

文章编号: 1004- 0609(2000) 02- 0253- 05

等温与非等温过程中 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的热分解行为^①

罗永勤¹, 嵇 鹰¹, 徐德龙¹, 赵江平¹, 周龙宝², 贾国瑞²

(1. 西安建筑科技大学 材料工程系, 西安 710055; 2. 白银氟化盐有限公司, 白银 730901)

摘 要: 在不同的等温与非等温条件下, 对 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 进行了热重法(TG)实验, 得出不同等温温度时三水氟化铝干基氟含量 $w(\text{F})/\%$ 、湿基水含量 $w(\text{H}_2\text{O})/\%$ 与等温时间或不同升温速率下等温加热温度的关系式。求出了不同加热过程中氟化铝产品特定品质指标($w(\text{F})/\% \geq 61.0$, $w(\text{H}_2\text{O})/\% < 0.50$)下的特征操作参数及其相互关系。结果表明, 升温速率越大, 越有利于 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的脱水, 而对其水解脱氟具有相对的抑制作用; 提高等温温度, 有利于 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的脱水而不利于保氟。适当选择不同加热过程中的操作参数及其控制范围, 能满足三水氟化铝的脱水和保氟要求。

关键词: 三水氟化铝; 热分解; 脱水

中图分类号: TF802.64

文献标识码: A

氟化铝作为电解铝工业生产的重要原料, 其品质指标直接影响着电解铝工业的生产成本和操作环境。湿法工艺生产的氟化铝产品三水氟化铝必须在高温下才能脱除结晶水, 而脱水时发生的水解反应能使产品中的氟有所损失, 这就产生了三水氟化铝热分解过程中脱水与保氟的矛盾。关于三水氟化铝热分解行为的研究^[1~4], 大多侧重于推断其热分解进程。 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 脱水过程水解率计算公式的理论推导^[5]、流化床干燥脱水的实验研究^[6]以及脱水工艺专利^[7]均未报道 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 热分解过程的操作参数与品质指标的定量关系。作者用热重法(TG)对三水氟化铝进行等温和非等温实验, 探求等温和非等温加热过程中产品特定品质指标与工艺操作参数之间的定量关系, 以达到三水氟化铝脱水和保氟的目的。

1 实验

1.1 试剂与仪器

$\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 取自甘肃白银氟化盐有限公司湿法工艺生产的膏状氟化铝, 于 100~ 105 °C 的温度下干燥 2 h, 并全部通过 120 目(0.125 mm)筛; MgO 为分析纯商品试剂(浙江明矾石综合利用研究所出品, 纯度大于 98%), 在 900 °C 的高温下灼烧 2 h, 冷却后备用; N_2 为西安化工厂出品, 纯度 99%。实验仪器采用美国 Perkin-Elmer 公司出品的 PE-

TGA-7 热重分析系统, 测量精度 0.001mg, 坩埚为铂质。

1.2 实验方法

在 60 mL/min 氮气下, 分别对 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{MgO}$ ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 置于 MgO 之间)和 MgO 三种试样在 500 °C, 550 °C, 600 °C, 650 °C 温度下及以 5, 10, 20, 50, 80, 130 °C/min 的升温速率进行 TG 实验测试, 试样质量为 6.000 mg。

$\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 TG 曲线表示其脱水和水解脱氟的失重情况; $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{MgO}$ 的 TG 曲线仅表示其脱水失重情况; MgO 作为空白, 以消除 MgO 对试样 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{MgO}$ 引入的误差。在同一测试条件下, 将试样 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{MgO}$ 的 TG 曲线消除 MgO 空白的影响后折算成 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的失重率, 并与试样 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 TG 曲线比较, 即可得到 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在不同加热过程中的脱水和脱氟情况。

2 结果与讨论

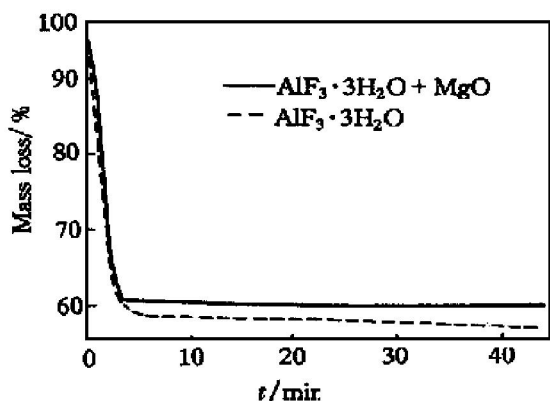
2.1 等温加热条件下 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的热行为

不同等温加热条件下 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 TG 曲线, 可定性说明随等温加热温度提高和延长时间, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 脱水产物的水解速率明显大于脱水速率。图 1 为 500 °C 时 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的典型 TG 曲线。

2.1.1 不同等温温度下 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 干基氟含量和湿基水含量与等温时间的关系

① 收稿日期: 1999- 05- 05; 修订日期: 1999- 10- 07

作者简介: 罗永勤(1962-), 男, 工程师

图1 500 °C时 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的典型 TG 曲线Fig. 1 Typical TG curve of $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ at 500 °C

根据不同等温温度下 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 水解反应的起始时间, 在实验等温时间范围内, 依下面的公式计算在某一等温时间 t_i 时试样 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 干基 (AlF_3) 时氟的百分含量。

$$w_i(\text{F})/\% = 67.876 - (m_i^{\text{A, M}} - m_i^{\text{A}}) \cdot \frac{M(\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})}{M(\text{AlF}_3)} \quad (1)$$

式中 $m_i^{\text{A, M}}$, m_i^{A} 分别为试样 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{MgO}$ 和 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 TG 曲线在 t_i 时的读数 (%); $M(\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, $M(\text{AlF}_3)$ 分别为 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 AlF_3 的摩尔质量; 67.876 为 AlF_3 中 F 的理论百分含量。

据 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{MgO}$ 的 TG 曲线, 选取最终失重平台时的读数为干基标准 m_B , 依公式 (2) 计算 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在某一等温时间 t_i 时的湿基水分含量。

$$w(\text{H}_2\text{O})/\% = \frac{m_i^{\text{A, M}} - m_B}{m_i^{\text{A, M}}} \times 100 \quad (2)$$

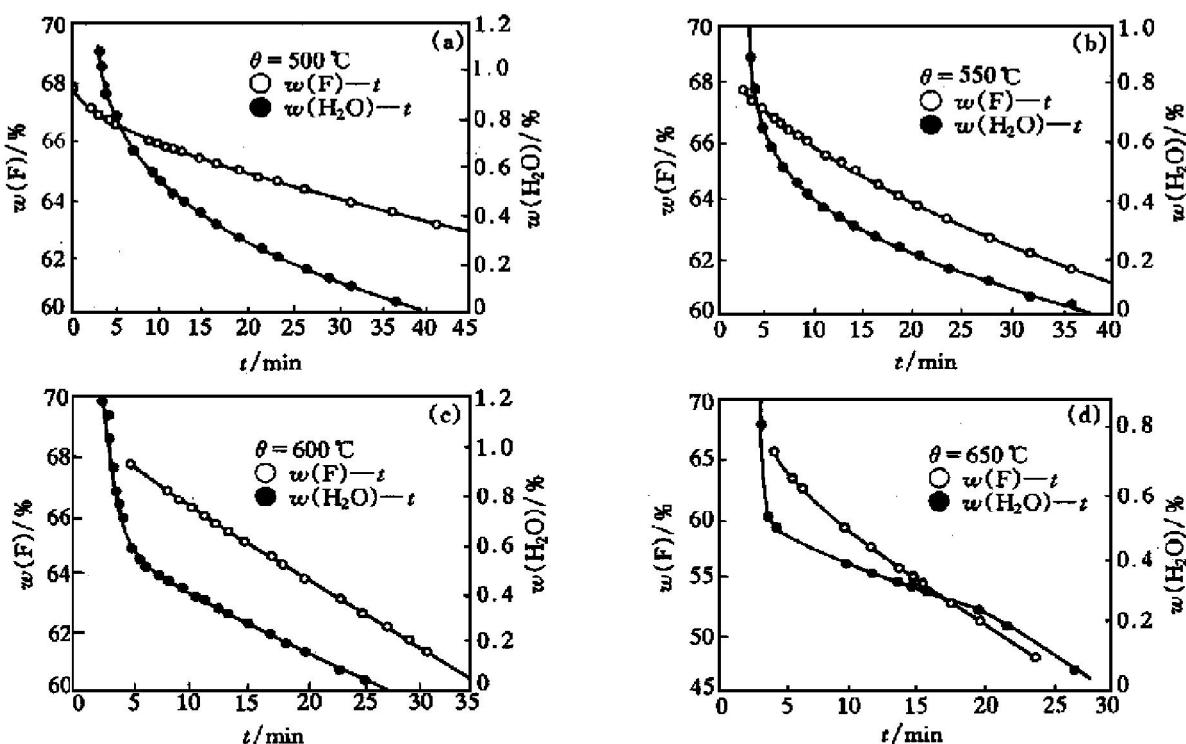
由公式 (1), (2) 的计算结果可得不同等温温度下 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 $w(\text{F}) - t$, $w(\text{H}_2\text{O}) - t$ 关系如图 2 所示, 其回归方程列于表 1。

2.1.2 特定指标下 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 热分解的等温时间与等温温度的关系

根据表 1 所列的 $w(\text{F}) - t$, $w(\text{H}_2\text{O}) - t$ 关系式可以得出不同等温时间时 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的脱水量和保氟量, 同时也可以确定特定脱水和保氟指标下的等温时间。国际上要求氟化铝产品指标^[8]为 $w(\text{F}) \geq 61.0\%$, $w(\text{H}_2\text{O}) < 0.50\%$, 将该指标代入表 1 所列之关系式求解, 即可得到 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在不同等温温度下达到特定指标所需的等温时间(计算结果列于表 2), 并可得到特定指标下 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 热分解等温时间与等温温度的关系为

$$\begin{cases} t_{w(\text{F}) \geq 61.0\%} \leq 224.91 - 0.33\theta \\ t_{w(\text{H}_2\text{O}) < 0.50\%} > \exp(5.84 - 6.74 \times 10^{-3}\theta) \end{cases} \quad (3)$$

由此看出: 随等温加热温度增高, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

图2 不同等温温度下 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 $w(\text{F}) - t$, $w(\text{H}_2\text{O}) - t$ 关系图Fig. 2 $w(\text{F}) - t$ and $w(\text{H}_2\text{O}) - t$ curves of $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ under isothermal condition

达到特定的脱水和保氟指标所需时间将减少, 而从其减少的速率可知, 提高等温加热温度, 虽有利于 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 脱水反应的进行, 但对保氟不利。

表 1 不同等温温度下 $w(\text{F})-t$, $w(\text{H}_2\text{O})-t$ 方程

Table 1 $w(\text{F})-t$ and $w(\text{H}_2\text{O})-t$ equations of $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ under isothermal condition		
$\theta / ^\circ\text{C}$	$w(\text{F})-t$	$ r $
500	$w(\text{F})/\% = 66.97 - 9.73t$ ($w(\text{F})/\%: 60.0 \sim 66.5$)	0.9909
550	$w(\text{F})/\% = 67.66 - 17.64 \times 10^{-2}t$ ($w(\text{F})/\%: 60.0 \sim 67.0$)	0.9924
600	$w(\text{F})/\% = 68.86 - 25.12 \times 10^{-2}t$ ($w(\text{F})/\%: 60.0 \sim 67.0$)	0.9992
650	$w(\text{F})/\% = 68.69 - 91.78 \times 10^{-2}t$ ($w(\text{F})/\%: 50.0 \sim 66.0$)	0.9959
$\theta / ^\circ\text{C}$	$w(\text{H}_2\text{O})-t$	$ r $
500	$w(\text{H}_2\text{O})/\% = 1.53 - 40.96 \times 10^{-2} \ln t$ ($w(\text{H}_2\text{O})/\%: 0.10 \sim 1.20$)	0.9979
550	$w(\text{H}_2\text{O})/\% = \begin{cases} 3.76 - 0.82t \\ (w(\text{H}_2\text{O})/\%: 0.70 \sim 1.50) \end{cases}$	0.9999
	$w(\text{H}_2\text{O})/\% = \begin{cases} 1.11 - 29.73 \times 10^{-2} \ln t \\ (w(\text{H}_2\text{O})/\%: 0.10 \sim 0.70) \end{cases}$	0.9947
600	$w(\text{H}_2\text{O})/\% = \begin{cases} 0.65 - 2.48 \times 10^{-2}t \\ (w(\text{H}_2\text{O})/\%: 0.05 \sim 0.55) \end{cases}$	0.9974
	$w(\text{H}_2\text{O})/\% = \begin{cases} 2.11 - 0.32t \\ (w(\text{H}_2\text{O})/\%: 0.55 \sim 1.20) \end{cases}$	0.9999
650	$w(\text{H}_2\text{O})/\% = \begin{cases} 0.58 - 1.83 \times 10^{-2}t \\ (w(\text{H}_2\text{O})/\%: 0.20 \sim 0.55) \end{cases}$	0.9849
	$w(\text{H}_2\text{O})/\% = \begin{cases} 2.61 - 0.55t \\ (w(\text{H}_2\text{O})/\%: 0.55 \sim 0.80) \end{cases}$	0.9998

表 2 不同温度下获得产品特定指标时的等温时间

Table 2 Isothermal time necessary for achieving product with specific quality specifications ($w(\text{F}) \geq 61.0\%$, $w(\text{H}_2\text{O}) < 0.50\%$)		
$\theta / ^\circ\text{C}$	t / min	
	$w(\text{F}) \geq 61.0\%$	$w(\text{H}_2\text{O}) < 0.50\%$
500	≤ 61.36	> 12.36
550	≤ 37.75	> 7.78
600	≤ 31.29	> 6.05
650	≤ 8.38	> 4.37

2.2 非等温条件下 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的热行为

根据不同升温速率加热条件下, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTG 曲线可以看出: 随着升温速率的提高, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 热分解反应的温度亦提高, 且可定性地表明升温速率越大, 越有利于 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 脱水反应的进行。图 3 所示升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热条件下的典型 TG-DTG 曲线。

2.2.1 不同升温速率加热条件下 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 干基中氟含量和湿基水分含量与温度的关系

据不同升温速率下 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTG 曲线, 依公式 (1), (2) 计算某一温度 θ_i 下 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 干基时氟的百分含量及湿基水分含量, 可得

不同升温速率下 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 $w(\text{F})-\theta$, $w(\text{H}_2\text{O})-\theta$ 关系曲线(图 4), 其回归方程见表 3。

2.2.2 特定指标下 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 热分解温度与升温速率的关系

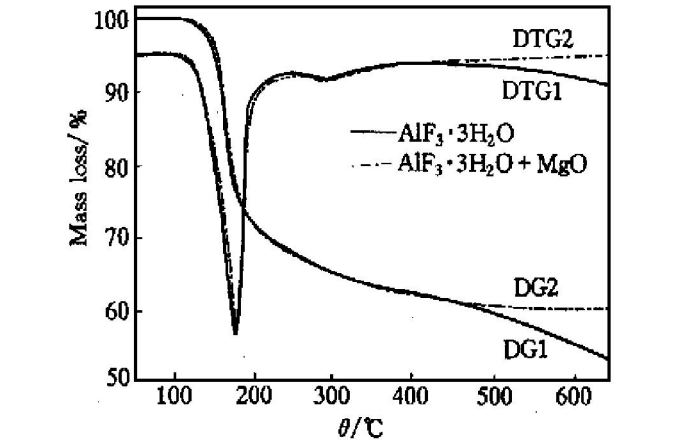


图 3 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{MgO}$ 的 TG-DTG 曲线

Fig. 3 TG-DTG curves of $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{MgO}$ at heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$

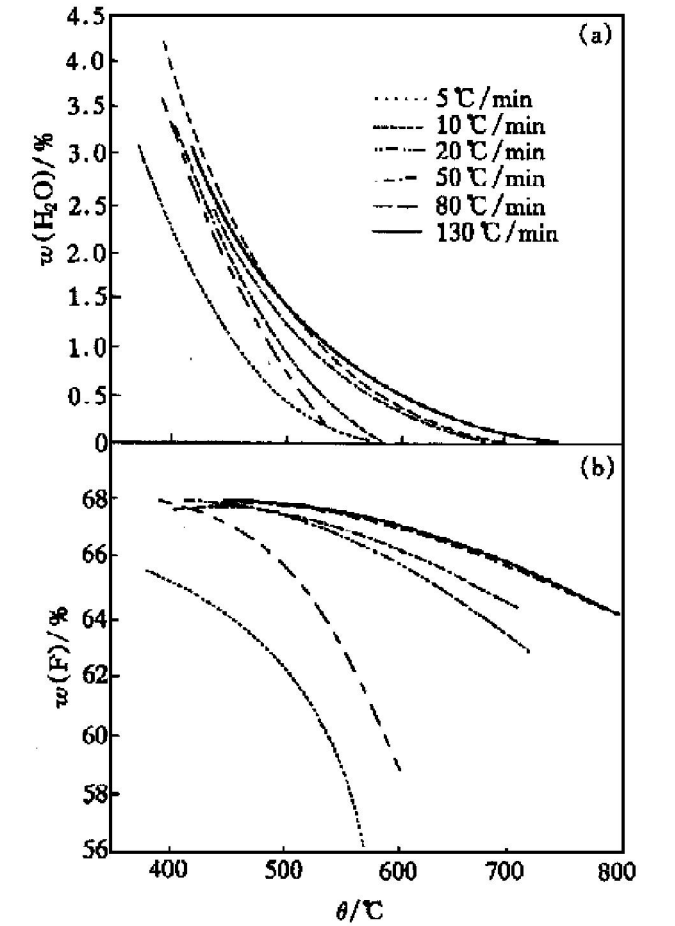


图 4 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在不同升温速率下 $w(\text{H}_2\text{O})-\theta$ 和 $w(\text{F})-\theta$ 关系图

Fig. 4 $w(\text{H}_2\text{O})-\theta$ (a) and $w(\text{F})-\theta$ (b) under different heating rates for $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

根据表 3 所列的 $w(\text{F})-\theta$ 和 $w(\text{H}_2\text{O})-\theta$ 关系式可以得出不同的升温速率下, $\text{AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 达到特定的脱水指标和保氟指标所需的温度不同。将 $w(\text{F})\geq 61.0\%$, $w(\text{H}_2\text{O})<0.50\%$ 代入表 3 所列的 $w(\text{F})-\theta$, $w(\text{H}_2\text{O})-\theta$ 方程, 求解出 $\text{AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在不同升温速率下的特征温度如表 4。根据表 4 数据, 对 θ 和 $\ln\beta$ 进行线性回归, 从而得到特定品质指标下 $\text{AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 热分解的温度和升温速率的关系为

$$\begin{cases} \theta_{w(\text{F})\geq 61.0\%}\leq 308.60+134.41\ln\beta \\ \theta_{w(\text{H}_2\text{O})<0.50\%}>441.89+31.12\ln\beta \end{cases} \quad (4)$$

由此不难看出, 升温速率越大, $\text{AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 脱水和保氟的特征温度越高, 且保氟的特征温度的变化率比脱水的特征温度的变化率大 4 倍以上, 从而说明升温速率越大, 越有利于 $\text{AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的脱水,

表 3 不同升温速率下 $w(\text{F})$, $w(\text{H}_2\text{O})$ 与温度的关系

Table 3 $w(\text{F})-\theta$ and $w(\text{H}_2\text{O})-\theta$ under different heating rates for $\text{AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

β / $(^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$w(\text{F})-\theta$	R^2
5	$w(\text{F})/\%=-2.25\times 10^{-4}\theta^2+17.22\times 10^{-2}\theta+32.41$	0.9869
10	$w(\text{F})/\%=-2.40\times 10^{-4}\theta^2+19.82\times 10^{-2}\theta+26.50$	0.9982
20	$w(\text{F})/\%=-5.06\times 10^{-5}\theta^2+4.04\times 10^{-2}\theta+59.86$	0.9984
50	$w(\text{F})/\%=-3.25\times 10^{-5}\theta^2+2.42\times 10^{-2}\theta+63.47$	0.9992
80	$w(\text{F})/\%=-3.34\times 10^{-5}\theta^2+3.09\times 10^{-2}\theta+60.55$	0.9973
130	$w(\text{F})/\%=-2.48\times 10^{-5}\theta^2+2.01\times 10^{-2}\theta+63.86$	0.9986

β / $(^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$w(\text{H}_2\text{O})-\theta$	R^2
5	$w(\text{H}_2\text{O})/\%=7.45\times 10^{-5}\theta^2-8.53\times 10^{-2}\theta+24.47$	0.9997
10	$w(\text{H}_2\text{O})/\%=7.65\times 10^{-5}\theta^2-9.55\times 10^{-2}\theta+29.34$	0.9998
20	$w(\text{H}_2\text{O})/\%=7.38\times 10^{-5}\theta^2-9.10\times 10^{-2}\theta+27.99$	0.9944
50	$w(\text{H}_2\text{O})/\%=3.94\times 10^{-5}\theta^2-5.36\times 10^{-2}\theta+18.16$	0.9970
80	$w(\text{H}_2\text{O})/\%=4.60\times 10^{-5}\theta^2-6.32\times 10^{-2}\theta+21.70$	0.9857
130	$w(\text{H}_2\text{O})/\%=3.48\times 10^{-5}\theta^2-4.90\times 10^{-2}\theta+17.31$	0.9960

表 4 达到特定品质指标的特征温度

Table 4 Allowable temperature ranges for achieving specific quality specifications

$\beta/(^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$\theta/^\circ\text{C}$	
	$w(\text{H}_2\text{O})<0.50\%$	$w(\text{F})\geq 61.0\%$
5	>495.3	≤ 521.8
10	>510.5	≤ 575.9
20	>529.1	≤ 769.1
50	>570.5	≤ 838.5
80	>581.5	≤ 910.3
130	>588.9	≤ 933.5

相对而言对 $\text{AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的水解脱氟具有抑制作用。

3 结论

- 1) 等温加热条件下, $\text{AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 随着等温加热温度的增高, 其达到脱水和保氟特定品质指标要求的等温加热时间都减少, 这有利于 $\text{AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 脱水, 而不利于其保氟, 但若控制好等温温度范围, 仍能满足 $\text{AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 脱水和保氟的目的。
- 2) 在非等温加热条件下, 随着升温速率的提高, 使得 $\text{AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 达到脱水和保氟的特征温度亦提高, 且其保氟的特征温度的变化率比脱水的特征温度的变化率大 4 倍以上, 从而说明快速升温有利于 $\text{AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 脱水反应的进行, 而对其水解脱氟反应具有相对的抑制作用。
- 3) 根据氟化铝产品特定品质指标要求, 结合 $\text{AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 脱水工艺的等温和非等温过程, 选择适当的工艺操作参数, 即以快速升温到特征等温温度后控制等温时间, 便可使 $\text{AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 干燥到特定的品质要求。

REFERENCES

[1] Grobelny M. Thermal decomposition kinetic and mechanism of aluminum fluoride trihydrate [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 1977, (9): 441.

[2] Istomin S P, Galkov A S, Ivantsov L A, et al. The study on dehydration mechanism of aluminum fluoride trihydrate [J]. Tsvet Met, 1978, (12): 39.

[3] Istomin S P and Karnaukhov E N. Fluidization of aluminum fluoride trihydrate during dewatering [J]. Khim Prom, 1982, (8): 502.

- [4] LU Zheng-hua(陆正华). 三水氟化铝的脱水 [J]. Light Metals(轻金属), 1983, (11): 22.
- [5] LI Bi-qing(李必庆). 三水氟化铝脱水过程中水解率的计算 [J]. Light Metals(轻金属). 1995, (5): 23.
- [6] LI Pan-yu(李攀玉) and HAN Shi-jun(韩世军). 流化床干燥和煅烧氟化铝滤饼的研究 [J]. Light Metals(轻金属), 1984, (6): 24.
- [7] KUANG Chang-ping(旷昌平). 三段联合脱水法生产无水氟化铝 [P]. CN1032419C. 1996.
- [8] LU Zu-xun(陆祖勋). 铝工业发展对氟化盐产品的要求 [J]. Light Metals(轻金属), 1987, (10): 17.

Thermal decomposition behavior of $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ during isothermal and non-isothermal processes

LUO Yong-qin¹, JI Ying¹, XU De-long¹,

ZHAO Jiang-ping¹, ZHOU Long-bao², JIA Guo-rui²

1. Department of Materials Engineering,

Xi'an University of Arch and Technology, Xi'an 710055, P. R. China;

2. Baiyin Fluoride Trade Co. LTD., Baiyin 730901, P. R. China

Abstract: By using TG measurement, the thermal decomposition behavior of $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ under isothermal and non-isothermal conditions was studied. The relationships of fluorine content in moisture-free basis, $w(\text{F})$, the water content in moisture basis, $w(\text{H}_2\text{O})$, with the time elapsed under isothermal condition or with the temperature were obtained. For the aluminum fluoride quality specifications ($w(\text{F}) \geq 61.0\%$, $w(\text{H}_2\text{O}) < 0.50\%$), the characteristic operation parameters and the relationships between them during different heating processes were derived. The results indicated that greater heating rate is beneficial to dehydration of hydrolytic defluorination; higher degree of isothermal temperature results in more efficient dehydration and more deterrent to preservation of fluorine. Choosing optimum parameters and controlling scope properly during different heating processes, the requirement of dehydration of $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and preservation of fluorine can be met.

Key words: $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; thermal decomposition; dehydration

(编辑 吴家泉)