

[文章编号] 1004- 0609(2002) 05- 1055- 05

铝电解质的物相分析及分子比的测定^①

高炳亮, 赵 群, 蒋奇武, 邱竹贤
(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

[摘 要] 采用 X 射线衍射分析法分析了复杂铝电解质的物相组成, 同时考察了冷却速度对电解质物相的影响。物相结果表明, 酸性电解质中 CaF_2 的物相与电解质的冷却速度有关, 在急冷条件下, 物相包括 $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$, $\beta\text{-CaAlF}_5$, $\alpha\text{-CaAlF}_5$ 等多种形式。在碱性电解质中氧化锂的物相为 LiF 。根据电解质物相结果给出了分子比的计算公式, 利用氟离子选择电极法进行检验, 准确度很高, 证明物相结果是可信的。

[关键词] 铝电解质; 物相; 分子比

[中图分类号] TF 821

[文献标识码] A

铝电解工业所使用的电解质的主要成分是冰晶石和氧化铝。随着电解质化学的发展^[1,2], 为提高铝电解过程的各项技术指标, 人们向电解质中加入了一些添加剂, 这样就使电解质成分变得复杂起来。目前铝电解厂所使用的电解质组成已经与 50 年前有了很大的不同。常用的铝电解质添加剂有氟化钙、氟化镁和氟化锂等。我国有 100 多家铝电解厂, 而这些铝厂所使用的电解质组成往往不同。如果根据添加剂不同对铝电解质进行分类, 可分为以下几种:

含氟化钙的铝电解质 ($\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlF}_3 + \text{CaF}_2$);

含氟化钙和氟化镁的铝电解质 ($\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlF}_3 + \text{CaF}_2 + \text{MgF}_2$);

含氟化钙和氟化锂的铝电解质 ($\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlF}_3 + \text{CaF}_2 + \text{LiF}$);

含氟化钙、氟化镁和氟化锂的铝电解质 ($\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlF}_3 + \text{CaF}_2 + \text{MgF}_2 + \text{LiF}$)。

添加剂的使用改变了电解质的物相组成, 使电

解质分子比分析变得困难。所谓分子比是指电解质中氟化钠与氟化铝的摩尔比(中国)或质量比(西欧)^[3]。分子比大于 3 的电解质称为碱性电解质, 小于 3 称为酸性电解质, 等于 3 称为中性电解质。大型铝电解厂使用 X 射线衍射仪进行铝电解质分子比的分析, 其理论依据是电解质的物相组成。该法目前只能测定含氟化钙的铝电解质的分子比, 对其它类型的电解质的分子比分析, 因电解质的物相太复杂, 进行定量分析很困难, 因而很少将该法用于其余类型的电解质分子比分析中^[4]。

大多数分子比分析方法的原理是以电解质的物相为基础的。关于电解质物相的研究结果存在许多分歧^[3, 5~7], 到目前还有部分观点得不到统一。邱竹贤、Grjotheim^[5]等人关于铝电解质物相的研究结果见表 1。将这些结果应用到分子比分析方法中发现, 在有些情况下得不到预期的结果。这说明这些物相鉴定结果可能有错误或有一定的适用范围。作者利用 X 射线衍射法定性分析铝电解质的物相组成, 探讨各种添加剂对铝电解质物相的影响, 依

表 1 酸性和碱性铝电解质的物相组成^[5]

Table 1 Phases of additives in acidic and basic aluminum electrolytes^[5]

Additives	Phases	
	Acidic electrolytes	Basic electrolytes
None	$\text{Na}_3\text{AlF}_6, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$	$\text{Na}_3\text{AlF}_6, \text{Al}_2\text{O}_3$
5% CaF_2	$\text{Na}_3\text{AlF}_6, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}, \text{NaCaAlF}_6$	$\text{Na}_3\text{AlF}_6, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaF}_2$
5% MgF_2	$\text{Na}_3\text{AlF}_6, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}, \text{Na}_2\text{MgAlF}_7$	$\text{Na}_3\text{AlF}_6, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{NaMgF}_3$
5% LiF	$\text{Na}_3\text{AlF}_6, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}, \text{Na}_2\text{LiAlF}_6$	$\text{Na}_3\text{AlF}_6, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Li}_3\text{AlF}_6$

[基金项目] 国家自然科学基金项目(59974008); 国家重点基础研究发展规划项目(G199906490- 3)
[收稿日期] 2001- 11- 13; [修订日期] 2002- 04- 08 [作者简介] 高炳亮(1974-), 男, 讲师, 博士。

据物相分析结果推导电解质分子比的计算公式。

1 研究方法

在工厂中,电解质取样员用铁勺将电解质从电解槽中取出,然后倒入铁制模具中,电解质冷却很快。本文中所分析的电解质样也是在急冷状态下制得的,同时还分析了缓冷条件下的电解质物相组成。制备电解质试样的冰晶石为天然冰晶石,其分子比为 3.0,其余试剂皆为分析纯试剂。将各种试剂按照一定组成配好,混合均匀,放入高纯石墨坩锅中,坩锅上盖一密封盖,然后将其放入电阻炉中,炉温设定在高于电解质初晶点 50℃。保温 1 h 后,拿出坩锅,将电解质倒在用冰冷却的不锈钢板上。电解质冷却后,将其磨细至 < 147 μm,作为 X 射线衍射分析样品。制备缓冷试样的降温速度为 1℃/min。物相分析在 Dmax/φ-A 型衍射仪上进行,采用 CuKα 辐射,管电压为 50 kV,管电流为 100 mA。总共配制了 9 个试样,其配比见表 2,其中 1 号、5 号、7~9 号为碱性电解质,2 号、3 号、6 号为酸性电解质,4 号为中性电解质。对 2 号和 6 号试样,分别分析了在急冷条件和缓冷条件下的电解质物相,并进行了比较。

表 2 电解质试样的组成

Table 2 Composition of complicated electrolytes (Mass fraction)

Samples	<i>w</i> (Na ₃ AlF ₆) / %	Content of additives / %					
		NaF	AlF ₃	CaF ₂	MgF ₂	LiF	Al ₂ O ₃
1	80	10		5		5	
2	60		25	5		5	5
3	55		15	10		10	10
4	70			10	10		10
5	60	10		10	10		10
6	45		25	10		10	10
7	55		15	10		10	10
8	70			10		10	10
9	60			10	10	10	10

2 结果与讨论

2.1 急冷条件下的电解质物相

9 个试样在急冷条件下的物相分析结果见表 3, X 射线衍射图见图 1~4。

由表 3 我们可以得出如下几点结论:

1) CaF₂ 在碱性电解质和中性电解质中仍以 CaF₂ 形式存在,而在酸性电解质中则有多种形式,

表 3 电解质 X 射线衍射分析结果

Table 3 XRD results of electrolytes

Samples	Phases of electrolytes
1	Na ₃ AlF ₆ , CaF ₂ , NaF
2	Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , Na ₂ MgAlF ₇ , Na ₄ Ca ₄ Al ₁₇ F ₃₃
3	Na ₃ AlF ₆ , CaF ₂ , Na ₂ MgAlF ₇ , Al ₂ O ₃
4	Na ₃ AlF ₆ , CaF ₂ , NaMgF ₃ , Al ₂ O ₃
5	Na ₃ AlF ₆ , CaF ₂ , NaMgF ₃ , NaF, Al ₂ O ₃
6	Na ₅ Al ₃ F ₁₄ , LiNa ₂ AlF ₆ , β-CaAlF ₅ , α-CaAlF ₅
7	Na ₃ AlF ₆ , LiNa ₂ AlF ₆ , Na ₂ LiAlF ₆ , Al ₂ O ₃ , CaF ₂ , LiF
8	Na ₃ AlF ₆ , LiF, CaF ₂ , Al ₂ O ₃
9	Na ₃ AlF ₆ , CaF ₂ , NaMgF ₃ , LiF, NaF, Al ₂ O ₃

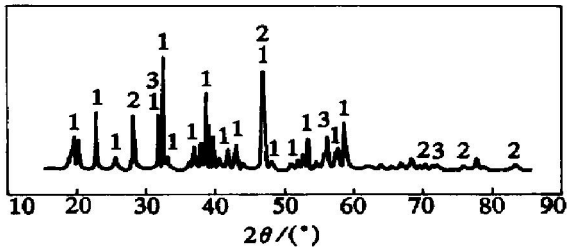


图 1 试样 1 的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffractogram of sample 1
1—Na₃AlF₆; 2—CaF₂; 3—NaF

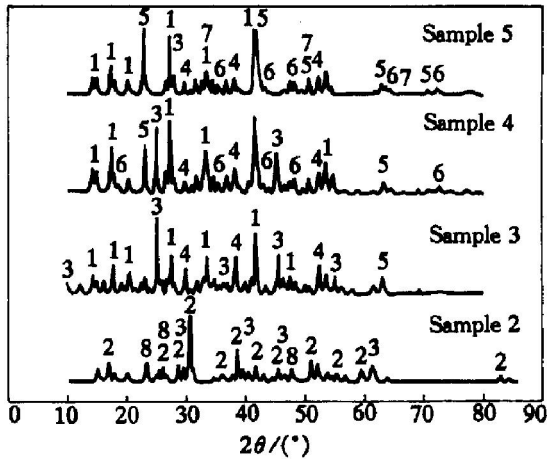


图 2 试样 2, 3, 4 和 5 的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffractogram of samples 2, 3, 4 and 5
1—Na₃AlF₆; 2—Na₅Al₃F₁₄; 3—Na₂MgAlF₇; 4—Al₂O₃;
5—CaF₂; 6—NaMgF₃; 7—NaF; 8—Na₄Ca₄Al₁₇F₃₃

如 Na₄Ca₄Al₁₇F₃₃, β-CaAlF₅, α-CaAlF₅ 等。如果电解质中存在亚冰晶石(Na₅Al₃F₁₄),即使电解质中添加了氟化镁或氟化锂,氟化钙并非以 CaF₂ 的形式存在,这与以前的研究结果^[4]不同。

2) MgF₂ 在碱性和中性电解质中以 NaMgF₃ 形式存在,而在酸性电解质中以 Na₂MgAlF₇ 形式存在。

3) LiF 的存在形式比较复杂,在强酸性电解质中,它以 LiNa₂AlF₆ 形式存在。而在弱酸性电解质

解质中含有多种添加剂时, 研究者们根据酸度的概念给出了多种分子比定义^[10~12]。为叙述方便, 我们所给的分子比定义为电解质中所有 NaF 与所有 AlF₃ 的摩尔比(CR)或质量比(BR)。

对于氟化钠加入法而言, 已经发表了多个关于分子比的计算公式^[10~12]。这些公式所依据的物相基础都是以前的物相研究结果。依据本文中的电解质物相测定结果, 氟化钠加入法的分子比计算式见式(1)。

$$r_1 = \frac{3m_s\beta_1 - 2(m_N - m'_N)}{m_s\beta_2 + (m_N - m'_N)} \quad (1)$$

式中 r_1 表示 NaF 和 AlF₃ 的摩尔比; m_s 电解质的取样量; β_1, β_2 校正系数; m_N 和 m'_N 分别表示加入的 NaF 量和剩余的 NaF 量。

3.2 添加剂对分子比的影响

添加剂对分子比的影响主要体现在 β_1, β_2 校正系数的取值上。为验证上式的正确性, 我们配制了 4 种电解质试样, 用氟离子选择电极法(FIO)进行测试, 结果见表 4。这几个电解质试样基本上涵盖了目前工业中所使用的电解质类型, 比较具有代表意义。测试的具体步骤见文献[12]。测试中, 电解质试样质量为 2 g, 氟化钠加入量分别为 0.6 g (1 号试样和 3 号试样) 和 0.4 g (2 号试样和 4 号试样)。分析结果表明, 准确度达到了工业使用要求。由此我们可以肯定上述的研究结果是可信的。它弥补了以前关于电解质物相存在的一些问题。

表 4 电解质分子比的离子选择性电极分析结果

Table 4 Results of CR of electrolytes with FIO analysis

Samples	w / %				CR _{Cal}	CR _{Exp}
	CaF ₂	MgF ₂	LiF	Al ₂ O ₃		
1	5			5	2.10	2.10
2	5			5	2.70	2.68
3	5	3		5	2.50	2.49
4	5		3	5	2.50	2.49

4 结论

电解质物相分析表明, 各种添加剂在电解质中的物相形式由多种因素决定。氟化钙的存在形式较多, 但在碱性电解质中仅以 CaF₂ 形式存在, 并且氟化钙的物相形式还与电解质的冷却速度有关。氟化锂在碱性电解质中的存在形式为 LiF, 而不是

Li₃AlF₆。

依据物相分析结果, 对氟化钠加入法的分子比计算公式进行了修正, 并用氟离子选择电极法检验公式的正确性, 所得结果很好, 达到了工业使用要求, 证明所研究的物相分析结果是可信的。

[REFERENCES]

- [1] Kvande H. Bath chemistry and aluminium cell performance facts, fictions, and doubts [J]. JOM, 1994, 11: 22–30.
- [2] 邱竹贤. 工业铝电解质分子比的演变与现状[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(4): 13–18.
QIU Zhur-xian. Development and present situation of cryolite ratio of industrial electrolyte in aluminum electrolysis [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(4): 13–18.
- [3] 邱竹贤. 铝电解原理与应用[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1998. 40–49.
QIU Zhur-xian. Principle and Application of Aluminum Electrolysis [M]. Xuzhou: The China Mining Press, 1998. 40–49.
- [4] Feret F R. Characterization of bath electrolyte by X-ray fluorescence [A]. Light Metals [C]. Warrendale, USA: TMS, 1991. 697–702.
- [5] QIU Zhur-xian. ZHANG Jir-sheng, KAI Grjotheim, et al. Phase equilibrium studies on the cryolite-aluminium fluoride system [A]. Light Metals [C]. Warrendale, USA: TMS, 1991. 315–320.
- [6] QIU Zhur-xian, ZHANG Jing-sheng, SUN Ting. Influences of additives on the cryolite ratio of aluminium electrolyte [A]. Light Metals [C]. Warrendale, USA: TMS, 1993. 291–295.
- [7] Grjotheim K, Welch B. Aluminium Smelter Technology [M]. German: Aluminium-Verlag GmbH, 1988. 284–286.
- [8] 段淑贞, 乔芝郁. 熔盐化学-原理和应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 176–177.
DUAN Shur-zhen, QIAO Zhi-yu. Molten Salt Chemistry - Principle and Application [M]. Beijing: The Metallurgical Press, 1990. 176–177.
- [9] Danek V, Gustavsen Ø T, Stvold Ø T. Structure of the MF-AlF₃-Al₂O₃ (M-Li, Na, K) melts [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2000, 39(2): 153–162.
- [10] Haupin W. Defining bath ratio in the presence of LiF and MgF₂ [A]. Light Metals [C]. Warrendale, USA: TMS, 1996. 219–220.

- [11] 孙 挺. 添加剂对于铝电解质分子比与碳阳极活性的影响[D]. 沈阳: 东北大学, 1996. 9– 17.
SUN Ting. Effects of Additives to Bath Ratio and Activity of Carbon Anode [D]. Shenyang: Northeastern University, 1996, 9– 17.
- [12] 张金生. 铝电解质物相组成与分子比分析方法研究

- [D]. 沈阳: 东北大学, 1990. 55– 72.
ZHANG Jin-sheng. Study on Equilibrium Phases of Aluminium Electrolyte and Analytical Method of Cryolite Ratio [D]. Shenyang: Northeastern University, 1990. 55– 72.

Phase equilibrium on aluminum electrolyte and determination of cryolite ratio

GAO Bing-liang, ZHAO Qun, JIANG Qi-wu, QIU Zhu-xian

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

[Abstract] XRD analysis method was applied to investigate the phases of aluminum electrolytes with additives that include CaF_2 , MgF_2 and LiF , and the effect of cooling rate on formation of phases was also considered. The results show that in acidic electrolyte, the phases of calcium fluoride are different at different cooling rates, $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Al}_7\text{F}_{33}$, $\beta\text{-CaAlF}_5$ and $\alpha\text{-CaAlF}_5$ are present at high cooling rate; in basic electrolytes, the phase of lithium fluoride is LiF . The definition and determination of electrolyte cryolite ratio are discussed based on the phases of aluminum electrolyte. The deduced cryolite ratio equation is justified by fluorideion selective electrode analysis.

[Key words]: aluminum electrolyte; phase; cryolite ratio

(编辑 朱忠国)