 种离子在电解质中共存时, 由于其离子半径的不同, 比 Na^+ 离子半径更小的 Li^+ , 无法取代位于 Na_3AlF_6 晶格中的 $\text{Na}^+(\text{II})$, 而是取代 $\text{Na}^+(\text{I})$ 的位置进而形成新的物质。结合图 8 所示的分析结果, 可以看出, 复杂电解质熔盐在凝固过程中, 将形成了 $\text{Li}_2\text{NaAlF}_6$ 和 K_2NaAlF_6 两种物相。

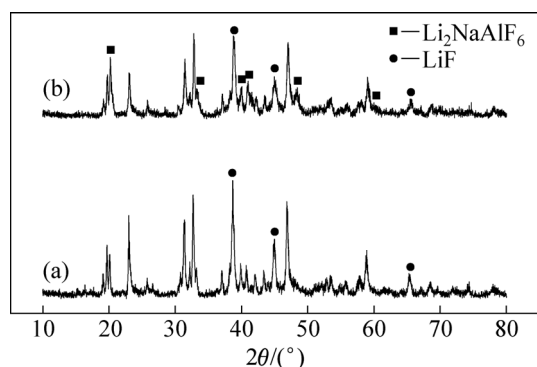


图 11 K_3AlF_6 含量为 15% 时复杂电解质熔盐淬冷物中 Li 存在形式的物相分析

Fig. 11 Phase analysis of quenched complex molten electrolyte about existing form of Li at K_3AlF_6 content of 15%: (a) $w(\text{LiF})=1\%$; (b) $w(\text{LiF})=4\%$

此外, 对 KF-LiF-AlF_3 电解质体系物相分析的结果表明^[15], 其淬冷物中含有 K_2LiAlF_6 , 但从图 8 和 11 所示的结果来看, 含 Li、K 复杂电解质熔盐的高温淬冷物中并没有出现 K_2LiAlF_6 。这主要是因为, 在凝固过程中, 当电解质熔盐中已经先行形成 $\text{Li}_2\text{NaAlF}_6$ 或

K_2NaAlF_6 后, 其结构都比 Na_3AlF_6 结构更稳定, K^+ 或 Li^+ 均继续优先与 Na^+ 及 AlF_6^{3-} 反应, 因此并不生成 K_2LiAlF_6 。进一步从 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-LiF-AlF}_3$ 体系相图分析可以看出, 电解质中形成 $\text{Li}_2\text{NaAlF}_6$ 物相后, 体系的共晶温度将降低, 与本实验结果一致, 说明复杂电解质熔盐冷却凝固过程中所形成的 $\text{Li}_2\text{NaAlF}_6$ 会与电解质作用, 形成具有更低共晶温度的电解质组成体系。

2.4 AlF_3 对含 Li、K 复杂电解质熔盐初晶温度的影响

图 12 所示为 LiF 含量为 1%、不同 K_3AlF_6 含量时 AlF_3 含量对电解质熔盐初晶温度的影响。由图 12 可以看出, AlF_3 对熔盐初晶温度的影响明显, 随着 AlF_3 含量的增加, 熔盐的初晶温度明显降低。当 K_3AlF_6 含量为 3%, AlF_3 含量从 7% 增加至 9%、11%、13%、15% 时, 熔盐的初晶温度将从 937.2 °C 分别降低至 932.1 °C、914.7 °C、907.2 °C 和 900.3 °C。此外, 当 K_3AlF_6 含量分别为 3%、6%、9%、12% 和 15% 时, 熔盐中 AlF_3 含量每增加 1%, 熔盐的初晶温度将分别降低 5.2、6.3、6.3、5.3 和 5.4 °C。由于 AlF_3 的添加可有效降低熔盐初晶温度, 因此, 目前铝电解多采用酸性电解质, 熔盐中含有 7%~13% 的过剩 AlF_3 , 而本实验研究结果表明, 对于含 Li、K 复杂电解质熔盐而言, 同样可以采用添加 AlF_3 的方法调整熔盐的初晶温度。

图 13 所示为不同 LiF 含量条件下 AlF_3 对熔盐初晶温度的影响。由图 13 可以看出, AlF_3 对熔盐初晶

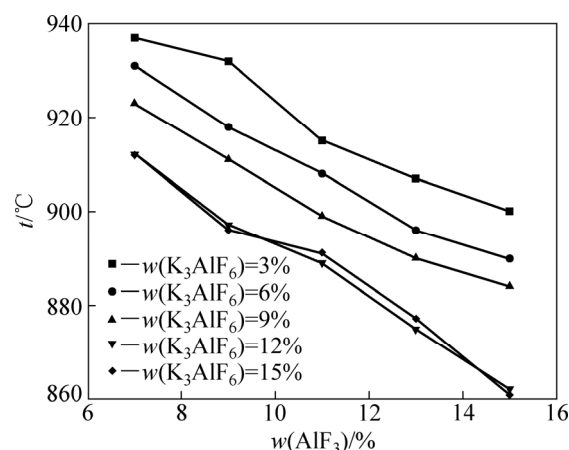


图 12 LiF 含量为 1%、不同 K_3AlF_6 含量时 AlF_3 对含量电解质熔盐初晶温度的影响

Fig. 12 Effect of AlF_3 content on liquidus temperature of molten melts with different K_3AlF_6 contents at LiF content of 1%

温度的影响明显, 且其影响大小与熔盐 LiF 的含量紧密相关。

在 K_3AlF_6 含量为 6%、熔盐中不含 LiF 的条件下, 当 AlF_3 含量从 9% 增加至 11% 和 13% 时, 熔盐的初晶温度由 924.3 °C 分别降低至 915.3 °C 和 902.1 °C, 总降幅为 22.2 °C; 而在熔盐中 LiF 含量为 4% 的条件下, 当 AlF_3 含量由 9% 增加至 11% 和 13% 时, 熔盐初晶温度将从 897.3 °C 分别降至 889.1 °C 和 885.1 °C, 总降幅为 14.2 °C。此外, 在熔盐中 LiF 含量分别为 0、0.5%、1%、2%、3% 和 4% 的条件下, AlF_3 含量每增加 1%, 电解质熔盐的初晶温度将分别降低 5.5、5.5、5.3、5、3.8 和 3 °C。而当 K_3AlF_6 含量为 9%、相同 LiF 含量条件下, 熔盐中 AlF_3 含量每增加 1%, 熔盐的初晶温度将降低 6.8、5.3、5.3、4.5、2.5 和 2.3 °C。当电解质熔盐中不含 Li、K 时, AlF_3 含量每增加 1%, 其所引起的熔盐初晶温度降幅约为 7.6 °C^[22], 可见当电解质中 LiF 含量增加后, AlF_3 对熔盐初晶温度的影响作用将减弱, 即在电解槽运行过程中, 随着其中电解质熔盐 Li、K 的不断富集, AlF_3 对于熔盐初晶温度的调节作用将减弱。

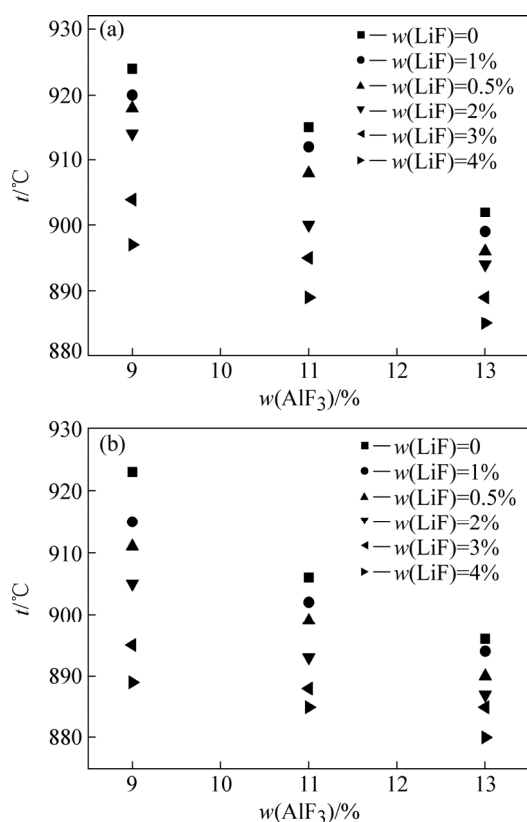


图 13 不同 LiF 含量条件下 AlF_3 对熔盐初晶温度的影响

Fig. 13 Effect of AlF_3 on liquidus temperature of molten melts with different LiF contents: (a) $w(K_3AlF_6)=6\%$; (b) $w(K_3AlF_6)=9\%$

3 结论

1) 含 Li 复杂电解质熔盐的初晶温度随其中 K_3AlF_6 含量的增加而降低, 但 K_3AlF_6 含量对熔盐初晶温度的影响在熔盐不含 LiF 时, 更为明显。在熔盐中不含 LiF 的条件下, 当 K_3AlF_6 含量从 3% 增加到 6%、9% 和 12% 时, 熔盐初晶温度将从 925.3 °C 分别降低至 914.7 °C、906.3 °C 和 897.9 °C, 初晶温度降低幅度最高达 27.4 °C; 而当熔盐中 LiF 含量为 4%, K_3AlF_6 含量在同样范围内变化时, 熔盐的初晶温度从 899.3 °C 降低到 878.1 °C, 降低幅度为 21.2 °C。

2) LiF 对含 K 复杂电解质熔盐初晶温度有降低作用, 但这种降低作用在熔盐不含 K 时, 更为显著。在熔盐中 AlF_3 含量为 9%, K_3AlF_6 含量为 6% 的条件下, 当 LiF 含量从 0 增加到 4% 时, 熔盐的初晶温度将从 924.3 °C 降低到 897.3 °C, 降幅为 27 °C; 而当熔盐不含 K_3AlF_6 , 熔盐中 LiF 含量在同样范围内变化时, 熔盐初晶温度的降幅达到了 31.2 °C。

3) AlF_3 对含 Li、K 复杂电解质熔盐初晶温度有降低作用, 但该作用在熔盐不含 Li、K 时, 有所增强。在熔盐中 LiF 含量为 1%, K_3AlF_6 含量为 9% 的条件下, 熔盐中 AlF_3 含量每增加 1%, 熔盐的初晶温度将降低 6.3 °C, 而当电解质熔盐不含 Li、K 时, 熔盐中每 1% AlF_3 的增加, 所引起的熔盐初晶温度降低值为 7.6 °C。复杂电解质熔盐中锂盐、钾盐分别以 Li_2NaAlF_6 和 K_2NaAlF_6 形式存在, 其在熔盐中含量是影响熔盐初晶温度的主要原因。

REFERENCES

- [1] International Aluminium Institute. Primary aluminium production[DB/OL]. [2018.02.22]. <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] 李克庆. 铝土矿资源特征及其选矿脱硅技术[J]. 世界有色金属, 2017(13): 223-224.
LI Ke-qing. Characteristics of bauxite resources and beneficiation desilication technology[J]. World Nonferrous Metals, 2017(13): 223-224.
- [4] 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. Orlando, FL, USA: TMS, 2012: 563-568.
- [5] 王 恒, 周凯琦, 周终强, 黄 俊. 铝电解槽阴极钠扩散及热应力-钠膨胀耦合的计算[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(9): 2007-2014.
- WANG Heng, ZHOU Kai-qi, ZHOU Zhong-qiang, HUANG Jun. Calculation of sodium diffusion in cathode blocks and coupled computing of thermal-stress in aluminum reduction cells[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(9): 2007-2014.
- [6] 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): 148-149.
- CHEN Fu-qiang. Effect of lithium salt and potassium salt on prebaked cell production[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2010, 9(s1): 148-149.
- [7] 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.
- [8] 冯乃祥, 彭建平, 王耀武, 狄跃忠, 王紫千. 铝电解高效节能技术应用与研究现状[J]. 材料与冶金学报, 2010, 9(s1): 1-7.
- FENG Nai-xiang, PENG Jian-ping, WANG Yao-wu, DI Yue-zhong, WANG Zi-qian. Application and research status of high efficiency and energy saving technology in aluminum electrolysis[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2010, 9(s1): 1-7.
- [9] CHIN D A, HOLLINGSHEAD E A. Liquidus curves for aluminum cell electrolyte[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1966, 113(7): 736-739.
- [10] SOLHEIM A, STOEN L, KVELLO J. Cryoscopic data for Hall-Héroult bath containing magnesium fluoride, calcium fluoride, potassium cryolite, and sodium chloride[C]//SUAREZ C E. Light Metals 2012. Orlando, FL, USA: TMS, 2012: 763-768.
- [11] 阚洪敏, 王兆文, 班允刚, 石忠宁, 邱竹贤. NaCl 和 LiF 的添加对铝电解质初晶温度影响的研究[J]. 冶金分析, 2007, 27(3): 13-17.
- KAN Hong-min, WANG Zhao-wen, BAN Yun-gang, SHI Zhong-ning, QIU Zhu-xian. Effect of NaCl and LiF on liquidus temperature of molten cryolite-based aluminum electrolyte[J]. Metallurgical Analysis, 2007, 27(3): 13-17.
- [12] KAN Hong-min, WANG Zhao-wen, SHI Zhong-ning, BAN Yun-gang, CAO Xiao-zhou, YANG Shao-hua, QIU Zhu-xian. Liquidus temperature, density and electrical conductivity of low temperature electrolyte for aluminum electrolysis[C]//SOLLIE M. Light Metals 2007. Orlando, FL, USA: TMS, 2007: 531-535.
- [13] 阚洪敏, 班允刚, 石忠宁, 王兆文. LiF 对铝电解质物理化学性质的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2006, 27(S2): 85-88.
- KAN Hong-min, BAN Yun-gang, SHI Zhong-ning, WANG Zhao-wen. Effect of LiF on physical and chemical properties of aluminum electrolytes[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2006, 27(S2): 85-88.
- [14] APISAROV A, DEDYUKHIN A, REDKIN A, TKACHEVA O, NIKOLAEVA E, ZAIKOV Y, TINGHAEV P. Physical-chemical properties of the KF-NaF-AlF₃ molten system with low cryolite ratio[C]//BEARNE G. Light Metals 2009. San Francisco, CA, USA: TMS, 2009: 401-403.
- [15] APISAROV A, DEDYUKHIN A, NIKOLAEVA E, TINGHAEV P, TKACHEVA O, REDKIN A, ZAIKOV Y. Liquidus temperatures of cryolite melts with low cryolite ratio[C]//JOHNSON J A. Light Metals 2010. Seattle, WA, USA: TMS, 2010: 395-398.
- [16] APISAROV A, DEDYUKHIN A, NIKOLAEVA E, TINGHAEV P, TKACHEVA O, REDKIN A, ZAIKOV Y. Liquidus temperatures of cryolite melts with low cryolite ratio[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2011, 42(1): 236-242.
- [17] 颜恒维, 邱仕麟, 罗丽芬, 黄海波. NaF-KF-AlF₃ 电解质体系的研究[J]. 轻金属, 2009, 5: 32-34.
- YAN Heng-wei, QIU Shi-lin, LUO Li-fen, HUANG Hai-bo. Study on the NaF-KF-AlF₃ based electrolyte[J]. Light Metals, 2009, 5: 32-34.
- [18] 刘芳玉. KF 对铝电解质性质的影响研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011: 12-18.
- LIU Fang-yu. Effect of KF on properties of aluminum electrolytes[D]. Changsha: Central South University, 2011: 12-18.
- [19] WEI Chen-juan, LAI Yan-qing, LI Jie, TIAN Zhong-liang, WANG Jia-wei, ZOU Zhong, LIU Ye-xiang. Liquidus temperatures of system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ for aluminum electrolysis at lower temperature[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2011, 27(6): 1019-1022.
- [20] 邱竹贤. 预焙槽炼铝[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 253-265.
- QIU Zhu-xian. Smelting aluminum with pre-baking aluminum reduction cell[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 253-265.
- [21] GRJOTHEIM K, HOLM J L, MIKHAIEL S A. Equilibrium studies in the systems $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ and $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{-Rb}_3\text{AlF}_6$ [J]. Acta Chemica Scandinavica, 1973, 27: 1299-1306.
- [22] ROSTUM A, 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 I: Liquidus temperatures for primary cryolite crystallization[C]//CHRISTIAN M B. Light Metals 2009. San Francisco, CA, USA: TMS, 2009: 311-316.

Liquidus temperature of electrolyte $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2\text{-MgF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ molten melts

FANG Zhao¹, DANG Yang-yang¹, XIN Peng-fei², TIAN Zhong-liang², ZHOU Liang³,
ZHANG Wen-gen², SHEN Bing³, ZHANG Zheng-ying³, ZHAO Jun-xue¹, 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 thermal analysis was applied to study the impact of K_3AlF_6 , LiF and AlF_3 on the liquidus temperature of $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2\text{-MgF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ electrolyte molten melts, and the influence mechanism of the molten melts composition to the liquidus temperature was also investigated. The results show that the liquidus temperature of Li-containing molten melts decreases with the increase of K_3AlF_6 content, and when the contents of LiF in the melts are 0 and 4% respectively, with the increase of K_3AlF_6 content from 3% to 12%, the liquidus temperature of molten melts decreases by 27.4 °C and 21.2 °C, respectively. LiF has the effect to reduce the liquidus temperature of K-containing molten melts. When K_3AlF_6 content of melts is 0 and 6%, with the increase of LiF content from 0 to 4%, the liquidus temperature of molten melts decreases by 31.2 °C and 27 °C. AlF_3 has the minus effect on the liquidus temperature of Li-K-containing complex molten melts, when the content of LiF in the melts is 1% and K_3AlF_6 content is 9%, the liquidus temperature of melts will decrease 6.3 °C with every 1% addition of AlF_3 . While, when the melts don't contain Li and K, the drop of the liquidus temperature with every 1% addition of AlF_3 is 7.6 °C. Li and K in the complex electrolyte melts exist in the form of $\text{Li}_2\text{NaAlF}_6$ and K_2NaAlF_6 , respectively, and its content in the melts is one of the main reason affecting the liquidus temperature of the molten melts.

Key words: aluminum electrolysis; complex electrolyte; potassium cryolite; liquidus temperature; lithium salts

Foundation item: Project(51574191) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2018JM5135) supported by the Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province, China; Project(2015SF259) supported by Shaanxi Social Development Program of Science and Technology, China

Received date: 2018-02-28; **Accepted date:** 2018-07-16

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

(编辑 李艳红)