

doi:10.3969/j.issn.1672-4348.2018.03.002

添加 AlF_3 铝熔体除碱热力学分析 及其在 HX 系统中应用

周策

(福建省南平铝业股份有限公司, 福建 南平 353000)

摘要: 针对电解铝液除 Na、Ca 等碱金属问题,选择用 AlF_3 粉末加氩气作为除碱剂,并开发了 HX 除碱工艺和设备。热力学分析表明, AlF_3 与铝熔体中 Na、Ca 的反应在较大温度范围内可满足反应自由能 $\Delta G < 0$ 的条件,且反应产物不会影响铝熔体成分;HX 系统采用旋转喷吹技术可以使 AlF_3 粉末和氩气与铝熔体均匀混合,不仅显著提高了除碱率,而且避免了以往使用氯气造成的环境污染和设备腐蚀等问题;通过工艺研究,获得除碱工艺的最佳处理时间为 15 min,最佳处理温度为 800 $^{\circ}\text{C}$;生产实践表明,处理后 Na 质量分数可降至 1.8×10^{-6} ,除 Na 率为 90.9%;平均 Ca 质量分数可降至 0.2×10^{-6} ,除 Ca 率为 94%,是一种环保高效的除碱技术。

关键词: 电解铝液; 碱金属; 氟化铝; 氩气; HX 系统

中图分类号: TG111.7, TG113.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-4348(2018)03-0210-05

Thermodynamic analysis of alkaline removal of aluminium melt by adding AlF_3 and its application in HX system

ZHOU Ce

(Fujian Nanping Aluminum Co., LTD., Nanping 353000, China)

Abstract: In order to solve the problem of removing alkali metals such as Na and Ca with electrolytic aluminum solution, AlF_3 powder and argon were selected as alkali-removing agents and HX process and equipment were developed for alkali-removing. Thermodynamic analysis results show that Gibbs free energy $\Delta G < 0$ was satisfied for the reaction of AlF_3 with Na and Ca over a wide temperature range, and the chemical composition of aluminum melt wouldn't be changed. The spin rotor technology was used, which dispersed AlF_3 powder and Argon in aluminum melt uniformly. It not only increases the rate of alkali removal significantly, but also avoids environmental pollution and equipment corrosion caused by the use of chlorine gas in the past. Process studies obtained the optimal time and temperature of alkaline removal treatment, which were 15min and 800 $^{\circ}\text{C}$ respectively. Application results showed that the sodium level was decreased to 1.8×10^{-6} and the removal rate was 90.9% on average, and the calcium level was decreased to 0.2×10^{-6} and the removal rate was 94% on average, which means the new technology is efficient and environment-friendly.

Keywords: electrolytic aluminum melt; alkali metal; aluminum fluoride; argon; HX system

铝电解生产的主要原材料包含氧化铝、电解质、氟化盐、冰晶石等,导致电解铝液中含有质量分数高达 $2 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5}$ 的钠、钙等碱金属^[1]。由于钠等碱金属易导致铝合金铸造过程产生热裂

倾向,降低其后续的加工性能,严重影响成品率^[2-3]。按照欧洲高品质铝产品标准,要求碱金属质量分数必须小于 10^{-5} ,因此,攻克电解铝液除碱金属技术瓶颈,有效降低熔铸前铝熔体碱金属含量,是提升铝铸锭品质,实现产品结构优化升级的关键技术。

除碱技术包括吹惰性气体,如 Ar 或 N_2 ,但除碱效果不理想。吹活性气体 Cl_2 ,效果较好,但由于 Cl_2 是有毒气体,会造成空气污染,在发达国家已被限制使用。为保证除碱效果的同时减少空气污染,目前采用混合气体,即惰性气体混合 5%以下的 Cl_2 ,但除碱率也只能达到 70%左右^[4]。美国 Pyrotek 提出用 $\text{KCl}/\text{NaCl}+\text{MgCl}_2$ 固体熔剂除碱^[5],可以将 Na、Ca 的质量分数分别降到 2×10^{-6} 和 10^{-6} 以下,但铝熔体中会增加 Mg,影响铝熔体成分,因此开发环保高效的除碱工艺和装备已成为铝工业发展中急需解决的问题。本研究在采用

某公司 HX 除碱系统的基础上,创新使用了 Ar 与 AlF_3 粉末混合物作为除碱剂的除碱工艺,取得理想的除碱效果。

1 除碱热力学分析

本研究采用固体熔剂 AlF_3 作为除碱剂,为分析该熔剂除 Na、Ca 碱金属的可行性,计算了除碱化学反应的标准吉布斯自由能 ΔG ,并与当前常用的其他除碱剂进行比较,包括 Cl_2 、 MgCl_2 和惰性气体(Ar 或 N_2)。由于对电解铝液进行除碱处理时,铝液温度通常在 $700\sim900^\circ\text{C}$ 之间,因此主要计算该温度区间的除碱反应热力学。各类除碱剂的除碱过程反应热力学计算结果如表 1~4。其中,热力学计算所需的反应物和生成物的物理化学参数参考文献[6],化学反应的标准吉布斯自由能计算公式如式(1):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(1)

表 1 每摩尔 Na、Ca 与 Cl_2 反应的吉布斯自由能计算结果

$\theta/^\circ\text{C}$	2Na + $\text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{NaCl}$			Ca + $\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CaCl}_2$		
	$\Delta H/\text{kJ}$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta G/\text{kJ}$	$\Delta H/\text{kJ}$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta G/\text{kJ}$
700	-407.99	-89.18	-321.20	-788.75	-143.71	-648.89
800	-406.18	-87.41	-312.37	-758.92	-115.16	-635.34
900	-375.85	-59.26	-306.33	-764.79	-120.44	-623.49

表 2 每摩尔 Na、Ca 与 MgCl_2 反应的吉布斯自由能计算结果

$\theta/^\circ\text{C}$	2Na + $\text{MgCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Mg}$			Ca + $\text{MgCl}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{Mg}$		
	$\Delta H/\text{kJ}$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta G/\text{kJ}$	$\Delta H/\text{kJ}$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta G/\text{kJ}$
700	-86.49	-10.10	-76.66	-145.76	14.45	-159.82
800	-107.27	-31.18	-73.81	-161.11	-2.69	-158.22
900	-77.99	-3.96	-73.34	-169.06	-9.84	-157.52

表 3 每摩尔 Na、Ca 与 AlF_3 反应的吉布斯自由能计算结果

$\theta/^\circ\text{C}$	3Na + $\text{AlF}_3 = 3\text{NaF} + \text{Al}$			3Ca + $2\text{AlF}_3 = 3\text{CaF}_2 + 2\text{Al}$		
	$\Delta H/\text{kJ}$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta G/\text{kJ}$	$\Delta H/\text{kJ}$	$\Delta S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta G/\text{kJ}$
700	-71.53	-15.91	-56.04	-213.09	12.04	-224.80
800	-70.69	-15.09	-54.49	-212.90	12.22	-226.01
900	-69.70	-14.21	-53.03	-220.47	5.41	-226.82

表 4 惰性气体除碱时每摩尔 Na、Ca 蒸发过程的吉布斯自由能计算结果

Tab.4 Calculation results of Gibbs free energy in the evaporation of per mole of Na or Ca removed by inert gases

$\theta/^{\circ}\text{C}$	Na = Na (g)			Ca = Ca (g)		
	$\Delta H/\text{kJ}$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G/\text{kJ}$	$\Delta H/\text{kJ}$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G/\text{kJ}$
700	98.81	84.44	16.63	169.82	101.06	71.48
800	98.00	83.65	8.23	167.86	99.14	61.47
900	97.17	82.91	-0.10	157.58	89.92	52.09

由表 1~4 可看出:

1) 根据反应热力学要求,只有 $\Delta G < 0$ 时化学反应才能自发进行。由表 1 可看出, Cl_2 除碱金属主要是依靠与碱金属发生化合反应,在较大温度范围内 ΔG 均小于 0,表明 Cl_2 与 Na、Ca 的反应可以自发进行,并生成碱金属氯化物,利用氯化物与铝熔体的不相融性,可将碱金属与铝熔体分离。

2) 由表 2~3 可看出,固体熔剂 MgCl_2 和 AlF_3 与 Na、Ca 反生置换反应,且在较大温度范围内 ΔG 也小于 0,表明反应可以自发进行。 MgCl_2 会生成单质 Mg 元素,使铝熔体的 Mg 含量增加,造成铝熔体的成分变化,而 AlF_3 的反应产物为 Al,不会改变铝熔体的原来成分。

3) 由表 4 可看出,惰性气体与 Na、Ca 没发生反应,只能依靠碱金属元素蒸发为气体,并向铝熔体内的惰性气泡扩散,随气泡上浮而去除。但碱金属蒸发为气相这一相变过程只有在温度较高时才能满足 $\Delta G < 0$ 条件,对于 Na 温度应高于 900°C ,对于 Ca 温度应高于 $3\,904^{\circ}\text{C}$ 。可见,在较高温度下时,惰性气体会有一定的除 Na 效果,但难以除 Ca。

综上分析,本研究选用 AlF_3 作为除碱剂,以固体粉末加入铝熔体中,但反应产物 NaF 、 CaF 的熔点较高,密度与铝液相当,不易去除。为此,选用 Ar 作为辅助除碱剂,一方面可以作为 AlF_3 的载体,将 AlF_3 均匀送入铝熔体中,另一方面在铝熔体内形成气泡后,可以吸附反应产物 NaF ,将其带至铝熔体表面。

2 HX 系统除碱技术

2.1 HX 系统除碱原理

在 AlF_3 可满足除 Na、Ca 等碱金属热力学条件的前提下,要获得理想的除碱效果,还需要改善动力学条件。为此,开发了 HX 系统,以提升 AlF_3

粉末与 Ar 混合熔剂的除碱效果。该系统的工作原理如图 1 所示,图 1(a) 是氩气与 AlF_3 粉末的混合装置,混合后通过喷枪送到旋转喷头。图 1(b) 为旋转喷头在铝液中吹出氩气与 AlF_3 粉末混合物,形成分散气泡。在此过程中, AlF_3 与 Na、Ca 发生化学反应,生成 NaF 、 CaF_2 产物。通过气泡可将氟化盐产物吸附,并随气泡上浮至铝液表面。且碱金属氟化物也具有熔解和吸附 Al_2O_3 的作用,有利于气泡吸附氧化夹杂物和氢气,起到一定的铝熔体排杂除气净化作用。

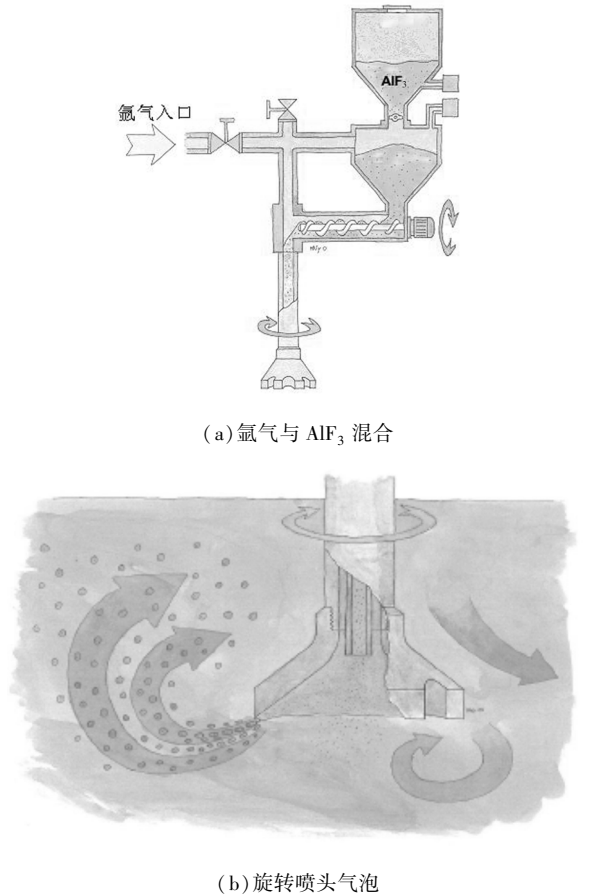


图 1 HX 系统除碱金属原理图

Fig.1 Diagram of alkali metal removal by HX system

2.2 HX 除碱设备结构设计

HX 系统总体结构如图 2。主要包括立柱、升降台、 AlF_3 供料系统、旋转喷吹机构、Ar 进气系统、气动系统、坩埚（容量 8 t）、坩埚运送机构、盖子、废气收集器等，整套系统采用 PLC 控制。工作流程：将盛装铝液的坩埚送至除碱位置后，盖下降盖住坩埚，开启废气收集器，并小流量输送氩气（流量约 15 L/min），旋转喷头转动（转速 800 r/min），随后氩气流量提高至工作水平（40 L/min），并输送 AlF_3 粉末（流量 600 g/min）。处理结束后，先关闭 AlF_3 供料系统，氩气流量降至 15 L/min，旋转喷头转速降至 80 r/min，待提升至铝液面后停下转动，关闭氩气。

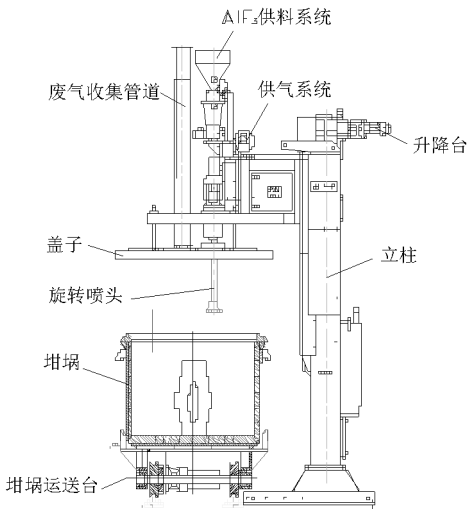


图 2 HX 系统结构图
Fig.2 Structure of HX system

2.3 除碱工艺参数研究

2.3.1 处理温度对除碱效率的影响

在除碱金属的工艺研究中，除碱效率通常采用达到 50% 除碱率时所需的时间 $t_{0.5}$ 进行计算，除碱时间与铝熔体原始碱质量分数和处理后碱质量分数有关，可用式 (2) 表达^[7]：

$$C = C_0 \exp[-\alpha t] \tag{2}$$

式中， C 表示处理后碱金属质量分数； C_0 表示碱金属初始质量分数； α 表示除碱效率， min^{-1} ； t 表示除碱时间， min 。

除碱率达到 50% 所需的时间可用式 (3) 表达：

$$t_{0.5} = -\frac{\ln(0.5)}{\alpha} = \frac{0.693}{\alpha} \tag{3}$$

通过试验测定不同温度下除碱率达到 50% 所需时间 $t_{0.5}$ ，即可算出除碱效率参数 α 。本研究采用 HX 系统在不同温度下对 8 000 kg 的铝熔体进行除碱处理，测得的除 Na 率达到 50% 时对应的时间如图 3 所示。可以看出，随着处理温度升高， $t_{0.5}$ 略有降低，表明除碱效率略有提高，但影响不明显。从节约能耗和减少铝液浇损的角度考虑，应尽可能在低温度下处理，本研究取 800 ℃。

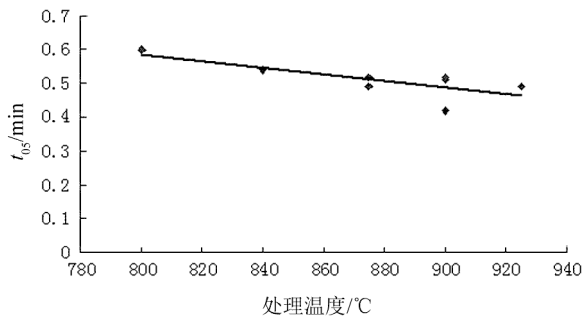


图 3 处理温度对 HX 系统除 Na 效率的影响
Fig.3 Effects of temperature on alkali metal removal rate by HX system

2.3.2 处理时间对除碱率的影响

为进一步研究 HX 系统除碱金属效果，对 8 000 kg 的铝液进行处理，处理时间为 30 min，以检验 HX 系统的除碱极限，结果如图 4。由图可见，处理前 Na、Ca 质量分数分别为 8.1×10^{-5} 、 7×10^{-6} 。前 5 min 碱金属含量随时间延长迅速下降，可去除大部分的碱金属。此后随时间延长，碱金属含量下降缓慢，10 min 后 Na、Ca 质量分数分别降至 5×10^{-6} 和 2×10^{-6} 以下，15 min 后分别可降至 2×10^{-6} 和 1×10^{-6} 。随后再延长时间，下降幅度较小，从铸锭的实际质量要求和节约成本等角度考虑，HX 系统的除碱处理时间取 15 min 为宜。

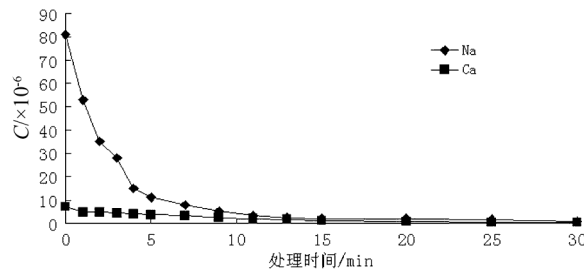


图 4 处理时间对 HX 系统除碱率的影响
Fig.4 Effects of operation time on alkali metal removal rate by HX system

3 HX 系统生产应用效果

应用 HX 系统处理电解铝液的主要除碱工艺参数如表 5,这些参数是在 HX 系统设计时,根据 AlF_3 熔剂除碱工艺要求、企业生产成本控制和生产效率等因素确定的,是固定的工艺参数。此外,由于实际生产中的电解铝液温度、碱金属初始含量、铝液重量等参数会在一定范围内波动,对除碱结果数据也会产生一定影响,因此,本研究在生产中随机抽取 20 个炉次,再通过统计平均的方法评估 AlF_3 熔剂的除碱效果,铝液的状态参数如表 6。

用直读光谱仪测量 Na、Ca 含量,结果如图 5。从图 5(a)可以看出,经 HX 系统处理后 Na 质量

分数由原来的 $1.1\times 10^{-5}\sim 3.3\times 10^{-5}$ 降低至处理后 $0.5\times 10^{-6}\sim 3.6\times 10^{-6}$,除 Na 率为 74.3%~98.1%。处理后平均 Na 质量分数为 1.8×10^{-6} ,平均除 Na 率为 90.9%。从图 5(b)可看出,经 HX 系统处理后,Ca 质量分数由原来的 $1.8\times 10^{-6}\sim 6\times 10^{-6}$,降低至处理后 $9\times 10^{-8}\sim 6\times 10^{-7}$,除 Ca 率为 80%~98%。处理后 Ca 平均质量分数为 0.2×10^{-6} ,平均除 Ca 率为 94.0%。HX 系统处理后最终的碱金属质量分数与国外一些铝液在线净化系统,如 mint、sniff、alpur 相当,但除碱率优于这些系统^[4],且这些系统的除碱剂都是使用 $\text{Ar}+(5\%\text{Cl}_2)$,会对设备造成腐蚀和环境污染。因此,本工艺是一种高效环保的除碱技术。

表 5 HX 系统主要除碱工艺参数
Tab.5 HX system's major process parameters

处理时间/ min	氩气流量/(L · min ⁻¹)	AlF ₃ 流量/(g · min ⁻¹)	旋转器转速/(r · m ⁻¹)
15	40	600	800

表 6 电解铝液状态参数
Tab.6 State parameters of electrolytic aluminium solution

处理前温度/℃	处理后温度/℃	铝液重量/ kg	处理前 $w(\text{Na})$	处理前 $w(\text{Ca})$
842±18	795±25	8 000±100	$1.1\times 10^{-5}\sim 3.3\times 10^{-5}$	$1.8\times 10^{-6}\sim 6\times 10^{-6}$

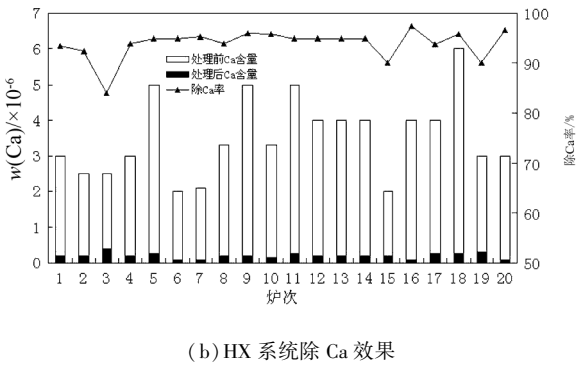
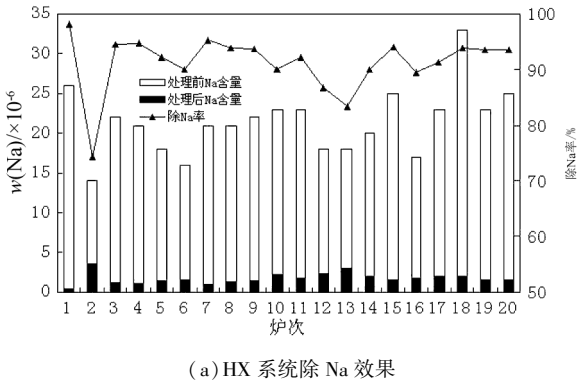


图 5 HX 系统除碱应用效果
Fig.5 Alkali metal removal results by HX system

4 结论

1)热力学分析表明, AlF_3 与铝熔体中 Na、Ca 的反应在较大温度范围内可满足反应自由能 $\Delta G<0$ 的条件,且反应产物为 Al,不会改变铝熔体

成分;

2)采用 Ar 作为载体,通过 HX 除碱系统的旋转喷吹机构将固体粉末 AlF_3 送入铝熔体中,使除碱剂在铝熔体中均匀分布,可以吸附反应产物从铝熔体中排出。

(下转第 218 页)

合支架材料,并研究了其体外矿化性能。研究表明,支架在矿化过程中可形成羟基磷灰石晶体;胶原蛋白和透明质酸对溶液中钙、磷离子的亲和力

构成了矿化机制的基础;且两种生物分子可相互键合,促进钙化。

参考文献:

[1] YANG C, WU H, WANG J. Fabrication of multiple layered scaffolds with controlled porous micro-architecture[J]. Mater Res,2017,20(2):349-355.

[2] ZHU Y, WAN Y, ZHANG J, et, al. Manufacture of layered collagen/chitosan-polycaprolactone scaffolds with biomimetic microarchitecture[J]. Colloids Surf B Biointerfaces,2014,113:352-360.

[3] 张文强,黄岳山,支晓兴.透明质酸在临床医学中的应用[J].中国组织工程研究与临床康复,2008,12(23):4515-4518.

[4] 马克昌.骨生理学[M].郑州:河南医科大学出版社,2000:303-314.

[5] MOUV J K, OU G, WEAVER V M. Extracellular matrix assembly: a multiscale deconstruction[J]. Nat Rev Mol Cell Biol, 2014,15(12):771-785.

[6] SIVARAMAN B, BASHUR C A, RAMAMURTH A. Advances in biomimetic regeneration of elastic matrix structures[J]. Drug DelivTransl Res,2012,2(5):323-350.

[7] VEIS A, DORVEE J R. Biomineralization Mechanisms: A new paradigm for crystal nucleation in organic matrices[J]. Calcif Tissue Int,2013,93(4):307-315.

(责任编辑:陈雯)

(上接第 214 页)

3) HX 系统的处理温度对除碱效率影响不大,选用 800 ℃ 为宜,随处理时间延长,碱金属质量分数降低幅度逐步减小,取 15 min 可达到理想效果。

4) 应用 HX 系统的实践表明,处理后平均 Na 质量分数可降至 1.8×10^{-6} ,除 Na 率为 90.9%;平均 Ca 的质量分数可降至 0.2×10^{-6} ,除 Na 率为 94%,是一种高效环保的除碱技术。

参考文献:

[1] 沈海鸥.用电解铝液生产铝合金扁铸锭的熔体净化工艺[J].轻合金加工技术,2009,37(4):13-16.

[2] 迟福全,王立娟,彭先亮. Na 元素对铝合金铸造性能的影响[J].轻合金加工技术,2002,30(8):14-15.

[3] TALBOT D, GRANGER D A. Effects of sodium and bismuth in aluminum-magnesium alloys[J]. jom,1995,47(2):44-46.

[4] ZHANG L, LÜ X, TORGERSON A T, et al. Removal of Impurity Elements from Molten Aluminum: A Review[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2011, 32(3): 150-228.

[5] SYLVAIN P. The use of promag N1 at baat Canada inc [C] // The 5th International Melt Quality Workshop. Dubai: UEA, 2012.

[6] LANDOLT H. Thermodynamic properties of inorganic materials compiled by SGTE: heat capacities, enthalpies, entropies and Gibbs energies, phase transition data. Pure substances. Subvol. A[M]. Berlin:Springer,1999.

[7] RASCH B, MYRBOSTAD E, HASFAS K. Refining of potroom metal using the Hydro RAM crucible fluxing process[J]. Light Metals, 1998: 851-854.

(责任编辑:陈雯)