



铝在复杂铝电解质中的溶解损失量

冯 森¹, 张一帆¹, 刘兆顺¹, 刘爱民¹, 石忠宁¹, 王兆文¹, 邱仕麟², 高炳亮¹

(1. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110004;

2. 中国铝业郑州有色金属研究院有限公司, 郑州 450041)

摘 要: 氩气气氛下, 采用质量法测定铝在简单电解质(SE)、高钾电解质(HPE)和高锂电解质(HLE)中的溶解损失量。结果表明: 铝的溶解损失除了与铝的溶解反应和 Al_4C_3 的生成反应有关外, 还与铝-炭原电池的形成有关。在本文的实验条件下, 铝在简单电解质和高钾电解质中的溶解损失速率在 $0.18\sim 0.22\text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{min})$ 范围内, 远低于铝在高锂电解质中的溶解损失速率 $0.35\text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{min})$ 。高锂电解质中铝-炭电池反应造成的铝溶解损失速率远高于其他两种铝电解质。

关键词: 铝电解; 质量法; 复杂铝电解质; 铝溶解损失; 铝-炭原电池

文章编号: 1004-0609(2021)-09-2530-11

中图分类号: TF821

文献标志码: A

引文格式: 冯 森, 张一帆, 刘兆顺, 等. 铝在复杂铝电解质中的溶解损失量[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(9): 2530–2540. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37871

FENG Sen, ZHANG Yi-fan, LIU Zhao-shun, et al. Dissolution loss of aluminum in complex aluminum electrolytes[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(9): 2530–2540. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37871

铝是世界上产量和使用量最大的一种有色金属, 2019 年全球原铝产量达到 6369.7 万 t, 中国原铝产量达到 3510.5 万 t。目前工业上主要采用冰晶石-氧化铝熔盐电解法 (Hall-Héroult aluminum electrolysis process) 生产金属铝, 直流电耗超过 $13000\text{ kW}\cdot\text{h}/\text{t}$ 。电流效率是熔盐电解生产金属铝的一个重要经济指标, 而铝在冰晶石-氧化铝熔盐中的溶解损失是铝电解生产过程中电流效率降低的最主要原因之一^[1-2], 也是铝冶金工作者一直关注的问题。

目前, 铝在冰晶石基电解质中的溶解度研究已有较多的报道^[3-16]。1972 年, YOSHIDA 等^[4]在 $969\sim 1054\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 通过对电解生成的 O_2 进行标定, 得到铝在冰晶石(NaF 与 AlF_3 质量比为 $0.8\sim 2.3$, $CaF_2\leq 14\%$, $Li_3AlF_6\leq 20\%$, $NaCl\leq 10\%$) 熔盐中的溶解度, 发现添加 $0\sim 38\%\text{ K}_3\text{AlF}_6$ 和 $0\sim 10\%\text{ MgF}_2$

对铝在电解质中的溶解度没有明显的影响, 并推测了铝的溶解主要由与铝发生置换反应生成的金属钠和悬浮在电解质中的胶体铝两种形式组成。ARTHUR^[5]改进了 THONSTAD 等^[3]的研究方法, 将铝溶解实验之后的试样先与酒精或水反应测定电解质中的金属钠含量, 再与氢氧化钠或者盐酸反应测量电解质中金属铝含量, 实现了铝溶解度和钠溶解度的区分。ØDEGÅRD 等^[7]提出的溶解模型认为, 铝的溶解形式除了金属钠, 还存在 $Al_2F_3^-$ 、 $Al_3F_4^-$ 和 $Al_4F_5^-$ 等离子形式。DANIELIK 等^[10]根据自己的实验数据, 假设电解质中存在 Na 、 Al 、 AlF 和 AlF_2^- 等铝的溶解损失模式, 得到了最适合高温反应平衡的热力学模型。QIU 等^[17]和邱竹贤等^[18]在透明槽中观察到铝在冰晶石-氧化铝熔盐中的“金属雾”溶解现象, 并得到了如下结论: 铝在闭合电路中溶解量最大, 在开路电路中次之, 在阴极极化状态下最

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51434005, 51574070, 52004062)

收稿日期: 2020-11-24; **修订日期:** 2021-03-11

通信作者: 高炳亮, 教授, 博士; 电话: 13804019981; E-mail: gaobl@smm.neu.edu.cn

小。ZHANG 等^[1]发现当 NaF 与 AlF₃ 摩尔比为 2.2~3.0 时,添加 0~5%KF 对铝在冰晶石中的溶解度没有明显影响,并且认为铝的溶解主要归因于物理溶解和化学反应 $\text{Al}+3\text{NaF}=\text{3Na}+\text{AlF}_3$ 。袁敏娟等^[14]采用质量法测量了 Na₃AlF₆-K₃AlF₆-AlF₃ 电解质体系中铝的溶解度,结果表明铝饱和溶解的时间为 2 h,铝溶解度随初晶温度的升高而增大。

上述研究都是在氩气气氛中完成的,实验过程中使用非活性材质坩埚,容器完全封闭,这种研究方法的目的是阻止气氛和活性坩埚材质与铝反应而造成铝的损失。GJERSTAD 等^[19]使用氮化硼坩埚研究了二氧化碳分压、电解质深度、铝的热力学活性和传质条件的变化对氧化反应速率的影响,发现氧化反应的控制步骤是铝从熔盐/金属界面到熔盐/气体界面的传质过程。

在工业电解过程中,由于阳极选择性氧化导致剥落以及阴极的机械剥落,工业电解质内不可避免的会含有一部分炭粒和炭粉。因此铝的溶解损失不仅仅取决于铝在电解质中的溶解度和电解质上方的气氛,还会与电解槽的炭阴极和电解质中的炭有关。卢惠民等^[15]在双孔石墨坩埚中,采用质量法测量了铝在 NaF-AlF₃ 电解质体系中的溶解度,铝在电解质中 2 h 达到饱和,溶解度随分子比的减小而减小。杨振海等^[13]研究了石墨坩埚在通电和不通电状态下,金属铝在冰晶石-氧化铝熔液中的溶解度,结果表明铝在电解质中达到饱和的时间是 2 h,在通电状态下铝的溶解度明显减小。ØDEGÅRD 等^[20]在石墨坩埚中测量了碳化铝在铝电解质体系中的饱和溶解度,并得到碳化铝饱和溶解度与 NaF 与 AlF₃ 摩尔比、温度、氧化铝含量、氟化钙含量等参数的经验公式。

目前,全国各个铝厂采用含有 3%~5% CaF₂ 的 Na₃AlF₆-AlF₃-Al₂O₃ 作为铝电解质基本体系,通常称之为简单电解质。部分铝厂的电解质中还含有 KF 和 LiF,通常称之为复杂电解质^[21]。对比分析发现,电解质中氟化锂和氟化钾含量高的电解槽,其平均电流效率低于简单电解质的电解槽。前期研究表明,氟化锂^[22]和氟化钾^[11]对铝在电解质中的溶解度影响微弱,很难解释采用复杂电解质的电解槽电流效率低的原因。

文献中的研究主要包括铝在电解质中的溶解

度和铝在简单电解质中的溶解损失量。关于铝在复杂电解质中溶解损失量的研究几乎没有。针对上述问题,本文设计了一种动态研究方法研究铝在复杂铝电解质中的溶解行为,主要考察了溶解时间、分子比(本文以 NaF 与 AlF₃ 摩尔比表示, Cryolite ratio, CR)、KF 和 LiF 等因素对铝在电解质中溶解行为的影响,探究铝在复杂电解质中的溶解损失机制。

1 实验

1.1 化学试剂

氟化钠(AR, 98%)、氟化铝(无水级, 99%)、氧化铝(AR)、氟化钙(AR, 99.5%)、氟化钾(无水、AR、99%)、氟化锂(AR, 99%)、氟化镁(AR, 97.5%)均从阿拉丁购买。易吸水的氟化钾放入手套箱(MB200B, Germany, 水和氧含量 $<1 \times 10^{-6}$)中保存待使用,其他药品放在 120 °C 以上的烘箱保存待使用。高纯铝粒(99.999%)从福州英菲迅光电科技购买。

1.2 实验方法

本文采用质量法测定铝的溶解损失,实验装置图如图 1 所示。坩埚材质为高纯石墨坩埚,整个实验过程在氩气气氛下进行。将称好的电解质混合均匀,在 400 °C 下烘干 12 h。将烘干后的电解质装入坩埚,在管式电阻炉中加热到测试温度,待电解质

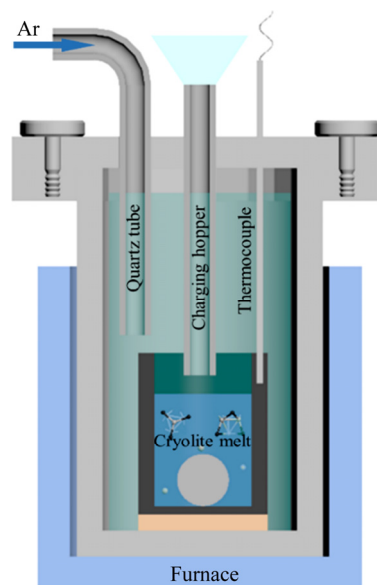


图1 铝溶解测量实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system for aluminum loss measurement

完全熔化,投入高纯铝,然后在实验温度下静止一定时间后,取出坩埚,使用大流量氩气快速冷却。常温下将坩埚刨开,取出铝球,对铝球多次挤压,变形的铝球表面上附着的电解质和碳脱落,这种处理方法可最大限度的降低机械剥离造成的铝损失。对处理后的铝球进行称量,计算铝的溶解损失。

本文测定了铝在9种电解质中的铝溶解损失,这九种电解质成分及对应的实验温度如表1所示。在9种电解质中,有3种简单电解质、3种高锂电解质和3种高钾电解质。电解质质量为20 g,电解质熔融后的高度为32~35 mm,具体数值与电解质组成和实验温度有关。加入的金属铝质量为4 g,铝在熔化状态下近似成球形,其表面积在6.99~7.02 cm²之间,具体数值与实验温度有关。在工业电解槽中,阴阳极之间的极距在35~50 mm之间,含气电解质层的厚度约为20 mm,因此金属铝液与含气电解质层的距离在15~30 mm之间。本测试中铝球顶部与电解质液面的距离在25~30 mm范围内,与工业电解槽铝液面到含气电解质层的距离接近,所得结果可用于评估工业电解槽中的铝溶解损失。实验温度设定在高于电解质初晶温度(T_{liquidus})10 ℃,金属铝在电解质中静止时间分别为5 min、30 min、60 min、90 min、120 min。

1.3 计算方法

本文采用3种指标来评价铝在电解质中的溶解损失。将铝的溶解过程以时间点为分界点分成5段:0~5 min为第一段;5~30 min为第二段;30~

60 min为第三段;60~90 min为第四段;90~120 min为第五段。第一种指标是铝球单位面积的溶解损失量 m_s ,其定义如式(1)所示;第二种指标是铝球单位面积的平均溶解损失速率 v_s ,其定义如式(2)所示;第三种指标是铝球单位面积的阶段溶解损失速率 $v_{s,i}$,其定义如式(3)所示。

$$m_s = \frac{\Delta m}{S} \quad (1)$$

式中: Δm 为溶解量,g; S 为铝球的表面积,cm²。

$$v_s = \frac{m_s}{t} \quad (2)$$

式中: t 为铝在电解质中的溶解时间,min。

$$v_{s,i} = \frac{\Delta m_i - \Delta m_{i-1}}{(t_i - t_{i-1}) * S} \quad (3)$$

式中: Δm_i 为第*i*段铝的溶解损失量,g; Δm_{i-1} 为第*i-1*段铝的溶解损失量,g; S 为铝球的表面积,cm²。

铝溶解损失与电解质的接触面积有关。本文将铝近似看成一个标准的球体,由于其直径小于坩埚的内径,因此可以认为球体的整个表面都与电解质接触,由此算出铝的单位面积损失量。铝损失速率在达到一定时间后将趋于稳定,基于稳态条件下的损失速率,即阶段损失速率可用于评估工业电解槽的铝溶解损失。测试中的平均铝损失速率是溶解损失量与溶解时间的商,其结果稳定性较好,可以用于研究溶解损失模式,也可以评估各种条件下的铝损失高低,但其结果通常高于阶段损失速率,不能真实反应稳态条件下的铝溶解损失。

表1 铝电解质成分及实验温度

Table 1 Compositions of the aluminum electrolytes and experimental temperature

Cryolite ratio	Mass fraction/%					$(T_{\text{liquidus}}+10)/\text{K}$
	Al ₂ O ₃	CaF ₂	KF	LiF	MgF ₂	
2.1	2	4	0	0	0.3	1234 (961 ℃)
2.1	2	4	3	6	0.3	1186 (913 ℃)
2.1	2	4	6	2	0.3	1220 (947 ℃)
2.4	2	4	0	0	0.3	1258 (984.9 ℃)
2.4	2	4	3	6	0.3	1203 (930 ℃)
2.4	2	4	6	2	0.3	1228 (955 ℃)
2.7	2	4	0	0	0.3	1270 (997 ℃)
2.7	2	4	3	6	0.3	1204 (931 ℃)
2.7	2	4	6	2	0.3	1232 (959 ℃)

2 结果与讨论

2.1 时间对铝在电解质中溶解损失量的影响

氩气气氛下铝球在不同电解质体系中的溶解损失量测定结果如表 2 所示。经处理后, 铝球单位面积上的溶解损失量、平均铝损失速率、阶段铝损

失速率随时间的变化如图 2 所示。表 2 中的部分测试重复了两遍, 可以看出前后两次测试结果的相对偏差不超过 5%, 测试结果的重现性较高。

由图 2 可以看出, 铝球单位面积上的溶解损失量整体上随时间延长先急剧增加, 随后增加速度变缓, 平均铝损失速率、阶段铝损失速率在 60 min 以后速率变化幅度较小, 部分条件下的阶段铝损失速

表 2 氩气气氛下铝在不同成分冰晶石电解质中的溶解损失量汇总表
Table 2 Aluminum dissolution loss in various cryolite-based electrolytes in argon atmosphere

Cryolite ratio	w(KF):w(LiF)	Mass loss of aluminum ball before and after experiment/g					
		5 min	30 min	60 min	90 min	120 min	180 min
2.1	0:0	0.051	0.136	0.169	0.184	0.252	—
2.1	3:6	0.064	0.166	0.202	0.262	0.289	—
2.1	6:2	0.057	0.150	0.175	0.220	0.254	—
2.4	0:0	0.055	0.121	0.166	0.178	0.236	—
2.4	3:6	0.048	0.182	0.250	0.367	0.435	—
2.4	6:2	0.034	0.117	0.160	0.212	0.221	—
2.7	0:0	0.067	0.126	0.190	0.292	0.322/0.311	0.344
2.7	3:6	0.054	0.180	0.288	0.370	0.458	—
2.7	6:2	0.032/0.033	0.091	0.160	0.197	0.236/0.224	0.290

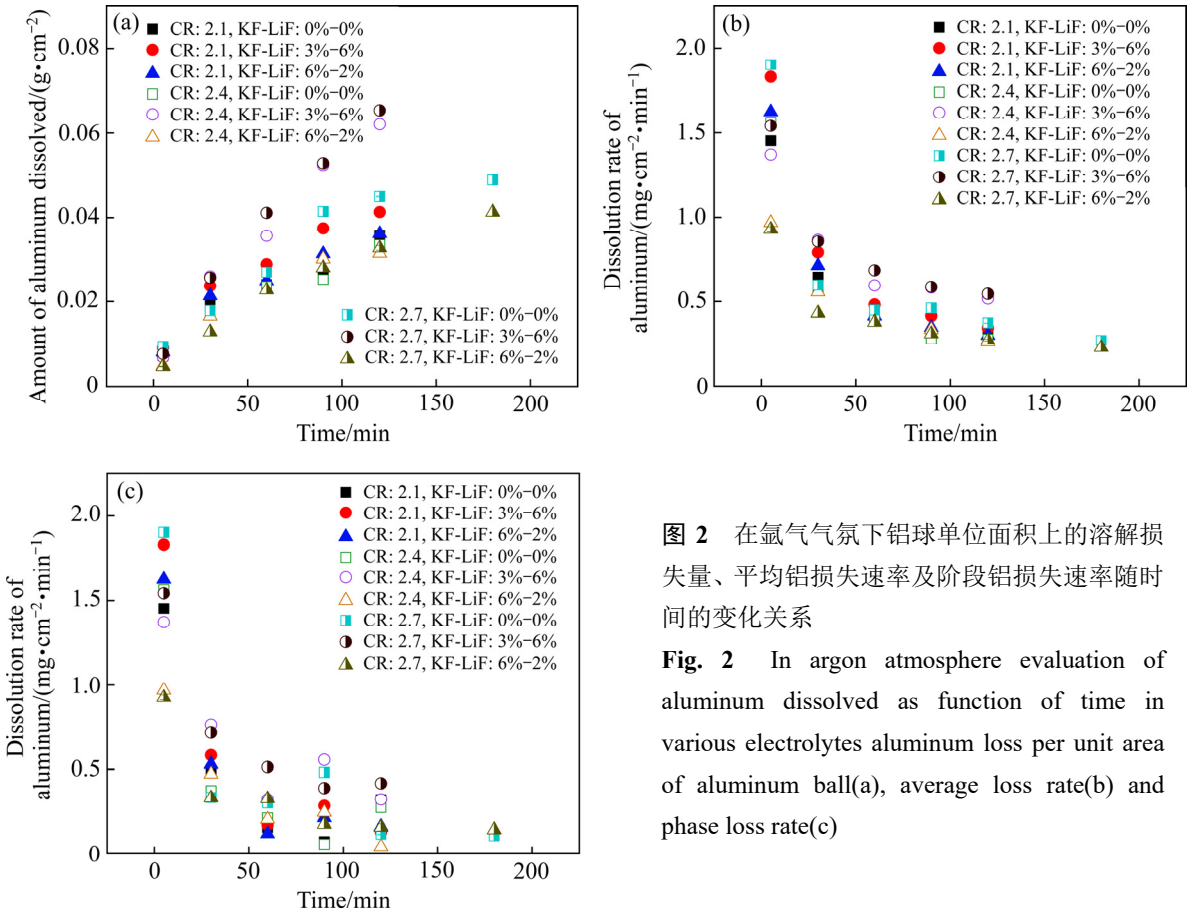


图 2 在氩气气氛下铝球单位面积上的溶解损失量、平均铝损失速率及阶段铝损失速率随时间的变化关系
Fig. 2 In argon atmosphere evaluation of aluminum dissolved as function of time in various electrolytes aluminum loss per unit area of aluminum ball(a), average loss rate(b) and phase loss rate(c)

率接近 $0 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$, 说明铝损失速率在该时间段内达到稳态, 所以本实验选择的最长溶解时间为 120 min。

通过对同一电解质组成同一测试条件的测试结果对比分析, 铝球单位面积上的溶解损失量、平均铝损失速率、阶段铝损失速率前后两次结果的偏差在 $\pm 0.6\%$ 、 $\pm 0.01\%$ 、 $\pm 0.02\%$ 以内, 测试结果表现出较好的重现性。由表 2 和图 2(a) 所示, 5 min 时的数据除外, 在其他各个时间段内, 铝在高锂电解质中的溶解损失量均明显高于铝在其他类型电解质中的溶解损失量。而铝在简单电解质中的溶解损失量与铝在高钾电解质中的溶解损失量都比较接近。

已有的研究表明, 氩气气氛下铝的溶解损失只包括溶解度型和碳化铝型。基于文献数据^[11], 铝在电解质中的溶解度最大不超过 0.05%, 即 20 g 电解质中最多溶解 0.01 g 铝。与之对比, 本文最终的实际铝损失都超过 0.2 g, 因此溶解度型损失在本实验铝损失中可以忽略不记。

由图 3 可以看出, 当铝加入到电解质中, 一部分电解质凝结在底部, 使金属铝液无法沉降到底部, 同时电解质温度应该在初晶温度左右, 铝的扩散受到抑制, 此时铝与炭的反应造成的铝损失应当不占主导地位。因此在溶解时间为 5 min 条件下, 铝的溶解损失主要与铝在电解质中的溶解度和铝的烧损有关。

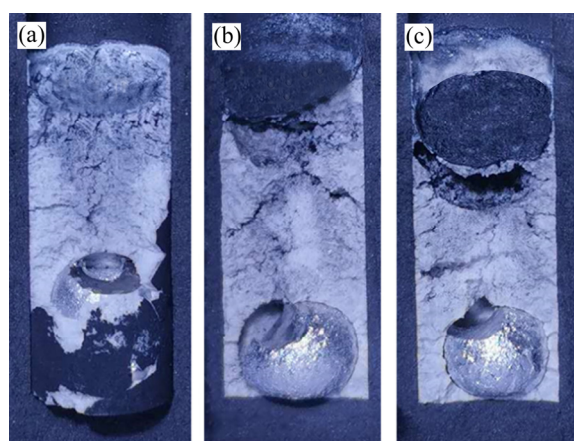


图 3 不同时间段铝球在电解质中位置的光学图片

Fig. 3 Optical images of position of aluminum ball in electrolyte for different time: (a) 5 min; (b) 60 min; (c) 120 min

图 4 所示为氩气气氛下溶解实验结束后的铝球形貌。

由图 4 可知, 溶解时间越长, 铝球表面的银白色光泽越暗淡。在低分子比电解质中, 铝球与电解质的分离较好, 实验结束后, 铝球表面黏附的电解质较少, 但在高分子比的电解质中, 随着时间的延长, 黏附在铝球上的电解质增多, 尤其是高锂电解质。黏附的电解质呈现黄色, 并夹杂有炭。在低分子比电解质中, 铝球很容易从石墨坩埚上剥离下来; 在低分子比电解质中, 剥离的铝球上会附着炭, 说明高分子比电解质中铝与石墨的湿润性变好, 这可能与电解质中含有较高浓度的碳化铝有关。

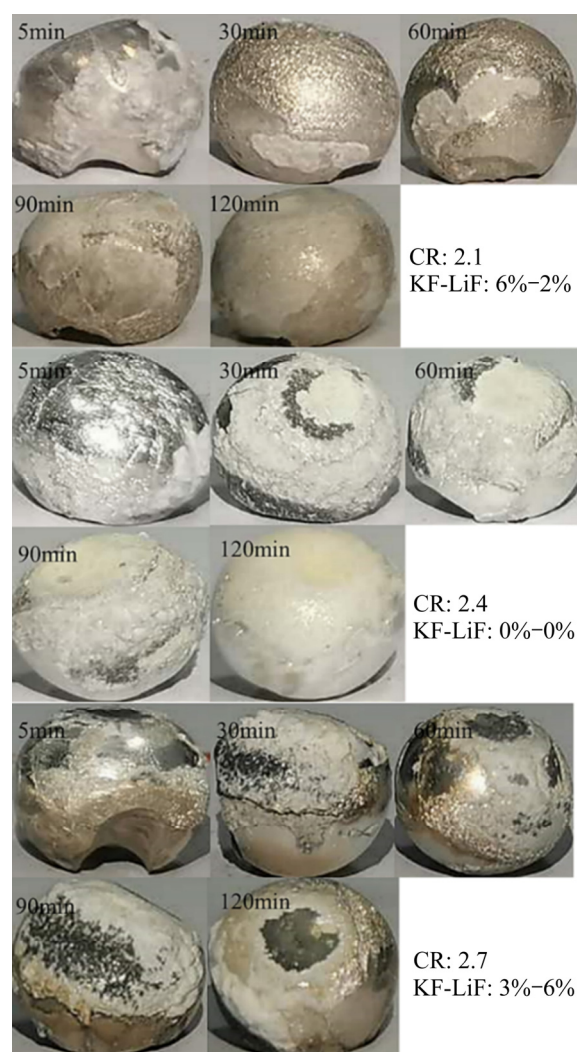


图 4 氩气气氛下溶解实验结束后的铝球形貌

Fig. 4 Morphologies of aluminum after dissolution experiment in argon atmosphere

2.2 复杂电解质中铝溶解损失对比分析

图 5 所示为不同分子比下铝球在复杂电解质中第三、四和五阶段单位面积平均溶解损失速率。由

图 5 可知, 在氩气气氛下, 铝在高锂电解质中的溶解损失速率最高, 在简单电解质中的溶解损失速率次之, 在高钾电解质中的溶解损失速率最低。当电解质分子比为 2.1 和 2.4 时, 铝在简单电解质和高钾电解质中的溶解损失速率几乎不变, 且铝在简单电解质和高钾电解质中的溶解损失速率接近; 而铝在高锂电解质中的溶解损失速率随分子比的增大急剧增大, 当分子比为 2.4 时, 铝在高锂电解质中的溶解损失速率远大于铝在简单电解质和高钾电解质中的溶解损失速率; 当电解质分子比为 2.7 时, 铝在简单电解质和高钾电解质中的溶解损失速率

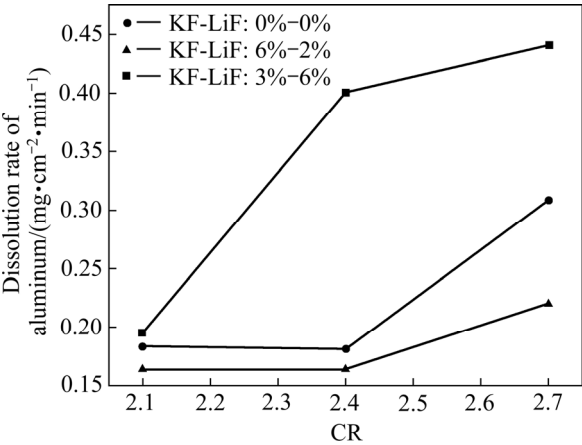


图 5 不同分子比下铝球在复杂电解质中第三、四和五阶段单位面积平均溶解损失速率

Fig. 5 Mean dissolution loss rates per unit area of aluminum in 3rd, 4th and 5th stages for various cryolite ratios

都有明显的增大, 而铝在高锂电解质中的溶解损失速率随分子比的增大幅度较小。

相同分子比下, 高锂电解质的初晶温度是所有类型中最低的, 因此其实验温度也是最低的, 然而该类型电解质中铝的溶解损失速率远高于其他两种类型电解质中的铝溶解损失速率。根据文献中关于铝溶解度和碳化铝溶解度的结果^[20, 22], 计算得到本实验条件下因碳化铝溶解和铝在铝电解质中的溶解度造成的溶解损失, 换算出本实验条件下铝的溶解损失量, 结果如表 3 所示。计算出不同铝电解质中, 实验测量得到的铝损失量与计算得到的铝损失量差值, 结果如图 6 所示。

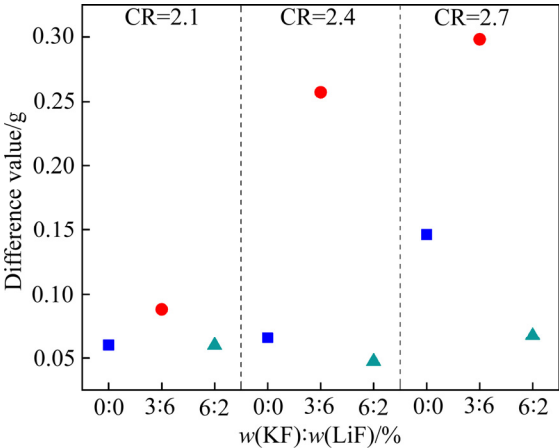


图 6 不同电解质中实验测量所得与计算所得铝损失量的差值

Fig. 6 Differences of aluminum loss between measured and calculated in various electrolytes

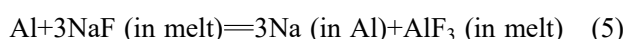
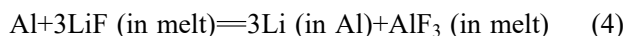
表 3 复杂铝电解质中计算所得和实验测量所得的铝损失量

Table 3 Aluminum losses of calculated and experimentally measured for various electrolytes

Cryolite ratio	w(KF):w(LiF)	Experimental temperature/K	Al loss by calculation/g	Experiment Al loss/g	Difference value/g
2.1	0:0	1234	0.192	0.252	0.060
2.1	3:6	1186	0.201	0.289	0.088
2.1	6:2	1220	0.194	0.254	0.060
2.4	0:0	1258	0.170	0.236	0.066
2.4	3:6	1203	0.177	0.435	0.258
2.4	6:2	1228	0.174	0.221	0.047
2.7	0:0	1270	0.153	0.299	0.146
2.7	3:6	1204	0.160	0.458	0.298
2.7	6:2	1232	0.156	0.224	0.068

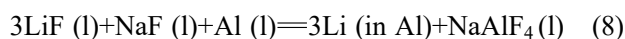
如图 6 所示, 在不同电解质中, 实验所得的铝损失量与经验公式计算所得的铝损失量的差值均大于 0。说明在此体系中, 除了目前所知道的铝在电解质中的溶解和铝与炭形成碳化铝所造成的损失外, 还存在其他的造成铝损失的原因。

图 7 所示为铝电解质体系中形成的铝-炭原电池原理图。由图 7 可知, 在此体系中, 会发生化学置换反应^[10, 23-25], 其反应式为:



如图 8(a)所示, 根据 FactSage 7.0 热力学软件计算结果, 碳化铝的生成吉布斯自由能在实验温度

区间内为负值, 表示在此温度区间内容易生成碳化铝。DANIELIK 等^[10, 23]根据钠在冰晶石熔体中的化学势和钠在液态铝中的化学势相等的要求, 建立了描述钠在冰晶石熔体中溶解度的热力学模型, 铝中钠和锂的平衡含量可以用下列反应来描述:



热力学模型假定铝中钠的活度因子服从亨利定律, 且为常数。

反应生成的碱金属与石墨坩埚会形成一个原电池, 其形式如下:

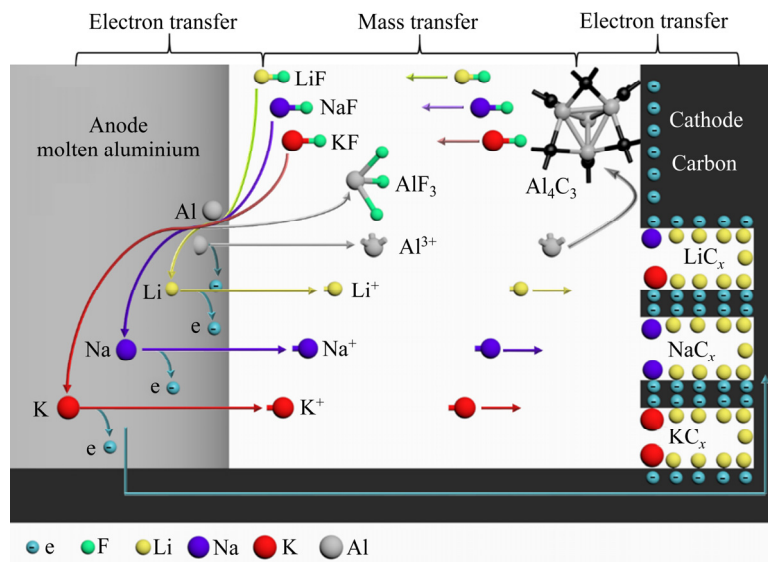


图 7 铝电解质体系中形成的铝-炭原电池原理图

Fig. 7 Mechanism diagram of Al-C Galvanic cell formed in aluminum electrolyte system

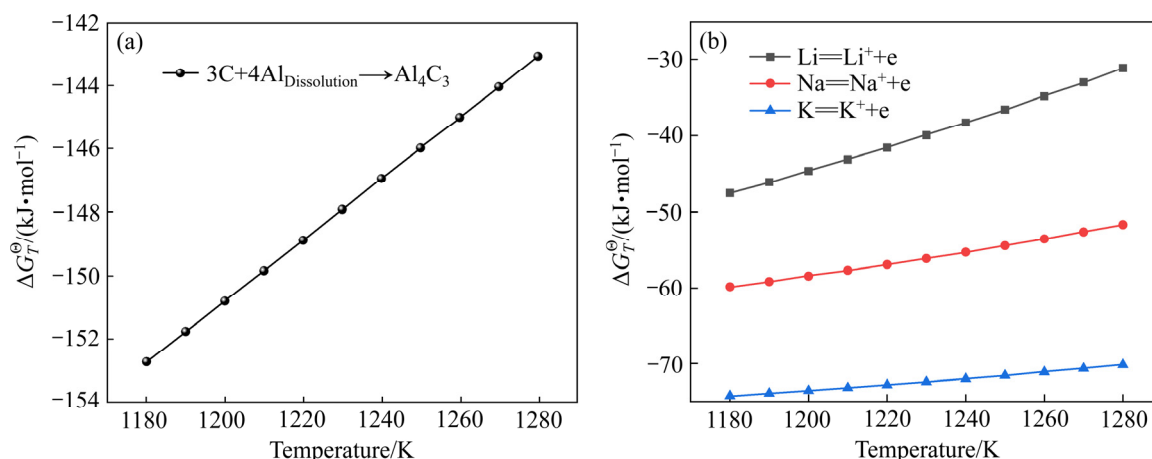


图 8 碳化铝生成和 Li、Na 和 K 溶解的吉布斯自由能

Fig. 8 Gibbs free energy for reaction of aluminum carbide formation(a) and dissolution of Li, Na and K(b)

此时,置换反应生成的碱金属进行阳极溶解反应,在溶解时产生电流,阳极溶解的形式如下:



如图8(b)所示, Li、Na 和 K 的溶解吉布斯自由能在实验温度区间内均为负值,表示在此温度区间内, Li、Na 和 K 很容易发生溶解反应。从热力学角度来看, K 的溶解吉布斯自由能最小,说明 K 最容易发生溶解反应,其次是 Na, Li 最难发生溶解反应。结合本实验结果,实验中还存在其他消耗 Li 的反应。

生成的 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Al^{3+} 进入电解质溶液,电子经液态铝进入到原电池的炭阴极^[25-29],同时发生阴极反应:



在相同分子比下,铝在高锂电解质中的溶解损失量总是高于铝在其他两种类型的电解质中的溶解损失量。这可能与锂、钠、钾的直径以及石墨层的间距有关。由于锂的直径相对较小,更容易进入石墨层中形成 LiC_x 插层化合物^[26,28],造成中间产物锂的损失,从而导致铝的大量损失。而钠和钾的直径相对较大,不易与石墨层形成 NaC_x 和 KC_x 插层化合物^[28-30],导致铝的损失相对较小。

对于高锂电解质,发现铝的溶解损失量在分子比为 2.4 和 2.7 时比较接近,但是要远远大于分子比为 2.1 时的溶解损失量,这可能与实验温度有关。分子比为 2.4 的高锂电解质实验温度比分子比为 2.7 的高锂电解质实验温度低 1 °C,但比分子比为 2.1 的高锂电解质要高 17 °C。根据菲克第一定律^[31],扩散通量的定义如式(17)所示:

$$J=-D\frac{dc}{dx} \quad (17)$$

式中: D 为扩散系数, m^2/s ; c 为扩散物质的浓度,

kg/m^3 ; x 为沿扩散方向的距离, m ; dc/dx 为浓度梯度; J 为扩散通量, $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ 。

由于扩散系数与温度成正比,所以温度越高,扩散系数越大,扩散通量越大,造成反应速度越快,铝的损失也就越快。

在相同分子比下,铝在简单电解质中的溶解损失量总是大于铝在高钾电解质中的溶解损失量,且在分子比为 2.7 时,铝在简单电解质中的溶解损失速率增大更快,这是因为钠的直径比钾的直径小,同时简单电解质的实验温度也高于高钾电解质,这导致钠与碳形成的 NaC_x 插层化合物比钾与炭形成 KC_x 插层化合物更容易。

基于上述铝溶解损失速率的测量和分析,在本实验条件下,得到了 3 种电解质类型的平均铝溶解损失速率:简单电解质的平均铝溶解损失速率为 $0.22 \text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{min})$;高钾电解质的平均铝溶解损失速率为 $0.18 \text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{min})$;高锂电解质的平均铝溶解损失速率为 $0.35 \text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{min})$ 。

由此可以看出,因铝-炭电池反应造成的铝溶解损失在高锂电解质中最显著,相当于简单电解质和高钾电解质的近一倍。

尽管工业电解槽中,在炭质伸腿上存在一层绝缘电解质防护炉帮,铝液/电解质/炭三相的接触只有在炉帮熔化后才会产生,不同于本文中石墨坩埚完全裸露于电解质中的情形,但由于阳极选择性氧化导致的炭剥落以及阴极的机械剥落,工业电解质内会不可避免地含有炭粒和炭粉,其中一部分炭颗粒会聚集在铝液/电解质界面上,从而形成了铝液/电解质/炭三相界面区。此外,对于工业电解槽而言,阴极炭块表面会出现冲蚀坑,电解质渗透到冲蚀坑,从而在冲蚀坑位置形成了铝/电解质/炭三相界面区。这些三相共存区域形成了很多个原电池,阳极是铝液、阴极是炭块,造成金属铝的不断溶解损失。

本文模拟了电解槽内铝损失的行为,模拟条件做了许多简化:例如电解质和铝液都是静态的;电解质上方的气体流速和气体组成也不同于工业电解槽中电解质含气层的情形;测试过程中,电解质中的氧化铝和碳化铝没有出口,即在测试过程中不消耗。

此外,对于工业电解槽而言,形成原电池的区域远比本实验中形成原电池的区域小,同时,工业电解槽的阴极处于极化状态,铝-炭电池型溶解损失会受到抑制,造成铝-炭原电池自腐蚀铝损失相应减少^[17, 32],因此本文计算得到的铝溶解损失会比实际工业电解槽的结果大。

在工业电解条件下,铝-炭原电池自腐蚀铝损失会因阴极极化而被抑制,但铝液/电解质界面的波动会加速铝的化学溶解和物理溶解,同时碳化铝与二氧化碳气体之间的反应会促使碳化铝不会达到饱和状态,导致碳化铝型铝溶解损失增大。高锂电解质的初晶温度低,电解温度较另两种类型的电解质低,尽管化学溶解和物理溶解造成的铝溶解损失会降低,但碳化铝型铝溶解损失高于相同分子比的简单电解质和高钾电解质^[20]。在二氧化碳气氛下,如果电解质中含炭量高,高锂电解质的铝溶解损失会显著高于其他两种类型电解质。本文作者已经测定了二氧化碳气氛下的不同类型电解质中的铝溶解损失,测量结果证实了上述推论,相关结果将在今后的文章中发表。

3 结论

1) 采用质量法测定了氩气气氛下铝在3种电解质中的溶解损失速率。3种电解质包括不含锂钾的简单电解质、高锂低钾电解质和高钾低锂电解质。铝的溶解损失类型包括铝的化学溶解、物理溶解、生成碳化铝造成的溶解以及铝-炭原电池自腐蚀溶解。

2) 当电解质分子比为2.1和2.4时,铝在简单电解质和高钾电解质中的溶解损失速率几乎不变,而铝在高锂电解质中的溶解损失速率随分子比的增大急剧增大。当电解质分子比为2.7时,铝在简单电解质和高钾电解质中的溶解损失速率都有明显的增大,而铝在高锂电解质中的溶解损失速率随分子比的增大幅度较小。

3) 在本文中的实验条件下,铝在简单电解质和高钾电解质中的溶解损失速率在 $0.18\sim 0.22\text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{min})$ 范围内,远低于铝在高锂电解质中的溶解损失速率 $0.35\text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{min})$ 。高锂电解质中铝-

炭电池反应造成的铝溶解损失速率远高于其他两种电解质。

REFERENCES

- [1] 余欣未, 蒋显全, 谭小东, 等. 中国铝产业的发展现状及展望[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(4): 709-718.
SHE Xin-wei, JIANG Xian-quan, TAN Xiao-dong, et al. Status and prospect for aluminum industrial development in China[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(4): 709-718.
- [2] MORISHIGE T, HAARBERG G M, GUDBRANDSEN H, et al. Effect of composition and temperature on current efficiency for aluminium electrolysis from cryolite-based molten alumina electrolytes[C]// 231st ECS Meeting 2017. New Orleans: ECS, 2017: 997-1002.
- [3] THONSTAD J. The solubility of aluminium in NaF-AlF₃-Al₂O₃ melts[J]. Canadian Journal of Chemistry, 1965, 43(12): 3429-3432.
- [4] YOSHIDA K, DEWING E W. The apparent solubility of aluminum in cryolite melts[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1972, 3(7): 1817-1821.
- [5] ARTHUR A M. Solubility of aluminium in cryolite-alumina melts and the mechanism of metal loss[J]. Metallurgical Transactions, 1974, 5(5): 1225-1230.
- [6] GERLACH J, HENNIG U, ROEDEL R. Solubility of aluminum in NaF-AlF₃ melts[J]. Metall, 1975, 29(3): 267-269.
- [7] ØDEGÅRD R, STERTEN Å, THONSTAD J. On the solubility of aluminum in cryolitic melts[J]. Metallurgical Transactions B, 1988, 19(3): 449-457.
- [8] DEWING E W. Loss of current efficiency in aluminum electrolysis cells[J]. Metallurgical Transactions B, 1991, 22(2): 177-182.
- [9] HAARBERG G M, THONSTAD J, PIETRZYK S, et al. The role of dissolved metal during electrodeposition of aluminium from cryolite-alumina melts[C]// 131st TMS Annual Meeting 2002. Warrendale: TMS, 2002: 1083-1089.
- [10] DANIELIK V, FELLNER P, SÝKOROVÁ A, et al. Solubility of aluminum in cryolite-based melts[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2010, 41(2): 430-436.

- [11] ZHANG Y, YU J, GAO B, et al. The solubility of aluminum in cryolite-based electrolyte-containing KF[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2016, 47(2): 1296–1301.
- [12] VASYUNINA N V, VASYUNINA I P, MIKHALEV Y G, et al. Solubility of aluminum in cryolite-alumina electrolytes[J]. *Russian Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 52(4): 360–363.
- [13] 杨振海, 高炳亮, 邱竹贤. 金属铝在冰晶石氧化铝熔液中的溶解度测定[J]. *东北大学学报*, 2001, 22(1): 64–66.
YANG Zhen-hai, GAO Bing-liang, QIU Zhu-xian. Determination of the solubility of metallic aluminum in cryolite alumina melt [J]. *Journal of Northeastern University*, 2001, 22(1): 64–66.
- [14] 袁敏娟, 阚素荣, 孟庆勇, 等. $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ 电解质体系铝溶解度的研究[J]. *稀有金属*, 2011, 35(2): 312–316.
YUAN Min-juan, KAN Su-rong, MENG Qing-yong, et al. Study on aluminum solubility of $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ electrolyte system[J]. *Rare Metals*, 2011, 35(2): 312–316.
- [15] 卢惠民, 邱竹贤. 低分子比铝电解质中铝的溶解度和 Al_2O_3 浓度分布[J]. *轻金属*, 1997(2): 21–24.
LU Hui-min, QIU Zhu-xian. Distribution of solubility and Al_2O_3 concentration of aluminium in low CR aluminium electrolyte[J]. *Light Metals*, 1997(2): 21–24.
- [16] 张 宇. 金属铝在冰晶石体系中溶解度的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
ZHANG Yu. Study on the solubility of metallic aluminum in cryolite system[D]. Shenyang: Northeast University, 2015.
- [17] QIU Z, FAN L, GRJOTHEIM K. Dissolution of aluminium in cryolite-alumina melts (see-through cell studies)[C]// *Light Metals 1986*. Warrendale: Metallurgical Soc of AIME, 1986: 525–533.
- [18] 邱竹贤, 冯乃祥, 范立满. 铝的电化学溶解及其抑制[J]. *有色金属*, 1984, 36(2): 49–54.
QIU Zhu-xian, FENG Nai-xiang, FAN Li-man. Electrochemical dissolution of aluminium in cryolite-alumina melts and its control[J]. *Nonferrous Metals*, 1984, 36(2): 49–54.
- [19] GJERSTAD S, WELCH B J. Oxidation of aluminum by carbon dioxide in the presence of cryolitic electrolyte[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1964, 111(8): 976–980.
- [20] ØDEGÅRD R, STERTEN A, THONSTAD J. On the solubility of aluminium carbide in cryolitic melts-influence on cell performance[M]. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2013: 25–32.
- [21] 方 钊, 党扬扬, 辛鹏飞, 等. $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2\text{-MgF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔盐的初晶温度[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(9): 1928–1936.
FANG Zhao, DANG Yang-yang, XIN Peng-fei, et al. Liquidus temperature of electrolyte $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2\text{-MgF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ molten melts[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(9): 1928–1936.
- [22] WANG X, PETERSON R D, RICHARDS N E. Dissolved metals in cryolitic melts[M]. New York: John Wiley and Sons Inc., 2013: 49–56.
- [23] DANIELIK V, FELLNER P, THONSTAD J. Content of sodium and lithium in aluminium during electrolysis of cryolite-based melts[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998, 28(11): 1265–1268.
- [24] FELLNER P, DANIELIK V, THONSTAD J. Alkali and earth alkaline metal contents in the aluminium cathode in aluminium electrolysis[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, 30(8): 925–928.
- [25] DORWARD R C. Reaction between aluminum and graphite in the presence of cryolite[J]. *Metallurgical Transactions*, 1973, 4(1): 386–388.
- [26] DENG W, ZHU W, ZHOU X, et al. Graphene nested porous carbon current collector for lithium metal anode with ultrahigh areal capacity[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 15: 266–273.
- [27] QIU S, XIAO L F, SUSHKO M L, et al. Manipulating adsorption-insertion mechanisms in nanostructured carbon materials for high-efficiency sodium ion storage[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(17): 1700403.
- [28] ZHAO Y, SUN Q, LI X, et al. Carbon paper interlayers: A universal and effective approach for highly stable Li metal anodes[J]. *Nano Energy*, 2018, 43: 368–375.
- [29] AKUZAWA N, SAKAMOTO T, FUJIMOTO H, et al. Hydrogen physisorption by potassium-graphite intercalation compounds prepared from mesocarbon microbeads[J]. *Synthetic Metals*, 1995, 73(1): 41–44.
- [30] LIU N, NAKAJIMA T, KAWASAKI S, et al. Discrete-variational X calculations of graphite and alkali-metal graphite intercalation compounds[J]. *Synthetic Metals*, 1999, 100(3): 279–284.

- [31] FICK A. On liquid diffusion[J]. Journal of Membrane Science, 1995, 100(1): 33–38.
- [32] QIU Z, FAN L, GROTHEIM K, et al. Characteristics and nature of metal fog in molten salts[J]. Journal of Materials Science & Technology, 1990, 6(3): 157–161.

Dissolution loss of aluminum in complex aluminum electrolytes

FENG Sen¹, ZHANG Yi-fan¹, LIU Zhao-shun¹, LIU Ai-min¹, SHI Zhong-ning¹,
WANG Zhao-wen¹, QIU Shi-lin², GAO Bing-liang¹

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. Chalco Zhengzhou Nonferrous Metal Research Institute Co. Ltd., Zhengzhou 450041, China)

Abstract: The dissolution losses of aluminum in simple aluminum electrolyte (SE), high potassium aluminum electrolyte (HPE) and high lithium aluminum electrolyte (HLE) in argon atmosphere were measured by mass loss of aluminum before and after the experiments. The results show that the dissolution loss of aluminum is related not only to the dissolution reaction of aluminum and the formation of Al_4C_3 , but also to the formation of aluminum-carbon Galvanic cells. Under the experimental conditions in this paper, the dissolution loss rates of aluminum in simple aluminum electrolyte and high potassium aluminum electrolyte range from $0.18 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ to $0.22 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$, much lower than that in high lithium aluminum electrolyte, $0.35 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$. The dissolution loss rate of aluminum caused by aluminum-carbon galvanic cell reaction in high lithium aluminum electrolyte is much higher than that in the other two kinds of aluminum electrolytes.

Key words: aluminum electrolysis; mass loss; complex aluminum electrolytes; aluminum dissolution loss; Al-C Galvanic cell

Foundation item: Projects(51434005, 51574070, 52004062) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2020-11-24; **Accepted date:** 2021-03-11

Corresponding author: GAO Bing-liang; Tel: +86-13804019981; E-mail: gaobl@smm.neu.edu.cn

(编辑 龙怀中)