

铝基合金的阴极电化学 还原过程探索

秦臻 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

铝基合金的阴极电化学 还原过程探索

秦臻 著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书对电解法生产铝钛合金的可行性进行了论证。通过对电解质温度的测定和钛在冰晶石熔体中不同电极上的还原机理进行研究, 弄清了钛离子的还原过程, 为工业生产铝钛合金提供了理论依据。本书还首次提出了通过铝土矿或赤泥提取含钛氧化物, 利用未经高度提纯的含钛氧化物, 在铝电解槽中直接电解铝钛合金新的技术思路和工艺方案。通过这一工艺方案的实施, 可使钛资源得以有效利用, 缩短铝钛合金的生产流程, 降低合金的生产成本, 促进铝钛合金的大规模应用。

图书在版编目 (C I P) 数据

铝基合金的阴极电化学还原过程探索 / 秦臻著. --
北京: 中国水利水电出版社, 2015. 8
ISBN 978-7-5170-3632-6

I. ①铝… II. ①秦… III. ①铝基合金—阴极—电化学过程—研究 IV. ①TG146. 2

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第206447号

书 名	铝基合金的阴极电化学还原过程探索
作 者	秦臻 著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www. waterpub. com. cn E-mail: sales@waterpub. com. cn 电话: (010) 68367658 (发行部)
经 售	北京科水图书销售中心 (零售) 电话: (010) 88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京时代澄宇科技有限公司
印 刷	北京九州迅驰传媒文化有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 8.5印张 202千字
版 次	2015年8月第1版 2015年8月第1次印刷
定 价	28.00元

凡购买我社图书, 如有缺页、倒页、脱页的, 本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

铝基合金由于质量轻、比强度高、耐腐蚀性好、加工性能好等优点，在机械工业、汽车工业、航空与军事工业等高科技领域得到了广泛的应用，是除钢铁外使用量最大、用途最为广泛的金属结构材料之一。目前，我国铝合金生产迫切需要开发出具有优良性能的高端铝合金产品，从而促进全国铝生产行业的技术进步和在国际市场上的竞争力。

如何在工业上实现电解法生产铝及其合金，弄清其电化学反应过程等问题，长期以来受到了研究者的关注，有关生产理论和生产工艺方面的研究工作也一直在持续。有关熔盐电解稀土金属及其合金的电解过程，国内外很多学者进行了大量的研究工作。这些研究工作表明，大多数稀土金属离子在熔盐电解过程中被还原是以一步获得3个电子的简单电荷传递过程实现的，但也有一些稀土金属离子是分两步被还原成金属原子的。

本书采用循环伏安法、稳态极化法和线性伏安法对 Sc^{3+} 在冰晶石熔盐体系中铝电极上的电化学还原过程及氧化铪在石墨电极上的分解电压进行研究。并在此研究的基础上提出了在不改变现有生产设备的条件下电解生产铝钛合金的设想。电解法直接生产铝钛合金，但产品中钛含量不能超过2%，且随着钛含量的增加，电流效率有不同程度的下降，也无法得到含钛量较高的铝合金。本书对电解法生产铝钛合金中钛的电化学过程进行分析，有望对合金中钛含量的提高和电流效率的提高提供理论上的指导意义。

在有关钛合金的研究中发现，合金中加入一定量的硼，对细化晶粒、提高产品性能均有明显提高。因此，明确熔盐电解质中铝、钛、硼3种离子的共沉积电化学还原机理具有重要的实际意义。在电解法生产铝基合金的过程中，明确电解质物理化学性质，研究其电化学反应机理，对于铝合金的工业化生产具有现实的指导意义和科学价值。本书主要对于电解过程中有关电流效率下降，二氧化钛的电化学反应机理，铝、钛离子共析以及电解质温度的控制与测量等问题作了深入细致的研究，有望对电解槽的各项性能的稳定或提高具有一定帮助，加以推广和应用，从而可以促进电解铝基合金的工业化生产，带来较大的经济效益和社会效益。

秦臻

2015年6月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 我国铝工业现状	1
1.2 我国电解铝工业发展现状	2
1.3 我国电解铝工业生产技术发展的主要趋势	3
1.4 铝基合金的应用及生产中存在的问题	4
1.5 电解法生产铝及其合金现状及存在的问题	5
1.6 本书研究的主要内容	10
第 2 章 电解质温度、初晶温度及过热度测定方法的研究	14
2.1 引言	14
2.2 测试原理	15
2.3 实验原料和实验装置	16
2.4 实验方法	18
2.5 实验结果与讨论	18
2.6 本章小结	22
第 3 章 冰晶石熔体中钛在石墨电极上的电化学还原	23
3.1 引言	23
3.2 实验内容和研究方法	23
3.3 实验原理、原料及实验设备	24
3.4 原料和石墨电极的准备	26
3.5 实验过程	26
3.6 铝钛共析的阴极循环伏安曲线的测定	31
3.7 本章小结	33
第 4 章 钛在铝阴极上的电化学还原	34
4.1 引言	34
4.2 实验内容和研究方法	34
4.3 实验原料和实验装置	35
4.4 实验的准备工作与设备的检查工作及工作过程	36
4.5 实验结果及讨论	36
4.6 热力学分析	41
4.7 本章小结	45

第 5 章	钛与硼共析的电化学过程研究	46
5.1	引言	46
5.2	试验装置及原料	46
5.3	以 NaBF_4 为硼源的钛硼共析还原机理	47
5.4	以 B_2O_3 形式加入的硼离子的钛硼共析电化学还原	48
5.5	本章小结	50
第 6 章	钪及其铝钪合金的物理性能研究	51
6.1	金属钪及其制备	51
6.2	铝钪合金	54
6.3	目前发展含钪铝合金的主要障碍与解决途径	58
第 7 章	氧化钪在冰晶石-氧化铝体系中的溶解性能研究	62
7.1	引言	62
7.2	研究方法和原理	62
7.3	实验结果	63
7.4	结果讨论	64
7.5	本章小结	67
第 8 章	电解铝钪合金的熔盐物理化学性质研究	68
8.1	引言	68
8.2	$n\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Sc}_2\text{O}_3$ 系电解质初晶温度数学模型的研究	69
8.3	氧化钪对电解质电导率影响的研究	73
8.4	氧化钪对电解质密度影响的研究	78
8.5	冰晶石-氧化铝-氧化钪系电解质的热失重率	82
8.6	本章小结	85
第 9 章	电解铝钪合金的电化学研究	86
9.1	引言	86
9.2	实验原料及实验装置	87
9.3	实验方法及原理	88
9.4	实验结果及讨论	88
9.5	本章小结	92
第 10 章	电解法生产铝钪合金的热力学	94
10.1	引言	94
10.2	铝钪合金相图富铝端液相线的测试	95
10.3	钪在合金中活度系数的计算	97
10.4	讨论	99
10.5	本章小结	100

第 11 章	电解铝钪合金的工艺研究	101
11.1	引言	101
11.2	实验装置及实验方法	102
11.3	实验	103
11.4	结果讨论	104
11.5	铝钪合金的金相分析	109
11.6	本章小结	114
第 12 章	电解铝钪合金的其他方法研究	115
12.1	引言	115
12.2	直接电解铝钪锆三元合金	115
12.3	在三层液铝精炼电解槽中电解铝钪合金	121
12.4	本章小结	122
第 13 章	总结及展望	124
参考文献		127

第 1 章 绪 论

1.1 我国铝工业现状

铝作为一种最常用的有色金属，因其具有密度小、比强度高、耐腐蚀等优点被广泛应用于航空、航天、交通运输、建筑材料等诸多领域，其用途和消耗量正随着世界经济的飞速发展在日益扩大。发达国家人均耗铝量平均已经达到约 25kg/a，而我国仅为 4kg/a，不足世界人均消耗量的 1/4。

铝的需求和建筑、运输、包装业有直接关系。这三个产业的铝用量合计约占世界铝消费量的 66%。全球金属铝的平均消费比例为：交通运输 26%，建筑 20%，包装 20%，电子 9%，其他（包括耐用消费品）25%。中国的铝消费结构与西方有所区别，建筑和包装用铝的比例较高，而交通和电力比例较低。

自 20 世纪 90 年代起，中国铝的消费处于快速增长时期，成为世界上铝消费增长最快的国家。和世界金属消费总趋势相同，铝在中国是消费增长最快的有色金属，1995 年国内铝消费量约 180 万 t，1998 年达到 240 万 t，2000 年超过 350 万 t，2002 年超过 400 万 t，2005 年已达到 600 万 t。

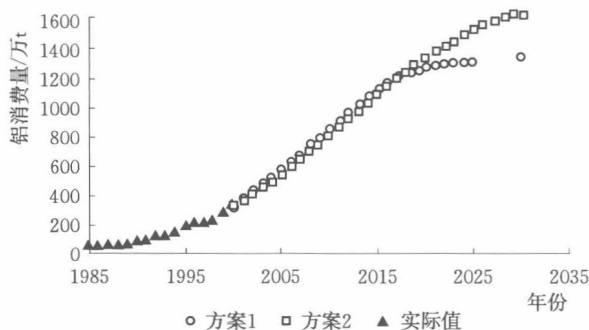


图 1.1 中国铝消费的两个方案的预测结果

图 1.1 是根据社会经济发展和历史经验所作的两个中国铝消费模型的预测结果。由图可见，未来 30 年内中国铝消费需求还将有数倍的增长^[1-2]。预计 2008 年中国消费金属铝 750 万~800 万 t，人均约 6kg；2010 年中国消费金属铝 850 万~900 万 t，人均约 7kg；2020 年消费金属铝 1100 万~1200 万 t，人均约 10kg。2025 年间，中国铝消费量将达到 1300 万 t 左右。铝消费量的快速增长将为我国铝工业的生产和技术开发提供广阔的发展空间。

1.2 我国电解铝工业发展现状

由图 1.2 可见，我国是近 10 年来世界上电解铝工业发展最快的国家。我国 2002 年原铝总产量已达 451 万 t，为世界第一大原铝生产国。国内电解铝产量的快速增长，有力地推动了氧化铝工业的发展，也使氧化铝和铝土矿资源问题更显突出。

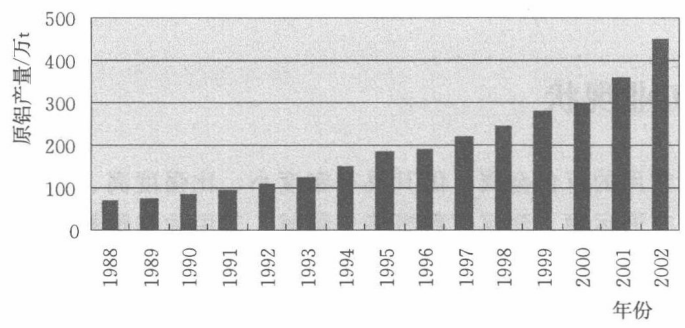


图 1.2 我国原铝产量的增长

我国电解铝工业技术 20 年来取得了巨大的进展。28 万 A 电解槽技术开发成功和大规模推广应用标志着我国已进入大容量预焙槽时代，2002 年中大型预焙槽已占我国铝产量的 70% 以上，综合交流电耗平均每吨铝下降了近 1000kW · h。计算机过程控制、干法净化系统、超浓相氧化铝输送工艺、点式加料器等技术已广泛用于电解铝厂。已开发出半石墨质阴极、氮碳化硅砖等各类铝用材料，并逐步得到应用。初步开发了铝电解槽物理场的计算方法，为设计提供了一定的基础。焦粒焙烧技术、大型槽的操作工艺技术已日趋成熟。电解槽强化电流的试验已取得初步的成功。这些都表明我国铝电解技术已进入世界先进行列。

但我国电解铝工业存在着如下主要的问题。

- (1) 我国电价较高。我国铝用电优惠价每千瓦小时约 0.25 元，一般铝厂高于 0.3 元，有的达 0.35 元以上，远高于国外的平均铝用电价 2 美分。
- (2) 资源问题。我国冶金级氧化铝需靠大量进口，国际市场的氧化铝价格变化对原铝工业影响过大。生产阳极用石油焦的含硫量升高，使阳极质量和原铝生产中的 SO₂ 污染问题日趋严重。
- (3) 我国大型电解槽某些主要经济技术指标仍然较差。与国际先进水平相比，我国铝电解厂电流效率低 2%~3%，综合交流电耗每吨铝高达 200~700kW · h，阳极毛耗每吨铝高达 20~60kg，电解槽寿命相差 1000d 左右，电流密度低 0.07~0.08A/cm²，有害气体排放多。
- (4) 旧槽型淘汰问题。自焙槽属淘汰技术，在我国仍占一定比例。
- (5) 配套技术、材料和设备达不到要求。炭素、耐火材料等铝用材料的质量达不到要求。原铝工业所需的机械设备，如多功能天车、控制系统、筑炉设备、氧化铝下料器、净化系统等均存在较多的问题。
- (6) 新型槽和新的炼铝方法，特别是惰性阳极和可湿润阴极的研究尚处于起步阶段。

(7) 铝再生工业未引起足够重视。废铝回收系统未有序建立，废铝回收厂因技术、设备等问题，只能生产低级产品，无法高效循环利用，造成资源和能源的浪费。

国际上三种有代表性的铝电解技术比较见表 1.1。

表 1.1 国际上三种有代表性的铝电解技术的比较

技术来源	Alcoa, Alcan	Pechiney, Hydro	中国技术
电流效率/%	94	94~95	91~93
直流电耗(每千克铝)/(kW·h)	13.8~14.2	13.2~13.5	13.5~13.8
槽工作电压/V	4.25~4.3	4.1~4.15	4.15~4.20
阳极电流密度	0.8~0.85	0.76~0.80	0.72~0.74
AlF ₃ 过剩量/%	12~13	13	8~10
ACD	高	较高	不高
阴极炭块类别	无烟煤或半石墨质（石墨含量 30%）	石墨化、石墨质（石墨含量 30%~100%）	基本是无烟煤为基础（石墨含量 6%~8%）
原材料质量：氧化铝	砂状	砂状（要求严格如一致性）	阿尔法氧化铝含量高，-44μm的颗粒过多，BET 低
阳极	好	制造原料要求严格，要求一致性	原料质量差，产品标准与国际差距较大
成本中费用占比/%	18	15~18	3~4
每吨铝的投资金额/美元	4000~5000	3500~4500	1500~1800

1.3 我国电解铝工业生产技术发展的主要趋势

(1) 现有大型铝电解槽的优化技术。通过物理场以及有关软件的深入研究，改进母线配制、改善电解质成分、采用计算机智能控制的硬件与软件、采用优化的阳极与阴极内衬结构、采用 Al₂O₃ 超浓相密闭输送技术等技术的集成，形成大型铝电解槽的综合优化技术。

(2) 提高电解槽寿命的综合技术。建立槽寿命与各影响因素关系研究模型；开发应用高性能的阴极材料、侧部材料、防渗耐火材料、高强度高温保温材料，提高材料的使用性能；提高筑炉的工艺技术、装备和操作稳定性；开发新一代的过热度控制技术；优化过程管理和操作技术，包括焙烧启动技术，达到有效提高电解槽寿命的目的。

(3) 提高电极材料（包括阳极和阴极）的质量和性能。通过原材料性质的研究、电极配方的改进、电极生产过程工艺优化等，提高电极质量和性能，满足电解工艺的要求。

(4) 低温电解技术。研究低温电解质体系以及对电解技术的影响，在保证高效运行的前提下，降低电解温度，改善电解质成分，提高电流效率，延长槽的寿命。

(5) 新型电解槽技术。惰性阳极和可湿润性阴极、导流槽技术、碳还原炼铝技术是目前国际电解铝技术界前沿研究的重点。

1.4 铝基合金的应用及生产中存在的问题

铝基合金由于重量轻、比强度高、耐蚀性好、加工性能好等优点，在机械工业、汽车工业、航空与军事工业等高科技领域得到了广泛的应用，是除钢铁外使用量最大、用途最为广泛的金属结构材料之一。

目前我国铝基合金的应用现状是巨大的生产能力和消费水平相比，一系列结构矛盾和质量问题制约着我国铝基合金的研究与发展。其主要存在问题之一是：以电解铝为代表的初等产品产量过剩，但高性能铝合金产量严重不足，据国家发改委估计，2005 年我国电解铝产量将达到 700 万 t，电解铝过剩高达 100 万~150 万 t。但是，作为全球第一大铝的生产国和第二大铝消费国，我国也是铝材净进口量最多的国家，其中 75% 的高性能铝合金需要依赖进口。造成这样的主要原因是我国高性能铝合金强度不足，韧性不够，力学性能不稳定。

目前我国铝合金生产的典型技术路线为电解铝单一提供原铝，铝合金厂重熔制造铝合金和铝合金零件，原铝生产与铝加工各自自成体系，上下游脱节，在铝合金熔炉过程中，材料烧损严重，造成资源的严重浪费，增加了铝合金生产成本。因此，迫切需要改变电解铝行业单一生产纯电解铝的现状，开发出能够利用现有电解铝生产设备和技术，生产铝合金终端或近终端产品，进而开发具有优良性能的高端铝合金产品，从而促进全国铝生产行业的技术进步和在国际市场上的竞争力。

在铝基合金中，铝钛合金作为一种新型材料，再生产过程中和方法上存在一些不足。现有的铝钛合金的生产主要是通过向铝合金熔体中添加中间合金方式来实现的。这种加钛方式的主要缺陷如下：

(1) 需要严格控制加入时间，如果工艺控制不当，容易引起晶粒细化效果的衰退而降低晶粒细化效果。

(2) 需要制备中间合金，这不仅浪费中国珍贵的钛资源，而且耗费大量能源。

(3) 加钛成本高，合金需要多次重熔，铝烧损严重。

(4) 要达到理想的晶粒细化效果，合金元素在熔体中需要充分溶解和均匀化，因此需要采取复杂的工艺措施。

为了找到一种比较完善的加钛方式，进行了大量的调研工作，并进行了初步的理论分析和可行性试验，提出了电解生产低钛铝基合金的设想。该工艺仅需氧化铝中掺入数量很少的 TiO_2 粉，在铝电解生产过程中，通过电解使阴极铝液含 0.1%~0.3% 的钛，所制备的铝钛合金，称之为电解低钛铝基合金。如果用电解低钛铝基合金取代纯铝用于生产不同牌号的应用铝合金，则可实现铝合金融体的自然掺钛。计算表明，通过这样一个掺钛过程，应用铝合金的钛含量可以达到细化晶粒所要求的含量，因而无需在生产过程中再考虑加钛的问题，从而省去了铝-钛中间合金的制备和添加过程，节约了能源，简化了生产工艺，降低了含钛铝合金的生产成本。因此，这种工艺有可能在不增加或少增加成本的情况

下实现我国大部分牌号应用铝合金的低钛合金化。另外，由于电解掺钛过程可使钛在合金中的分布更加均匀，而融盐电解质的强大溶解能力和保护作用又可使电解低钛铝基合金的非金属氧化物夹杂含量降到最低，这就避免了因钛偏析或夹杂含量较高而造成的产品性能的不稳定，因而还有可能在不增加成本的情况下使我国主要铝合金的质量和性能有一个较大幅度的提高。

这种在工业铝电解槽中加入 TiO_2 并利用铝钛共析原理生产的细晶铝锭，可直接应用于生产铸造铝合金和变形铝合金中，且省去了传统铝合金生产工艺中细化处理所需添加的中间合金和工艺过程，不仅降低了生产成本，而且能获得组织均匀、晶粒细小、综合性能良好的合金产品。因此，在将来的铝工业中会得到越来越广泛的应用。

1.5 电解法生产铝及其合金现状及存在的问题

工业纯铝的电解生产一般是在 $940\sim 960^\circ\text{C}$ 下，采用冰晶石 (Na_3AlF_6) 为溶剂和多种添加剂 (AlF_3 、 MgF_2 、 CaF_2 等) 的电解质体系，通过溶解并电解 Al_2O_3 粉实现的。其中冰晶石作为主要的电解质成分，而 AlF_3 、 MgF_2 、 CaF_2 等添加剂主要用于改善电解质的物理化学性质，如：降低电解质温度，减小电解质黏度、表面张力和加强碳渣分离^[17]。如果能够利用纯铝的电解设备，在基本上不增加设备投入的前提下，采用纯铝的电解工艺和参数，通过向铝电解槽中添加 TiO_2 粉或含钛的铝矿粉，维持电解过程的正常进行，且不影响主要电解指标的前提下，直接电解生产含钛的中间合金，实现铝的钛合金细化，将有可能较大幅度降低铝及其合金采用含钛中间合金进行细化处理的成本，提高细化效果^[18]。

如何在工业上实现电解法生产铝及其合金，弄清其电化学反应过程等问题，长期以来受到了研究者的关注，有关生产理论和生产工艺方面的研究工作也一直在持续。

1.5.1 电解法生产铝基合金电化学研究现状

熔盐电解法制取铝及其合金是一种经济、方便的方法，很多金属及它们的合金都是用熔盐电解法制取的。熔盐电解法制取金属及其合金，本质上是熔盐电解质中的金属离子在电场力的作用下定向移动到阴极，在阴极上得到电子后被还原成金属原子并在阴极上沉积的过程。对金属离子熔盐电解的电极过程的研究旨在弄清电极上所发生的电化学反应机理。通过对电极反应过程的研究，除了可以得到金属离子的还原电位、极限电流等熔盐电解工艺所需要的参数外，还可以得到电极反应的电子数以及金属离子的扩散系数等与熔盐性质有关的参数^[3-4]。因此，熔盐体系电极过程的研究一直是国际上非常活跃的研究领域。

有关熔盐电解稀土金属及其合金的电极过程，国内外很多学者进行了大量的研究工作^[5-6]。这些研究工作表明，大多数稀土金属离子在熔盐电解过程中被还原是以一步获得 3 个电子的简单电荷传递过程实现的，但也有一些稀土金属离子是分两步被还原成金属原子的。G. S. Picard 及其合作者利用伏安法研究了铈族稀土元素在 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 共晶体系中的氧化还原行为，在所测得的 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 的还原是一步进行的，但在研究 Nd^{3+} 的阴极还原过程时发现 Nd^{3+} 的还原是分两步进行的。杜森林等人研究了 Ce^{3+} 、 Sm^{3+} 在氯化物熔盐体系中的电化学还原行为，发现 Sm^{3+} 也是分两步还原成稀土金属原子的。杨绮琴等人先后研究

了 NaCl—KCl (1 : 1) 熔盐体系中 La^{3+} 在 Ni、Pt、Mo 等电极上、 Ce^{3+} 在 Fe 电极上、 Pr^{3+} 在 Ni 电极上的电化学还原过程，制得了 LaCu、PrNi、LaNi 等合金。这些电极过程的研究对熔盐电解制取稀土金属及合金的工艺制度的制定有很大的理论指导意义。

郑州大学材料物理实验室杨升等人进行了铝电解质中硅钛离子、钪离子的还原研究，试验采用循环伏安法、稳态极化法和线性伏安法对 Sc^{3+} 在冰晶石熔盐体系中铝电极上的电化学还原过程及氧化钪在石墨电极上的分解电压进行研究。研究表明： Sc^{3+} 还原过程为一步获得 3 个电子的简单电荷传递过程。因此，用电解法生产铝钪合金不会因为生成低价钪造成电流空耗，使电流效率大幅降低。同时，由于氧化钪的分解电压与同温度下氧化铝的分解电压 (1.15V, $\text{CO}_2=70\%$) 十分接近，这使得在电解铝钪合金时，氧化钪不致在电解质中产生积累，保证电解过程能够顺利稳定运行，并在此研究的基础上提出了在不改变现有生产设备的条件下电解生产铝钪合金的设想。

鉴于电解法生产铝钪合金是以传统的铝电解槽为设备，不改变现有的生产工艺，直接加入一定量的其他元素的化合物，与此相关的铝钪硼等离子在不同条件下的电化学还原过程更值得有关研究者关注。

铁军等研究者们用电化学方法研究表明^[7]，在纯冰晶石、工业电解质和低熔点电解质中，铝在惰性电极上的电解沉积为简单的 3 电子传递反应，并且在工业电解质中，铝的析出具有较高的还原电位（相对于参比电极），并进一步研究指出冰晶石熔体中铝在钨电极上的电解沉积过程先是铝对钨的合金化作用，铝的还原为简单的 3 电子可逆过程，且在铝沉积的同时，伴随有铝与电解质之间的作用，引起铝的不断损失^[8]。李庆峰、邱竹贤等研究了铝在熔融的 NaCl—AlCl₃ 熔盐体系中铝的电化学沉积，认为在碱性的 NaCl—AlCl 熔体中主要存在的离子质点为 Na^+ 和 AlCl_4^- ，在酸性的 NaCl—AlCl 熔体中主要存在的离子质点为 Na^+ 、 AlCl_4^- 、 Al_2Cl_7^- 和 Cl^- 。铝在碱性的 NaCl—AlCl 熔体中的电化学沉积是通过 AlCl_4^- 的还原反应： $\text{AlCl}_4^- + 3\text{e} = \text{Al} + 4\text{Cl}^-$ 。铝在酸性的 NaCl—AlCl 熔体中的电化学沉积是通过 Al_2Cl_7^- 的还原反应： $4\text{Al}_2\text{Cl}_7^- + 3\text{e} = \text{Al} + 7\text{AlCl}_4^-$ ^[9-10]。

在有关钪的研究中氧化盐电解法制取金属钪其合金是一种经济、方便的方法，很多金属钪稀土金属及它们的合金都是用熔盐电解法制取的。在电解法制取钪的生产时需要先将二氧化钪氯化成四氯化钪，再用金属钠或镁还原，生产成本低，因而长期以来希望通过电解法制取钪的研究工作一直没有间断。经过多次的实验、研究和论证，国内外学者对低价钪离子在氯化物熔体中反应机理研究的比较成熟^[11-12]。而在冰晶石熔盐中有关 TiO_2 在惰性电极上的电解沉积还没见到文献报道，Haareberg G. M 及其合作者利用伏安法研究了钪离子在氯化物熔体中的氧化还原行为，在所测得的 Ti^{3+} 的伏安曲线上出现两个还原峰，这是由于阴极上发生了下列电化学还原反应： $\text{Ti}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ti}$ 。即钪元素离子是第一步获得 1 个电子变为 Ti^{2+} ，第二步 Ti^{2+} 再获得 2 个电子被还原成金属单质钪，且在阴极上沉积过程为简单的电荷传递过程，并且求得了钪元素的第一步和第二步电子迁移数 n 值： $n_1=1$ ， $n_2=2$ 。

有关高价 Ti^{4+} 离子在熔体中电化学行为复杂，研究结果有所不同。Clayton F. R, Mamantov G. 等人研究了钪离子在氟化物熔体中的氧化还原行为，研究结果表明钪的还原为 $\text{Ti}^{4+} + \text{e} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ti}$ 。Quemper F, Deroo D. 等人研究了

钛离子在氯化物熔体中的还原过程为 $\text{Ti}^{4+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ti}$ 。东北大学李颖军等人报道了 TiO_2 在氯化物（氯化钙）熔盐中电化学反应机理：可以通过电化学方法制取金属 Ti，通过 TiO_2 在熔盐中时间-电流曲线计算表明 TiO_2 的还原是逐步进行的。 TiO_2 先还原为 TiO ， TiO 再还原为钛。温度升高两个还原步骤的还原电极电势都降低，并给出钛在惰性电极的还原电位（相对于石墨电极）。

在同一种熔盐中有关铝钛共沉积的电化学还原机理研究有少量报道^[13-17]。在 $\text{LiF} - \text{NaF}$ 低共熔体中，以 K_2TiF_6 形式加入的钛在铂电极的还原机理为耦联均相歧化反应 $\text{Ti}^{4+} + \text{e} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ti}$ 。而高价钛与铝共同析出的过程较钛单独析出更加复杂，特别是在铝电极上的析出过程，由于存在钛的热还原过程和铝的去极化作用，电化学反应机理更加复杂，文献报道较少。文献者论述了氯化物熔盐中 $\text{Al} - \text{Ti}$ 合金共沉淀的电极过程。他认为 $\text{Al} - \text{Ti}$ 共沉淀的电极过程分两步进行：首先为 $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$ ；继而为 Ti^{2+} 和 Al^{3+} 的共沉淀，从而形成 $\text{Al} - \text{Ti}$ 合金。并且他们认为不同 Ti 离子浓度下的阴极极化曲线不同，认为 Ti 离子的加入使得极化曲线向负电位方向移动。并表明在相同的沉积电流密度下，随着 Ti 离子浓度从 2×10^{-4} 增加到 4×10^{-4} 时，极化曲线进一步向负电位方向移动。由此可见，在相同的阴极电流密度下，随熔盐中钛离子浓度的升高，增大了铝、钛共沉淀的过电位，有利于得到晶粒细化的合金。

从以上研究工作来看，研究者均从不同程度上给出了铝及其合金的电化学理论解释，但在有关冰晶石熔盐中钛的还原机理上未见文献报道。因此本书将以工业电解质体系成分（冰晶石）为实验原料，加入一定量的 TiO_2 ，通过实验生成铝钛合金，研究其电化学反应机理，为工业生产提供理论依据。

在上述理论研究的基础上，研究者们同时做了部分实验性的工作。20 世纪 80 年代，东北大学邱竹贤教授等人，利用纯铝电解设备和电解质体系，采用纯铝的电解参数和工艺，通过向铝电解槽中添加 TiO_2 粉电解生产出 $\text{Al} - \text{Ti}$ 合金，以提高中间合金的细化效果及制备成本。在电解槽中生产铝钛合金时，溶解在电解质中的钛既可在阴极上电解析出，也可通过铝热还原析出，电解析出和热还原析出同时进行。在理论上，从热力学和电化学角度分析了理论分解电压和发生铝热还原反应的可能性，以及电解的阴极特性，还分析了 TiO_2 在电解质体系中的溶解性及钛等金属在铝液与电解质间的浓度分配等。研究结果表明，在铝电解槽中直接生产铝钛合金具有工艺流程短、设备少、质量好的优点。东北大学的钟江恩等分别利用 24kA 和 30kA 工业铝电解槽，通过向槽中添加高钛渣（主要成分为 TiO_2 ）的方法进行电解生产铝钛合金的工业试验，试验取得了一定进展，并生产出了一定含钛量铝钛中间合金。且由于中间合金的生产是在电解质的保护下进行的，避免了与空气的接触，可减少铝合金中的氢含量及杂质，有利于得到高质量的中间合金。但是电解生产铝-钛合金时，合金中的钛含量不能超过 2%，否则，铝熔体中将有固相析出，将改变电解槽的阴极形状，影响槽的正常工作。于亚鑫等研究了在铝电解槽中电解生产铝钛合金的可行性，并进行了试验研究。结果表明，在 960℃ 的铝电解槽工作温度下， TiO_2 既可以电解析出，也可以被铝还原析出。魏庆斌等进行了电解生产 $\text{Al} - \text{Ti}$ 合金的工业试验，同时也取得了较好的效果，有关学者也作了一定的研究^[18-20]。因此，向铝电解槽中同时加入 TiO_2 时，可生产出铝钛合金。

上述研究者的结果表明可以通过电解法直接生产铝钛合金，但产品中钛含量不能超过2%，且随着钛含量的增加，电流效率有不同程度的下降，也无法得到含钛量较高的铝合金。本书对电解法生产铝钛合金中钛的电化学过程进行分析，有望对合金中钛含量的提高和电流效率的提高提供理论上的指导。

在有关钛合金的研究中发现，合金中加入一定量的硼，对细化晶粒、提高产品性能均有明显作用。因此，明确熔盐电解质中铝、钛、硼3种离子的共沉积电化学还原机理具有重要的实际意义。

石青荣在硼的电化学还原中，采用循环伏安法和卷积技术法，研究了在LiF-NaF低共熔体中，以 KBF_4 形式加入的硼在氟化物熔盐中电化学还原为3电子一步反应，且受扩散控制，反应过程可逆，硼在铂电极上形成可溶性产物。段淑贞、石青荣研究了氟化物熔体中电解沉积硼化钛的阴极过程，结果表明，当体系中硼钛摩尔比大于2时，钛硼可在同一电位下实现电解共沉积并反应生成硼化钛。文献[53-55]报道了氟化物熔体中电解沉积硼化钛的阴极过程，是在硼钛摩尔比大于2时，钛与硼可在同一电位下实现电解共沉积。南方冶金学院陈本孝研究指出，电解法生产铝钛硼合金的电化学原理。

邱竹贤教授在理论的指导下，在工业上进行了实践性研究：在960℃的铝电解槽工作温度下，利用纯铝的电解设备和电解质体系，采用纯铝的电解参数和工艺，向铝电解槽中同时加入 TiO_2 和 B_2O_3 粉，生产Al-Ti-B中间合金。并且在24kA铝电解槽上进行的电解Al-Ti-B中间合金的工业试验表明，利用工业纯铝电解槽直接电解生产Al-Ti-B中间合金是可行的。但也发现，随着时间的延长，阴极形状发生由凸到凹的变化，使电解生成Al-Ti-B中间合金无法正常进行。因此，生产中必须严格控制电解时的钛、硼含量。为了解决这种问题，要求我们对工业电解熔盐进行电化学分析，明确有关钛硼共析的还原机理和反应过程，掌握其反应步骤，可进一步控制电解时钛硼的含量，可实现钛硼不同摩尔比下的共同还原并结合生成Al-Ti-B中间合金，本书对此内容作了初步的研究工作。

综上所述，在电解低态铝合金的生产过程中，为了细化晶粒，提高产品性能，在冰晶石电解质中加入一定量的其他元素的化合物（ TiO_2 、 Al_2O_3 、 NaBF_4 、 CaF_2 等），这些化合物的引入带来了电解质成分的变化，从而使得电解质初晶温度也发生改变，影响了熔盐电解质的各项物理化学性质。电解温度作为铝电解生产过程中一个非常重要的工艺参数，在电解中起着至关重要的作用，电解温度与电解质初晶温度之间的差值称之为过热度。实际生产经验表明，过热度可适当控制在7~10℃之间，使得电解电流效率较高^[21-22]。而要获得最佳的电解温度，就必须对电解质的初晶温度进行准确的测定。本书将对电解质的初晶温度的在线检测方法作初步设计性的研究，为工业电解铝钛合金提供一条可行的测温方法。

1.5.2 电解质初晶温度的测定现状及存在的问题

高温熔盐电解质的初晶温度对熔盐电解生产的电流效率有着很大的影响，引起了研究者的极大兴趣。目前，研究者们在此方面做了一定量的研究工作，仍存在不少难以克服的实际性问题。在工业生产中，由于电解槽内存在高温强腐蚀性电解质熔体，所以到目前为止，国内外对电解槽内许多参数无法直接测量，如电解质初晶温度、氧化铝浓度等只能

靠现场取样在实验室中用传统的方法进行化验分析，分析一个样品需 1~2d 时间，且取样过程因人为因素带来很大误差，因此，很难及时地指导生产操作，出来的结果对生产毫无指导意义，给生产操作和自动控制的实施带来很大困难。

为了解决这些问题，国内外许多科研人员投入了大量的精力，致力于电解槽参数在线测量传感器、测量方法的研究工作，并取得了一定的效果。挪威工业大学科研人员于 1994 年研制成功世界上第一台铝电解槽多参数测定传感器，并于 1996 年研制成功与此配套的二次仪表。该仪器可测量电解槽中电解质的温度和初晶温度，并根据测定的有关参数可计算电解质流速以及电解质与炉帮间的传热系数和电解槽中氧化铝浓度的变化量。此外，将氧化铝浓度的变化量送入电解槽控制箱中可实现氧化铝浓度在线控制，使电解槽在高效、平稳状态下运行。但该设备要求条件较高，在一般情况下难以实现在线的检测，且价格昂贵，寿命较短。

铝电解槽温度的连续测量，对于实时监控电解槽运行状况，对其运行状况进行综合分析并加以控制，从而使电解槽各项技术指标达到最佳值，具有重要意义。然而，铝电解槽的连续测温是一个国际性的难题。主要原因有两个，其一是，电解槽内电解质呈现强腐蚀性。其二是，电解槽内部温度高，正常工作时大约在 940~970℃ 之间，出现“效应”时可能达到 1000~1200℃。在接触测量法中，可采用的温度传感器有热电偶和光纤等。然而，高温下金属活性增强，电解质对热电偶（铠装）有很强的腐蚀作用，难以用来连续测温。而光纤抗折强度低，由于铝电解槽上面不断地有氧化铝结渣，封住进料口，不能抵抗进料时敲打氧化铝结渣层带来的冲击，也难以用来连续测温。接触测量法如红外测温等，受环境温度、测量精度、成本等影响，在实际中应用较少。目前，在工厂里实用的仍然是间断测温，即每隔一段时间用热电偶进行一次测量，一般是每周 1~2 次。即便如此，热电偶的使用寿命仍然很短，一只热电偶仅能测量几十个电解槽就腐蚀坏了，而一般的铝厂都有数百个电解槽，能源浪费严重。郑州大学物理工程学院张全法等提出了利用温度平衡原理对铝电解槽进行连续测温的方法。仍然采用热电偶进行直接测量，但测量是在电解槽外面进行的，不接触电解槽内的电解质，而利用负反馈来减小环境温度的影响。初步实验表明，这种方法使得铝电解槽温度的低成本、连续测量成为可能，但由于没有直接接触电解槽使得测量精度不够高，且温度记录数据严重滞后。

目前，按照有关材料报道，电解槽测温大都采用普通热电偶，使用传统的降温曲线法进行在线检测，一般测定铝电解槽的温度是使热电偶与电解质的传热达平衡后读取热电偶的感温，此方法准确可靠。由于高温熔体的强烈侵蚀，热电偶寿命很短，该方法要求测量时需将电解质从电解槽中取出，单独进行测量。因此，该方法既不经济又增加劳动强度，同时还会影响电解槽的稳定性，测量结果滞后。鉴于经济上及劳动强度等因素，生产过程中要数天才测温一次，这远远不能满足铝电解槽控制和生产管理的需要。许多学者就铝电解的温度问题进行过大量研究，Pechieney 采用一个三级服务系统来测算电解槽的温度；中南大学研究了一种动态测温方法，这些方法均未能在工业生产过程得到广泛应用。寻求一种较经济又能满足工业生产要求精度的测温方法是一件很有意义的工作。

为了解决这一生产迫切要求的技术问题，有关专家研究指出：在铝冶炼中，电解质浓度或电解槽温度，其中之一如果能在线检测出来，则铝冶炼中的主要技术问题迎刃而解。

为此,本研究课题在中国有色金属工业总公司科技局立项,列入铝电解槽温度在线检测课题。目前,国内从事铝电解槽温度在线检测技术研究的有中南大学、东北大学、中国铝业总公司技术经济研究院等多家单位。其中前两个单位开展这项研究较早,并取得一定成果。20世纪90年代初,中南大学通过了一项技术鉴定,该技术可定期把传感器插入电解槽中,待温度测出后,再将传感器提起。该项成果使电解槽测温技术研究向前推进了一步。但严格讲,这还不是连续在线检测技术,也没有得到大面积推广使用。东北大学近年推出一种铝电解槽测温传感器,用于人工定期监测电解槽温度,其寿命较普通套管要长,同时带仪表,对测出温度自动校正,给企业带来方便。涉及该技术研究,可能还有些单位,还有些成果,但总体来讲,至今都没有根本解决在线检测问题。按照相关材料的报道,目前,在国外一些著名铝厂也没能实现铝电解槽温度在线检测技术,他们仍是由人工每天定期检测电解槽温度,然后手工录入计算机,作为控制的参考数据。因此,该项温度在线检测技术也是正在研究的课题。

基于上述原因,作者在综合分析大量文献的基础上,结合实际工业生产现状,在传统的降温曲线法的基础上,提出了利用升温曲线测定电解质初晶温度的方法,该方法有望对现行铝电解槽温度在线检测有所帮助。

总之,采用电解法,利用纯铝的电解设备和电解质体系,采用工业纯铝的电解工艺,可实现电解生产中间合金,在获得高质量的中间合金的同时又可以降低中间合金的高成本和高能耗。但是由于采用电解法生产铝钛合金引入了其他化合物,影响了电解质初晶温度,带来了测温上的技术难题。并且生产出来的铝合金其钛含量低于2%,同时钛含量较高时,造成电解效率等电解指标的下降等,这些问题将会影响到中间合金采用该方法进行大规模的工业生产及其应用。

1.6 本书研究的主要内容

电解生产低钛铝合金是一种全新的加钛方式。电解加钛的方法在理论上是可行的,但在具体生产过程中存在的客观问题是:电解质中加入一定量的二氧化钛,不可避免地对电解质物理化学性质带来一定的影响,因而也影响了电解生产效率。实际的电解过程中,二氧化钛的加入对合金电解参数和电解槽的运行状况、能源和原材料消耗均有不同程度的影响。因此,在电解低钛铝合金的生产过程中,明确电解质物理化学性质,研究其电化学反应机理,对于指导铝合金的工业化生产具有现实的指导意义和科学价值。本书主要对电解过程中有关电流效率下降,二氧化钛的电化学反应机理,铝、钛离子共析以及电解质温度的控制与测量等问题做了深入细致的研究,有望对电解槽的各项性能的稳定或提高产生一定帮助,实现实际中的应用,从而可以促进电解低钛铝合金的工业化生产,带来较大经济效益和社会效益。

目前,在冰晶石的电解液中的石墨电极和铝阴极上研究钛、硼的析出问题仍是一块涉足比较少的领域,而电解法生产铝钛合金中急需解决在不同熔盐中钛离子在不同电极上的还原机理,以便对工业电解铝生产提供一定的指导。

本文在实验室条件下,使用差热法对电解质的升温曲线和降温曲线进行研究,说明了