

电解除钠工艺探讨^①

李 辉 边秀房 刘相法 马家骥

(山东工业大学材料系, 济南 250014)

摘 要 基于纯铝熔体中钠以离子态存在的观点, 探讨了 Na^+ 在电场作用下的运动状态。利用正交试验, 考察了电流密度、处理时间、处理温度对除钠量的影响, 并对除钠机理进行了理论分析。

关键词 电流密度 纯铝熔体 钠含量 正交试验

工业用铝通常是由铝土矿(Al_2O_3)用冰晶石(Na_3AlF_6)等作溶剂电解得到的, 因此工业用铝都含有 $10^{-3}\% \sim 10^{-2}\%$ 的钠^[1]。铝中的钠是一种有害元素, 变形铝中含钠量过多, 就会引起轧制品的开裂; 特别是铝镁合金, 要求铝中的钠量要低于 $10^{-4}\%$ ^[2]。一般情况下, 变形铝合金中的钠也应低于 $10^{-3}\%$, 否则会引起钠脆^[3, 4]。为了减少废品, 提高压延件成品率, 必须深入研究铝熔体的除钠方法。

据有关资料报导^[5, 6], 已有的除钠方法大致有搅拌法、加盐法及气体吹洗等。然而这些方法有的对环境有污染, 有的设备复杂, 且处理过程都产生沸腾。本文提出的电解除钠方法, 工艺简单, 成本低, 处理过程不污染、不沸腾, 是一种全新的除钠工艺。

1 试验过程

本试验所用材料为工业纯铝 A00。考虑到电流密度、处理时间、处理温度三个因素对钠的去除率均有影响, 对电流密度选 3.2、6.4、12.8 A/cm^2 三个位级; 温度选 700、750、800 $^{\circ}\text{C}$ 三个位级; 时间选 5、10、15 min 三个位级。选用 $L_9^{3^3}$ 正交表, 做 9 组试验。

将纯铝装入长度为 120 mm 的陶瓷耐火管中, 两端插 Pt 电极, 密封后在 750 $^{\circ}\text{C}$ 下熔化,

通入电流密度为 3.2 A/cm^2 的电流 10 min, 考察长度方向钠量的变化。

将加入 NaF 的纯铝, 装入两个陶瓷耐火管中, 一个两端插 Pt 电极密封, 在 780 $^{\circ}\text{C}$ 下熔化, 通入电流密度为 6.4 A/cm^2 的电流 15 min, 另一管作参样。取样对比两管金相组织。

将纯铝配制成 Al-12.6% Si 合金, 熔化后浇入陶瓷耐火管, 两端插入 Pt 电极密封, 让其在坩埚电阻炉中熔化, 通入电流密度为 6.4 A/cm^2 的直流电, 随炉冷却后, 在阴极、阳极两处取样, 对比金相组织。

限定电流密度为 6.4 A/cm^2 , 分别在 0、2、4、6、8 min 时取样, 分析试样含钠量。试验原理如图 1 所示。

在塞曼原子吸收仪上测钠量。测定条件为: 灯电流 10.0 mA, 波长 589.0 nm, 氧气气氛, 压力 1.6×10^5 Pa, 误差范围 0.5% ~ 1.0%。

2 试验结果

2.1 正交试验结果

将原始钠量为 $1.25 \times 10^{-2}\%$ 的纯铝按照设计的正交试验表做 9 组试验, 结果如表 1 所示。由表可发现, 当电流密度为 6.4 A/cm^2 、处理温度为 750 $^{\circ}\text{C}$ 、通电时间为 15 min 时, 铝中残余钠量最低, 为最佳处理工艺参数。

① 山东省自然科学基金资助项目 收稿日期: 1995-07-06; 修回日期: 1995-11-10 李 辉, 男, 27 岁, 博士生

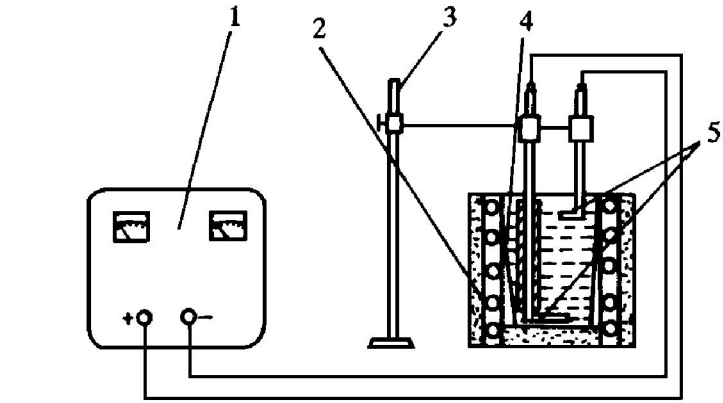


图 1 电解除钠装置

1—整流器；2—电炉；3—支架；4—坩埚；5—电极

表 1 正交试验结果

试验序号	电流密度 / $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$		处理温度 / $^{\circ}\text{C}$		通电时间 / min		残余钠量 / $10^{-3}\%$
1	1	3.2	1	700	3	15	6.05
2	2	6.4	1	700	1	5	2.49
3	3	9.6	1	700	2	10	4.76
4	1	3.2	2	750	2	10	8.18
5	2	6.4	2	750	3	15	1.96
6	3	9.6	2	750	1	5	3.82
7	1	3.2	3	800	1	5	2.26
8	2	6.4	3	800	2	10	3.75
9	3	9.6	3	800	3	15	5.73

表 2 是各因素同一参量的结果之和以及极差。各因素极差的大小反映了该因素在试验过程中的重要程度；由极差还可以发现，电流密度是主要影响因素。

表 2 各因素同一参量的结果之和以及极差

因素	1 位级 结果之和	2 位级 结果之和	3 位级 结果之和	极差
电流密度	16.49	8.20	14.31	8.29
温度	13.30	13.96	11.74	2.22
时间	8.56	16.70	13.74	8.14

2.2 经电流处理后钠量在长度方向的变化

在电流密度为 3.2 A/cm^2 的条件下，处理 10 min，然后在 120mm 长的试棒上每隔 30mm 取样，测定自阴极到阳极长度方向上钠量的变化。图 2 为自阴极到阳极钠量随长度变化的关系曲线。可见，通入一段时间直流电后，试棒

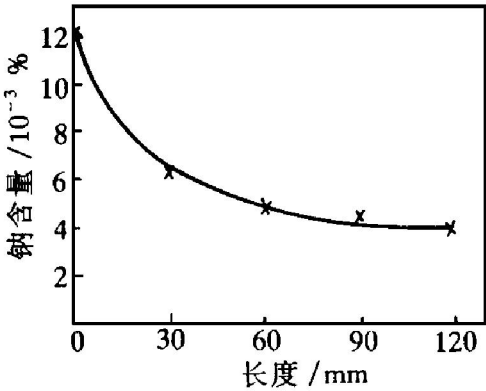


图 2 钠量随长度的变化

自阴极到阳极长度方向上钠量逐渐降低。

2.3 加 NaF 的纯铝电解除钠前后组织的对比

加入 NaF 的纯铝在电流密度为 6.4 A/cm^2 、处理温度为 780°C 的条件下，通电 15 min 后，其晶界明显变窄；而未作处理的加入 NaF 的纯铝，其晶界较发达。图 3 为电流处理前后组织的对比。

2.4 钠向负极迁移试验

将配制的 Al-12.6% Si 共晶合金，经电流密度为 6.4 A/cm^2 的直流电处理后，发现阴极处的共晶硅较阳极处的大大细化。取样测定，阴极处钠的含量为 $2.1 \times 10^{-2}\%$ ，而阳极处的只有 $2.7 \times 10^{-3}\%$ ，这是 Na^+ 由阳极到阴极迁移的结果。图 4 为阴极、阳极两处的金相组织。

2.5 残余钠量与处理时间的关系

图 5 是在电流密度为 6.4 A/cm^2 、处理温度为 700°C 时，分别在 0、2、4、6、8 min 取样所得到的残余钠量与处理时间的关系。可见，随着电解处理时间的延长，残余钠量不断减小；但处理一段时间后，其变化便不明显了。

3 结果分析及讨论

由试验结果可以知道，经过电解处理以后，纯铝晶界明显变窄，Al-12.6% Si 共晶合金阴极处的共晶硅较阳极处的大大细化，金相组织发生了明显变化，这是钠在电场作用下运动的结果。

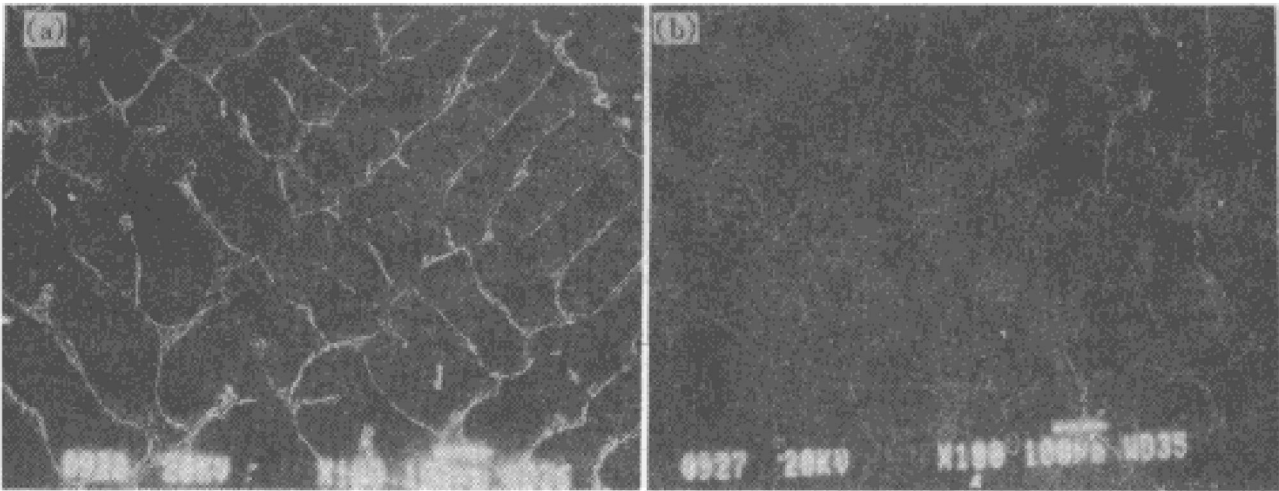


图 3 电流处理的(a)后(b)组织的对比

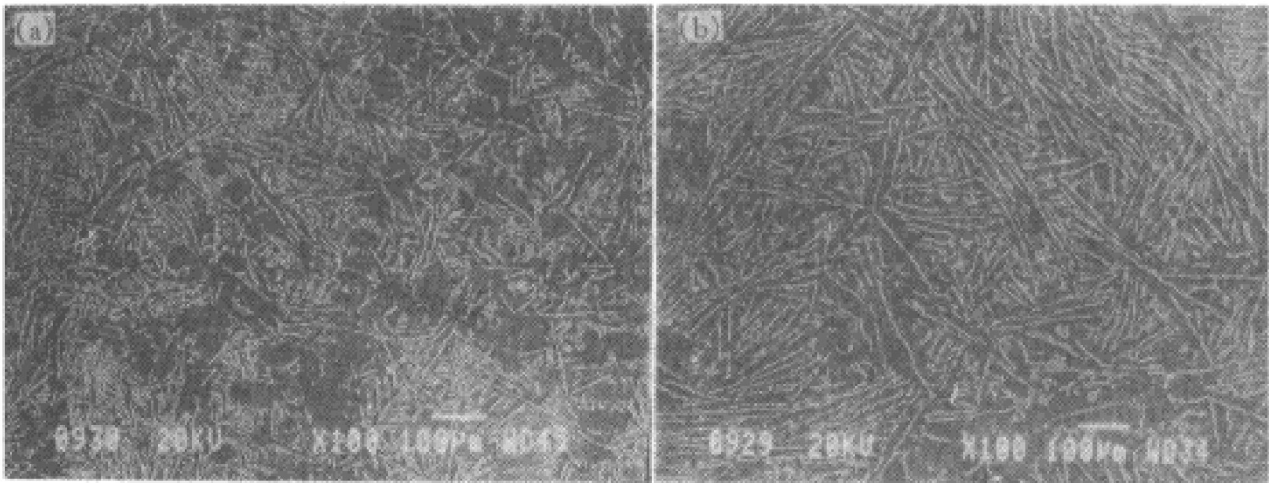


图 4 阴极(a)、阳极(b)两处的金相组织

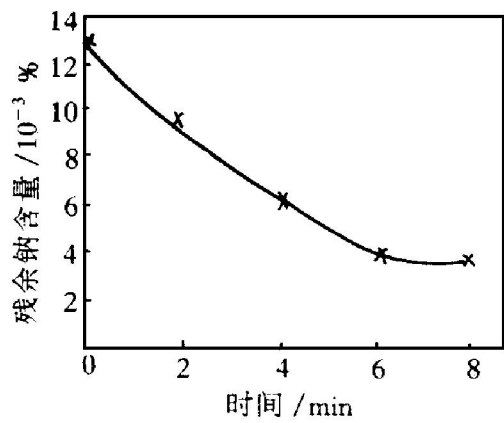


图 5 残余钠含量与处理时间的关系

(电流密度 6.4 A/cm²)
在液态金属中，根据电子-离子相互作用模型及屏蔽作用^[8]，我们认为纯铝熔体中的钠是以离子态存在的。由于铝熔体中含有一定量的钠离子，因此其导电过程伴随有电子运动与离子运动这两种运动状态。

在电场作用下，Na⁺ 的运动主要受三种形

式的力影响。一种是电场力，这是促使 Na⁺ 向阴极迁移的力，是主动力，记为 F_1 ，且

$$F_1 = Z_a^{(eff)} \cdot e \cdot E^{[8]} \tag{1}$$

式中 $Z_a^{(eff)}$ —有效化合价； e —电子电荷数； E —电场强度。

另一种力是电子与离子相互作用形成“电子风”所产生的力，这是一种阻力，其产生是由于在电场作用下，电子要向阴极移动，从而对 Na⁺ 产生曳力，记为 F_2 ，且

$$F_2 = - \frac{hK_F A_a^{(c)} E}{|e| \cdot \rho_L} = - \frac{hK_F A_a^{(c)} \rho}{|e|} \tag{2}$$

式中 $hK_F^{[9]}$ —每个电子所带动量； $A_a^{(c)}$ —Na⁺ 的有效散射截面； E —电场强度； e —电荷数； ρ_L —电子产生的电阻率； ρ —电流密度。

第三种力是 Na⁺ 在运动过程中，受到铝原子及铝原子集团的阻碍所产生的摩擦力，记为

F_3 , 且

$$F_3 = K \zeta_a V_a^2 = K \cdot (Z_a^{(\text{eff})} \cdot |e| \cdot E)^2 / \zeta_a^{[8]} \quad (3)$$

式中 $V_a = Z_a^{(\text{eff})} \cdot |e| \cdot E / \zeta_a$; K —修正系数; ζ_a —摩擦系数。

这三种力的综合作用, 使得 Na^+ 的运动比较复杂。从宏观上讲, Na^+ 的迁移率可表示为:

$$\mu = Z_a^{(\text{eff})} |e| \cdot D / (RT)^{[8]} \quad (4)$$

式中 D —扩散系数; R —气体常数; T —绝对温度。

这样, Na^+ 的迁移速度可用 $V = DE / (RT)$ 计算。设定阴极距阳极的长度为 L , 则阳极处的 Na^+ 迁移到阴极所用时间可近似表示为 $t = L / V = LRT / (DE)$ 。由此式可知, 电场强度越大, 处理时间越小, 这与我们的试验结果相吻合。

为了近似求出一段时间内电解排出的钠量, 可用法拉第定律进行计算, 即

$$Q = Kc / \tau^{[10]} \quad (5)$$

式中 Q —一段时间内的排钠量; K —修正系数; c —电化学当量系数。

由于在电场作用下, Na^+ 以一定的迁移率和迁移速度迁移, 从而使除钠成为可能。迁移到阴极处的 Na^+ 得到一个电子, 即 $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$, 然后 Na 被氧化并以渣的形式排出。

4 结论

(1) 直流电除钠是一种新的除钠方法, 该工艺可使工业纯铝中的钠含量减少 84.3%。

(2) 除钠过程平稳, 不污染, 不沸腾。

(3) 电流密度 6.4 A/cm^2 、温度 750°C 、时间 15 min 为最佳处理工艺参数。

参考文献

- 1 格里奥特海姆著, 邱竹贤译. 铝电解技术原理. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 76.
- 2 彭学仕. 轻合金加工技术, 1986, (9): 9-11.
- 3 Hjelle O 著, 张君尧译. 轻合金加工技术, 1988, (8): 19-27.
- 4 洪永先. 轻合金加工技术, 1989, (5): 11-12.
- 5 Kulunk B. Light Metals, 1992, (2): 963-975.
- 6 Ghyslain Dube, In: One Hundred and Twelfth Annual Meeting of the American Institute of Mining. Atlanta: Metallurgical and Petroleum Engineers Publishers, 1983: 83-98.
- 7 Meng L. Acta Metal, 1992, 18: 1211.
- 8 下地光雄著, 郭淦钦译. 液态金属. 北京: 科学出版社, 1987.
- 9 Dugdale J S 著, 朱道康译. 金属和合金的电学性质. 北京: 高等教育出版社, 1988: 156.
- 10 切尔涅茹 J Φ 著, 黄良余译. 有色金属及其合金中的气体. 北京: 机械工业出版社, 1989: 125.

REMOVAL OF SODIUM BY ELECTROLYSIS

Li Hui, Bian Xiufang, Liu Xiangfa, Ma Jiaji

Department of Materials Science and Engineering,

Shandong University of Technology, Jinan 250014

ABSTRACT The action state of Na^+ has been discussed according to the point of view that sodium in pure aluminium melt exists in ionic state. By orthogonal experiment, effects of direct current density, treating time and treating temperature on the amount of removed sodium have been studied, and the mechanism of removal of sodium has been analysed theoretically.

Key words current density pure aluminium melt content of sodium orthogonal experiment

(编辑 李 军)