

铝电解质分子比不同分析方法的探讨

骆帝兴

(河南中孚实业股份有限公司, 河南 巩义 451200)

摘要: 电解质分子比是电解槽酸碱度反应的参数, 属于铝电解生产过程中的一项重要的技术指标, 测定电解质分子比的方法有多种。根据实际情况, 分别对三种不同电解质分析方法进行了研究, 并对分析方法的优缺点进行了总结, 从中找到荧光分析电解质分子比相对的快速、有效、准确的一种分析方法。

关键词: 电解质分子比; X 射线荧光法; 电导法; 成分分析法

前言

在现代铝电解生产过程中, 常常使用酸性电解质, 其主要成分是冰晶石、氧化铝和过量的氟化铝。随着生产技术的不断发展, 为了改善铝电解质的物理化学性能, 人们往往向电解槽中加入各种添加物, 从而使得电解质的组成变得越来越复杂。由于添加不同添加剂的电解质, 其分子比也不相同, 而分子比的高低不但直接影响到电解初晶温度、电流效率, 且与下料制度和环境污染也有一定的关系。

电解质分子比是铝电解生产过程中需要严格控制的一项重要的技术参数, 在铝电解生产中必须要定期对分子比进行分析, 并根据分析结果对电解质组成进行相应调整。分子比的准确测定对实际铝电解生产的指导意义非常重大, 现代铝电解生产过程中常采用低分子比, 寻找简便快速准确的分析方法, 越来越引起国内铝行业实验室的重视。

1 分子比的定义及表示方法

电解质的主要组成成分有: Na_3AlF_6 、 AlF_3 、 Al_2O_3 及少量的 CaF_2 、 MgF_2 、 LiF 、 KF 和极少量的其他杂质。分子比通常有 3 种表示方法: ① NaF/AlF_3 的摩尔比 (CR); ② NaF/AlF_3 的质量比 (BR); ③游离 $\text{AlF}_3\%$ (这里指中性冰晶石 Na_3AlF_6 以外的游离 $\text{AlF}_3\%$) (f), 法国、德国多采用这种方法。

$$\text{三者之间的关系为: } \text{CR}=2\times\text{BR}=3\times\frac{100-\sum a-f}{100-\sum a+1.5f}$$

$\sum a$: 为电解质中的 $\text{CaF}_2\%$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\%$ 的总和。

f: 为中性冰晶石 Na_3AlF_6 以外的游离 $\text{AlF}_3\%$ 。

2 常用分析方法分类

2.1 直接分析法

取来电解质样品后, 不作复杂处理, 直接进行分析, 主要包括: 肉眼目测检查法、指示剂检查法、晶

形分析法、X 射线荧光光谱法、荧光衍射法等，目前，国内外主要采用荧光光谱法和荧光衍射法。但由于荧光衍射法只能测定含有 CaF_2 的电解质分子比，且对样品化学组成定量准确度较差，目前行业内少数厂家在使用该类方法，现行业普遍采用 X 射线荧光光谱法（简称 X 荧光法）。

2.2 间接分析法

取来电解质样品后，通过粉碎研磨称量后，向分析电解质中添加 NaF （定量），经过高温处理，使加入的 NaF 和电解质中的游离的 AlF_3 反应。理论上认为生成 Na_3AlF_6 ，通过测定剩余 NaF 量，从而得出游离 AlF_3 的量，最终得出被测电解质分子比。这类测试中主要包括：热滴定法、电导法、氟离子选择电极法等。

目前，在我单位采用过的方法有成分分析法、电导法、元素法(X 荧光)。

3 常用分析方法比较

3.1 成分分析法（化学法）分析（我单位用来验证仪器时采用）

3.1.1 理论依据

用 EDTA 返滴定法测定电解质中总铝的百分含量，用重量法测定电解质中氧化铝的百分含量，用原子吸收测定电解质氟化钠的百分含量，用总 $\text{Al}\%$ - Al_2O_3 中的 $\text{Al}\%$ = $\text{AlF}_3\%$ 中的 $\text{Al}\%$ ，然后换算出 $\text{AlF}_3\%$ ，由 $\text{CR}=2\times\text{BR}=2\times(\text{NaF}/\text{AlF}_3)$ 公式计算出分子比。

3.1.2 标准工作曲线建立

由于原子吸收测定电解质中钠的百分含量，需建立钠标准溶液工作曲线，移取 $1.00\mu\text{g}/\text{ml}$ 、 $2.00\mu\text{g}/\text{ml}$ 、 $3.00\mu\text{g}/\text{ml}$ 、 $4.00\mu\text{g}/\text{ml}$ 、 $5.00\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准工作曲线，钠标准溶液与吸光度之间的函数曲线如图 1。

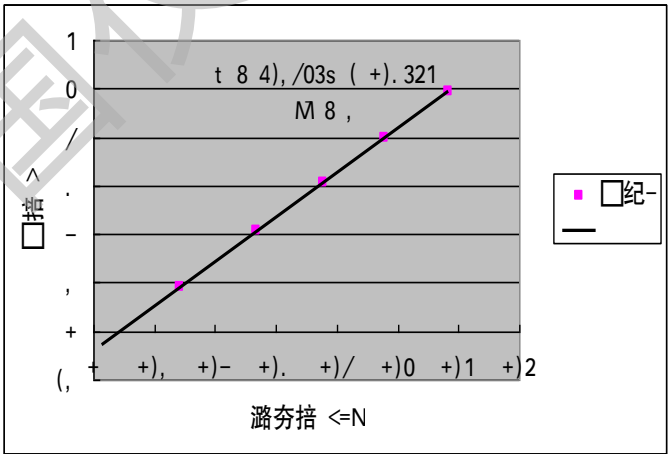


图 1 钠标准溶液工作曲线

3.1.3 试验主要步骤:

我们分别对编号为 1065、1068、2328、2332 的经过 110°C 烘箱内烘干过的四个电解质，称取一定质量的试样用 1+1 的盐酸低温加热溶解，移入 200ml 的容量瓶中，定容至刻度。然后再次稀释 100 倍至 100ml

容量瓶中，定容至刻度。在波长为 589.0nm，灯电流 2A，随同空白，用空气---乙炔燃烧测其吸光度。根据图 1 计算出 NaF%；总铝是根据焦硫酸钾在高温下熔融赶氟，用水提取熔融物，盐酸溶解熔块，在 PH=5.5 的条件下，使铝和 EDTA 反应形成 Al 盐络合物，用二甲酚橙作为指示剂，以锌标准溶液滴定过量的 EDTA，计算总 Al%。铝电解质中氧化铝的测定是利用热的氯化铝分解氟化盐，而氧化铝不被分解，以重量法进行测定。

3.1.4 分析结果见表 1。

表 1

样品编	测量次数	NaF%	总 Al%	Al ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ 中的	AlF ₃ %	CR
1065	第 1 次	50.03	12.34	1.89	1.00	35.29	2.84
	第 2 次	51.41	11.98	1.73	0.92	34.44	2.99
	第 3 次	51.40	12.60	1.94	1.03	36.02	2.85
	第 4 次	52.60	12.40	1.87	0.99	35.51	2.96
	第 5 次	51.41	12.16	1.88	0.99	34.75	2.96
	平均值	51.37	12.30	1.86	0.99	35.20	2.92
	SD%	0.91	0.24	0.08	0.04	0.63	0.07
	RSD%	1.77	1.92	4.22	4.22	1.78	2.37
1068	第 1 次	50.31	12.82	2.28	1.21	36.15	2.78
	第 2 次	49.02	12.82	2.20	1.16	36.28	2.70
	第 3 次	49.57	12.54	2.31	1.22	35.22	2.81
	第 4 次	52.86	13.00	2.36	1.25	36.57	2.89
	第 5 次	52.78	12.50	2.26	1.20	35.18	3.00
	平均值	50.91	12.74	2.28	1.21	35.88	2.84
	SD%	1.81	0.21	0.06	0.03	0.64	0.11
	RSD%	3.55	1.66	2.60	2.60	1.78	3.98
2328	第 1 次	50.36	11.74	1.88	0.99	33.44	3.01
	第 2 次	47.80	11.60	1.94	1.03	32.91	2.90
	第 3 次	53.17	11.50	1.81	0.96	32.81	3.24
	第 4 次	48.43	11.60	2.01	1.06	32.79	2.95
	第 5 次	52.13	11.90	2.02	1.07	33.71	3.09
	平均值	50.38	11.67	1.93	1.02	33.13	3.04
	SD%	2.31	0.16	0.09	0.05	0.42	0.13
	RSD%	4.58	1.33	4.59	4.59	1.26	4.34
2332	第 1 次	49.72	10.98	1.83	0.97	31.16	3.19

	第 2 次	49.56	11.24	1.95	1.03	31.77	3.12
	第 3 次	50.67	11.10	1.98	1.05	31.29	3.24
	第 4 次	50.67	11.50	2.04	1.08	32.43	3.12
	第 5 次	51.11	11.20	2.03	1.07	31.51	3.24
	平均值	50.35	11.20	1.97	1.04	31.63	3.18
	SD%	0.67	0.19	0.08	0.04	0.50	0.06
	RSD%	1.33	1.73	4.29	4.29	1.59	1.87

3.2 电导法

3.2.1 理论依据

通常认为电解质中含有 10%的添加剂，剩余 90%为冰晶石和游离的氟化铝，可利用电导法测定出游离氟化铝的百分含量。计算公式为：

$$CR=2\times\frac{\text{氟化钠}}{\text{氟化铝}}=2\times\frac{\text{冰晶石中的氟化钠}}{\text{冰晶石中的氟化铝+游离氟化铝}}$$

称取一定量的电解质样品，加入过量的氟化钠，研磨后，模拟电解槽的温度在高温炉内烧结，使得游离的氟化铝和氟化钠反应生成钠冰晶石，过剩的氟化钠用电导率测定，由此计算出电解质中游离的氟化铝，然后算出分子比。

3.2.2 标准曲线的建立

称取 0.1000g、0.2000g、0.4000g、0.6000g、0.8000g 已经在 110℃烘干过的粉状 NaF（优级纯），置于 250ml 烧杯中准确加入 200ml 的水，并搅拌 5 分钟，使之完全溶解，然后用电导率仪测量出溶液电导率，并同时测量温度，记录结果。过量 NaF 与电导率之间的函数曲线如图 2：

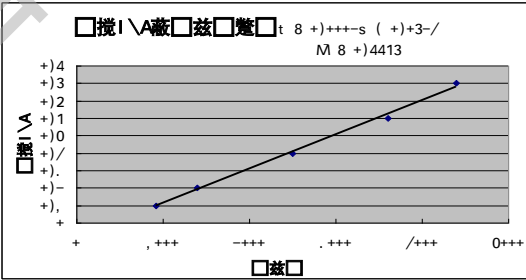


图 2 过量 NaF 与电导率之间的标准工作曲线

3.2.3 试验主要步骤

称取烘干后电解质试样 1.0000g 和 4.0000g 氟化钠于玛瑙研钵中进行充分研磨混匀，放入瓷坩埚内移入 700℃的高温炉内 30min，取出冷却后，研磨至 200 目，全部移入 250ml 烧杯，加入 200ml 水，测定 25℃溶液的电导率,然后根据公式计算出分子比。分析结果见表 2。

表 2

样品编号	测量次数	溶液电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	过剩NaF量 (g)	游离 $\text{AlF}_3(\text{g})$	冰晶石中 $\text{NaF}(\text{g})$	电解质中 $\text{NaF}(\text{g})$	冰晶石中 $\text{AlF}_3(\text{g})$	电解质中 $\text{AlF}_3(\text{g})$	分子比
1065	第 1 次	4700.00	0.86	0.09	2.16	2.16	1.44	1.54	2.81
	第 2 次	4600.00	0.84	0.11	2.16	2.16	1.44	1.55	2.79
	第 3 次	4400.00	0.80	0.13	2.16	2.16	1.44	1.58	2.74
	第 4 次	4500.00	0.82	0.12	2.16	2.16	1.44	1.56	2.77
	第 5 次	5000.00	0.92	0.05	2.16	2.16	1.44	1.50	2.89
	平均值	4640.00	0.85	0.10	2.16	2.16	1.44	1.54	2.80
	SD%	230.22	0.05	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	0.06
	RSD%	4.96	5.45	29.82	0.00	0.00	0.00	1.99	2.02
1068	第 1 次	4600.00	0.84	0.11	2.16	2.16	1.44	1.55	2.79
	第 2 次	4300.00	0.78	0.15	2.16	2.16	1.44	1.59	2.72
	第 3 次	4800.00	0.88	0.08	2.16	2.16	1.44	1.52	2.84
	第 4 次	4500.00	0.82	0.12	2.16	2.16	1.44	1.56	2.77
	第 5 次	4700.00	0.86	0.09	2.16	2.16	1.44	1.54	2.81
	平均值	4580.00	0.83	0.11	2.16	2.16	1.44	1.55	2.79
	SD%	192.35	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	0.05
	RSD%	4.20	4.62	23.12	0.00	0.00	0.00	1.65	1.64
2328	第 1 次	4500.00	0.82	0.12	2.16	2.16	1.44	1.56	2.77
	第 2 次	4400.00	0.80	0.13	2.16	2.16	1.44	1.58	2.74
	第 3 次	4700.00	0.86	0.09	2.16	2.16	1.44	1.54	2.81
	第 4 次	4600.00	0.84	0.11	2.16	2.16	1.44	1.55	2.79
	第 5 次	4400.00	0.80	0.13	2.16	2.16	1.44	1.58	2.74
	平均值	4520.00	0.82	0.12	2.16	2.16	1.44	1.56	2.77
	SD%	130.38	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03
	RSD%	2.88	3.17	14.62	0.00	0.00	0.00	1.12	1.12
2332	第 1 次	4800.00	0.88	0.08	2.16	2.16	1.44	1.52	2.84
	第 2 次	4800.00	0.88	0.08	2.16	2.16	1.44	1.52	2.84
	第 3 次	4800.00	0.88	0.08	2.16	2.16	1.44	1.52	2.84
	第 4 次	4500.00	0.82	0.12	2.16	2.16	1.44	1.56	2.77
	第 5 次	4800.00	0.88	0.08	2.16	2.16	1.44	1.52	2.84
	平均值	4740.00	0.87	0.09	2.16	2.16	1.44	1.53	2.82
	SD%	134.16	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03

	RSD%	2.83	3.10	19.96	0.00	0.00	0.00	1.17	1.15
--	------	------	------	-------	------	------	------	------	------

3.3 元素法(X 荧光)

3.3.1 理论依据

采用 X 荧光光谱法测定电解质中的分子比是以下面两条为依据而进行的。

A: 铝元素在电解质中以 Al_2O_3 和 AlF_3 形式存在;

B: 电解质中的氟化物基本由下列物质组成: AlF_3 、 NaF 、 CaF_2 、 MgF_2 、 LiF 、 KF 。

利用荧光分析, 是通过对电解质中的元素进行分析, 利用仪器测定出其中的 Na、AL、F、Ca、Mg、K、O 等元素的含量, 由 Na% 转化成 NaF%, 然而由仪器测得的 Al 为总 Al, F 为总 F, 可见 $\text{AlF}_3\%$ 不能直接得出, 根据总 $\text{AL}\% = \text{Al}_2\text{O}_3$ 中的 $\text{AL}\% + \text{AlF}_3$ 中的 $\text{AL}\%$, 总 $\text{F}\% = \text{CaF}_2$ 中的 $\text{F}\% + \text{NaF}$ 中的 $\text{F}\% + \text{MgF}_2$ 中的 $\text{F}\% + \text{KF}$ 中的 $\text{F}\% + \text{LiF}$ 中的 $\text{F}\%$ 。要想知道 $\text{AlF}_3\%$ 必须要通过计算得出。

第一种方法: 通过 AlF_3 中的 F% 来计算出 $\text{AlF}_3\%$ 。(简称: 测 F 法)

根据化学理论, 利用仪器测定出的电解质中总 F 量减去 CaF_2 、 NaF 、 MgF_2 、 LiF 、 KF 中的 F, 剩余的 F 量为 AlF_3 中的 F, 由于荧光仪无法测得电解质中的 Li%, 必须通过化学分析方法进行定值。当电解质中 LiF 的含量小于 1% 时, 对电解质体系来说是有利的, 可忽略不计, 但在实际生产过程中, Li 盐受原料氧化铝中 Li_2O 含量的影响。当电解质中的 $\text{LiF}\% \geq 3$ 时, 对电解质体系来说是有害的, 必须加于严格控制, 同时在计算分子比时, LiF 必须参与 $\text{AlF}_3\%$ 计算公式中。

$$\text{AlF}_3\% = [\text{F 总} - (\text{CaF}_2 \times \frac{38}{78.08} + \text{NaF} \times 19/41.99 + \text{MgF}_2 \times 38/62.31 + \text{KF} \times 19/58.1 + \text{LiF} \times 19/26)] \times 83.98/57$$

第二种方法: 通过测得 Al_2O_3 中的 O % 计算出 Al_2O_3 中的 Al%, 然后计算 $\text{AlF}_3\%$ 。(简称: 测氧法)

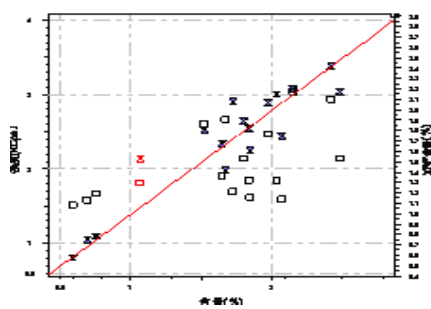
仪器直接测出的 O % 即为 Al_2O_3 中 O%, 由 Al_2O_3 中 O% 计算出 Al_2O_3 中的 Al%, AlF_3 的 $\text{AL}\% = \text{总 Al}\% - \text{Al}_2\text{O}_3$ 中的 $\text{AL}\%$, 从而转化成 $\text{AlF}_3\%$ 。

$$\text{AlF}_3\% = (\text{Al 总}\% - \text{O}\% \times \frac{54}{48}) \times \frac{83.98}{27}$$

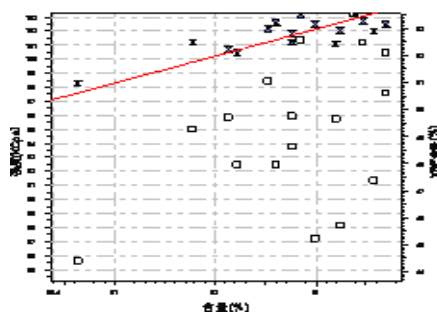
3.3.2 工作曲线的绘制

使用一套分析元素含量呈阶梯分布的标准样品建立电解质工作曲线。共计 7 条工作曲线, 见下图:

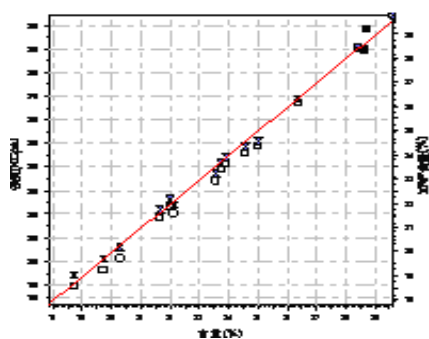
O 元素工作曲线



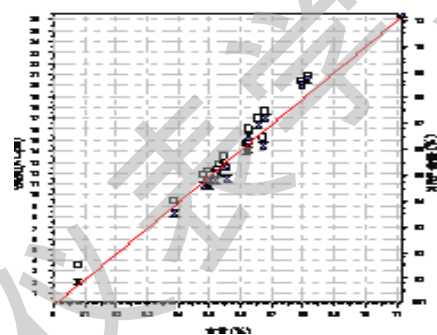
F 元素工作曲线



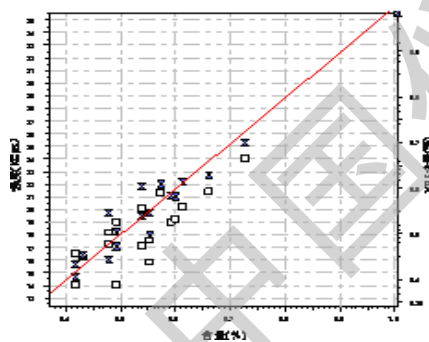
Na 元素工作曲线



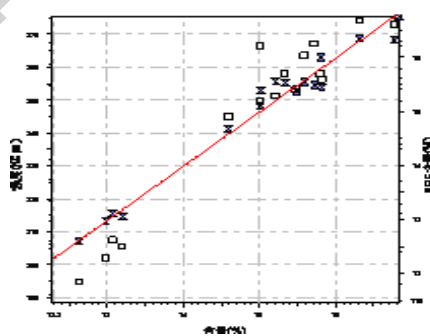
Mg 元素工作曲线



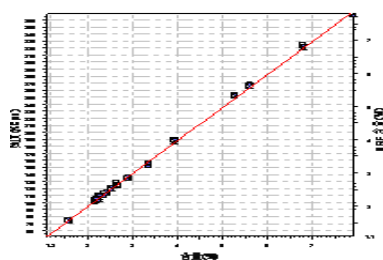
Al 元素工作曲线



K 元素工作曲线



Ca 工作曲线



3.3.3 试验主要步骤

我们分别对编号为 1065、1068、2328、2332 的 4 个电解质样品，经过破碎、研磨、压片处理后，在相应的分析程序下，连续测定 5 次，结果见下表 3：

表 3

样品 编号	测量 次数	O(%)	F(%)	Al(%)	Na(%)	Mg(%)	K(%)	Ca(%)	CR(O)	Al ₂ O ₃ (%)	CR(F)
1065	第1次	0.767	53.756	12.310	28.589	0.292	1.732	2.554	2.931	1.630	2.737
	第2次	0.761	53.801	12.339	28.616	0.289	1.721	2.560	2.924	1.616	2.737
	第3次	0.786	53.697	12.323	28.531	0.290	1.723	2.553	2.927	1.670	2.732
	第4次	0.809	53.666	12.324	28.484	0.290	1.723	2.558	2.928	1.718	2.727
	第5次	0.871	53.527	12.320	28.454	0.289	1.721	2.556	2.944	1.851	2.736
	平均值	0.799	53.689	12.323	28.535	0.290	1.724	2.556	2.931	1.697	2.734
	SD%	0.044	0.105	0.010	0.068	0.001	0.005	0.003	0.008	0.095	0.004
	RSD%	5.571	0.195	0.085	0.239	0.422	0.266	0.112	0.266	5.585	0.158
1068	第1次	1.194	53.324	12.961	27.970	0.299	1.621	2.449	2.825	2.537	2.655
	第2次	1.207	53.259	12.947	27.786	0.293	1.624	2.472	2.813	2.563	2.630
	第3次	1.214	53.254	12.962	27.928	0.296	1.619	2.452	2.826	2.579	2.654
	第4次	1.230	53.216	12.946	27.918	0.292	1.627	2.452	2.833	2.613	2.656
	第5次	1.259	53.145	12.953	27.863	0.297	1.629	2.453	2.834	2.675	2.655
	平均值	1.221	53.240	12.954	27.893	0.295	1.624	2.456	2.826	2.593	2.650
	SD%	0.025	0.066	0.008	0.071	0.003	0.004	0.009	0.008	0.053	0.011
	RSD%	2.047	0.123	0.058	0.254	0.975	0.254	0.378	0.298	2.054	0.423
2328	第1次	1.186	53.585	12.067	27.282	0.272	2.442	2.779	2.982	2.518	2.574
	第2次	1.013	53.598	12.081	27.388	0.275	2.436	2.802	2.937	2.151	2.594
	第3次	1.163	53.566	12.075	27.294	0.273	2.431	2.776	2.974	2.470	2.577
	第4次	1.172	53.540	12.064	27.311	0.273	2.438	2.787	2.982	2.489	2.584
	第5次	1.203	53.499	12.068	27.306	0.272	2.430	2.791	2.990	2.555	2.587
	平均值	1.147	53.558	12.071	27.316	0.273	2.435	2.787	2.973	2.437	2.583
	SD%	0.077	0.039	0.007	0.042	0.001	0.005	0.010	0.021	0.163	0.008

样品 编号	测量 次数	O(%)	F(%)	Al(%)	Na(%)	Mg(%)	K(%)	Ca(%)	CR(O)	Al ₂ O ₃ (%)	CR(F)
	RSD%	6.679	0.073	0.057	0.153	0.449	0.204	0.370	0.703	6.683	0.309
2332	第1次	0.793	53.709	11.751	27.876	0.282	2.457	3.077	3.012	1.684	2.699
	第2次	0.875	53.675	11.744	27.919	0.285	2.456	3.054	3.077	1.914	2.709
	第3次	0.799	53.648	11.738	27.889	0.283	2.464	3.071	3.019	1.696	2.708
	第4次	0.810	53.586	11.754	27.827	0.283	2.461	3.062	3.011	1.721	2.702
	第5次	0.837	53.545	11.747	27.824	0.285	2.458	3.051	3.021	1.777	2.705
	平均值	0.823	53.633	11.747	27.867	0.284	2.459	3.063	3.028	1.758	2.705
	SD%	0.034	0.067	0.006	0.041	0.001	0.003	0.011	0.028	0.094	0.004
	RSD%	4.097	0.124	0.053	0.147	0.473	0.133	0.360	0.916	5.349	0.154

4 分析结果对比情况

成分分析法、电导法及荧光分析法三种分析方法的结果对比见表 4:

表 4

样品编号 分析方法		1065	1068	2328	2332	备注
成分分析法 (CR)		2.92	2.84	3.04	3.18	
电导法 (CR)		2.80	2.79	2.77	2.82	
荧光分析法	CR(O)	2.93	2.83	2.97	3.03	
	CR(F)	2.73	2.65	2.58	2.70	LiF 未参与计算
		2.98	2.85	2.98	3.17	LiF 参与计算

4.1 从三种方法分析结果来看,得出分子比的数值是不相等的,且有时相对误差数值较大,因此在研究分子比数值时,首先要明确该数值是通过哪种方法测定出来的,才具有可比性。

4.2 成分分析法是采用化学分析方法进行分析的,根据表 1 中的 SD%都在 5%以内,说明该方法的重现性很好,RSD%也在 5%以内,说明该方法具有较高的精度。但该方法分析流程较长,工作效率较低,不适合生产分析用,只适合仲裁分析使用。

4.3 电导法测定分子比,根据表 2 中的 SD%和 RSD%均有大于 5%的数值出现,可见该方法的重现性和精度均是不好的,首先该方法中各类添加剂含量总和是经验值,不代表其真实值;其次,该方法忽略了

NaF 与 MgF_2 、 CaF_2 等添加剂的反应,使得反应后剩余 NaF 含量减少,其溶液导电性减少,计算出的 $\text{AlF}_3\%$ 偏大,最终分子比偏低;最后,溶液的电导率随温度的改变而改变,因此在实际实验过程中要严格控制实验温度。

4.4 荧光法测定分子比,根据表 3 中的 SD%和 RSD%可以看出, O (%), Al_2O_3 (%)RSD%均大于 5%,说明该方法测定 O 元素的精度不是很好,而该方法测定其它元素的 SD%和 RSD%均较小,满足生产要求。该方法是分析流程短,效率高。适合生产实验用。

5 结语

综上所述,结合表 4 中的数据可得出:

5.1 荧光仪 CR(F) (LiF 参与计算)的值更接近成分分析法测定的 CR 值,因此在已知 LiF 准确含量的时候使用荧光仪测 F 法分析,分析的结果最接近分子比的真实值。

5.2 在企业实际生产应用中,准确测定每台电解槽的 LiF 是非常困难的,在电解槽稳定以后,其 LiF 会稳定在一定范围内,通过定期用化学法对其含量进行测定,将结果固定为一个定值,带入公式进行计算,对生产过程控制、调整电解质分子比是有指导意义的。

5.3 因氧元素荧光产额较低,使用荧光测量时有较大的误差,但这种方法不用考虑 Li 盐对分子比的影响,在 Li 盐含量变化较大和含量较高时测量结果能够真实的反应出电解质分子比变化趋势,是目前电解质分析较好的方法。

参考文献:

- [1] 沈时英 《铝电解质的酸度问题》,轻金属,1992
- [2] 李泽华,葛华 《电解质分子比的分析与控制》,河南冶金,2000
- [3] 高柄亮 《低温铝电解的新研究》,东北大学,2002
- [4] 邱竹贤等.《铝电解原理与应用》 中国矿业大学出版社