

LiF 对 Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 熔体初晶温度和 Al_2O_3 溶解度的影响

黄有国^{1,2}, 田忠良¹, 赖延清¹, 李 劼¹, 刘业翔¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083; 2 广西师范大学 化学化工学院, 桂林 541004)

摘 要: 采用步冷曲线法测定 Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 -LiF 熔体的初晶温度, 采用旋转刚玉片质量损失法测定 Al_2O_3 在 Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 -LiF 熔体中的溶解度。结果表明: 当 LiF 添加量在 0~4% 范围内时, 每添加 1% LiF 使 Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 熔体的初晶温度降低 3~4.7 °C, 小于 Na_3AlF_6 - AlF_3 熔体中添加 LiF 后初晶温度的影响; 在 0~3% 的范围内, 每添加 1% LiF 将使 Al_2O_3 在 Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 熔体中的溶解度降低 0.23%~0.55%。

关键词: Al_2O_3 ; LiF; Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 熔体; 初晶温度; 溶解度

中图分类号: TF821

文献标志码: A

Effect of LiF on liquidus temperature and solubility of Al_2O_3 in Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 melts

HUANG You-guo^{1,2}, TIAN Zhong-liang¹, LAI Yan-qing¹, LI Jie¹, LIU Ye-xiang¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004, China)

Abstract: The liquidus temperatures of Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 -LiF melts were tested by cooling curve, and the solubilities of Al_2O_3 in Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 -LiF melts were determined by the mass loss of rotating sintered corundum disc. The results show that the liquidus temperature decreases by 3~4.7 °C with increasing LiF by 1% in the content range of 0~4%, the increment is less than that in Na_3AlF_6 melts. The solubility of Al_2O_3 in Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 melts decreases by 0.23%~0.55% with increasing LiF by 1% in the content range of 0~3%.

Key words: Al_2O_3 ; LiF; K_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 melt; liquidus temperature; solubility

低温电解铝由于能提高电流效率、降低能耗以及延长现行槽的寿命, 并能为惰性电极提供相对友好的工作环境而成为研究的热点^[1~4]。开发出具有低温、高 Al_2O_3 溶解度与快溶解速度以及高电导率特性的电解质是实现低温电解铝的基础^[5~8]。

周传华等^[9]报道, 在低温 Na_3AlF_6 - AlF_3 熔体中, Al_2O_3 的溶解性能无法满足铝电解工业的要求。在相同条件下, K_3AlF_6 具有比 Na_3AlF_6 更好的 Al_2O_3 溶解性能^[10]。因此, 往低温 Na_3AlF_6 - AlF_3 熔体中添加一定量的 K_3AlF_6 可极大地提高 Al_2O_3 在熔体中的溶解度。如 $\text{KF}+\text{NaF}$ 与 AlF_3 的摩尔比为 1.5 的 K_3AlF_6 - Na_3AlF_6 -

AlF_3 熔体中, 当温度的 850 °C 时, Al_2O_3 的溶解度为 8.83%^[9](质量分数, 下同); 而当 $\text{KF}-\text{AlF}_3$ (即 K_3AlF_6 - AlF_3) 熔体的温度为 700 °C 时, Al_2O_3 的溶解度为 6.0 %^[11]。然而, K_3AlF_6 的添加导致在相同条件下电解质的导电性能下降^[12]。

众所周知, 在 Na_3AlF_6 - AlF_3 熔体中添加 LiF, 能够改善熔体的导电性能, 但同时降低电解质对 Al_2O_3 的溶解能力^[13]。为开发出具有低温、高 Al_2O_3 溶解能力和高电导的低温电解质, 本文作者在前期研究工作的基础上^[14~15], 研究 LiF 的添加对 Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 熔体初晶温度及 Al_2O_3 溶解度的影响。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2005CB623703); 国家高技术研究发展计划资助项目(2008AA030503)

收稿日期: 2009-03-13; 修订日期: 2009-12-13

通信作者: 田忠良, 副教授, 博士; 电话: 0731-88830649; E-mail: tianzhongliang@126.com

1 实验

1.1 实验原料

试验所用原料 Na_3AlF_6 、 K_3AlF_6 、 LiF 均为分析纯; AlF_3 纯度为 99.9%; Al_2O_3 溶解度测定用旋转刚玉片由纯度高于 99%的 Al_2O_3 制备。所有原料实验前均置于 200 ℃ 的真空干燥箱中恒温 20 h 以上。

1.2 实验过程

熔体初晶温度的测定采用步冷曲线法, 相关细节参考文献[14, 16]。

Al_2O_3 溶解度的测定采用旋转刚玉片质量损失法^[11, 17], 其实验装置如图 1 所示。将装有一定量充分混合的电解质的高纯石墨坩锅置于试验电阻炉中, 并升温至目标温度(过热度为 40 ℃)。当电解质充分熔化后, 将带有刚玉片的不锈钢杆浸入并搅拌, 一段时间后取出, 用 30%的 AlCl_3 热溶液清洗, 烘干后称量。反复上述过程, 直到浸入电解质中的刚玉片在实验前、后质量不再发生变化为止。实验条件下, Al_2O_3 在熔体中的溶解度为所有刚玉片在实验过程中质量损失的和。在此过程中没有考虑由于电解质挥发而导致的误差。

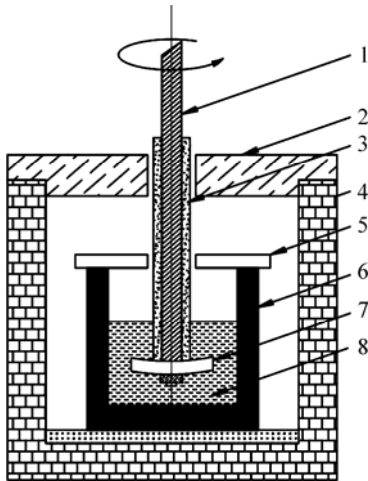


图 1 测定 Al_2O_3 溶解度实验的示意图

Fig.1 Schematic diagram for Al_2O_3 solubility measurement: 1—Steel shaft; 2—Furnace lid; 3—Graphite sleeve; 4—Furnace; 5—Sintercorundum lid; 6—Graphite crucible; 7—Sintercorundum disc; 8—Melt

2 结果与讨论

2.1 LiF 对 Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 熔体初晶温度的影响

表 1 所列为不同 LiF 含量的 Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3

熔体的初晶温度。从表 1 所列数据来看, 在 0~4% 的范围内, 随着 LiF 添加量的增加, Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 熔体的初晶温度降低。对于 $\text{K}_3\text{AlF}_6(\text{KR})$ 的含量为 0%(质量分数), AlF_3 含量为 20%的 Na_3AlF_6 - AlF_3 熔体, 其初晶温度为 920 ℃。然而, 当熔体中添加的 LiF 为 1%、2%、3%和 4%(质量分数)后, 其初晶温度分别为 914、912、910 和 907 ℃。同样, 当向 KR 为 20%, AlF_3 为 24%的 Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 熔体中添加 2%的 LiF 时, 其初晶温度由 878 ℃降低至 872 ℃。

将表 1 中数据与文献[18]报道的结果相比, 在 0~4% 的范围内, LiF 添加量对 Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 熔体初晶温度的影响幅度要小于相同条件下对 Na_3AlF_6 的影响。如当 Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 熔体 KR 的含量分别为 0、10%、20%、30%和 40%, AlF_3 含量为 20%时, LiF 的添加量每添加 1%, 其初晶温度分别降低约 3、4.1、4.1、2.9 和 4.6 ℃; 当 AlF_3 含量为 24%时, 对应熔体的初晶温度分别降低约 4.7、3.4、2.4、3.6 和 3.7 ℃。而在 Na_3AlF_6 熔体中, LiF 的添加量每添加 1%, 熔体初晶温度降低约 7.8 ℃^[18]。

表 1 不同 LiF 含量时 Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 熔体的初晶温度
Table 1 Liquidus temperatures of Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 melts with different mass fractions of LiF

		Liquidus temperature/℃				
w(KR)/%	w(AlF_3)/%	0%	1%	2%	3%	4%
		LiF	LiF	LiF	LiF	LiF
0	20	920	914	912	910	907
	24	876	868	866	861	856
10	20	920	915	911	906	904
	24	886	880	877	874	872
20	20	913	906	902	899	896
	24	878	874	872	870	868
30	20	899	895	891	890	887
	24	859	854	851	848	844
40	20	880	875	870	865	862
	24	832	827	823	820	817

此外, 将表 1 所列熔体的初晶温度数据与 KR 的含量的关系作图(见图 2)。从图 2 可知, 当 KR 的含量从 0 提高到 10%时, Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 - LiF 熔体的初晶温度变化不大; 而当 KR 的含量从 10%提高到 40%时, 熔体初晶温度随 KR 含量的提高而急剧下降。当熔体中 LiF 添加量为 1%, KR 的含量为 0 和 10%时, 熔体初晶温度分别为 914 和 915 ℃; 而当 KR 的含量从 10%提高到 40%时, 熔体初晶温度由 915 ℃降低到

875 ℃。同时,从图2中也可看出,LiF的添加并没有改变KR的含量对熔体初晶温度的影响规律。

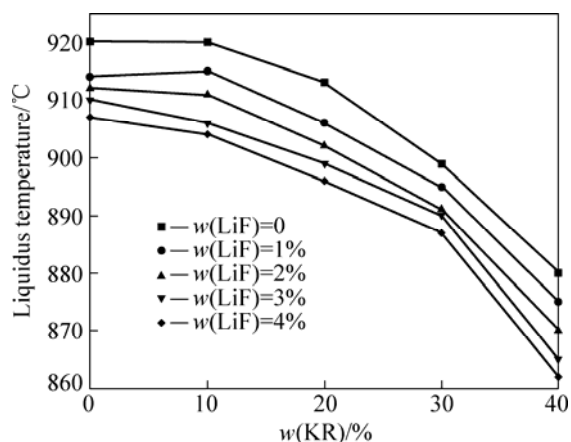


图2 Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃-LiF 熔体的初晶温度与KR含量的关系

Fig.2 Relationship between KR content and liquidus temperature of Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃-LiF melt

2.2 LiF 对 Al₂O₃ 在 Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃ 熔体中溶解度的影响

表2所列 Al₂O₃ 在不同 LiF 含量的 Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃ 熔体中的溶解度。从表2可看出,LiF 的添加将降低 Al₂O₃ 在 Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃ 熔体中的溶解度。如在 KR 含量为 10%, AlF₃ 含量为 20% 的 Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃ 熔体中,当 LiF 添加量为 0%、1% 和 3% 时,Al₂O₃ 在熔体中的溶解度分别为 6.55%、5.50% 和 4.96%;而后 KR 含量为 20%, AlF₃ 含量为 24% 的 Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃ 熔体中添加 3% 的 LiF 时,Al₂O₃ 的溶解度由 5.39% 降低至 4.00%。产生这种现象的原因可能在于:Al₂O₃ 在 MF-AlF₃ 类冰晶石熔体中的溶解,主要是由于 Al₂O₃ 与熔体中的 AlF₆³⁻ 反应生成 [Al₂O₂F₄]²⁻ 和 Al₂OF₈⁴⁻ 而溶解^[19]。熔体中 AlF₆³⁻ 的数量越多,则 Al₂O₃ 的溶解度越大。而在 LiF-AlF₃、NaF-AlF₃ 和 KF-AlF₃ 熔体中,AlF₆³⁻ 存在以下的分解反应:



LiF-AlF₃ 熔体中反应(1)和(2)的分解常数在 MF-AlF₃ 类冰晶石熔体中是最大的,而 KF-AlF₃ 熔体中反应(1)和(2)是最小的^[19]。所以,在熔体中添加 LiF,熔体中 AlF₆³⁻ 的数量降低,从而使 Al₂O₃ 的溶解度降低。

在 0~3% 的范围内,LiF 添加量每增加 1%,Al₂O₃ 在 Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃ 熔体中的溶解度降低 0.23%~

表2 不同 LiF 含量的 Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃ 熔体中 Al₂O₃ 的溶解度

Table 2 Solubility of Al₂O₃ in Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃ melts with different mass fractions of LiF

w(KR)/%	w(AlF ₃)/%	Solubility of Al ₂ O ₃ /%		
		0% LiF	1% LiF	3% LiF
0	20	5.68	5.04	4.66
	24	4.19	4.00	3.52
10	20	6.55	5.50	4.96
	24	5.13	4.25	3.78
20	20	6.84	5.70	5.16
	24	5.39	4.40	4.00
30	20	6.98	5.69	5.19
	24	5.40	4.45	4.10
40	20	6.90	5.55	5.13
	24	5.13	4.45	4.06

0.55%。对于 KR 的含量分别为 0、10%、20%、30% 和 40% 的熔体,当 AlF₃ 含量为 20% 时,LiF 添加量每增加 1%,Al₂O₃ 溶解度分别降低约 0.32%、0.49%、0.52%、0.55% 和 0.54%;而当 AlF₃ 含量为 24% 时,Al₂O₃ 溶解度则分别降低约 0.23%、0.42%、0.43%、0.40% 和 0.34%。YANG 等^[11]通过对 Al₂O₃ 在 AlF₃ 含量为 33%、700 ℃ 的 K₃AlF₆ 熔体中的溶解度测定后认为,平均每添加 1%LiF 后,Al₂O₃ 的溶解度降低约 0.37%。

从 Al₂O₃ 在 Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃-LiF 熔体中的溶解度与 KR 的含量的关系(见图4)来看,随着 KR 含量的升高,Al₂O₃ 的溶解度逐渐增大,但当 KR 含量增加到一定程度后,Al₂O₃ 溶解度反而下降。也就是说,对于 Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃-LiF 熔体,当 KR 含量为 20%~30% 时,Al₂O₃ 的溶解度存在最大值。对于 AlF₃ 含量为 20% 的 Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃ 的熔体,当 KR 含量从 0 提高到 30% 时,Al₂O₃ 溶解度从 5.68% 增加到 6.98%;而当 KR 含量继续提高到 40% 时,Al₂O₃ 溶解度则开始下降(6.90%)。往该熔体中添加 1% LiF 后,当 KR 含量分别为 0%、20% 和 40% 时,Al₂O₃ 在对应熔体中的溶解度分别为 5.04%、5.70% 和 5.55%。正如文献^[19]提到的,在 KF-AlF₃ 熔体中存在较多的 AlF₆³⁻,Al₂O₃ 在熔体中的溶解度随着 KR 含量的增加而增大。KR 含量的增加降低了熔体的初晶温度,因而在过热度不变的情况下,当 KR 含量增大时,熔体的温度随之降低,所以,KR 含量增加到一定程度后,Al₂O₃ 溶解度略微降低。在熔体中添加 LiF 后,熔体中 AlF₆³⁻ 数量减小,所以增加相同量的 KR,Al₂O₃ 溶解

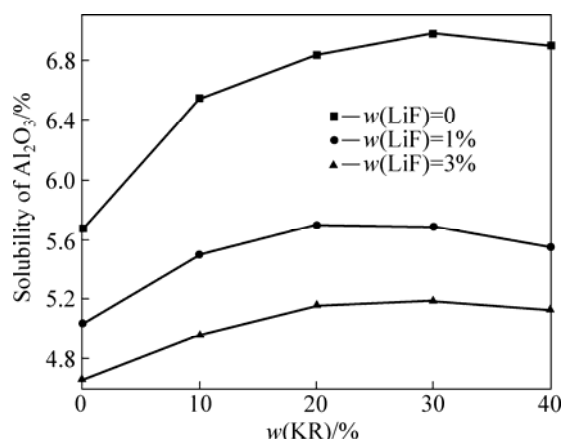


图3 含有 20%AlF₃ 的 Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃-LiF 熔体中 Al₂O₃ 的溶解度与 KR 含量的关系

Fig.3 Relationship between KR content and solubility of Al₂O₃ in Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃-LiF melts with 20% AlF₃

度增加幅度减小。

3 结论

1) 在 0~4% 的范围内, 随着 LiF 添加量的增加, Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃ 熔体初晶温度降低, 与对 Na₃AlF₆ 熔体初晶温度的影响类似, 但其影响程度要小些; LiF 添加量每增加 1%, Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃ 熔体初晶温度降低 3℃~4.7℃, 且 LiF 的添加不改变 KR 对 Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃-LiF 熔体初晶温度的影响规律。

2) LiF 的添加将降低 Al₂O₃ 在 Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃ 熔体中的溶解度。在 0~3% 的范围内, LiF 添加量每增加 1%, Al₂O₃ 在 Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃ 熔体中的溶解度降低 0.23%~0.55%。Al₂O₃ 在 Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃-LiF 熔体中的溶解度随 KR 含量的增加先提高后下降。

REFERENCES

- [1] YANG J H, HRYN J N, DAVIS R D, ROY A, KRUMDICK G K, POMYKALA J A. New opportunities for aluminum electrolysis with metal anodes in a low temperature electrolyte system[C]// TABEREAUX A T. Light Metals 2004. Warrendale PA: TMS, 2004: 321-326.
- [2] TIAN Zhong-liang, LAI Yan-qing, LI Jie, LI Xin-zheng, LIU Ye-xiang. Low temperature electrolysis of alumina with NiFe₂O₄ based cermet inert anodes[J]. JOM, 2004, 56(11): 285.
- [3] ZAIKOV Y, KHRAMOV A, KOVROV V, KRYUKOVSKY V,

- APISAROV A, TKACHEVA O, CHEMESOV O, SHUROV N. Electrolysis of aluminum in the low melting electrolytes based on potassium cryolite[C]//DEYOUNG D H. Light Metals 2008. Warrendale PA: TMS, 2008: 505-508.
- [4] TIAN Zhong-liang, LAI Yan-qing, LI Jie, LIU Ye-xiang. Effect of Ni content on corrosion behavior of Ni/(10NiO-90NiFe₂O₄) cermet inert anode[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2008, 18(2): 361-365.
- [5] WANG Jia-wei, LAI Yan-qing, TIAN Zhong-liang, LI Jie, LIU Ye-xiang. Investigation of 5Cu-(10NiO-NiFe₂O₄) inert anode corrosion during low-temperature aluminum electrolysis[C]// SØRLIE M. Light Metals 2007. Warrendale PA: TMS, 2007: 525-530.
- [6] BALARAJU J N, ANANTH V, SEN U. Studies on low temperature Al electrolysis using composite anodes in NaF-KCl bath electrolyte[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(2): 439-444.
- [7] YANG J H, HRYN J N, KRUMDICK G K. Aluminum electrolysis tests with inert anodes in KF-AlF₃-based electrolytes[C]//GALLOWAY T J. Light Metals 2006. Warrendale PA: TMS, 2006: 421-424.
- [8] REDKIN A, TKACHEVA O, ZAIKOV Y, APISAROV A. Modeling of cryolite-alumina melts properties and experimental investigation of low melting electrolytes[C]//SØRLIE M. Light Metals 2007. Warrendale PA: TMS, 2007: 513-517.
- [9] 周传华, 马淑兰, 李国勋, 沈剑韵. 新型低温铝电解质体系的研究——氧化铝的溶解度与溶解速度[J]. 有色金属. 1998(2): 81-84.
- ZHOU Chuan-hua, MA Shu-lan, LI Guo-xun, SHEN Jian-yun. Studied on the new type low temperature electrolyte for aluminum electrolysis—Solubility and dissolution rate of alumina[J]. Nonferrous Metals, 1998(2): 81-84.
- [10] FEDKIN A, THATCHOVA O, ZAIKOV Y. Modeling of cryolite-alumina melts properties and experimental investigation of low melting electrolytes[C]//BOHNER H O. Light Metals 1985. Warrendale PA: TMS, 1985: 501-506.
- [11] YANG J H, GRACZYK D G, WUNSCH C, HRYN J N. Alumina solubility in KF-AlF₃-based low-temperature electrolyte system[C]//SØRLIE M. Light Metals 2007. Warrendale PA: TMS, 2007: 537-541.
- [12] APISAROV A P, KRYUKOVSKII V A, ZAIKOV Y P, REDKIN A A, TKACHEVA O Y, KHOKHLOV V A. Conductivity of low-temperature KF-AlF₃ electrolytes containing lithium fluoride and alumina[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2007, 43(8): 870-874.
- [13] FROLOV A V, GUSEV A O, ZAIKOV Y P, KHRAMOV A P, SHUROV N I, TKACHEVA O Y, APISAROV A P, KOVROV V A. Modified alumina-cryolite bath with high electrical conductivity and dissolution rate of alumina[C]//SØRLIE M. Light Metals 2007. Warrendale PA: TMS, 2007: 571-576.

- [14] WANG Jia-wei, LAI Yan-qing, TIAN Zhong-liang, LI Jie, LIU Ye-xiang. Temperature of primary crystallization in party of system Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 - AlF_3 [C]//DEYOUNG D H. Light Metals 2008. Warrendale PA: TMS, 2008: 513-518.
- [15] HUANG You-guo, LAI Yan-qing, TIAN Zhong-liang, LI Jie, LIU Ye-xiang, LI Qing-yu. Electrical conductivity of (Na_3AlF_6 -40wt% K_3AlF_6)- AlF_3 wt% melts[C]//DEYOUNG D H. Light Metals 2008. Warrendale PA: TMS, 2008: 519-521.
- [16] SCHMID-FETZER R, OHNO M, MIRKOVIC D. Liquidus and solidus temperatures of Mg-rich Mg-Al-Mn-Zn alloys[J]. Acta Materialia, 2006, 54(15): 3883-3891.
- [17] SKYBAKMOEN E, SOLHEIM A, STERTEN A. Alumina solubility in molten salt systems of interest for aluminum electrolysis and related phase diagram data[J]. Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science. 1997, 28(1): 81-86.
- [18] 邱竹贤, 张明杰, 何鸣鸿. 低温铝电解的研究[J]. 轻金属, 1984, (6): 33-36.
- QIU Zhu-xian, ZHANG Ming-jie, HE Ming-hong. Progress on the low temperature electrolysis for aluminum reduction[J]. Light Metals, 1984(6): 33-36.
- [19] XU Qian, MA Yi-ming, QIU Zhu-xian. Calculation of thermodynamic properties of LiF- AlF_3 , NaF- AlF_3 and KF- AlF_3 [J]. Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2001, 25(1): 31-42.

(编辑 李艳红)