

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.05.008

# XRD 法分析含钾钙氟化盐的 铝电解质体系分子比的改进

侯剑峰<sup>1</sup>, 杨永强<sup>2</sup>

(1. 吕梁学院 化学化工系, 山西 吕梁 033001;  
2. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160)

**摘要:**采用 X 射线衍射(XRD)法分析了含有不同质量分数钾、钙氟化盐的冰晶石-氧化铝电解质体系的物相结构。得到了不同质量分数氟化钾和氟化钙影响电解质中物相形成的规律。铝电解质体系内物相的变化影响 XRD 法分析铝电解质分子比的结果。根据所得电解质样品的物相形成规律对 XRD 法分析分子比进行改进,对比分析改进前后电解质样品的分子比。结果表明,改进后 XRD 法适合分析含有高质量分数钾、钙氟化盐的铝电解质体系的分子比。

**关键词:**铝电解质;XRD;氟化钾;氟化钙;分子比

**中图分类号:**TF821 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2021)05-0041-04

## Improvement of Molecular Ratio of Aluminum Electrolyte Containing Potassium and Calcium Fluoride Measured by XRD

HOU Jian-feng<sup>1</sup>, YANG Yong-qiang<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Lüliang University, Lüliang 033001, Shanxi, China;  
2. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

**Abstract:** XRD was used to investigate phase compositions of solidified molecular electrolyte based on  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-KF-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  system. Influence of different mass fraction of KF and  $\text{CaF}_2$  on phase formation in electrolyte was obtained. Change of phase in aluminum electrolyte system affects result of XRD method in analyzing molecular ratio of aluminum electrolyte. XRD method is improved to analyze molecular ratio of electrolyte sample according to phase formation law. Molecular ratio of electrolyte sample before and after improvement was compared. The results show that improved XRD method is suitable for analyzing molecular ratio of aluminum electrolyte containing high mass fraction of potassium and calcium fluoride salt.

**Key words:** aluminum electrolysis; XRD; KF;  $\text{CaF}_2$ ; molecular ratio

从工业中使用霍尔-埃鲁熔盐电解法制备金属铝以来,由于冰晶石对氧化铝的高溶解度特性,冰晶石体系一直在电解铝工业生产中作为熔盐体系溶剂使用,因此冰晶石-氧化铝熔盐体系的性质仍然是如

今铝电解工业的重要研究方向。随着铝电解工业的发展,为了改进电解质体系的物理化学性质,工业上采用金属氟盐作为电解质体系的添加剂<sup>[1]</sup>。氟盐类添加剂通过改变熔盐体系的物相结构从而改变体系

收稿日期:2020-12-14

基金项目:山西省高等学校科技创新项目(2019L961);山西省吕梁市重点研发项目(2019109)

作者简介:侯剑峰(1979-),男,辽宁沈阳人,博士研究生

的物化性质,但是体系物相结构的变化会造成体系内成分复杂化<sup>[2]</sup>,同时会对电解质体系中氧化铝浓度产生较大影响<sup>[3]</sup>,增加了生产中对铝电解质的生产控制和分析结果的难度,因此,不同质量分数金属氟盐添加剂对铝电解质体系物相影响的研究是目前解决电解铝生产实际问题的重点。

分子比是铝电解质中重要的参数之一。分子比与电解质的物相组成、初晶温度和黏度等参数都有重要关系。工业上常见分析分子比的方法主要有X射线衍射法(XRD)、X射线荧光光谱法(XRF)、热滴定法和氟离子选择电极法(FISEA)。1976年, BALASHOVA等<sup>[4]</sup>提出了一种能够通过铝电解质的XRD图谱上冰晶石与亚冰晶石的主峰强度比计算分子比的方法,但是由于现代铝电解质的物相结构发生了很大变化,该方法在实际应用中已经有很大局限性。随后,又有很多人利用XRD开发出其他定量分析铝电解质的方法<sup>[5-7]</sup>。现在,电解质的特性一般都是采用XRD与XRF联合应用的方法测得。

近年来,我国大量含有氧化钾的氧化铝被用于铝电解生产原料<sup>[3]</sup>,造成铝电解质中钾的富集,个别电解铝企业的铝电解质中钾以氟化钾计质量分数可以达到5%以上。由于高钾的存在,造成电解质体系内部成分和结构发生变化,对电解铝生产和分子比的分析测试都产生了影响。本文基于以上问题,制备不同质量分数氟化钾和氟化钙的铝电解质,对制备的铝电解质样品进行XRD物相和结构分析,讨论氟化钾和氟化钙质量分数变化对铝电解质物相变化和XRD法分析分子比的影响。

## 1 试验

配制待测样品所用的氟化钠、氟化钾、氧化铝、氟化钙和无水氟化铝的纯度均为99%(质量百分

数)。样品制备前,氟化钾需要在真空环境400℃干燥6h,其余试剂在100℃干燥6h。所有经过干燥处理的药品,都放入干燥箱备用。

将处理好的试剂按照表1的成分比充分混合,装入内径20mm、外径28mm、高125mm、底厚10mm的加盖高纯石墨坩埚内预熔。采用Solheim公式计算铝电解质的初晶温度,预熔温度为高于计算值50℃,并在该温度下保温1h,在惰性气氛下进行整个预熔过程,按照表1制得12个标准样品。采用X射线衍射仪(Multi Flex)对所有样品进行物相分析及定量分析。

表1 铝电解质标准样品成分

Table 1 Composition of aluminum electrolyte standard sample

编号	分子比CR	KF	CaF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1#~4#	2.1~3.0(步长0.3)	5	3	2
5#~8#	2.1~3.0(步长0.3)	6	2	2
9#~12#	2.1~3.0(步长0.3)	7	3	2

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的物相分析

对所制电解质样品进行XRD物相分析,结果示于表2。从表2可得,由NaF、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>、KF、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>烧结制得的铝电解质体系的物相是由Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>、K<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>、NaCaAlF<sub>6</sub>、NaF、CaF<sub>2</sub>、Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等7种物相中的几种混合组成。其中,K<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>存在于所有样品的物相中,说明钾在样品中的物相不随样品中其它成分质量分数变化而变化;冰晶石主要以Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>和Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>两种物相形式存在,而钙在样品中存在NaCaAlF<sub>6</sub>和CaF<sub>2</sub>两种物相组成。说明钙和冰晶石在电解质中的物相是随着样品中其它成分质量分数变化而变化的。

表2 样品的物相组成

Table 2 Phase composition of prepared samples

编号	KF	CaF <sub>2</sub>	CR=2.1	CR=2.4	CR=2.7	CR=3.0
1#~4#	5	3	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> ;K <sub>2</sub> NaAlF <sub>6</sub> ;	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> ;K <sub>2</sub> NaAlF <sub>6</sub> ;	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> ;K <sub>2</sub> NaAlF <sub>6</sub> ;	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> ;K <sub>2</sub> NaAlF <sub>6</sub> ;
			NaCaAlF <sub>6</sub> ;Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub> ;	NaCaAlF <sub>6</sub> ;Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub> ;	NaCaAlF <sub>6</sub> ;CaF <sub>2</sub> ;Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaF;CaF <sub>2</sub> ;Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5#~8#	6	2	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> ;K <sub>2</sub> NaAlF <sub>6</sub> ;	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> ;K <sub>2</sub> NaAlF <sub>6</sub> ;	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> ;K <sub>2</sub> NaAlF <sub>6</sub> ;	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> ;K <sub>2</sub> NaAlF <sub>6</sub> ;
			NaCaAlF <sub>6</sub> ;Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub> ;	NaCaAlF <sub>6</sub> ;Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub> ;	NaCaAlF <sub>6</sub> ;CaF <sub>2</sub> ;Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaF;CaF <sub>2</sub> ;Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
9#~12#	7	3	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> ;K <sub>2</sub> NaAlF <sub>6</sub> ;	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> ;K <sub>2</sub> NaAlF <sub>6</sub> ;	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> ;K <sub>2</sub> NaAlF <sub>6</sub> ;	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> ;K <sub>2</sub> NaAlF <sub>6</sub> ;
			NaCaAlF <sub>6</sub> ;Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub> ;	NaCaAlF <sub>6</sub> ;Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub> ;	CaF <sub>2</sub> ;Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaF;CaF <sub>2</sub> ;Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

图1为2<sup>#</sup>、7<sup>#</sup>和11<sup>#</sup>样品的XRD谱,从表2可知,2<sup>#</sup>、7<sup>#</sup>、11<sup>#</sup>样品具有一定的代表性,其中2<sup>#</sup>样品含有Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>物相且样品Ca的物相仅为NaCaAlF<sub>6</sub>,7<sup>#</sup>样品中Ca的物相为CaF<sub>2</sub>和NaCaAlF<sub>6</sub>物相的混合物,而在11<sup>#</sup>样品中Ca仅以CaF<sub>2</sub>物相存在。因此,通过对3个样品各成分含量与物相形成的关系分析,可以得到钾和钙的氟化盐对电解质样品中的物相形成的影响规律。

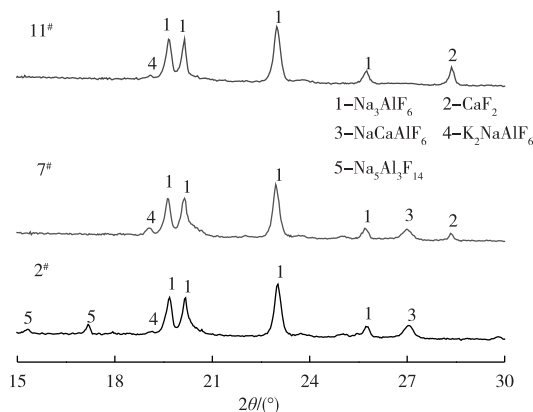


图1 2<sup>#</sup>、7<sup>#</sup>和11<sup>#</sup>样品的XRD谱  
Fig. 1 XRD patterns of samples of No. 2, No. 7 and No. 11

这是因为铝电解质中的物相变化与电解质体系的酸碱度有关。而铝电解质传统定义酸碱度的是分子比CR,即体系中氟化钠与氟化铝的摩尔比,但是在加入钾与钙的氟化盐后,钾与钙都是碱性物质,这样就改变了体系中的酸碱度,这时再使用氟化钠与氟化铝摩尔比作为分子比已经不适合判断该铝电解质体系物相组成。因此本文将体系内所有碱性物质与酸性物质的摩尔比作为修正分子比进行铝电解质体系物相的判断依据。为判断铝电解质体系中物相组成与酸碱度得关系,分析表2和图1的数据结果得到如下修正分子比:

$$D_1 = (n_{\text{NaF}} + n_{\text{KF}} + 2n_{\text{CaF}_2}) / n_{\text{AlF}_3} \quad (1)$$

$$D_2 = (n_{\text{NaF}} + n_{\text{KF}}) / n_{\text{AlF}_3} \quad (2)$$

$$D_3 = n_{\text{NaF}} / n_{\text{AlF}_3} \quad (3)$$

式中, $D_1$ 为考察样品中所有碱性物质与酸性物质得到的修正分子比; $D_2$ 为考察样品中除去CaF<sub>2</sub>所有碱性物质与酸性物质得到的修正分子比; $D_3$ 为只考察样品中NaF碱性物质与酸性物质得到的修正分子比; $n_{\text{NaF}}$ 、 $n_{\text{KF}}$ 、 $n_{\text{CaF}_2}$ 、 $n_{\text{AlF}_3}$ 分别为样品中NaF、KF、CaF<sub>2</sub>和AlF<sub>3</sub>的物质的量(mol)。

计算所制样品中的各酸、碱性物质的摩尔数,将

所得数值代入式(1)、(2)、(3)中,得到所制样品的修正分子比值,结果见表3。

表3 所制样品修正分子比值  
Table 3 Modified molecular ratios of prepared samples

样品编号	$D_1$	$D_2$	$D_3$
1 <sup>#</sup>	2.4	2.3	2.1
2 <sup>#</sup>	2.7	2.6	2.4
3 <sup>#</sup>	3.1	2.9	2.7
4 <sup>#</sup>	3.4	3.2	3.0
5 <sup>#</sup>	2.4	2.3	2.1
6 <sup>#</sup>	2.7	2.6	2.4
7 <sup>#</sup>	3.0	2.9	2.7
8 <sup>#</sup>	3.3	3.2	3.0
9 <sup>#</sup>	2.5	2.3	2.1
10 <sup>#</sup>	2.8	2.7	2.4
11 <sup>#</sup>	3.1	3.0	2.7
12 <sup>#</sup>	3.5	3.3	3.0

通过表3中样品的修正分子比与对应电解质物相组成结果分析可得,钾和钙的氟化盐对铝电解质中物相组成的影响规律如下:

当 $D_1 < 3$ 时,物相组成为Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>、Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub>、K<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>、NaCaAlF<sub>6</sub>;当 $D_1 \geq 3$ 且 $D_2 < 3$ 时,物相组成为Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>、K<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>、NaCaAlF<sub>6</sub>、CaF<sub>2</sub>;当 $D_2 \geq 3$ 时,物相组成为Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>、K<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>、CaF<sub>2</sub>;当 $D_3 \geq 3$ 时,电解质物相组成出现了NaF相,同时无论电解质的酸碱度如何,钾始终是以K<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>相存在。这表明在铝电解质熔体中,氟化钾的碱性是最强的。

## 2.2 钾和钙的氟化盐对XRD法进行分子比分析的影响

BALASHOVA等<sup>[4]</sup>的XRD法分析分子比原理是基于通过铝电解质中亚冰晶石和冰晶石的含量计算得到氟化钠与氟化铝的比值,进而得到分子比值。但是在电解质体系中掺杂钾和钙的氟化盐后,电解质的碱度增加,钾与钙的氟化物均可形成类冰晶石结构化合物,传统的XRD法已经不能适应该电解质体系分子比的分析,所以在该电解质体系物相分析的基础上,对XRD分析分子比法进行如下改进。

首先使用XRD对所有样品进行测量,当样品由N个物相组成时,使用XRD进行分析,N相中第J相的衍射强度为 $I_j$ ,对应的纯J相的衍射强度为 $I_0$ ,通过对比试样中待测的第J相的某条衍射线和纯J相的同一条衍射线的衍射强度可以获得第J相在样品中的质量分数<sup>[8]</sup>。如式(4)所示:

$$V_j = I_j / I_0 \quad (4)$$

式中,  $I_J$  为试样中  $J$  相衍射峰的积分强度;  $I_0$  为试样中纯  $J$  相衍射峰的积分强度;  $V_J$  为试样中  $J$  相所占的体积百分数。

该定量分析方法准确与否的关键在于样品中如何准确判断各物相组成及各个物相中需要选取的特征峰值。通过钾和钙的氟化盐对铝电解质中物相组成的影响规律,在测试前可以通过样品的修正分子比得到物相组成,然后设计程序选取  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (110)、 $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$  (220)、 $\text{NaCaAlF}_6$  (111)、 $\text{NaF}$  (200)、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  (110) 峰作为计算各物相在铝电解质中质量分数的标准峰,根据 XRD 法定量分析理论,通过对样品中各物相的标准峰衍射强度和对应的纯相标准峰衍射强度,获得各物相在铝电解质中的质量分数,并根据得到各物相的质量分数计算铝电解质的分子比 CR:

$$\text{CR} = \frac{3n_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} + n_{\text{K}_2\text{NaAlF}_6} + n_{\text{NaCaAlF}_6} + 5n_{\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}} + n_{\text{NaF}}}{n_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} + n_{\text{K}_2\text{NaAlF}_6} + n_{\text{NaCaAlF}_6} + 3n_{\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}}} \quad (5)$$

式中,  $n_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}$ 、 $n_{\text{K}_2\text{NaAlF}_6}$ 、 $n_{\text{NaCaAlF}_6}$ 、 $n_{\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}}$ 、 $n_{\text{NaF}}$  分别为待测电解质中  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 、 $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$ 、 $\text{NaCaAlF}_6$ 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ 、 $\text{NaF}$  的物质的量(mol)。

使用改进前、后 XRD 法对所制样品分别进行 XRD 分子比分析测试。表 4 为分析计算结果,从表 4 中数据分析可得,使用改进后的 XRD 法分析的结果误差范围在  $\pm 0.05$ ,而改进前 XRD 法最大误差超过  $\pm 0.2$ 。由以上结果分析可得,改进后的 XRD 法适用于含钾和钙的氟化盐铝电解质体系分子比的分析。

表 4 所制样品使用 XRD 法测试的分子比结果

Table 4 Results of molecular ratio of prepared samples by XRD method

样品编号	CR(配制)	改进前		改进后	
		CR	$\Delta\text{CR}$	CR	$\Delta\text{CR}$
1#	2.1	2.32	0.22	2.13	0.03
2#	2.4	2.54	0.14	2.44	0.04
3#	2.7	2.77	0.07	2.75	0.05
4#	3.0	2.97	-0.03	2.96	-0.04
5#	2.1	2.26	0.16	2.14	0.04
6#	2.4	2.49	0.09	2.35	-0.05
7#	2.7	2.84	0.14	2.66	-0.04
8#	3.0	3.06	0.06	3.01	0.01
9#	2.1	2.17	0.07	2.15	0.05
10#	2.4	2.27	-0.13	2.44	0.04
11#	2.7	2.64	-0.06	2.73	0.03
12#	3.0	2.55	-0.45	3.04	0.04

### 3 结论

通过对含有不同质量分数的氟化钾和氟化钙的

冰晶石、氧化铝标准熔盐样品进行物相分析,引入了表示铝电解质体系酸碱度的修正分子比定义,通过物相组成与修正分子比的关系分析得到了钾和钙的氟化盐对于铝电解质体系中不同物相形成的影响规律,以此为基础对 XRD 衍射法分析分子比进行了改进,并使用改进前后两种方法对铝电解质样品的分子比进行分析验证,结果表明改进后的 XRD 法适合分析含有高质量分数氟化钾和氟化钙的铝电解质分子比,同时也为工业上解决高质量分数氟化钾的铝电解质体系分子比的分析不准确等问题提供了切实可行的新方法。

### 参考文献

- [1] QIU Z X. Bath ratio of industrial aluminum electrolytic evolution and current situation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(4): 13-18.
- [2] 胡清韬, 梁玉冬, 王成智, 等. 高锂电解质对铝电解生产的影响及改善措施[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(1): 34-38, 43.
- [3] 李春焕, 曹阿林. 复杂铝电解质体系中锂盐和钾盐对氧化铝浓度的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(6): 37-42.
- [4] LI C H, CAO A L. Effects of lithium and potassium salts on alumina concentration in complex aluminum electrolyte system[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(6): 37-42.
- [5] BALASHOVA Z N, ANUFIREVA N I, VERETINSKII V N, et al. Diffractometric determination of cryolite ratio of electrolytes for aluminum electrolyzers [J]. Industrial Laboratory, 1976, 28(7): 1718-1721.
- [6] ULRICH M, WOLFGANG S, MILAN K. New method of automatic analysis of bath components in alumina fusion electrolysis[J]. Journal for Exploration, Mining and Metallurgy, 1983, 36(6): 274-277.
- [7] BAGGIO S, FORESIO C. X-ray method for measuring the alumina content in reduction cells for aluminum production[J]. Aluminium Dusseldorf, 1980, 56(9): 276-278.
- [8] FERET F R. Effect of Ca in characterization of bath electrolyte by the X-ray methods [J]. Light Metals, 2007: 373-375.
- [9] CHU G, CONG Y F, YOU H J. Multi-peak match intensity ratio method of quantitative X-ray diffraction phase [J]. Acta Metallurgica Sinica (English letter), 2003, 16(7): 489-494.