

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0109- 04

$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2$ 系熔体的等溶初晶温度和 等溶变温密度^①

马秀芳¹, 李德祥², 陈建设², 张世荣¹, 谭德康², 李国华²

(1. 北京有色金属研究总院, 北京 100088; 2. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110006)

摘 要: 基于 (2. 23~ 3. 0) $\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ -(0~ 5%) LiF -(0~ 15%) CaF_2 系熔体初晶温度、变温氧化铝溶解能力和变温密度的研究, 首次得到了氧化铝溶解能力为 6%, 8% 和 10% 时温度范围在 910~ 950 °C 的等溶初晶温度和密度在 2. 04~ 2. 20 g/cm^3 之间的等溶变温密度。分析了分子比、 LiF 添加量和 CaF_2 添加量对这两种性质的影响规律, 为铝电解工业选择适宜的电解质成分提供了具有可比性的科学的理论依据。

关键词: 铝电解质; 等溶初晶温度; 等溶变温密度

中图分类号: TF821

文献标识码: A

铝工业近年来最有意义的进展是使用计算机来控制电解生产过程, 并实现生产操作的自动化。我们知道, 改善电解质的性能是提高铝电解生产技术经济指标的重要手段之一^[1~ 3]。在铝电解中, 许多因素基本上都是确定的, 唯一明显变化的是电解质中氧化铝的含量, 因此在一般电解槽上都存在氧化铝浓度的选择问题。对于自动下料电解槽, 这个问题显得尤为重要, 因为它是在电解槽的若干固定部位频繁地添加氧化铝。当铝电解质溶解氧化铝的能力降低到电解槽稳定生产所容许的界限以下时, 便会产生大量沉淀, 甚至反热, 使效率降低, 生产变得不正常。此时, 无论所选用的电解质有何优点, 也发挥不出它应有的效果。熔体的等溶变温性质是指在一定氧化铝溶解能力下、初晶温度 20 °C 以上时熔体的各种物化性质^[4, 5], 这一新概念的提出, 是对电解过程的研究日趋完善的表现。

根据各国铝厂的实践, 有 3 种氧化铝浓度可供选择, 即高浓度、中浓度和低浓度, 其中高浓度时的氧化铝浓度为 6%~ 8%。由槽电压的变化与电解质内氧化铝浓度的关系曲线^[6]可知, 槽电压随氧化铝浓度的减小而上升。当氧化铝含量高于 6% 以后, 槽电压几乎没有什么变化, 所以此时电能的浪费可减小到最小程度。当氧化铝含量为 6% 时, 按别略耶夫和皮翁梯里的数据, 临界电流密度约为 8 A/ cm^2 , 这远远大于电解时所采用的阳极电流密度。

所以选择氧化铝溶解能力为 6%, 8% 和 10% 时的等溶成分来研究, 能满足添加不同氧化铝量时正常生产对氧化铝溶解能力的需要。下文中 K , L , C , A , t , D 分别指分子比, LiF 添加量, CaF_2 添加量, 变温氧化铝溶解能力, 初晶温度, 变温密度值。

1 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2$ 系等溶初晶温度

如果为了制取液体铝, 电解温度只需要高出铝的熔点 100~ 150 °C, 换言之, 理想的电解温度应在 750~ 800 °C 左右。但是由于目前所使用的铝电解质的初晶点很高, 所以电解温度也相应很高。其结果是使得槽内铝的溶解损失量增多(将使电流效率降低), 同时电能和物料消耗亦增多, 对生产不利。电解温度每下降 10 °C, 可使电流效率增加 1%~ 2%。当然电解温度低而满足不了其他的技术要求, 也会对生产产生不良影响。所以很有必要研究氧化铝溶解能力一定时的初晶温度, 即等溶初晶温度。根据工业生产中实际的电解温度, 我们研究了温度范围在 910~ 950 °C 之间的等溶初晶温度。

本研究用计算机处理了 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2$ 系变温氧化铝溶解能力的回归方程^[7], 求出氧化铝溶解能力分别为 6%, 8%, 10% 时的等溶成

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 59374158
作者简介: 马秀芳(1971-), 女, 硕士, 工程师

收稿日期: 1998- 11- 24; 修订日期: 1999- 04- 30

分, 结合初晶温度回归方程, 得出了等溶成分区域内的初晶温度等值图。

图1是 Al_2O_3 溶解能力为6%时的等溶初晶温度分布图。在此等溶成分范围内出现了温度为910~940℃的等温线。在相同LiF含量下, 等溶初晶温度低时, 其分子比和 CaF_2 含量也相应地低; 在相同 CaF_2 含量下, 初晶温度低时, 其对应的分子比和LiF含量都低。在相同分子比下, LiF和 CaF_2 含量的互补可使等溶初晶温度达同一值。在分子比较低时, LiF对初晶温度的作用较大, 如 $C=7\%$, $t=920^\circ\text{C}$, $A=6\%$, L 从0增至约2.6, 可保证分子比由2.2增至2.3而初晶温度和氧化铝溶解能力都不发生变化, 这可使得电解温度降低的同时而不至于降低电解质的电导率从而带来更大的能耗。在LiF含量很低且分子比较低时, 等温线有相交的趋势, 此时 CaF_2 的微量变化就可使得初晶温度不会因分子比的增大而升高。在此范围内, CaF_2 作为可使初晶温度降低的添加剂也会起到很好的效果。同时我们也可以看出, 此等溶成分下的初晶温度在分子比大于2.5的高分子比区域内出现了近似恒温区, 此成分区域内初晶温度的值为 $(940\pm1)^\circ\text{C}$ 。所以在此范围内, 在保证初晶温度一定的情况下, 其他技术条件的选择可在一个很宽的范围内进行, 分子比从2.35~2.9之间都可达到同一初晶温度, 这是三因子互补关系作用的结果。

图2是氧化铝溶解能力为8%时的等溶初晶温度与各成分之间的关系图。我们看到, 要想在此等溶成分下达到初晶温度不超过950℃, CaF_2 的含量几乎不到5%。在分子比较低、LiF含量极少时, 等温线较密集且几乎趋于重叠, 可见此时三因子的微小变化会对等溶初晶温度产生较大影响。在 $t=940^\circ\text{C}$ 时并未出现恒温区, $t=950^\circ\text{C}$ 的等温线较长, 其

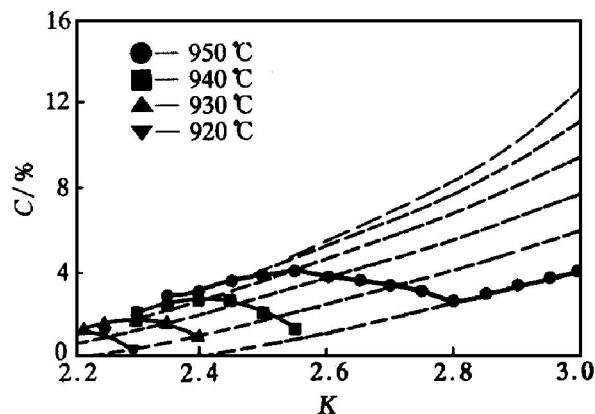


图2 Al_2O_3 溶解能力为8%时的等溶初晶温度分布图

Fig. 2 ICT isograms under isosolubility of alumina ($A=8\%$)

近似恒温区几乎可以忽略。可见氧化铝溶解能力的提高对三因子提出了更高的“要求”, 以至于在此等溶成分下没有出现可供参考其他性质却又不影响初晶温度选取的“宽松”的区域。氧化铝溶解能力为10%时, 也没有出现温度范围为910~950℃的等温线。

2 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2$ 系等溶变温密度

在铝电解中, 铝液与电解质的密度差对电流效率有影响。槽内铝液和电解液两层液体依靠密度差别(约10%)而使两者之间有比较明显的分界面, 否则会由于电解质强烈循环而增加铝的损失, 降低电流效率。在工业电解条件下, 当电解温度为950℃时, 铝的密度约为 2.308 g/cm^3 , 这相当于铝在930℃时的密度。因本体系在加入氧化铝后电解质密度会下降, 所以为了探求既满足密度要求又满足氧化铝溶解能力要求的电解质成分, 研究了密度值范围在 $2.04\sim 2.2\text{ g/cm}^3$ 之间的等溶变温密度的变化规律。

结合变温氧化铝溶解能力的回归方程和变温密度的回归方程^[4], 得出了氧化铝溶解能力分别为6%, 8%, 10%时的变温密度等值图(即等溶变温密度图)示于图3, 4和5。

图3是氧化铝溶解能力为6%时的等溶变温密度图。本体系内密度值在 $2.04\sim 2.24\text{ g/cm}^3$ 范围内的电解质成分, 仅出现了 $D=2.16\text{ g/cm}^3$ 和 $D=2.20\text{ g/cm}^3$ 的两个密度近似等值区域, 在此区域内的密度值为 $D=(D\pm 0.01)\text{ g/cm}^3$ 。 $D=2.16\text{ g/cm}^3$ 的密度等值区域“面积”虽大, 却几乎只在分子比为

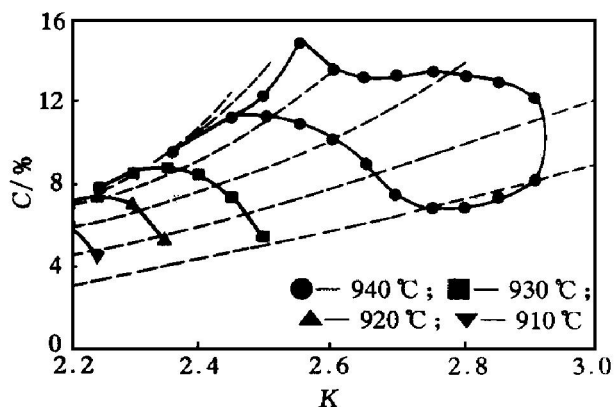
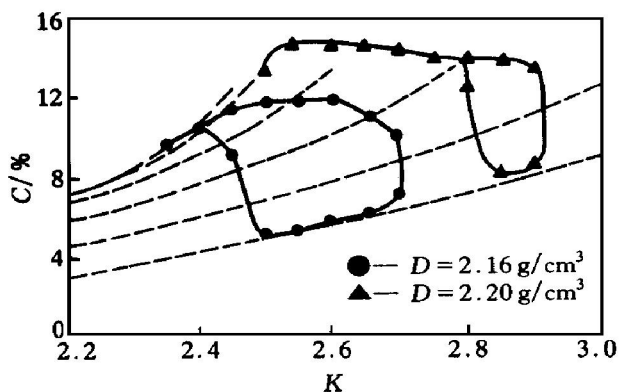
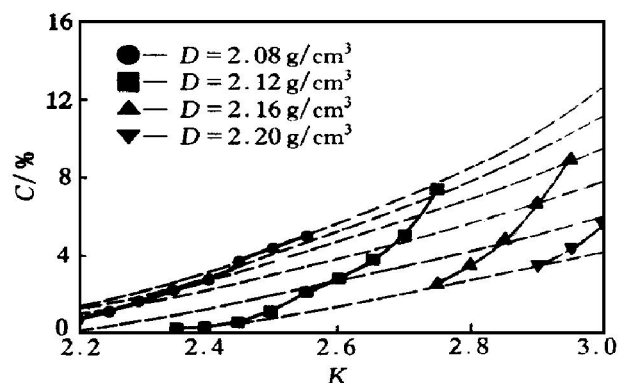
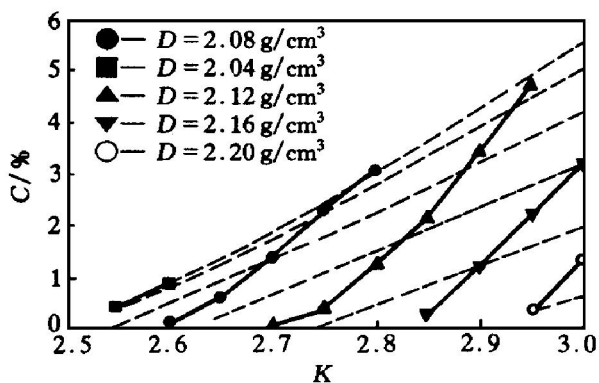


图1 Al_2O_3 溶解能力为6%时的等溶初晶温度分布图

Fig. 1 Initial crystallization temperature (ICT) isograms under isosolubility of alumina ($A=6\%$)

图 3 Al_2O_3 溶解能力为 6% 时的等溶变温密度图Fig. 3 Density isograms under isosolubility of alumina ($A = 6\%$) at nonequal temperature图 4 Al_2O_3 溶解能力为 8% 时的等溶变温密度图Fig. 4 Density isograms under isosolubility of alumina ($A = 8\%$) at nonequal temperature图 5 Al_2O_3 溶解能力为 10% 时的等溶变温密度图Fig. 5 Density isograms under isosolubility of alumina ($A = 10\%$) at nonequal temperature

2.5~2.7 之间出现。图 3 与图 4 相比, 氧化铝溶解能力为 6% 的等溶成分中 CaF_2 含量相对高些, 而高的 CaF_2 含量则意味着较大的密度值。密度等值区域的出现说明此区域内的等溶成分的变化不会使密度有太大的变化。

出现在氧化铝溶解能力为 8% 的等溶成分图中

的密度等值线很有规律, 此时几乎不存在近似等值区域, 同时也更好地体现了三因子之间的互补关系。如在分子比为 2.35~2.75 之间, CaF_2 含量为 0~7.5% 之间皆可实现此等溶条件下的密度值相等 ($D = 2.12 \text{ g/cm}^3$)。只需在分子比和 CaF_2 增大的同时减小 LiF 的含量, 或是在增大 LiF 含量的同时减小分子比和 CaF_2 含量。

比较图 5 和图 4, 可见两图均反映了相同的变化规律, 只是在 L 和 C 值皆很低、分子比在 2.55 左右时出现了 $D = 2.04 \text{ g/cm}^3$ 的密度等值线。这再次体现了分子比在 2.5 左右时出现密度极值点, 且 L 和 C 值极小, 而又不会使密度有较大幅度增加的这一规律^[8]。同样, CaF_2 含量一定时, 随着分子比和 LiF 含量的增加, 密度值也相应地增大, 只是在此等溶密度区域内, CaF_2 的含量没有超过 6%, 而分子比皆大于 2.5。

3 结论

- 1) 得到了一定氧化铝溶解能力下的初晶温度等值图, 得出了三因子对等溶初晶温度的作用规律。
- 2) 得到了既满足氧化铝溶解能力要求又可满足密度要求的电解质成分区域, 氧化铝溶解能力大时亦可得到变温密度很小的电解质成分。这为选择适宜的电解质成分提供了科学而直观的理论依据。

REFERENCES

- [1] LI Guo-hua (李国华) and LI De-xiang (李德祥). $\text{NaF-AlF}_3\text{-BaCl}_2\text{-NaCl}$ 系物化性质及铝精炼节能型电解质成分选择 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1994, 4(1): 28~32.
- [2] MA Xiur-fang (马秀芳), ZHANG Shi-rong (张世荣), LI De-xiang (李德祥), et al. $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2$ 系熔体变温电导率的研究 [J]. Nonferrous Metals (quarterly) (有色金属(季刊)), 1998, 50(4): 77~81.
- [3] ZHANG Ming-jie (张明杰). 工业铝电解质熔点数学模型的研究 [J]. Light Metals (轻金属), 1981, 24(1): 15~22.
- [4] LI De-xiang, CHEN Jian-she and LI Guo-hua. Composition and initial crystallization temperature of (2.23~3.0) $\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ -(0~5%) LiF -(0~15%) CaF_2 system under the same solubility of alumina [A]. In: Nonferrous Metallurgy and Materials International Symposium [C]. Shenyang: Northeastern University, 1996: 161.
- [5] LI De-xiang (李德祥). 铝电解质添加氟化锂的研究

- [J]. *Light Metals* (轻金属), 1980, 23(2): 16~ 20.
- [6] QIU Zhur-xian(邱竹贤). *Aluminium Electrolysis* (铝电解) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988: 226~ 227.
- [7] CHEN Jian-she(陈建设). (2.23~ 3.0) NaF•AlF₃-(0~ 5%) LiF-(0~ 15%) CaF₂ 系初晶温度、初晶温度以上 20 ℃氧化铝溶解能力的测定 [D]. Master Thesis. Shenyang: Northeastern University, 1995.
- [8] MA Xiur-fang(马秀芳), LI De-xiang(李德祥), CHEN Jian-she(陈建设), *et al.* (2.23~ 3.0) NaF•AlF₃-(0~ 5%) LiF-(0~ 15%) CaF₂ 熔体变温密度的研究 [J]. *Nonferrous Metals* (quarterly) (有色金属(季刊)), 1999, 51(1): 61~ 64.

Initial crystallization temperature and density at nonequal temperature of Na₃AlF₆-AlF₃-LiF-CaF₂ system under isosolubility of alumina

MA Xiur-fang¹, LI De-xiang², CHEN Jian-she², ZHANG Shi-rong¹, TAN De-kang², LI Guo-hua²

1. *General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China;*

2. *Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China*

Abstract: According to the regression equations of initial crystallization temperature(ICT), the solubility of alumina and density at the temperature of 20 ℃ above its ICT of (2.23~ 3.0) NaF•AlF₃-(0~ 5%) LiF-(0~ 15%) CaF₂ system, the ICT isograms within the range of 910~ 950 ℃ and the density isograms at nonequal temperature within the range of 2.04~ 2.20 g/cm³ under the 6%, 8%, 10% solubility of alumina were first obtained respectively. The effects of bath ratio, concentration of LiF and CaF₂ were discussed. It can provide the scientific theoretical basis for choosing suitable aluminium electrolyte composition.

Key words: aluminium electrolytes; initial crystallization temperature; density at nonequal temperature

(编辑 袁赛前)