

NaF-AlF₃-BaCl₂-NaCl 系物化性质及 铝精炼节能型电解质成份选择^①

李国华 李德祥

(东北大学有色金属冶金系, 沈阳 110006)

摘 要

为降低能耗, 扩展研究了 NaF-AlF₃-BaCl₂-NaCl 系的物化性质, 在较宽的范围内求出了初晶温度、变温电导率的数学模型, 并有选择地研究了该体系的密度。结合铝精炼生产对电解质的要求, 在实验基础上, 选出三组节能型电解质成份。该成果已在工业上应用, 并取得了每吨铝节电 1200kW·h 的好效果。

关键词: 铝电解精炼 初晶温度 变温电导率 变温密度 节能型电解质

随着现代高科技的发展, 作为功能材料的精铝用途和用量在逐年扩大。现在我国铝电解精炼生产中, 吨铝直流电耗高达 21000 kW·h, 高能耗成为精铝生产发展的严重障碍。

在精铝电解质体系 NaF-AlF₃-BaCl₂ 中添加 NaCl 来改善电解质的性能, 我国过去曾有过研究^[1-2], 然而, 研究工作并不完善, 我们从寻求高电导率电解质的目的出发, 拓宽研究范围, 采用与过去不同的更能反映生产实际情况的变温性质来描述 NaF-AlF₃-BaCl₂-NaCl 体系, 以选择适合铝精炼生产的最佳电解质成份, 降低能耗, 为精铝生产进一步发展提供理论和技术依据。

1 NaF-AlF₃-BaCl₂-NaCl 系 物化性质的研究

与过去的研究不同的是, 我们拓宽了分子比和 NaCl 的研究范围。本实验的研究范围是:

分子比 $k(\text{NaF}/\text{AlF}_3)$ 为 1.5~6.7; BaCl₂ 含量 l 为 40wt.-%~60 wt.-%; NaCl 添加量 c 为 0wt.-%~15 wt.-%。

1.1 NaF-AlF₃-BaCl₂-NaCl 系初晶温度的研究

初晶温度的研究采用步冷曲线法, 采用正交回归方法设计实验^[3], 用三因子二次正交回归数学模型描述初晶温度。

1.1.1 实验结果

A: 当 $k = 1.5 \sim 2.3$, $l = 40 \sim 60$, $c = 0 \sim 15$ 时

$$\begin{aligned} t = & 624.6426 + 172.860k - 4.4917l \\ & + 4.9441c + 1.9331kl \\ & - 5.1446kc + 0.02609lc \\ & - 41.9318k^2 - 0.01394l^2 \\ & - 0.1022c^2 \end{aligned} \quad (1)$$

B: 当 $k = 2.3 \sim 3.0$, $l = 40 \sim 60$, $c = 0 \sim 15$ 时

$$\begin{aligned} t = & 2533.2320 - 1195.8740k \\ & - 5.6299l - 44.5584c \\ & - 1.1941kl + 6.8602kc \end{aligned}$$

① 1993年3月9日收到初稿

$$+ 0.3973kl + 232.8886k^2 \\ + 0.06425l^2 + 0.2486c^2 \quad (2)$$

C: 当 $k = 3.0 \sim 6.7$, $l = 40 \sim 60$, $c = 0 \sim 15$ 时

$$t = 1690.9580 + 108.1858k - 45.9740l \\ - 24.6257c + 0.2328kl + 0.05998kc \\ + 0.3828lc - 11.5166k^2 + 0.4318l^2 \\ + 0.3050c^2 \quad (3)$$

1.1.2 结果分析与讨论

将分子比 k 、BaCl₂ 含量 l 、NaCl 添加量 c 对初晶温度的影响分别绘于图 1、图 2、图 3 中。

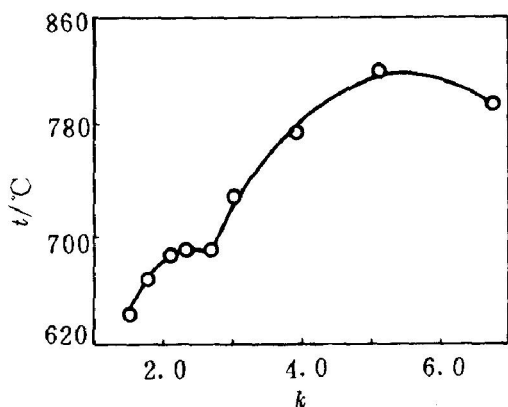


图1 分子比对初晶温度的影响 ($l=60, c=8$)

由图 1 可以看出, 实验条件下, 低分子比时, 初晶温度随分子比的增大而升高; 在分子比为 2.3~2.8 之间, 初晶温度变化平缓; 随后初晶温度又开始随分子比的增大缓慢升高, 出现峰值。从图 2 可以看出, 分子比低时, 添加 BaCl₂ 可降低初晶温度; 分子比高时, 添加 BaCl₂ 到一定含量初晶温度又随之升高, 分子比越高, BaCl₂ 对初晶温度的这种影响越显著。从图 3 可以看出, 低分子比时, 平均每增加 1% 的 NaCl, 大约可使初晶温度降低 4~5°C; 高分子比时, 少量添加 NaCl 仍可降低初晶温度, 到一定含量后初晶温度又开始升高, 分子比愈高, 这种关系愈明显。显然, 分子比与其它因素的交互作用较大。

1.2 NaF-AlF₃-BaCl₂-NaCl 系变温电导率测定

电导率的测定采用平行四电极法^[4]。我们采用与以往不同的研究方法直接求出液相面上

20°C 时体系的变温电导率数学模型。

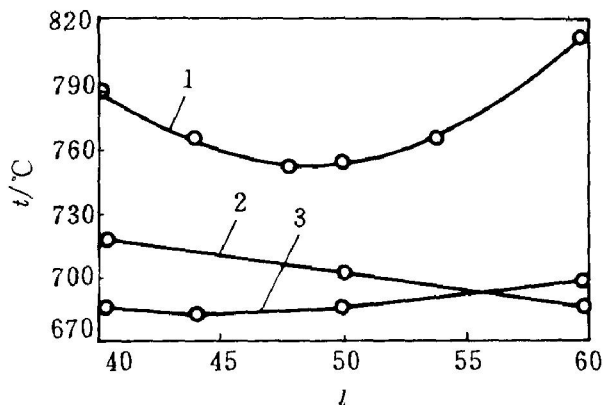


图2 BaCl₂ 对初晶温度的影响

1- $k=4.2, c=8$; 2- $k=2.1, c=8$; 3- $k=2.7, c=8$

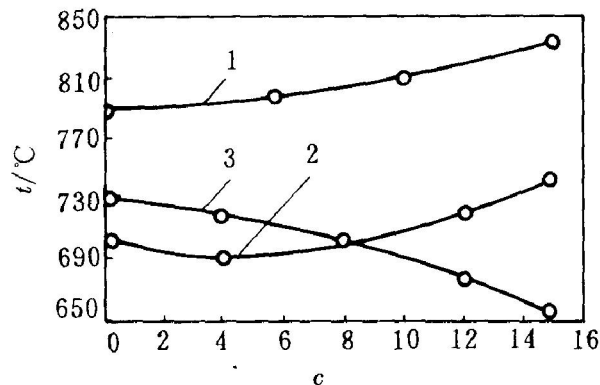


图3 NaCl 对初晶温度的影响

1- $k=4.2, l=60$; 2- $k=2.7, l=60$; 3- $k=2.1, l=60$

1.2.1 实验结果

A: $k = 1.5 \sim 2.3$, $l = 40 \sim 60$,
 $c = 0 \sim 15$ 时

$$\lambda = 5.3889 + 1.0316k - 0.2122l \\ + 0.01962c + 0.02766kl \\ - 0.01447kc + 0.0008539lc \\ - 0.5158k^2 + 0.001436l^2 \\ - 0.002258c^2 \quad (4)$$

B: $k = 2.3 \sim 3.0$, $l = 40 \sim 60$,
 $c = 0 \sim 15$ 时

$$\lambda = 1.0044 - 1.1375k + 0.08556l \\ - 0.1292c - 0.007657kl \\ + 0.0197kc + 0.001018lc \\ + 0.2868k^2 - 0.0007434l^2$$

$$- 0.002\,583\,c^2 \quad (5)$$

$$C: k = 3.0 \sim 6.7, l = 40 \sim 60,$$

$$c = 0 \sim 15 \text{ 时}$$

$$\lambda = 4.390\,5 + 1.026\,2\,k$$

$$- 0.200\,9\,l - 0.089\,c$$

$$- 0.003\,08\,kl - 0.005\,23\,kc$$

$$+ 0.001\,711\,lc - 0.051\,72\,k^2$$

$$+ 0.001\,962\,l^2 + 0.003\,05\,c^2 \quad (6)$$

1.2.2 结果分析与讨论

分子比 k 、 BaCl_2 含量 l 、 NaCl 添加量 c 对变温电导率的影响分别绘于图 4、图 5、图 6 中。

从图 4 可以看出, 实验条件下, 低分子比区, 电导率随着分子比的增大而增大, 分子比在 2.3~2.8 之间时对电导率的影响不大, 分子比继续增加仍可提高熔体的电导率, 并有峰值出现。从图 5 可以看出, NaCl 作为添加剂, 几乎在整个范围内都提高了熔体的电导率。从

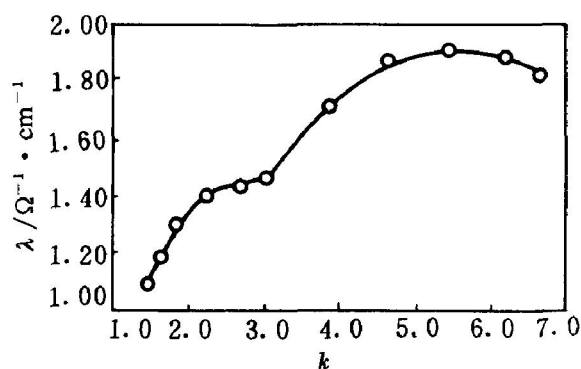


图 4 分子比对电导率的影响 ($l=60, c=8$)

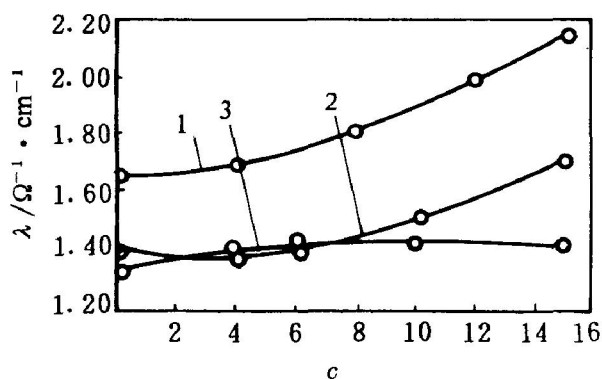


图 5 NaCl 对电导率的影响

1— $l=60, k=4.2$; 2— $l=60, k=2.7$; 3— $l=60, k=2.1$

图 6 可以看出, BaCl_2 在不同的实验条件下和不同的范围内呈现不同的规律。可见变温性质所反映的规律与以往研究的恒温性质有很大不同。

1.3 $\text{NaF-AIF}_3\text{-BaCl}_2\text{-NaCl}$ 系变温密度的测定

密度的测定采用流体静力学称量法。为统一起见, 我们仍测出液相面上 20°C 时体系的变温密度。

我们把分子比 k 、 BaCl_2 含量 l 、 NaCl 添加量 c 对变温密度的影响分别绘于图 7、图 8。

从图 7、图 8 可以看出, BaCl_2 含量的增加能明显地提高熔体密度, 这与 BaCl_2 本身具有较高的密度值有关。 NaCl 添加能使熔体的密度减小, 分子比越高, 降低越显著。分子比对熔体密度的影响也很复杂, 低分子比时, 熔体密

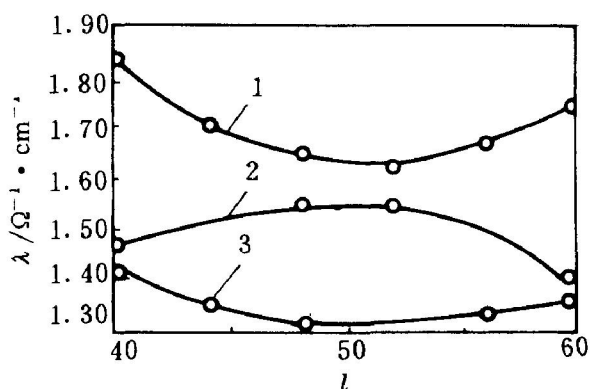


图 6 BaCl_2 对电导率的影响

1— $k=4.2, c=8$; 2— $k=2.7, c=8$; 3— $k=2.1, c=8$

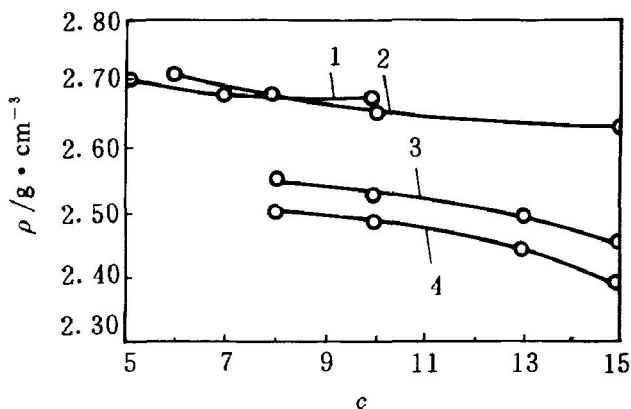


图 7 BaCl_2 、 NaCl 对密度的影响

1— $l=60, k=2.1$; 2— $l=60, k=2.7$

3— $l=60, k=3.4$; 4— $l=50, k=3.4$

度随分子比的增大而增大,高分子比时,熔体密度却随着分子比的增大而减小。综合分子比和 NaCl 对其它各性质的影响,可以看出,在高分子比和高 NaCl 含量时,熔体中可能有不稳定化合物生成。

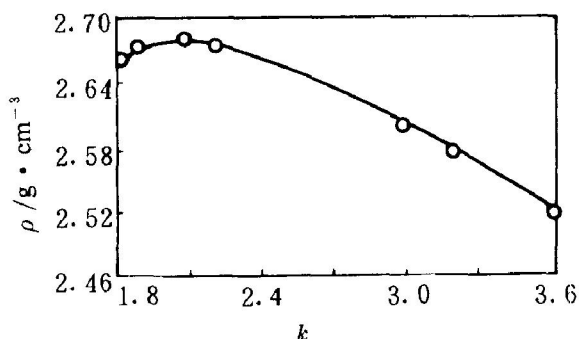


图8 分子比对密度的影响($t=60, c=8$)

2 NaF-AlF₃-BaCl₂-NaCl 系物化性质的综合评述及适宜电解质成份的选择

2.1 NaF-AlF₃-BaCl₂-NaCl 系物化性质的综合评述

在上述研究的基础上,我们可以得到如下重要结论。

(1) 分子比对电解质的电导率有着显著的影响。实验条件下,除了在分子比为 2.3~2.8 之间,电导率的变化比较平缓之外,其它区域内,熔体的电导率则随着分子比的增大而增加,变化非常显著。但分子比的增加会使初晶温度升高,同时分子比增加到一定程度,也会使熔体的密度值下降。

(2) NaCl 作为我们研究的添加剂,对熔体电导率的影响也很显著。从总的趋势看,熔体的电导率随着 NaCl 添加量的增加而增大,但增大的程度渐小。NaCl 能明显地降低电解质熔体的密度。NaCl 对初晶温度的影响在不同的分子比区行为有所不同。低分子比时,添加 NaCl 会降低熔体的初晶温度;高分子比时,添加 NaCl 还会使初晶温度升高。

(3) BaCl₂ 在电解质熔体中的重要作用是调节电解质的密度值以适应正常工业生产对电解质密度的要求,弥补由于添加 NaCl、提高分子比而对电解质密度的不良影响。

(4) 分子比、BaCl₂ 含量、NaCl 添加量对电解质熔体物化性质的影响,除了其单因子作用外,还存在着交互作用。在选择适宜电解质成份时,应充分考虑利用其有效的交互作用去克服单个因素对某种性质的不利影响。

2.2 节能型电解质成份的选择

选择电解质成份的时候,应遵循这样的原则:在密度满足要求的前提下,尽可能使电解质具有较高的电导率和较低的初晶温度。结合具体的工业生产对电解质的要求,我们推荐三组节能型电解质成份区。

(1) 分子比为 2.1 ± 0.2 , NaCl 添加量为 6wt.-%~12wt.-%, BaCl₂ 含量一般为 60 ± 5 wt.-%。此区域内电解质初晶温度为 665~705℃,密度为 2.65~2.70 g/cm³,电导率为 1.3~1.5/(Ω·cm),比原来电解质的电导率提高 30%~50%。

(2) 分子比为 2.5 ± 0.2 , NaCl 添加量为 12 ± 3 wt.-%, BaCl₂ 含量为 60 ± 5 wt.-%。此区域内电解质初晶温度为 700~740℃,密度为 2.60~2.70 g/cm³,电导率为 1.45~1.70/(Ω·cm),比原来电解质的电导率提高 45%~70%。

(3) 分子比为 3.4 ± 0.2 , NaCl 添加量为 (11 ± 2) wt.-%, BaCl₂ 含量为 58wt.-%~65wt.-%。此区域内电解质初晶温度为 760~795℃,密度为 2.50~2.60 g/cm³,电导率为 1.6~1.9/(Ω·cm),比原来电解质的电导率提高 60%~90%。

3 总结

(1) 本文拓宽了 NaF-AlF₃-BaCl₂-NaCl 系的研究范围。以往对此体系的研究,分子比最大到 2.5, NaCl 添加量最大到 8wt.-%,而我们

把分子比提高到 6.7, NaCl 添加量提高到 15wt.-%。

(2) 研究了此体系的初晶温度、变温电导率、变温密度。变温性质所反映的规律与过去研究的恒温性质有很大不同, 它更能反映生产实际情况。

(3) 综合评述了 NaF-AlF₃-BaCl₂-NaCl 系的各物化性质与各因素的关系, 结合工业生产对电解质的要求, 在研究基础上, 推荐了三组节能型电解质成份区, 其电导率比工业上传统采用的电解质的电导率提高 30%~90%, 其它各项性质满足要求。

(4) 推荐的成份之一已用于贵州铝厂精铝生产中, 从 91 年 5 月采用至今, 每吨铝节电 1200 kW·h, 增产 8%, 各项操作稳定, 效果可靠。

参考文献

- 1 李德祥等. 轻金属, 1982, (9): 21.
- 2 张中林. 博士论文, 东北工学院, 1991.
- 3 朱伟勇等编. 最优设计理论与应用, 沈阳: 辽宁人民出版社, 1981.
- 4 邱竹贤, 张明杰等编著. 熔盐电化学理论与应用, 沈阳: 东北工学院出版社, 1989.

(上接 27 页)

合的。分别推导了它们的作用浓度计算模型, 并取得了满意的结果。

(2) 确定 Al-Si 合金熔体在 1 873K 下存在有 Al₄Ca, Al₂Ca 和 AlCa 三种化合物; Ca-Si 合金熔体在 1 623 K 下有 Ca₂Si, Ca₅Si₃, CaSi 及 CaSi₂ 四种化合物存在。并分别得出了以上所有化合物的标准生成自由能大小。

参考文献

- 1 陈稼祥. 炼钢常用数据手册. 北京: 冶金工业出版社, 1984, 533.
- 2 Jacob K T, Srikanth S, Wasecla Y. Trans JIM, 1988, 29(1): 50.
- 3 Schürmann E, Fubnders P, Litterscheidt H. Arch Eisenhutlen,

1975, 46(8): 473.

- 4 Prigogine I, Defay R. Chemical Thermodynamics, London: Longmans Green, 1954, 410.
- 5 张鉴. 北京科技大学学报, 1990, 3(12): 201.
- 6 张鉴. 钢铁研究学报, 1991, 3(2): 7.
- 7 成国光, 张鉴. 化工冶金, 1992, 13(1): 10.
- 8 Massalski T B *et al.* Binary Alloys Phase Diagrams, New York: American Society for Metals, 1986, 98: 636.
- 9 Notin M, Hert J. Calphad, 1982, 6: 49.
- 10 Veleckis E. J Less-Common Metals, 1981, 80: 241.
- 11 Notin M, Gachon J C, Hert J. J Chem Thermodyn, 1982, 14: 425.
- 12 Sommer F, Lee J J, Predel B Z. Metallk, 1983, 74: 100.
- 13 Villars P, Calver L D. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, New York: American society for Metals, 1985, 2.