

低温铝电解

阚洪敏 邱竹贤 张刚 著



东北大学出版社
Northeastern University Press

低温铝电解

阚洪敏 邱竹贤 张刚 著

东北大学出版社

• 沈 阳 •

© 阚洪敏 邱竹贤 张 刚 2009

图书在版编目 (CIP) 数据

低温铝电解 / 阚洪敏, 邱竹贤, 张刚著. — 沈阳: 东北大学出版社,
2009.3

ISBN 978-7-81102-665-8

I . 低… II . ①阚… ②邱… ③张… III . 低温—氧化铝电解 IV
.TF821.032.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 033660 号

出 版 者: 东北大学出版社

地址: 沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号

邮编: 110004

电话: 024—83687331 (市场部) 83680267 (社务室)

传真: 024—83680180 (市场部) 83680265 (社务室)

E-mail: neuph @ neupress.com

网址: <http://www.neupress.com>

印 刷 者: 沈阳中科印刷有限责任公司

发 行 者: 东北大学出版社

幅面尺寸: 170mm × 240mm

印 张: 8.75

字 数: 166 千字

出版时间: 2009 年 3 月第 1 版

印刷时间: 2009 年 3 月第 1 次印刷

责任编辑: 石玉玲 向 荣

责任校对: 苏 童

封面设计: 唐敏智

责任出版: 杨华宁

ISBN 978-7-81102-665-8

定 价: 28.00 元

前 言

目前，铝工业是世界上最大的电化学工业之一。铝的产量仅次于钢，居各种有色金属的首位。由于铝具有质轻、良好的导热性和导电性、可加工性，以及能够构成合金等优良的性能，已经成为有色金属中应用最为广泛的金属之一。例如，应用在建筑和结构材料、运输装置、饮料罐及其他包装材料、电力输送线、日用品和机械设备等方面。

传统的霍尔-埃鲁法在电解生产铝时通常在温度为 950~970℃ 进行，这种方法具有能耗高、操作复杂和释放大量污染物等缺点。据统计，目前我国生产 1t 铝的电耗约为 13000kW·h。为了有效地节约能源，各国研究者都在探索新的节能方法。在这种背景下，低温铝电解应运而生，并且得到了研究者广泛的关注。低温铝电解的特点是能够有效地提高电流效率，降低能耗和延长电解槽寿命。此外，有利于惰性电极和绝缘侧衬材料的使用。若电解温度从 950℃ 降低到 900℃，则生产 1t 铝可以节约电能 900kW·h。若低温电解质与惰性阳极、惰性阴极、惰性侧壁和多室槽配合应用，则可以大幅度地降低电能消耗，并且改善工业生产环境。

早期的研究主要是在冰晶石体系下进行的，研究者从降低该体系的电解质的初晶温度入手，通过加入 AlF_3 、 CaF_2 和 MgF_2 等添加剂改善并提高该体系的电解质的物理化学性质。近几年来，一些研究者开始尝试着在氯化物体系下进行室温或者接近室温的铝生产方法的研究。例如， NaCl-AlCl_3 熔盐体系中铝的电沉积、在有机溶液中进行铝的再生和精炼，以及把离子液体用于新法炼铝等。

本书内容的主要部分取材于阚洪敏博士在攻读博士学位期间的研究成果，该成果是在邱竹贤院士的指导下取得的。课题中所涉及的与计算机软件相关的部分内容是由沈阳工业大学软件学院教师张刚参与共同设计的。本书针对氟化物体系(冰晶石体系)和氯化物体系下低温铝电解进行了阐述。对氟化物体系，主要阐述了在冰晶石体系下电解质的初晶温度、密度和电导率等研究成果。初晶温度、密度和电导率是电解质重要的物理化学性质，对于铝电解的生产质量、产量和电能节省具有重要的意义。本书阐述了在冰晶石体系下电解质的初

晶温度、密度和电导率的测定方法。通过 34401A 型数字万用表与计算机串口相结合, 利用步冷曲线方法确定电解质的初晶温度。通过东北大学炼铁研究所研制的 RTW-09 型熔体物性综合测定仪, 根据阿基米德定律测定了电解质的密度。通过选择热解氯化硼作为电导池, 同时使用 PGSTAT30 恒电位仪和 BOOSTER20A 电流扩展仪在高频范围内用小振幅的正弦波信号进行阻抗测量, 利用 CVCC 法测定了电解质的电导率。此外, 阐述了 AlF_3 , CaF_2 , LiF 的加入和低质量分数 NaCl 的加入对电解质的初晶温度、密度和电导率的影响, 并得到相应的回归方程。实验的结果证明了这些方法的采用可以有效地提高数据测量的准确性和可靠性, 添加剂的配合使用有效提高了电解质的物理化学性质。

针对氯化物体系, 使用循环伏安法、计时电位法和计时电流法分析了接近室温的铝的电化学沉积机理和成核过程, 以便更好地理解在氯化物体系下电极上所发生的电化学反应。分析了电流密度对表面形貌和对沉积物与基体结合力的影响, 同时, 从实用性出发, 分析了高电流密度下铝基体上电沉积过程, 以便确定氯化物体系作为铝电解的电解质的可行性。

希望通过对氟化物体系的研究可以进一步改善冰晶石体系下电解质的物理化学性质, 以便为低温铝电解生产提供依据。通过对氯化物体系的研究进一步挖掘低温铝电解的新方法。希望研究的成果能够在为铝工业生产提供可靠参考资料的同时促进铝工业的发展。

本书的出版得到了沈阳大学科学技术研究中心各位领导的关心和支持, 以及沈阳大学研究生部的资助。本书的研究内容曾得到东北大学材料与冶金学院王兆文教授和张延安教授的指导, 在此一并表示感谢!

由于作者水平有限, 书中难免有错误和疏漏之处, 敬请广大读者批评指正。

作者

2008 年 12 月于沈阳

目 录

第 1 章 低温铝电解概述	1
1.1 炼铝的发展历史	2
1.2 冰晶石体系低温铝电解的发展及应用前景	6
1.3 氯化物体系电沉积铝的发展及应用前景.....	13
1.4 低温铝电解的主要研究内容.....	17
本章参考文献	18
第 2 章 冰晶石体系低温铝电解的理论基础	27
2.1 低温铝电解质的组成和发展.....	27
2.2 低温铝电解质的性质.....	31
2.3 添加剂的作用.....	33
2.4 炭粒和氧化铝沉淀对电解质电导率的影响.....	36
2.5 低温铝电解中氧化铝的溶解.....	37
2.6 低温铝电解的电极过程.....	38
2.7 低温铝电解与惰性电极相结合.....	39
2.8 低温铝电解与节能的关系.....	39
本章参考文献	41
第 3 章 冰晶石体系低温铝电解的初晶温度	45
3.1 初晶温度对冰晶石体系铝电解的影响.....	45
3.2 初晶温度的测定方法.....	46
3.3 添加剂对冰晶石体系初晶温度影响的应用试验研究.....	48
3.4 本章小结.....	53
本章参考文献	54

第 4 章 冰晶石体系低温铝电解的密度	57
4.1 密度对冰晶石体系铝电解的影响	57
4.2 密度的测定方法	57
4.3 添加剂对冰晶石体系密度影响的应用试验研究	60
4.4 本章小结	65
本章参考文献	65
第 5 章 冰晶石体系低温铝电解的电导率	67
5.1 电导率对冰晶石体系铝电解的影响	67
5.2 电导率的测定方法	67
5.3 添加剂和温度对冰晶石体系电导率影响的应用试验研究	73
5.4 电导活化能的计算	79
5.5 本章小结	80
本章参考文献	80
第 6 章 氟化物体系电沉积铝的理论基础	83
6.1 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 熔盐体系的溶剂性质和离子结构	83
6.2 电沉积铝的条件	85
6.3 电沉积铝的形成	85
6.4 成核的机理	86
6.5 沉积层质量的控制	89
本章参考文献	90
第 7 章 氟化物体系铝电沉积的电化学	91
7.1 电化学在电沉积控制过程中的应用	91
7.2 电化学实验采用的测定方法	91
7.3 电化学方法对铝电沉积过程影响的研究	94
7.4 本章小结	108
本章参考文献	109

第 8 章 氯化物体系铝的恒电流沉积	111
8.1 熔盐电沉积的影响因素	111
8.2 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 熔盐中铝的恒电流沉积方法	112
8.3 铝在铜电极上的电化学沉积	113
8.4 铝在铝基体上的电化学沉积	124
8.5 本章小结	125
本章参考文献	129

第 1 章 低温铝电解概述

铝在自然界中分布极广，地壳中铝的质量分数约为 8%，仅次于氧和硅，居第三位。铝是一种银白色的轻金属，具有密度小、耐腐蚀、良好的导热性和导电性、可加工性等优良性能。目前已经被广泛应用在交通运输、航空航天、冶金工业、农业，以及日常生活等诸多方面^[1]。铝工业是世界上最大的电化学工业，目前全世界铝的产量仅次于钢，居各种有色金属的首位。铝工业的发展水平是一个国家工业水平，特别是国防工业和航空航天工业发展水平的重要标志之一。“十五”期间我国铝产品主要消费情况如表 1.1 所示。

表 1.1 “十五”期间我国主要行业铝产品消费情况 万 t

项目名称	2000 年	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	年均递增率/%
建筑业	166	168	175	220	260	280.8	11.09
交通运输业	62	72	80	92	112	128.8	15.75
输配电装备制造	55.1	62	65	88	99	101	12.88
包装材料	44.6	32	38	45	51	55	4.28
日用消费品	44.8	61	68	70	80	85	13.67
机械制造	52.8	44	52	58	68	72	6.4
其他行业	44.9	36	46	56	68	78	11.88
全部铝产品消耗量	470.2	475	524	629	738	800.6	11.23

表 1.1 中的数据表明，自 2000 年起，我国主要行业铝产品消费呈逐年上升趋势。例如，建筑业在 2000 年铝产品消费是 166 万 t，2001 年是 168 万 t，到 2005 年已经达到 280.8 万 t，年均递增率为 11.09%。

在电解生产铝时，传统的霍尔-埃鲁法通常在 950~970℃ 进行，这种方法具有能耗高、操作复杂以及释放大量的污染物等缺点。据统计，目前我国每生产 1t 铝的电耗约为 13000kW·h。为了有效地节约能源，各国都在探索新的生产铝的节能方法。在这种情况下，低温铝电解受到研究者广泛的关注。这种方法不仅能够有效地提高电流效率，降低能耗，而且能够延长电解槽的寿命。此外，有利于惰性电极材料和绝缘侧衬材料的使用。目前低温铝电解的研究主要从降低电解质的初晶温度入手。但是随着电解温度的降低，出现了一系列问题，例如电导率低，阴极结壳，氧化铝溶解度小和溶解速度慢等。在冰晶石体

系低温铝电解研究进行的同时，一些国外的研究者开始了室温或者接近室温的氯化物体系低温铝电解的研究。采用的方法包括 NaCl-AlCl_3 熔盐体系中铝的电沉积、有机溶液中进行铝的再生和精炼，以及把离子液体用于新法炼铝等。

1.1 炼铝的发展历史

炼铝的历史大体上可分为两个阶段，分别是化学炼铝和电解炼铝^[2]。最初，金属铝的制取是采用化学方法。而今天主要采用的金属铝的制取方法是电解法。

1.1.1 化学炼铝

1825年，丹麦的 Oersted 通过采用钾汞还原无水氯化铝的方法得到一种灰色的金属粉末。在研磨时，这些金属粉末呈现出金属光泽。然而，当时未能对其加以鉴定。1827年，德国的 Wohler 通过采用钾还原无水氯化铝的方法得到少量的细微的金属颗粒。1845年，他通过采用使氯化铝气体通过熔融的金属钾表面得到了金属铝珠，每颗铝珠的质量为 10~15mg。而后，铝的一些物理和化学性质得到了初步的测定。1854年，法国的 Deville 通过采用钠代替钾还原 NaCl-AlCl_3 络合盐的方法制取了金属铝。当时，铝被称为“泥土中的银子”。钠和钾同为一价碱金属，但钠的相对分子质量比钾小，且制取相同质量的铝所需钠的质量少于所需钾的质量，所以使用钠比较经济。1855年，Deville 在巴黎世界博览会上展出了 12 块小铝锭，这些铝锭的总质量约为 1kg。1854年，在巴黎附近建成了世界上第一座炼铝厂。1865年，俄国科学家 Бекетов 提议采用镁还原冰晶石的方法生产铝。后来，这一方案在德国 Gmelingen 铝镁工厂被采用。从 1887 年到 1888 年，采用电解方法炼铝的工厂开始投入生产。此后，化学炼铝方法渐渐不再采用。在此之前的近 30 多年里，采用化学炼铝法总共仅生产了约 200t 铝。

1.1.2 电解炼铝

在采用化学法炼铝期间，一种新型的炼铝方法悄然出现。继英国的 Davy 之后，德国的 Bunsen 和法国的 Deville 开始了电解法炼铝的研究。在 1854 年，Bunsen 发表了电解法炼铝试验的总结报告，报告中指出通过电解 NaCl-AlCl_3 络合盐可以得到金属铝。此后，虽然冰晶石-氧化铝熔盐电解法的应用日益盛行，但是世界各国对氯化铝电解法的研究始终没有停止过。1973 年，美国铝业公司 Alcoa 宣布，在经过了 15 年的研究之后，成功地研制了氯化铝电解法。

该方法的主要特点是采用多室槽。之后，该公司在德克萨斯州的 Palestine 建立了一座试验工厂，该工厂的年生产能力为 15000t。1976 年，该工厂开始投入工业性试验。

Alcoa 公司的炼铝方法使用氯化铝酸盐熔体作为电解质。和传统的 Hall-Heroult 法相比，具有许多优点，是很有前景的炼铝新方法。Alcoa 的氯化铝电解法包括三个步骤，首先，采用拜尔法或者其他方法制取纯氧化铝；其次，把氧化铝、炭和氯气在高温下进行反应生成氯化铝，然后，电解氯化铝得到铝和氯气；最后，再返回氯气去氯化氧化铝。其简明流程如图 1.1 所示。

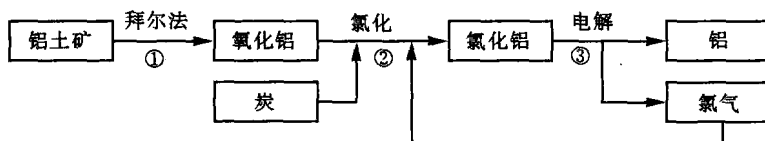
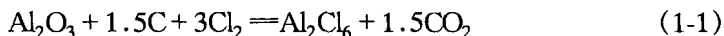


图 1.1 Alcoa 氯化铝电解法的简明流程图

公式(1-1)和公式(1-2)分别表示了氧化铝、炭和氯气在高温下反应生成氯化铝的反应过程，以及电解氯化铝得到铝和氯气的反应过程。



电解槽是多室槽，它的外面是一个钢壳，内部砌筑耐侵蚀的非导电性耐火材料，槽内留有储存铝液的空间，其上部为耐火材料衬砌的盖子。经过盖子上的孔洞，供入原料氯化铝，并排出电解产物铝液和氯气。电解槽内有若干个双极性电极，上下配置，极间距离大约 1.3cm。电解槽的日产铝量达到 13t 以上，每生产 1kg 铝的电耗为 9.5kW·h。阳极上析出来的氯气从槽内上升时引起电解液对流和循环运动，有助于把铝液从阴极上清扫掉并把供入的氯化铝带进各个电解室内。

氯化铝电解法中所用的电解质组成是： $\text{AlCl}_3 = 5\% \pm 2\%$ ， $\text{NaCl} = 53\%$ ， $\text{LiCl} = 42\%$ （本书除特殊说明外，所指均为物质的质量分数）。电解质中的少量杂质是 $\text{MgCl}_2(0.2\%)$ ， $\text{KCl}(0.5\%)$ ， $\text{CaCl}_2(1\%)$ 。此种电解质的电导率大约是 $4.0\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

该法在电解时采用炭阳极和炭阴极。由于氯气并不与石墨阳极发生反应，所以原则上阳极并不消耗。为保证石墨阳极有较长的使用寿命，需要严格控制电解质内的氧化物，其质量分数不得超过 0.03%。因为氧化物会进行电解，在阳极上生成二氧化碳，从而消耗石墨阳极。

氯化铝的分解电压是 1.81V 左右。根据 Alcoa 报道，当电流密度为 0.8~

2.3A/cm² 时, 单槽电压是 2.7V。其中, 阳极电压为 0.37V, 电解质电压降大约是 0.5V, 其余是导线和电极中的电压降。

Alcoa 氯化铝电解法的能量消耗包括: 氯化过程和电解过程中的能量消耗。

从经济和技术角度来看, 氯化铝电解法是吸引人的, 因为与氧化铝电解法相比, 氯化铝电解法具有以下优点。

- ① 电解温度接近铝的熔点, 比氧化铝电解法低得多。
- ② 炭阳极不消耗。
- ③ 可采取较大的电流密度, 因为在氯化物溶液中发生阳极效应的临界电流密度较大。

④ 采用多室槽和比较小的极距, 使电能消耗明显降低。

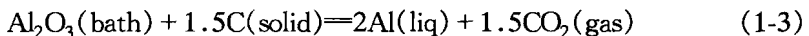
⑤ 可免除强磁场的影响。

但是氯化铝电解法也有其自身的缺点, 主要缺点如下。

① 它需要一个额外的氯化步骤, 这也是消耗能量的, 因为生产 1t 铝需要 5t 氯化铝, 氯化铝的价格比氧化铝贵得多; 而且在电解过程中产生的氯气需要循环返回去氯化氧化铝。

② 氯化铝吸水性强, 容易在电解槽内产生沉淀。Deville 除了电解 NaCl-AlCl₃ 络合盐之外, 还电解该络合盐和冰晶石的混合物, 以得到金属铝。Deville 可能是认识到氧化铝可溶于熔融氟盐的第一个人。当时用蓄电池作为电源, 不能获得较大的电流, 而且价格昂贵, 因此电解法不能应用于工业生产。当发电机被发明并加以改进之后, 电解法才开始用于工业生产。

1883 年, 美国科学家 Bradley 提出利用氧化铝可溶于熔融冰晶石的特点电解冰晶石-氧化铝熔盐的方案。三年之后, 即 1886 年, 美国的 Hall 和法国的 Héroult 通过实验不约而同地申请了冰晶石-氧化铝熔盐电解法炼铝的专利, 并且得到了批准。这就是历来所称的 Hall-Héroult (霍尔-埃鲁) 法。1888 年, 美国匹兹堡电解厂开始用冰晶石-氧化铝熔盐电解法炼铝。瑞士冶炼公司也在同时采用该法炼铝。此后, 该法一直是唯一可以适用于大规模工业生产金属铝的方法。这种电解法是将氧化铝溶解在熔融的冰晶石中, 并向熔盐通入直流电进行电解以制取金属铝。这种电解铝是目前生产铝的主要方法, 所生产的铝约占铝总产量的 95%^[3]。Hall-Héroult 熔盐电解法炼铝的基本原理^[4]可以表示如下。



Al₂O₃ 溶解在以冰晶石 (Na₃AlF₆) 为主要成分的高温熔盐中, 在直流电的作用下, 阴极和阳极上发生电化学反应, 含氧络合离子在阳极上放电并氧化碳

素阳极放出 CO_2 (体积约占 75%~80%) 和 CO (体积约占 20%~25%), 含铝络合离子在阴极上放电得到熔融的金属铝^[5-6]。在工业电解槽内, 电解质通常由 95% 冰晶石和 5% 氧化铝组成, 电解温度为 950~970℃。电解液的密度约为 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$, 铝液密度为 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$, 两者因密度差而上下分层。铝液用真空抬包抽出后, 经过净化和过滤, 烧铸成商品铝锭, 其纯度可达到 99.5%~99.8%。阳极气体还含有少量的氟化物、沥青烟气和二氧化硫。经过净化后, 废气排入大气, 收回的氟化物返回电解槽中。

自从冰晶石-氧化铝熔盐电解法发明以来, 全世界的原铝产量迅速增长。1890 年正是电解法诞生伊始, 铝产量只有 180t, 2005 年铝产量达到 3189 万 t。近几年世界铝产品增长情况^[7]如表 1.2 所示。

表 1.2 世界铝产销增长情况 万 t

项目名称	2000 年	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	年均递增率/%
氧化铝产量	4811.9	4848.8	4878.5	5259.1	5487.2	5615.7	3.14
电解铝产量	2441.8	2443.6	2607.6	2800.0	2992.3	3189.5	5.49
电解铝消费量	2505.9	2372.2	2537.1	2760.5	2988.8	3165.0	4.76
再生铝产量	819.7	762.4	764.9	765.6	756.0	760.5	—

从表 1.2 可以看出, 世界铝产销增长呈上升趋势。在 2000 年电解铝产量为 2441.8 万 t, 在 2001 年为 2443.6 万 t, 到 2005 年达到 3189.5 万 t, 年平均递增率为 5.49%。随着中国铝工业的高速发展, 电解铝产能占全球电解铝产能的 1/4 左右, 居世界第一位。目前国内的电解铝厂有 120 家左右, 电解铝总产能达到 1070 万 t。在建铝产能还有 300 万 t 左右, 均采用 160kA 以上大型预焙槽。在 2010 年前全国电解铝产能可达到 1300 万 t。我国电解铝行业“十五”期间高速发展。电解铝产量由 2000 年的 298 万 t 提高到 2005 年的 781 万 t, 年均增长率为 21.18%。图 1.2 为近几年我国电解铝产量。

长期以来, 铝工业一直在探索炼铝的新方法, 以进一步增加单槽铝产量, 节省电能消耗量, 改善劳动条件, 降低生产成本。在目前存在的方法中, 降低电解温度是最佳方法之一。经过一百多年的发展和改善, 电解铝生产在氧化铝原料生产、电解质改良、提高电流效率、降低炭素材料消耗和环境保护等方面都取得了巨大的进步^[8-9], 现代铝电解工业的生产规模也逐步扩大。21 世纪伊始, 我国 350kA 的大型电解槽和法国 500kA 的特大型预焙槽相继出现, 铝电解工业已经进入了一个崭新的发展阶段^[10]。

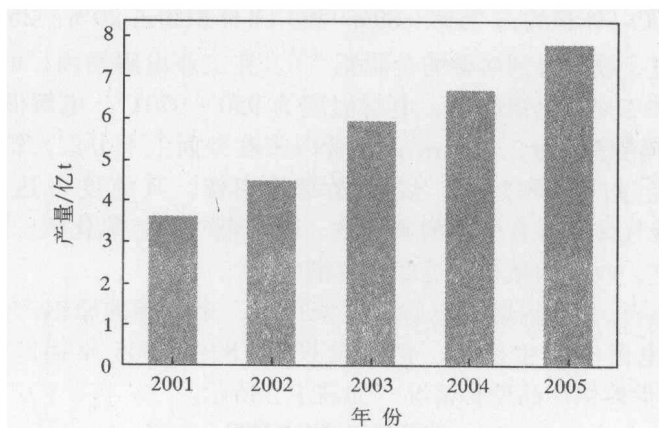


图 1.2 “十五”期间我国电解铝产量

1.2 冰晶石体系低温铝电解的发展及应用前景

低温铝电解的目标是要降低工业槽的电解温度。由于铝的熔点是 660°C ，故要得到液体铝，电解温度只要达到 $850\sim 900^{\circ}\text{C}$ 即可。目前 950°C 左右的电解温度，不仅浪费了很多电能，而且增加了杂质在铝中的溶解度。邱竹贤院士等早在 20 多年前就开始从事这方面的理论研究，已经做了大量的工作。他所在的实验室已建成 1000A 半工业试验电解槽，为深入开展这方面的实验研究工作创造了条件。低温铝电解最大的优点是降低了铝在电解质中的溶解度，因此可以提高电流效率，在工业电解槽中，一定的温度范围内，温度每降低 10°C ，电流效率提高 1%。

目前，研究大幅度降低铝电解温度的方案很多。一种是使用低分子比电解质，即轻电解质，铝液下沉。邱竹贤院士和高炳亮在 200A 电解槽进行低温铝电解试验，当电解温度为 845°C 时，可以达到 96%~98% 的电流效率^[11]。第二种是采用含有钡盐的重电解质，铝液上浮，即前苏联 Поляков 所提出的铝液上浮的低温铝电解法^[12]。卢惠民等采用重电解质体系，在 1000A 实验槽中， 750°C 的条件下可以获得 90.5% 的电流效率，且 1t 铝能耗为 $12300\text{kW}\cdot\text{h}$ 。他们认为铝液上浮的电解过程是可行的，有发展前景^[13-15]。最近，S. Rolseth 报道了重电解质的低温铝电解，在氟化物电解质体系中，铂为阳极， TiB_2 为阴极，可以获得 80%~90% 的电流效率^[16]。第三种是采用氧化铝悬浮的电解质，铝液下沉，即美国 Beck 的悬浮氧化铝电解法^[17-18]。该方法的电解温度为

750℃, 电解质溶液的密度为 2.0g/cm³, 相应的铝液密度为 2.36g/cm³, 氧化铝的密度为 1.0g/cm³, 所受氧气的托力, 以悬浮体的方式弥散在电解质中。这几种方案都用氧化铝作炼铝的原料, 配合惰性阴极、惰性阳极和绝缘侧壁。一些方法的电解温度可以降低到 800℃ 以下, 生产 1t 铝的电耗可降低到 12000kW·h 以下。虽然这些研究结果表明了低温电解的可行性, 但是在工业上应用还需要做很多的工作。因此, 低温铝电解仍然是铝工业上节电的重大研究课题。

1.2.1 低温铝电解中各种添加剂的应用

在低温铝电解中, 常用的添加剂包括氟化镁、氯化钠、氟化钙等。氟化镁能够降低电解质初晶温度。研究表明, 加 1% 的氟化镁, 大约可以降低初晶温度 5℃。氟化镁还可以减小冰晶石-氧化铝溶液对炭素材料的湿润性, 也就是说, 使湿润角增大, 这在铝电解过程中起到有益的作用。一方面促进炭渣同电解质的分离, 另一方面减小了电解质在炭素内衬中的渗透, 从而可以延长内衬的使用期。由于炭渣从电解质中分离出来, 电解质的导电性有所改善, 所以氟化镁间接起到提高电解质导电性的作用。氟化镁是一种矿化剂, 它能够促进边部结壳的生长。含氟化镁的电解质疏松, 有利于生产操作, 而且镁盐来源广泛, 价格低廉, 是一种优良的添加剂。添加氟化镁的缺点是, 铝中含有少量镁。三门峡天元铝业集团有限公司所采用的电解质中氟化镁的质量分数为 5.5%, 氟化钙为 5%, 氧化铝为 2.5%, NaF/AlF₃ 物质的量比为 2.3, 计算初晶温度为 920℃。经过调整后的电解质组成在应用于生产后, 电解温度从 950℃ 逐渐降到 925~935℃, 取得国内领先的经济技术指标^[19]。

氟化钙主要是原料中的氧化钙带来的。进入电解质中的氧化钙同冰晶石溶液发生反应生成氟化钙。工业电解质中氟化钙的质量分数为 3%~5%, 主要用于降低初晶温度。

氟化锂是很好的添加剂, 但其价格昂贵, 这妨碍了它的应用。氟化钾是唯一能够提高 Al₂O₃ 溶解度的添加剂^[20-21], 氟化钾的采用虽然解决了低温电解中 Al₂O₃ 溶解度低的缺陷, 但是钾盐对以炭素材料为内衬的电解槽而言是致命的, 它直接降低电解槽的寿命。

另外, 也可以通过添加氯化钠的方式降低电解质的初晶温度, 提高电导率和减小电解质的密度。高炳亮采用 Na₃AlF₆-AlF₃-Al₂O₃-NaCl-CaF₂-MgF₂ 电解质, 在 200A 电解槽内, 温度 845℃ 下进行电解。此电解槽采用 SiC 绝缘侧壁, 分子比为 1.8, 可以获得 96%~98% 的高电流效率^[22]。这是因为 NaCl 能够实现低温电解, 明显提高电流效率。邱竹贤院士预计, 添加 3% 以内的氯化钠,

并且与 3% 氟化镁相结合, 可以使电解温度降低 15~20℃, 电流效率提高 2%。同时他指出, NaCl 具有吸水性, 使用时应限制 NaCl 的用量, 不应超过 3%, 并应使用干燥的 NaCl, 使用前要彻底烘干^[23]。

1.2.2 低温铝电解质的重要性质

在铝电解领域中, 电解质物理化学性质是重要的研究内容。它直接影响并决定电解槽的技术操作, 对整个生产过程的控制至关重要。其中, 初晶温度、密度和电导率是电解质重要的物理化学性质, 这 3 个技术指标的控制对于铝电解生产的质量、产量和电能节省具有重要的意义^[1]。

为了改善电解质的物理化学性质, 通常加入 AlF_3 , CaF_2 和 MgF_2 , 有时也加入 LiF 等。对于加入 NaCl 的研究国内外相对较少, 尤其是添加低质量分数 NaCl。李国华等人的研究表明, 电解质熔体电导率随 NaCl 的增加而增大, 且 NaCl 明显降低电解质熔体的密度和初晶温度^[24]。

文献[25-37]中的研究对不同体系的铝电解质初晶温度、密度和电导率进行了测定, 并给出相应的统计公式, 但是由于测试手段以及人为误差等因素, 测量结果存在一定差异。文献[30, 33-35]中密度及电导率的经验公式是在前人对初晶温度测定的基础上得到的, 这给经验公式带来了误差积累。Choudhary 的电导率公式多年来一直被公认并沿用^[36], 但是 Choudhary 公式有其不足之处。首先 Choudhary 公式是很多人测定结果的回归方程, 误差较大。其次, Choudhary 公式是较高温度下(960~1000℃)测定结果的回归, 与现在较低温度下的电解不相适应。Wang 的电导率测定公式是现如今较为全面而相对使用较好的公式^[35], 但是测定体系中不包含 NaCl。

冰晶石体系熔盐离子电导率的研究近年来已经成为一个热门的领域。无论从理论还是从技术方面, 电导率均是电解质的一项重要参数。熔盐电导率与离子的运动有直接关系, 它取决于离子的本性和离子间的相互作用。当电导率同迁移数联系起来时, 离子的活动性就可以确定, 为更好地了解迁移过程机理, 这种资料是重要的。而且所研究的熔盐电导率有助于了解熔盐的结构。从应用的角度看, 熔盐电解生产铝在一定的电流密度和温度下进行, 极间距离取决于电解质的导电性, 导电性越大, 极距可以越大, 电流密度就越高。在相同极距下, 提高熔盐的电导率, 可以降低槽电压, 从而降低电能消耗。

测量熔盐电导率的传统方法是在一个固定的电导池中测定熔盐的电阻, 进而计算其电导率, 因此需要通过测定标准熔盐的电导率标定电导池常数。由于铝电解体系熔盐本身的一些特点, 如腐蚀性、高温性等, 限制了电导池材料的选择。此外, 由于铝电解系熔盐的电导率通常较大, 电阻较小, 因此选择测量

方法时需要考虑极化电阻、导线和电极电阻的影响,这使得测量铝电解体系熔盐的电导率的实验技术颇为复杂。多年来,提出了许多种熔盐氟化物电导率的测量方法。重点主要集中于电导池、电极材料、测量电桥的设计和测试技术等方面。对于冰晶石基熔盐电导率的测试结果也很多,但研究成果存在很大差异,一直没有取得一致。另外,对铝电解质电导率的研究局限于高温电解质的研究,基本在 1000℃ 左右。

传统的电导率的测量方法包括开尔文电桥法、惠斯顿电桥法、四电极法、交流阻抗法等。这些方法都是在固定电导池的情况下测定的,对电导池的一致性要求比较高。电桥法可以消除导线和电极电阻的影响,但是通过它获得的电解质电导率测量值再现性较差。四电极法不需要标定电导池常数,适用于很多电解质体系,却不适用于冰晶石基铝电解质电导率的测定。文献[35, 38-39]中提出一种新的测量方法,即变电导池常数(CVCC)法。该方法通过移动铂制圆盘电极改变电导池常数,提高电解质电导率测量值的再现性。由于 R 与电导池常数成线性关系,因此 $k = 1/[A(dR_m/dL)]$ 。该法得到的电导率公式不受外来因素影响,如高频和接触电阻。使用 CVCC 法测定熔盐的电导率时,只需要在一个固定的外加频率下,改变毛细管电导池的长度,再读出不同电导池长度时的电路总电阻值即可,没必要进行电阻对频率的外推分析,而且当使用交流阻抗法进行测定时,导线和电极电阻的去除步骤也可省略。

早期对于铝电解体系熔盐电导率的研究偏重于纯 Na_3AlF_6 及添加剂熔盐的电导率、当量电导率和电导率活化能。Edward^[40]测定了 Na_3AlF_6 , KCl , NaCl 熔盐的电导率随温度变化的关系,同时给出了三种物质的电导率活化能。Yim^[41]测定了熔融 LiF , NaF , KF , Li_3AlF_6 , Na_3AlF_6 和 K_3AlF_6 的电导率,以及当量电导率与温度的关系。Matiasovsky^[42]给出了 LiF , NaF 和 Na_3AlF_6 熔盐的电导率随温度的变化公式,以及三种物质的电导率活化能。

早期对于铝电解系混合物熔盐电导率的研究主要集中在简单的冰晶石-添加物二元体系,而且大部分仅作出了熔盐电导率随添加物质量分数变化的等温线。分析多以定性分析为主,偏重于介绍添加物对 Na_3AlF_6 熔盐电导率的影响。有些研究者还尝试着从熔盐微观结构的角度对等温线的变化趋势作出解释。

Edward^[43]测定了三个温度下不同组成的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaF}$, $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-CaF}_2$ 熔盐的电导率,认为同一温度下所研究熔体的电导率随添加物的增加呈线性降低关系,还给出了不同组成的这些二元体系熔盐的电导率活化能。