

低价铝化合物法炼铝的热力学分析*

吴国元¹, 资定宏², 戴永年³

(1. 云南大学 材料科学系, 云南 昆明 650091; 2. 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650221;

3. 昆明理工大学 冶金系, 云南 昆明 650093)

摘要: 对低价铝化合物法自铝合金及直接从氧化铝炼铝进行了热力学分析, 讨论了真空度对各反应吉布斯自由能的影响。

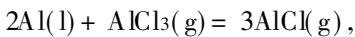
关键词: 铝; 氧化铝; 低价铝化合物; 热力学

中图分类号: TF 8 文献标识码: A 文章编号: 0258-7971(2004)04-0342-03

低价铝化合物法炼铝是利用三价铝化合物能与合金中的金属铝或碳、氧化铝的混合物在高温下生成铝的低价化合物, 铝的低价化合物在低温下分解为金属铝和三价铝化合物的原理来提取金属铝的。所用的三价铝化合物有氯化铝、氟化铝、硫化铝, 对该方面的研究多集中在工艺探索上^[1, 2]。通过对低价铝化合物法炼铝进行热力学分析可从理论上探讨该法的可行性, 并为制定工艺条件提供理论根据。

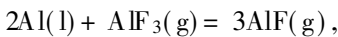
1 低价铝化合物法自铝合金中提取铝的热力学分析

铝和铝的高价化合物在高温下化合, 形成低价化合物在热力学上是有理论根据的, 从如下反应的生成自由能可以看到^[3-5]



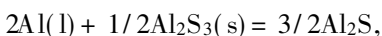
$$\Delta G_T^0 = 98\,300 - 79.29T,$$

$$T = 1\,239 \text{ K 时, } \Delta G_T^0 = 0.$$



$$\Delta G_T^0 = 94\,300 - 79.11T,$$

$$T = 1\,192 \text{ K 时, } \Delta G_T^0 = 0.$$



$$\Delta G_T^0 = 258\,800 - 183.15T,$$

$$T = 1\,413 \text{ K 时, } \Delta G_T^0 = 0.$$

从上述各反应的自由能近似方程看到: 当温度分别升至一定值时, 各反应的自由能开始由正变

负, 说明在高温下, 铝和铝的卤化物、硫化物生成易挥发的低价铝的化合物的反应能自发进行; 当温度降低时, 低价铝的化合物又分解为铝和铝的高价化合物。

当在真空环境中, 反应的自由能变值为

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= \Delta G_T^0 = RT \ln [p_{\text{AlX或Al}_2\text{S}}/p^0]^n = \\ &\Delta G_T^0 + 4.576 nT \log [p_{\text{AlX或Al}_2\text{S}}/p^0]^n \end{aligned} \quad (1)$$

p 为分压, n 为 Al 或 Al_2S 前的分子数, p^0 为一个标准压力。

在真空环境中, 反应生成的气体被不断排出, 残留气体总压 p 大于 AlX 或 Al_2S 气体的分压, 分压当然小于 p^0 , 因此式(1)中右边的后一项必定为负值。若 $p = p^0 \times 10^{-m}$ (Pa) 时, 考虑到 AlX 或 Al_2S 气体的分压大致相当于 p , 上式可写成式(2)

$$\Delta G - \Delta G^0 = -4.576 nmT. \quad (2)$$

对低价铝的卤化物的生成反应而言

$$\Delta G - \Delta G^0 = -4.576 \times 3 mT = -13.73 mT.$$

对低价铝的硫化物的生成反应而言

$$\Delta G - \Delta G^0 = -4.576 \times 3/2 mT = -6.864 mT.$$

式(2)表明: 真空度对低价铝化合物的生成反应的作用是积极的, 真空度或温度增大都使 $\Delta G - \Delta G^0$ 值降低, 反应变得易于进行。

另一方面, 在真空中使反应达到平衡的温度降低, 当反应平衡时 $\Delta G_T = 0$, 式(1)成为

* 收稿日期: 2003-03-07

作者简介: 吴国元(1966-), 男, 副教授, 工学博士, 主要从事材料科学的教学及研究工作。

戴永年, 男, 中国工程院院士, 昆明理工大学冶金系教授, 主要从事真空冶金与材料的教学及科研工作。

$$0 = \Delta G^0 + 4.576 nT \log(p/p^0),$$

$$\Delta G^0 = -4.576 nT \log(p/p^0) = 4.576 nmT,$$

若已知 $\Delta G^0 = A + CT$,

则 2 式相等 $A + CT = 4.576 nmT$,

$$\text{得 } T = \frac{A}{4.576 nm - C} \quad (3)$$

从(3) 看到, 提高真空度(即 m 值升高), T 值下降.

实际上, 金属生成低价化合物的特性是由其原子结构的特点所决定的.

如果铝失去原子中的外层 3P 电子, 便生成一价铝离子 Al^+ . 如果同时失去 3P 电子与 1 个 3S 电子, 便生成二价铝离子 Al^{2+} . 如果同时失去 3P 电子与 2 个 3S 电子, 便生成三价铝离子 Al^{3+} . 表 1 为铝原子的电离能值.

表 1 铝原子的电离能值

Tab. 1 The ionization energies of aluminum atom

生成的离子	损失电子		电离能/ ($kJ \cdot mol^{-1}$)
Al^+	3P		574.3
Al^{2+}	3P	3S ₁	1 801.2
Al^{3+}	3P	3S ₁ 3S ₂	2 727.7

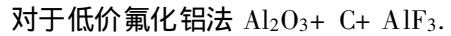
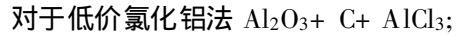
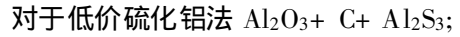
一级电离能与二级电离能之间很大的差值表明: 在铝原子中 3P 电子和核心的结合力较弱, 因此就有较大的可能性生成一价铝离子 Al^+ , 以及与此相适应的 AlF , $AlCl$, Al_2S_3 , Al_2O 等化合物.

含于铝中的某些杂质(如 Mg, Si, Ti, Mn, Fe,

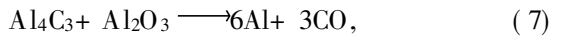
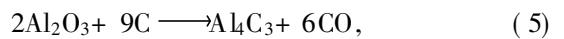
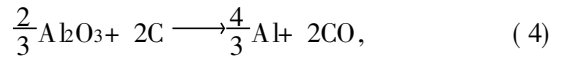
Cu, Zn 等) 生成低价化合物的能力低于铝, 这可以根据各种元素原子的一级电离能近似地加以推断. 从表 2 中可以看出铝的一级电离能为最小, 这说明铝最容易从原子中拉出第一个电子. 因此当金属铝与铝的卤化物起反应时, 生成气态的低价化合物, 而铝中的杂质却不起反应, 这样就达到铝与杂质分离的目的. 这就是利用铝的低价化合物法炼铝的原理.

2 低价铝化合物法直接从氧化铝提取铝的热力学分析

低价铝化合物法直接从氧化铝提取铝反应的反应物分别为



对于这 3 种反应的反应物料, 相互间必须考虑的反应如下



这些反应在常压下, 反应温度均在 2 200 K 以上, 但在真空中, 气体反应物及产物将对反应自由能产生极大的影响

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln(p/p^0)^n$$

(p 为反应物或产物中气体的分压)

对反应(4)

$$\Delta G = 204\,100 - 86.2T + RT \ln(p/p^0)^2$$

表 2 一些元素原子中电子的排列及一级电离能

Tab. 2 Electron arrangement of some elements and their first class ionization energies

元子 序数	元素	电 子 层							一级电离能/ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	
		K		L			M			N
		1S	2S	2P	3S	3P	3d	4S		
12	Mg	2	2	6	2	1			733.3	
13	Al	2	2	6	2	1			574.3	
14	Si	2	2	6	2	6			780.5	
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2	656.3	
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2	713.2	
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2	754.6	
29	Cu	2	2	6	2	6	10	1	739.9	
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2	903.9	

在常压下, 当 $T = 2\ 370\ \text{K}$ 时, $\Delta G = 0$; 但当 $p/p^0 = 10^{-4}$ 时

$$\Delta G = 204\ 100 - 86.2T - 4.576 \times 8T$$

$$T = 1\ 662\ \text{K} \text{ 时, } \Delta G = 0$$

对反应(5)

$$\Delta G = 591\ 730 - 267.8T + RT \ln(p/p^0)^6$$

在常压下, 当 $T = 2\ 209.6\ \text{K}$ 时, $\Delta G = 0$; 但当 $p/p^0 = 10^{-4}$ 时

$$\Delta G = 591\ 730 - 267.8T - 4.576 \times 24T,$$

$$T = 1\ 567\ \text{K} \text{ 时, } \Delta G = 0.$$

对反应(7)

$$\Delta G = 845\ 390 - 344.07T + RT \ln(p/p^0)^3.$$

在常压下, 当 $T = 2\ 457.1\ \text{K}$ 时, $\Delta G = 0$; 但当 $p/p^0 = 10^{-4}$ 时

$$\Delta G = 845\ 390 - 344.07T - 4.576 \times 12T,$$

$$T = 2\ 118.8\ \text{K} \text{ 时, } \Delta G = 0.$$

反应(6)及(7)的逆反应的进行和真空度的关系不大或随真空度的提高反而不利. 从上计算可知, 在真空中反应(4), (5), (7)的反应吉布斯自由能为零时的温度均随真空度的提高而大为降低, 只要真空度足够高, 反应就有可能发生. 分析上面各可能发生的反应, 生成物均只是 Al 或 Al_4C_3 , 从低价铝化合物法自铝合金中提取铝的热力学分析及 H. Ginsberg 和 SPARWALD 的研究结果可知, Al 及 Al_4C_3 与铝的高价化合物均可生成铝的低价化合物, 只是铝的高价化合物和 Al_4C_3 的反应温度比和 Al 的反应温度要高出 200 K 左右. 因此可知, 从

热力学上来看, 低价铝化合物法直接从氧化铝提取铝的反应是完全可能发生的.

3 结 论

(1) 从热力学分析可知, 铝和铝的高价化合物在高温下化合, 形成低价化合物; 温度降低时, 铝的低价化合物又分解为铝及铝的高价化合物; 提高真空度, 反应温度降低;

(2) 通过比较铝及 Mg, Si, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn 等的一级电离能可知, 铝中的杂质 Mg, Si, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn 等形成低价化合物的能力低于 Al, 这为用低价化合物法自铝合金中提取铝提供了依据;

(3) 热力学分析表明: 低价铝化合物法直接从氧化铝提取铝的反应是完全可能发生的.

参考文献:

- [1] 吴国元, 戴永年. 低价硫化铝法自氧化铝炼铝及其应用的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 1999.
- [2] 吴国元, 戴永年. 应用低价硫化铝法生成铝膜的研究[A]. 周光召. 全国科协会议论文集[C]. 长春: 中国科学技术出版社, 2001. 422.
- [3] 库巴谢夫斯基 O, 奥尔考克著 C B. 冶金热化学. 邱竹贤等译[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985.
- [4] 叶大伦. 冶金热力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985.
- [5] 叶大伦. 冶金热力学手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983.

Study on thermodynamics of extracting Al from Al_2O_3 or Al alloy by method of compound of Al^+

WU Guo-yuan¹, ZI Ding-hong², DAI Yong-nian³

(1. Department of Material Science and Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China;

2. Institute of Precious Metals, Kunming 650221, China;

3. Department of Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The thermodynamics of extracting Al from Al_2O_3 or Al alloy by method of compound of Al^+ was analyzed, and the influence of vacuum upon ΔG of some reactions was discussed.

Key words: compound of Al^+ ; Al_2O_3 ; aluminium; thermodynamics