

铝电解质初晶点的测定方法^{*}

李晓东, 李劼, 赵恒勤, 李庆余

(中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要 : 电解质初晶点是铝电解过程中一重要参数。关于它的测量方法较多, 但都有其一定的适用范围。对各种方法作一简单介绍, 并对其特点和适用范围作一评价。

关 键 词 : 初晶点, 测量, 差热分析, 化学分析, 热分析, 铝电解质

中图分类号: O642.5⁺.42 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2003)01-0046-04

Measurement Methods of Liquidus Temperature of Aluminium Electrolyte

LI Xiao-dong, LI Jie, ZHAO Heng-qin

(Department of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract : Liquidus temperature is a important parameter to the control of electrolytic aluminium reduction cell. There are lots of liquidus temperature measurements, but all of them are limited. These measurements are introduced in this paper. And an estimate of their characteristics and applicability are given.

Key words : liquidus temperature; measurement; difference temperature analysis; chemical analysis; temperature analysis; aluminium electrolyte

初晶点是电解质开始结晶时的温度。电解质温度与初晶点之差为过热度。铝电解过程中, 电解质温度必须高于初晶点, 并维持一定的过热度, 从而提供熔解氧化铝所需的熔解热。电解质的组成不同, 初晶点不同。用初晶点低的电解质进行电解, 可降低铝电解质温度。其它条件一样时, 电解质温度每降低 1℃ 电流效率就提高 0.18%^[1]。降低电解质温度有利于节能。在太高的过热度下操作, 能量就会以散热的形式大量损失, 并且会增加阳极碳耗。尽管较低的过热会得到较高的电流效率, 但是, 降低过热度会降低 Al_2O_3 的溶解度和溶解速率, 从而导致 Al_2O_3 在铝液表面的积淀。另外, 随着温度的降低, 电解质与金属的密度会更加接近, 在太低的过热下操作会引起铝液翻滚。铝电解过程, 必须控制适当

的过热度, 通常过热 5~10℃^[2,3]。

过热控制着边壳和底部的形成。电解槽边部碳块必须有一层凝固的电解质层保护, 以避免腐蚀。为了保持这一凝固的电解质层, 必须有足够的热量 Q 通过槽壁散发出去, 从而使边壳的液—固两相界面的温度从邻近凝固点降至凝固点, 以使边壳变厚 X 。

$$Q = hA\Delta T \quad ①$$

$$X = KA(T_L - T_S - QR_W) / Q \quad ②$$

式中: Q —热量; h 表示热传递系数; A —界面面积; ΔT —槽内温度—初晶点温度; K —凝固电解质的传热率; T_L —初晶点温度; T_S —壳温度; R_W —壳的热阻。

从式①我们可以看到电解槽散发的热量是由过

* 收稿日期: 2002-08-30

基金项目: 国家高技术新材料计划资助(2001AA335013)

作者简介: 李晓东(1978-)男, 湖南祁东人, 硕士研究生, 主要研究方向为工业电化学。

热决定的。过热越高散发的热量越多。电解过程中,槽内 AlF_3 浓度下降,电解质初晶点就会升高,从而导致过热度降低。此时为了避免冷槽的出现就该添加 AlF_3 。反之如果 AlF_3 浓度太高,电解质的初晶点就会下降,从而导至过热升高,需要散发的热量也随之增多。此时就需要添加 NaF 以提高电解质的初晶点来降低过热。从而避免电解质的大量熔化,以达到保护电解槽的目的。

同时,在电解质分子比稳定的情况下,初晶点可反应出 Al_2O_3 的浓度水平,初晶点降低说明 Al_2O_3 浓度高,反之亦然。

综上所述,初晶点是实现铝电解槽自动控制的一个重要参数,测定初晶点对铝电解槽的控制有着重要的意义。

1 离线测量

1.1 差热分析(DTA)^[5,6]

1.1.1 仪器和测量

差热分析仪的简图如图1所示。处在加热炉和均热块内的试样和参比物在相同的条件下加热或冷却。炉温的程序控制由控温热电偶监控。试样和参比物之间的温差通常用对接的两支热电偶进行测定。热电偶的两个接点分别与盛装试样和参比物的坩埚底部接触,或者分别直接插入试样和参比物中。由于热电偶的电动势与试样和参比物之间的温差成正比。温差电动势经放大后由X—Y记录仪直接把试样和参比物之间的温差 ΔT 记录下来。与此同时,X—Y记录仪也记录下试样的温度(或时间 t)。这样就可获得差热分析曲线即 $\Delta T-T(t)$ 图(见图2)。

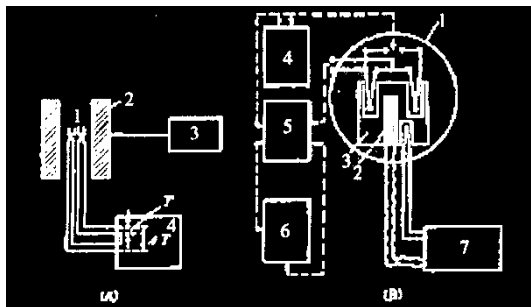


图1 DTA仪器简图

(A) 1—测量系统; 2—加热炉; 3—温度程序控制器; 4. 记录仪。 (B) 1—测量系统; 2—加热器; 3—均热块; 4—讯号放大

器; 5—量程控制器; 6—记录仪; 7—温度程序控制器。

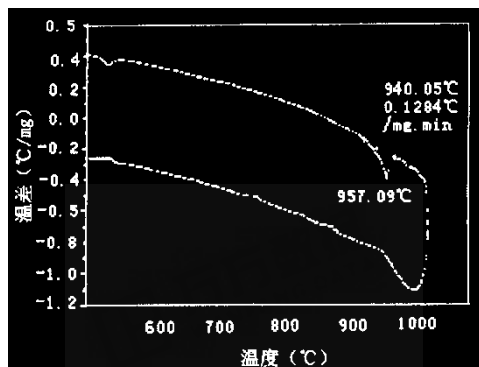


图2 DTA曲线

1.1.2 结果与说明

测量过程中,参比物的温度均匀上升,电解质的温度在非相变点也是如此。但在相变点,电解质吸收热量温度却不升高。这样电解质与参比物的温度差便出现了一个峰。此峰即为初晶点,如图中957.09°C的点。此方法的优点是精度高。

1.2 由化学分析结果计算初晶点

初晶温度与冰晶石多元系的成分存在一定的数量关系,我们可以用化学分析的方法得到多元系各物质的比例^[7],然后根据公式计算出初晶温度^[8~10]。下面是文献中的一些计算初晶点的公式。

(1)用CR(Cryolite Ratio)来表示铝电解质多元系中 NaF/AlF_3 的摩尔比,式中各组分分别用其重量百分数表示。在 $2.0 \leq \text{CR} \leq 3.0$, $\text{CaF}_2 \leq 11\%$, $\text{MgF}_2 \leq 3\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 6.5\%$, $\text{LiF} \leq 20\%$ 的范围内有三个分段表达式^[11]:

$$2.5 \leq \text{CR} \leq 3.0$$

$$\begin{aligned} \log T_f(^{\circ}\text{C}) &= 2.98888 + 9.1253 \times 10^{-2} \text{CR} - 3.1762 \times 10^{-3} \\ W_{\text{Al}_2\text{O}_3} \% &- 1.3594 \times 10^{-4} [W_{\text{CaF}_2} \%]^2 - 2.1249 \times 10^{-3} \\ W_{\text{MgF}_2} \% &- 3.7481 \times 10^{-3} W_{\text{LiF}} \% \end{aligned}$$

$$2.3 \leq \text{CR} < 2.5$$

$$\begin{aligned} \log T_f(^{\circ}\text{C}) &= 2.94864 + 2.0144 \times 10^{-3} \text{CR} - 2.4586 \times 10^{-3} \\ W_{\text{Al}_2\text{O}_3} \% &- 7.4141 \times 10^{-5} [W_{\text{CaF}_2} \%]^2 - 8.0006 \times 10^{-1} \\ W_{\text{MgF}_2} \% &- 3.3580 \times 10^{-3} W_{\text{LiF}} \% \end{aligned}$$

$$2.0 \leq \text{CR} < 2.3$$

$$\log T_f(^{\circ}\text{C}) = 2.89724 + 4.2827 \times 10^{-2} \text{CR} - 2.6564 \times 10^{-2}$$

$$W_{Al_2O_3} \% - 1.0138 \times 10^{-4} [W_{CaF_2} \%]^2 - 2.8196 \times 10^{-3} W_{MgF_2} \% - 3.1280 \times 10^{-3} W_{LiF} \%$$

(2) 在 6%~13% 的 AlF_3 , 4%~7% 的 CaF_2 , 1%~5% 的 Al_2O_3 的范围内有^[12]:

$$T_{LC} = 1011 - 0.072 [W_{AlF_3} \%]^2 + 0.0051 [W_{AlF_3} \%]^3 + 0.14 W_{AlF_3} \% - 10 W_{LiF_3} \% + 0.736 [W_{LiF} \%]^3 + 0.063 [W_{LiF} \%]^4 \\ + [W_{AlF_3} \%]^2 - 3.19 W_{CaF_2} + 0.03 [W_{CaF_2} \%]^2 + 0.2 [W_{CaF_2} \%]^3 + 0.1 [W_{AlF_3} \%]^2 - 12.2 W_{Al_2O_3} \% + 4.7 [W_{Al_2O_3} \%]^2$$

此方法的优点在于可以根据槽中基本量和添加量来决定电解质成分,从而计算初晶点。但是此方法的准确性存在争议^[13,14]。

2 在线测量的方法

目前的几种在线测量的方法都是基于热分析的,即检测出电解质在初晶点附近的时间温度曲线,通过数学方法分析此曲线来得到初晶点的温度。

2.1 带坩埚的探头^[2,15]

2.1.1 仪器与测量

图 3 就是该探头的简图。探头插入坩埚内,将坩埚内电解质当成一个整体测量它的温度。探头的热电偶产生的电位信号经放大,AD 转换进 PC。然后在微机中对此数据进行处理。数据采集率为 10 次/s。

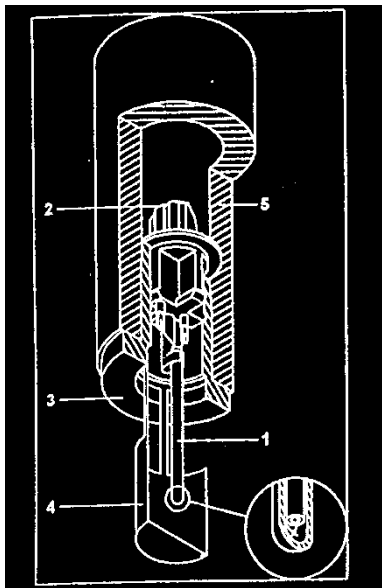


图 3 探头设计

1—热电偶 2—连接部分 3—插入部分 4—坩埚 5—套管。

2.1.2 结果与说明

将此探头插入电解质中,等到其温度达到电解

质的温度,即时间—温度曲线出现一稳定的平台后,即可拿出让其冷却。当达到初晶温度时,由于释放熔化热,冷却速度变慢。根据时间—温度曲线可得初晶温度。如图 4 所示点 1 即为初晶温度。

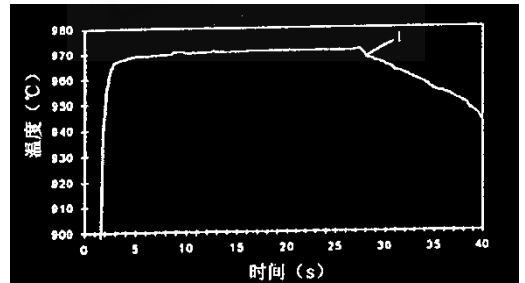


图 4 温度时间曲线

此方法应防止过冷,因此冷却过程中坩埚探头应以 200~400Hz 的频率振动。坩埚的内表面应适当粗糙一些。

2.2 干益人等人研制的球型探头^[16]

2.2.1 仪器和测量

图 5 就是干益人等人研制的探头。它采用铂铑—铂热电偶丝。探头的下部由一球型金属块构成,这样就可以保证各个方向传递到中心的热一致。球形中心的温度就成了外壳各点温度的综合,从而具有较高的稳定性与重现性。热电偶的电位数据被连续采样,经 AD 转换输入微机然后进行处理。根据采样的温度信号做出时间升温速率图。

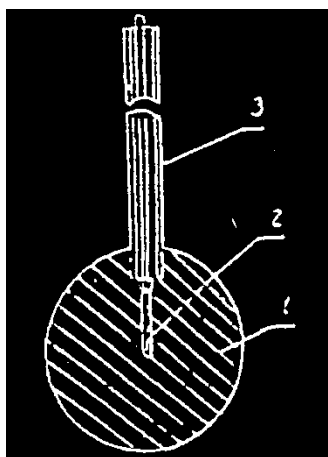
图 5 探头简图

1—金属球 2—热电偶 3—套管。

2.2.2 结果与说明

当一冷的探头插入熔盐时,在探头表面会形成一凝固层。由于这一过程非常之快,所以凝固层与熔盐的组分是相同的。然后随着探头温度的升高,凝固层会经历下面几个过程:变厚、保持厚度、变薄、熔化。

如果探头的体积很小而且热传导率很高,探头



的温度可认为是一致的。测量过程中探头不断升温,升温的速度不断下降。当凝固层熔化后升温速率开始上升,然后又有一下降过程。在凝固层刚完全熔化的临界点探头的温度等于初晶温度。此方法的关键在于如何确定温度—时间曲线的临界点。图6中升温速率—时间曲线中的点1即为初晶点。

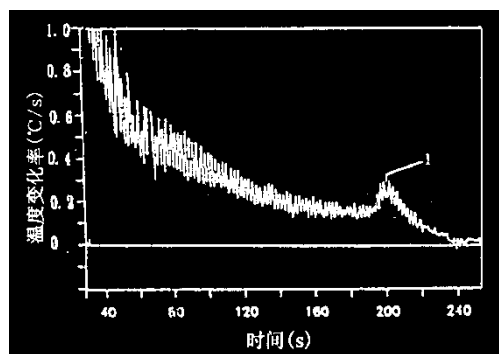


图6 温度变化率—时间曲线

3 总结

我们对上述的几种测量初晶点的方法做一对比,以确定每一方法的优缺点和适用场合。DTA测量很准确,但是比较慢,而且相对来说较复杂,它可以当做校正的标准来使用。用公式计算的方法,在不知道电解质成分的情况下化学分析其成分很麻烦,在知道成分的情况下它很快速,但是它的准确性存在争议,它常用作现场估算。在线测量的方法则集中了两者的优点,快速而且准确,它目前还有待完善和成熟,但是它应该是未来发展的方向。最后,我

们特意对两种在线测量的方法做一比较,发现球形探头较有优势,首先,由于结构上的原因它的稳定性和重现性较好,再者,带坩埚的探头每次测量都需要消耗一个坩埚,因此费用较大。球形探头唯一的缺点是它在低分子比段准确度不够,经初步推测是探头材质的原因,因此还须对材质进行改进。

参考文献:

- [1] G. P. Tarcy, J. Sorensen. determination of factors affecting current efficiency in commercial hall cells using controlled potential coulometry and statistical experiments[J]. Light Metals, 1991: 453.
- [2] S. Rolseth, P. Verstreken, O. Kobbelt Vedt. Liquidus Temperature Determination In Molten Salts[J]. Light Metals, 1998: 359–366.
- [3] T. A. Utigard. Why 'best' pots operate between 955 and 970°C[J]. Light Metals, 1999: 19–326.
- [4] 李余增. 热分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 130–131.
- [5] Gary. L. Bullard, Dennis D. Przybylen. DTA Determination Of Bath Liquidus Temperatures: Effect Of LiF[J]. Light Metals, 1986: 437.
- [6] 常发现. 轻金属冶金分析[M]. 北京: 冶金工业出版社.
- [7] Ray D. Peterson, Alton T. Tabereaux. Liquidus Curves For The Cryolite – AlF_3 – CaF_2 – Al_2O_3 System In Aluminum Cell Electrolytes[J]. Light Metals, 1987: 383–388.
- [8] A. T. Tabereaux. Phase and Chemical Relationship Of Electrolytes For Aluminum Reduction Cells[J]. Light Metals, 1985: 751–761.
- [9] R. D. Peterson, A. T. Tabereaux. Liquidus Curves For The cryolite – AlF_3 – Al_2O_3 System In Aluminum Cell Electrolytes[J]. Light Metals, 1987: 383–388.
- [10] 许茜, 邱竹贤, 于亚鑫. 铝电解质初晶温度的拟合及预测[J]. 有色金属, 1995, (5): 70–73.
- [11] A. Rostum, A. Solheim, A. Sterten. Phase Diagram Data In The System Na_3AlF_6 – Li_3AlF_6 – AlF_3 – Al_2O_3 [J]. Light Metals, 1990: 311–315.
- [12] Warren Haupin. The Liquidus Enigma[J]. Light Metals, 1992: 477–480.
- [13] G. P. Tarcy, Sverre Rolseth, Jomar Thonstad. Systematic Alumina Measurement Errors And Their Significance In The liquidus Enigma[J]. Light Metals, 1993: 277–232.
- [14] Paul Verstreken. Bath – And Liquidus Temperature Sensor For Molten Salt[J]. Light Metals, 1996: 437–444.
- [15] Y. R. Gan, Z. S. Gao, A. L. Zhang, J. Tonstad. Multifunctional Sensor For Use In Aluminum Cell[J]. Light Metals, 1995: 233–240.