

工业铝电解质分子比的演变与现状^①

邱竹贤

(东北大学有色冶金系, 沈阳 110006)

摘 要 在铝电解工业初期, 采用分子比 3.0 左右的电解质, 电解温度高达 1000 ℃; 经五十余年后逐渐降低到 2.6 左右; 现在先进的大型电解槽已经使用了分子比为 2.1~ 2.2 的电解质, 电解温度降低到 950 ℃左右。采用新型电解槽与低温电解(850~ 900 ℃)也许可使电耗率减少到 12 000 kW·h/t Al。这时候, 铝电解质的分子比和电解法发明人霍尔原来的专利方案接近了, 达到了一个新的水平。

关键词 冰晶石分子比 工业电解质 铝电解

1 概况

1886 年美国霍尔和法国埃鲁发明了炼铝的冰晶石—氧化铝融盐电解法。

1888 年美国匹兹堡电解厂和瑞士冶炼公司同时用该法生产铝。1993 年全世界 43 个国家 126 家铝厂, 铝的年产量达到 $2\,100 \times 10^4$ t, 都采用冰晶石—氧化铝融盐电解法炼铝。

铝工业上指称氟化钠对氟化铝的分子数(摩尔数)比率为分子比, 分子比等于 3.0 者为中性, 大于 3.0 者为碱性, 小于 3.0 者为酸性。视分子比值的高低, 又有强碱性、弱碱性以及弱酸性、强酸性之分。低分子比属于强酸性之列。

1.1 原始的低分子比电解质

美国和欧洲在铝工业初期所用的铝电解质组成已经失传, 其原因是从实验室规模向工业规模转变时, 电解质组成还在不断的探索之中, 一时难于定型。美国豪平(Warren Haupin)对于霍尔法初期的电解质做了扼要介绍^[1]。

铝电解法发明者霍尔当年申请的专利包括两项: 第一个专利, 采用 NaF/AlF₃ 重量比= 0.5(即分子比为 1.0)的电解质。可用氟化锂(LiF)代替 1/4 的氟化钠(NaF), 此时 NaF/

AlF₃ 重量比= 0.375(即分子比 0.75)。

第二个专利, 采用 NaAlF₄ 与 CaAlF₅ 组成的电解质。典型的电解质组成是: 16% CaF₂+ 28% Na₃AlF₆+ 56% AlF₃。其中添加 3%~ 4% CaCl₂, 以减免炭的污染。

霍尔在实验室研究工作基础上获得了冰晶石—氧化铝融盐电解法的专利权, 但当时未能进行工业试验。Cowles 公司当时正在电弧炉上用碳热还原法制取铝青铜。他们为霍尔提供了一台外热式 250 A 电解槽。霍尔用氧化铜做阳极, 电解质为钾冰晶石。电解数日后停产, 电流效率只有 20%。Cowles 公司中止了对霍尔的扶植, 但 Cowles 公司里的一位工程师 Romaine Cole 深为霍尔及其电解方法所感动, 便联合了 Alfred Hunt 和匹兹堡的几位企业家出面支持霍尔办厂。他们建成了匹兹堡电解铝厂, 投资 2 万美元(相当于 1986 年的 23 万美元), Hunt 任董事长, 霍尔为副。该厂在匹兹堡的 Smallman Street 建造了一座 6 m × 35 m 的厂房, 购置了一台 92 kW 的燃煤蒸汽机, 2 台 1 000 A、24 V 的直流发电机。霍尔设计了外热的铸铁槽壳, 其尺寸为: 610 mm 长, 405 mm 宽, 510 mm 深。内壁上衬砌 75 mm 碳块。用 8 块碳阳极, 其直径为 75 mm, 长度为 400 mm。

① 国家自然科学基金资助项目(编号: 5917142) 收稿日期: 1995-06-09; 修回日期: 1995-09-27

邱竹贤, 男, 教授, 博士生导师, 中国工程院院士

阳极拧在铜导杆上(直径为 9.5 mm)。分两行排列。所用的电解质组成为:冰晶石+氟化铝+氟化钙,NaF/AlF 重量比为 0.5,即分子比 1.0。他们采用低分子比电解质是为了降低熔点。电解电流为 1800 A,电压 4 V。经 6 d 后漏炉停产。一共生产了 15 kg 铝,平均电流效率为 16%,电耗率为 74 kW·h/kg 铝。霍尔认为造成漏炉的原因是外部加热。他发现,如果把槽电压提高到 8 V,就有了足够的热量而无需外热。他遇到的另一种困难是氧化铝不好溶解,结果产生了许多沉淀,引起生产操作不稳定。后来提高了 NaF/AlF 比率,以改进氧化铝的溶解度,终于解决了沉淀问题。在 1889 年 1 月,改进后的电解槽电流仍为 1800 A,电压为 8 V,电流效率提高到 78%,电耗率降低到 30 kW·h/kg 铝,槽日产量 12 kg,铝产量成倍增加。又于 1890 年增设了 50 V、5000 A 发电机,用 7 台电解槽从事生产,铝的日产量达到 240 kg。因厂址不敷应用,于 1891 年迁移到匹兹堡以北 30 km 处的 New Kensington,电解槽数目增加到 17 台。后因用电量增多,而且火力发电电价较高,该公司便与尼亚加拉瀑布电力公司签约,于 1893 年成立了 Niagara Plant,建造了第三代电解槽。1896 年结束了原来的 New Kensington Plant。1907 年匹兹堡电解铝厂改名为美国铝业公司,沿用至今。

这一段史实表明,铝工业的发展有一个艰苦奋斗的历程,但是在上世纪 80 年代之前,有关工业铝电解质组成的记载资料很少见到。估计从上世纪末到本世纪 20 年代之间,冰晶石分子比骤然上升到 3.0,因为当时用格陵兰的天然冰晶石做电解质熔剂,它溶解氧化铝的能力很好,故当时被采用。

1.2 弱碱性至中性电解质

在 20 世纪四十年代,铝工业上所用的电解质组成基本上是弱碱性至中性(NaF/AlF,分子比 ≥ 3.0),电解温度为 970~990 °C,其目的在于增大氧化铝的溶解性。当时电解槽的电流强度通用 24 000~30 000 A,电流效率约为 80%,电耗率约为 20 kW·h/kg 铝。这种电解

质便于用酚酞指示剂来鉴定。当其中 NaF 浓度升高时,酚酞指示剂使试样变粉红色乃至殷红色,可从其染色之深浅而鉴别其碱度高低。

在此种电解质中,氧化铝浓度约为 5%~8%,氟化钙浓度 5% 左右。

当时,电解质酸碱度还依靠观察熔融电解液的颜色,固体试样的外观,机械强度和孔度来判断。中性的熔融电解液呈浅黄色,其凝固试样呈白色而致密,比较坚硬。碱性电解液呈亮黄色,其凝固试样呈浅褐色至深褐色,致密而甚坚硬,容易含碳。

四十年代邱竹贤在台湾高雄铝厂时所用的电解质即中性至弱碱性电解质。

1.3 弱酸性至酸性电解质

由于电解温度甚高,铝工业界开始采用了弱酸性电解质,旨在抑制金属雾,并提高电流效率。此种电解质的分子比约为 2.9 左右。例如,前苏联在四十至五十年代用弱酸性电解质。我国抚顺铝厂在建厂初期也采用弱酸性电解质,其中含 CaF_2 5%, Al_2O_3 4%~5%,电解温度 980 °C 左右。

五十年代里,广泛兴起了对电解质化学的基本研究。其中有两项意义重大的工作:研究了多种添加剂— CaF_2 、 MgF_2 、LiF、NaCl 等,以及继续降低电解质中 NaF/AlF 的比率,其目的在于降低电解质的熔点(亦即降低电解温度),以求提高电流效率并节省电能。

前苏联和中国在五十年代开始添加镁盐,前苏联用碳酸镁,中国则用氟化镁,氟化镁含量约为 5%,与氟化钙 4%~5% 结合。电解质分子比为 2.8 左右,其中 Al_2O_3 浓度为 1%~5%,在 960 °C 左右进行电解。其优点是降低电解质熔点 10~15 °C,相应于电解质温度,并且减少铝的溶解度,因而可以提高电流效率 2%~3%。1956 年邱竹贤研究了应用氟化镁^[2]。氟化镁是一种矿化剂,它能够促进边部结壳的成长。氟化镁还能增大电解质在碳素材料界面上的表面张力,一则使炭渣跟电解质分离而飘浮在电解质表面上,再则减少电解质向碳阴极的渗透,从而可以延长内衬的使用期。含氟化

镁的电解质酥松好打, 有利于生产操作。而且镁盐来源广泛, 价格低廉, 确实是一种优良的添加剂。

在添加镁盐的情形下, 铝中含有少量的镁, 约为 $5 \times 10^{-3}\%$ 。此外, 添加镁盐和添加其他盐类一样, 会稍微减小氧化铝的溶解度, 这些则是添加镁盐的缺点。

吕查兹(Richards)报道了美国雷诺金属公司所属的 Lister 铝厂在五十年代当时所用的 $8 \times 10^4 \text{A}$ 自焙槽电解质组成以及电解温度:

冰晶石	其余
AlF_3 (过量)	2% ~ 4%
CaF_2	7%
氧化铝	~ 5%
电解温度	970~ 990 °C

此种电解质的分子比为 2.7~ 2.8。

上述几种添加剂的可用性, 已经在工业上得到证实, 因而被推广应用。

回顾在四十年代里, 工业电解质中经常含有少量过量的 NaF, 一般电流效率不超过 80%。自从改用了弱酸性电解质之后, 电流效率提高到 85%

直到六十年代, 工业电解槽几乎完全采用边部下料方式, 自从中部下料槽兴起以来, 电解质的组成发生了变化。主要的区别在于: 前者下料周期长, 每次下料量多; 后者下料周期短, 每次下料少。因此, 电解质的组成有所改变: 前者的分子比一般 2.7~ 2.8, 用以溶解较多氧化铝; 后者的分子比一般为 2.5~ 2.6, 以便即使一次溶入少量氧化铝, 也能维持正常电解。但是取得的效果是不同的: 前者的电流效率, 高达 88%, 电耗 $15\,000 \text{ kW} \cdot \text{h/t}$ 铝, 后者的电流效率达到 90%, 电耗率 $14\,000 \text{ kW} \cdot \text{h/t}$ 铝。

最初的中部下料槽采用闸刀下料方式。分子比在 2.4~ 2.6 范围内者又称为酸性电解质。

1.4 新一代低分子比电解质

分子比 2.4 以下的电解质称为低分子比电解质。自从半连续自动下料机问世以来, 几经改进之后, 已从线式下料演变为点式下料, 加料周期已经缩短到 200s 以下, 每次只往 10 来 t 电解液中添加数 kg 氧化铝, 使其中氧化铝浓度维持在低水平(2% ~ 3%) 范围内, 既防范了阳极效应的发生, 又避免出现氧化铝沉淀。因此, 低分子比电解质得以在工业上顺利应用。由于干式净化技术的发展, 烟气中和粉尘中的氟化物得以基本上收回。因此, 即使采用低分子比电解质, 并不会造成电解质的额外损失。

低分子比电解质的主要缺点是减小氧化铝的溶解度并且有较大的蒸气压。然而采用低分子比电解质可使电解温度降低, 这会使蒸气压有所降低。正好将功补过。

Sleppy W C 等于 1979 年发表了低温电解的报道^[3]。邱竹贤, 何鸣鸿和李庆峰于 1985 年在美国 AIME 年会上发表了低温铝电解的研究报告^[4], 研究中采用分子比 1.0 至 2.2 的电解质, 电解温度降低到 800~ 900 °C。他们近年来与澳大利亚铝业研究所合作继续作低温电解质的研究工作。

1982 年法国彼施涅公司的 Keinborg 和 Cuny 在美国《轻金属》论文集上报道了该公司 F-系列 $18 \times 10^4 \text{A}$ 槽应用低分子比电解质。1992 年 Martin 和 Crapart 又报道了该公司 G 系列 $28 \times 10^4 \text{A}$ 槽应用低分子比电解质。近年来, 国外铝厂对于低分子比电解质的报道并不少见。看来, 这是实现 94% 高电流效率的一条重要途径。

总结上文, 在铝工业发展一百余年以来, 铝电解质从 1888 年初始时的低分子比(1.0)演变, 经历了下列四个阶段:

(1) 原始的低分子比电解质, 分子比 1.0 (1888 年);

(2) 弱碱性至中性电解质(1888 年至 20 世纪 50 年代);

(3) 弱酸性至酸性电解质, 分子比 2.9~ 2.6(从 20 世纪五十年代起);

(4) 强酸性电解质, 分子比低于 2.4(从 20

世纪八十年代起)。

目前先进的中部下料槽大多采用分子比 2.1~ 2.4 的电解质。今后的趋势还要研究继续降低分子比,但要与连续添加溶解性能好的 Al_2O_3 相结合。

表 1 中列出了工业铝电解质分子比的演变历史。全部历史表明:应用新一代低分子比电解质是现代铝工业生产上技术进步的趋势,它又能使电解质温度从 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 降低到 950 $^{\circ}\text{C}$,槽上冒出有力的兰色火苗,因而获高效率和低电耗。

2 低分子比电解质的组成和性质

W. Schmidt-Hattin(瑞士铝公司)报道了 9 种有工业应用价值的铝电解质的组成及其性质^[10],详见表 2。

(1) 边部下料槽的电解质(编号 1, 5, 6, 7, 8)

在 20 多年以前,电解质中过量 AlF_3 约为

表 1 工业铝电解质组成的演变史简表

年份	工厂名称	电解质组成				电解温度 / $^{\circ}\text{C}$	电流 效率 / $\%$	电能(D. C)消耗 / $\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{t}^{-1}$
		分子比	CaF_2 / $\%$	Al_2O_3 / $\%$	其它			
1888	美国匹兹堡电解厂 1 800 A	1. 0	—	—	—	—	70	40 000
1893	5 000 A	3. 0	—	—	—	980~ 1 000	74	26 000
1914	20 000 A	3. 0	—	—	—	980~ 1 000	77	26 000
1937	50 000 A	3. 0	—	—	—	980~ 1 000	80	21 000
1937	高雄铝厂 24 000 A	3. 0	5	5	—	980~ 1 000	80	20 000
1945	美国利斯特希尔铝厂 80 000 A	2. 8	7	5	—	970~ 990	80	17 000
1958	抚顺铝厂 60 000	2. 9	5	5	MgF_2 3% ~ 5%	970~ 980	85	16 500
1960	100 000 A	2. 9	5	4	—	970~ 980	87	15 500
1965	130 000 A	2. 8	5	4	—	970~ 980	88	15 500
1970	150 000 A	2. 6	5	4	—	970~ 970	88	14 500
1975	160 000 A	2. 4	5	4	—	960~ 970	90	14 000
1982 ^[5]	法国彼施涅系列 180 000 A	2. 5	5	3	—	965	92. 5	13 300
		2. 2	5	3	—	960	92. 0	13 200
1984 ^[6]	澳大利亚库利库利铝厂 175 000A	2. 4	—	—	—	—	90. 9	14 200
1984 ^[7]	美国凯撒制铝及化学公司 195 000 A	2. 3	—	—	—	—	95%	12 800
1985	美国霍利山铝厂 180 000 A	2. 2	5	3	—	945~ 960	92%	13 600
1985	挪威卡尔莫铝厂 180 000 A	2. 2	5	3	—	950~ 960	92%	13 600
1987	澳大利亚波特兰铝厂 275 000	2. 2	5	3	—	945~ 960	93%	13 600
1987 ^[8]	法国彼施涅铝公司 280 000 A	2. 2	5	3	—	950~ 960	95%	12 900
1992 ^[9]	法国彼施涅铝公司 285 000 A	2. 2	5	2~ 3	LiF 1%	952	94. 6%	13 400
1993	法国顿都克铝厂 300 000 A	2. 2	5	2~ 3	—	952	95%	13 400

表 2 工业铝电解质的组成、电解温度和物理化学性质

编号	电解温度 / ℃	AlF ₃ / %	分子比	CaF ₂ / %	LiF / %	Al ₂ O ₃ 浓度平均 值/ %	电阻率 / Ω•cm	熔点 / ℃	Al ₂ O ₃ 最大浓度 / %	氧化铝 溶解速率 减低/ %	密度 / g•cm ⁻³	铝溶解度 / %
1	968	4.5	2.65	5	0	4.0	0.441 2	966.7	7.65	50	2.08	1.99
2	975	4.5	2.65	5	0	4.0	0.437 1	966.7	8.05	46	2.07	2.20
3	990	4.5	2.65	5	0	4.0	0.428 5	966.7	8.87	39	2.06	2.65
4	965	6	2.55	5	0	3.8	0.452 1	964	7.44	49	2.07	1.80
5	963	8	2.42	4.7	0	3.6	0.462 7	959	7.38	48	2.06	1.67
6	952	2.5	2.80	4.7	3.5	3.1	0.402 5	944.9	6.18	58	2.10	1.06
7	955	4.5	2.65	4.7	2.5	3.2	0.422 2	949.8	6.53	54	2.09	1.19
8	957	6.5	2.51	4.9	1.8	3.3	0.442 0	949.4	6.59	54	2.08	1.12
9	962	10	2.30	4.7	0	3.0	0.469 8	953.5	7.28	43	2.06	1.59
10	953	12	2.18	5	0	2.8	0.486 6	942.8	6.75	47	2.06	1.15
11	948	12	2.17	5	0	3.8	0.501 0	937	6.52	58	2.05	0.70

4%~5%(分子比 2.62~2.69),氧化铝平均浓度为 4%,CaF₂ 含量在 4%与 5%之间波动。电解温度一般高出电解质的熔点 6~10℃。

工业上一度用过含锂盐的电解质(编号 6,7 和 8),氟盐蒸发损失量相应减少。自从电解槽加罩以及气体净化回收氟盐之后,添加锂盐便失去了这方面的意义。为获得同样的降温效果,比较经济的办法是增多 AlF₃ 含量。

由于锂盐能够增大电解质的导电率,所以锂盐有助于强化电解生产。因此高电流密度槽适于采用锂盐。然而目前为力求减少电耗,而不强化生产(亦即不加锂盐)的趋势已经明朗,这不仅是从冶金上考虑锂的析出问题。

(2) 中部下料槽的电解质(编号 9,10,11)

当加料方式从边部移向中部时,原来用于边部下料槽的电解质不再适用了。此种电解质的分子比很高,是为照顾氧化铝的溶解度而用的,它的熔点很高,要在 970℃左右进行电解。对中部下料槽来说,它频繁地添加少量氧化铝,高分子比电解质实在是不必要的,反而会降低电流效率。所以现代铝工业采取降低分子比的办法来降低电解温度。

现代电解槽,采用像编号 10 那样的电解质,(AlF₃ 过量 12%,分子比 2.18,CaF₂ 5%,平均 Al₂O₃ 浓度 2.8%),电流效率达到 94%。从表上看出,铝的溶解度与编号 5 相比减少了

30%。

在编号 9,10 与 11 中,平均 Al₂O₃ 浓度 2.8%~3.8%,而发生阳极效应的临界 Al₂O₃ 浓度为 2%,所以仍然可以抑制其发生,只要仔细操作,可使阳极效应系数降低到每槽 0.03 次/d。

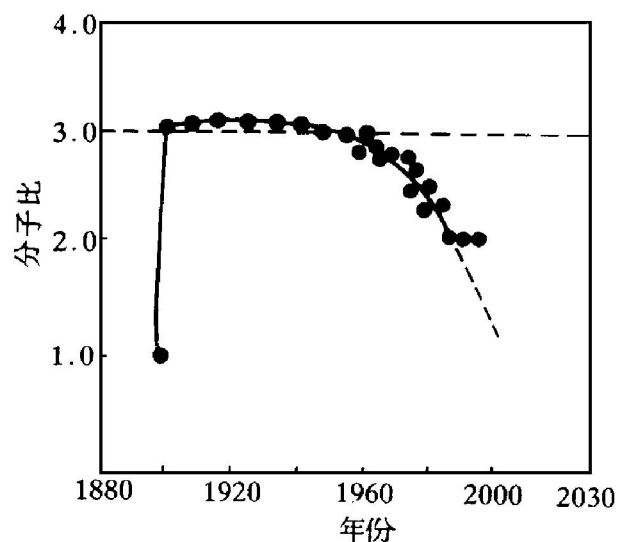
在这样低的氧化铝浓度下,可以防止产生氧化铝沉淀。此氧化铝浓度范围在槽电阻曲线上位于槽电阻值最低点的左侧。显然,低氧化铝浓度还可以部分地弥补高氟化铝浓度能使电解质电阻率增大的缺点。

3 今后的发展趋势

在附图上绘示出世界铝工业上电解质分子比的演变情况,这是依据足以征信的历史资料以及当代几个大铝厂的实际资料绘制成的。详见表 1。

从过去 100 a 来的情况看出,铝电解质组成的演变是渐进的,常常是一种组成风行一时,随后逐步改成另外一种组成,而原先的组成照样在许多工厂中应用着。所以在同一时期内,各个工厂用不同的分子比,这要视各厂所用的电解槽的型式,所采取的加料方式,所用的氧化铝品种和来源,烟气净化方式,以及技术和经济状况等而定。

对于新型电解槽(即采用惰性阴极、惰性



附图 工业铝电解质的分子比随年份的演变
(图中虚线表示潜在的可能性)

阳极、自动下料与低温电解质的电解槽), 分子比可达到 1.5 左右, 电解温度可望降低到 850~ 900 °C, 此时电流效率保持 95%, 但电耗率大幅度降低到 10 000 kW·h/t 铝。这时候和

霍尔原来的分子比方案接近了, 差不多完成了一个循环, 达到一个新的高水平。

参考文献

- 1 Alcoa Technical Center. First Century of Aluminium Process Technology Literature, In: Peterson and Miller ed, Pennsylvania USA, 1986: 106- 113.
- 2 邱竹贤. 冰晶石-氧化铝溶液中添加氟化镁的研究, 东北工学院(内刊), 1956.
- 3 Sleppy W C *et al.* Aluminium, 1979, (9): 604- 606.
- 4 Qiu Zhuxian, He Minghong, Li Qingfeng. Light Metals, 1985: 529- 544.
- 5 Keinborg M, Cuny J P. Light Metals, 1982: 449.
- 6 Rogers C J *et al.* Light Metals, 1984: 443.
- 7 Zabreznik R D. Light Metals, 1984: 455.
- 8 Langon B *et al.* Light Metals, 1986: 343.
- 9 Martin O, Crapart A. Light Metals, 1992: 343- 346.
- 10 Schnidt-Hatting W. Changes in bath composition, In: Haupin W E ed, Pittsburgh Conference on Discussion of Aluminium Electrolysis, 1985.

DEVELOPMENT AND PRESENT SITUATION OF CRYOLITE RATIO OF INDUSTRIAL ELECTROLYTE IN ALUMINIUM ELECTROLYSIS

Qiu Zhuxian

*Department of Nonferrous Metal Metallurgy,
Northeastern University, Shenyang 110006*

ABSTRACT At the first period of aluminium industry, the cryolite ratio of electrolyte was about 3.0 (in mol), and the temperature of electrolysis was about 1 000 °C. During recent 50 years, the cryolite ratio decreased down to 2.6. At present time it decreased further to 2.1~ 2.2 in some advanced, high current cells, and the bath temperature reached as low as 950 °C. In these advanced cells the current efficiency reached 92%~ 94% and energy consumption 12 000 kW·h/t Al. The future development is to use electrolyte with very low ratio less than 2.0.

Key words cryolite ratio industrial electrolyte aluminium electrolysis

(编辑 吴家泉)