

LiF对铝电解质熔盐性质的影响

乔荣来¹, 陈 昌², 韩泽勋²

¹青铜峡铝业股份有限公司, 宁东铝业分公司, 宁夏 灵武

²中南大学冶金与环境学院, 湖南 长沙

收稿日期: 2024年3月25日; 录用日期: 2024年6月17日; 发布日期: 2024年6月24日

摘 要

铝电解质被誉为铝电解槽的“血液”，其熔盐物理化学特性，直接影响着铝电解工艺控制参数的设置、技术经济指标及其槽况等。本文针对我国部分铝电解槽电解质含锂现状，分别从铝电解质的初晶温度、氧化铝溶解度、密度等关键性质方面，详细阐述了锂盐富集对电解质熔盐性质的影响，以为富锂电解槽工艺参数的设置与优化提供理论基础与指导。

关键词

富锂电解质, 电解质性质, 初晶温度, 氧化铝溶解度, 密度

The Effect of LiF on Properties of Aluminum Electrolyte Molten Salt

Ronglai Qiao¹, Cheng Chen², Zexun Han²

¹Ningdong Aluminium Branch, Qingtongxia Aluminium Co. Ltd., Lingwu Ningxia

²School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha Hunan

Received: Mar. 25th, 2024; accepted: Jun. 17th, 2024; published: Jun. 24th, 2024

Abstract

Aluminum electrolyte is known as the “blood” of aluminium electrolyser, and its physical and chemical properties directly affect the setting of control parameters, technical and economic indicator and cell conditions of aluminum electrolysis process. In view of the current situation of lithium salt in electrolytes of some aluminum electrolytic cells in China. In this paper, the influence of lithium salt enrichment on the molten salt properties of electrolytes is described in detail in terms of key properties such as liquidus temperature, alumina solubility and density. In order

文章引用: 乔荣来, 陈昌, 韩泽勋. LiF 对铝电解质熔盐性质的影响[J]. 冶金工程, 2024, 11(2): 92-100.

DOI: 10.12677/meng.2024.112011

to provide theoretical basis and guidance for the setting and optimization of process parameters of Li-rich electrolyser.

Keywords

Lithium Rich Electrolyte, Electrolyte Properties, Liquidus Temperature, Alumina Solubility, Density

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

铝金属由于其强度大, 密度低以及抗腐蚀等优良性质, 在各领域应用广泛[1], 铝是全球产能最大的有色金属。我国铝电解工业起步较晚, 但发展迅速, 自 2003 年以来, 长期保持着全球最大的电解铝产能规模, 目前已经达到 4500 万吨/年产能天花板。电解铝工业一直是高耗能产业, 吨铝平均电解能耗在 13100 kWh 左右, 相比于理论计算的电解能耗(6320 kWh/t-Al)仍有极大的节能降耗空间。熔盐电解质作为铝电解槽的血液, 其物理化学性质对电解槽平稳、安全、节能、高效运行起着至关重要的作用。我国铝电解槽普遍存在富锂现象, 这一现象主要由两方面因素造成, 一方面是由于我国铝电解原料氧化铝含有一定的金属锂, 导致部分地区的电解槽长期运行过后会出现电解质中锂富集的情况, 长期使用含锂氧化铝的铝厂, 电解质中 LiF 含量普遍能达到 2.5% 以上, 而使用杂质较高氧化铝原料的铝厂, 电解质中的 LiF 甚至高于 8%; 另一方面则是部分铝厂人为添加一部分含锂改性剂, 以此来调节铝电解质性质。因此, 为了确保铝电解槽的平稳运行, 为调节电解槽工况提供指导, 了解锂盐的引入对电解质性质的影响至关重要。本文从初晶温度、氧化铝溶解度、密度等电解质关键性质方面, 详细阐述了锂盐对电解质性质的影响。

2. 初晶温度研究

目前工业上采用的锂盐添加剂一般为 LiF、 Li_3AlF_6 以及 Li_2CO_3 。对含锂盐电解质初晶温度进行针对性的研究, 有文献报道的最早始于 1959 年 Mashovets 对 Li_3AlF_6 - Na_3AlF_6 二元体系的研究, 并以此为开端, 逐渐演变到三元体系以及更加复杂的多元体系的研究。Mashovets 通过对该二元体系初晶温度的研究发现, 随着 Li_3AlF_6 添加剂的加入, 体系初晶温度逐渐降低, 并且最终在 Na_3AlF_6 摩尔含量为 32.1 mol.% 时达到了共晶温度点, 为 710°C。在这之后的 20 多年中, 大量学者对该二元体系的共晶温度点做出研究, 其结果列于表 1 [2]。

从表中不难发现, 各研究者得到的共晶温度点偏差较小, 基本都在 710°C 上下 10°C 区间内, 但是各研究者得到的共晶温度组分点出现了较大的偏差, 部分偏差超过 15%, 推测是由于原料纯度差异所造成, 同时仪器不同以及仪器测量过程中的操作误差也是造成结果不一的重要原因。加拿大铝业有限公司从 1955 年到 1966 年连续做出了三篇关于熔盐添加剂对铝电解质液相线温度影响的报导[3], 并指出当电解质中含 CaF_2 wt% < 15 wt%, 每增加 1 wt% 的 Li_3AlF_6 , 电解质液相温度下降约 4.786°C; 但当电解质含有 AlF_3 、 CaF_2 、 MgF_2 、 NaCl 等成分时, 平均每增加 1 wt% 的 Li_3AlF_6 , 电解质液相温度仅下降 0.9282°C。这也表明 Li_3AlF_6 作为锂盐添加剂, 对熔盐电解质初晶温度的降低是多因素协同作用的结果。

为了进一步了解 Li_3AlF_6 含量对 Li_3AlF_6 - Na_3AlF_6 熔盐体系物相组成变化的影响, Beletskii 和 Saksonov

等人使用 X 射线衍射的方法对高温熔盐速冷的固体样品物相组成进行了研究, 研究发现, 该二元熔盐体系中主要的物相组成为 $\text{Na}_6\text{Li}_3\text{Al}_3\text{F}_{18}$, $\text{Na}_3\text{Li}_6\text{Al}_3\text{F}_{18}$ 以及 $\text{Na}_3\text{Li}_{15}\text{Al}_6\text{F}_{36}$ 。而在后续的研究中, Jensen 和 Holm 等人采用同样的方法证实了熔盐样品中 $\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$ 和 $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ 物相的存在, Baylor 和 Stinton 等人也获得了相一致的研究成果[2]。

Table 1. Eutectic temperature and eutectic composition of Na_3AlF_6 - Li_3AlF_6 system

表 1. Na_3AlF_6 - Li_3AlF_6 体系共晶温度和共晶成分

作者	T_f (°C)		T_E (°C)	[Na_3AlF_6]含量	
	Na_3AlF_6	Li_3AlF_6		mol.%	wt.%
Mashovets, <i>et al</i>	1012	782	710	32.1	38
Jenssen	1011	785	713	36	42.1
Kuvalin	1000	786	680	32.1	38
Drossbach	1000	785	723	33.9	38
Rolin, <i>et al.</i>	1009	783	713	37.7	44
Bukhalova	1000	780	690	25.7	31
Malinowshy, <i>et al</i>	1007	782	719	37.5	43.7

类似的, 在研究 Li_3AlF_6 - Na_3AlF_6 二元熔盐体系的同时, 与 NaF 同源的 LiF 作为熔盐添加剂也备受关注, 研究者们针对二元熔盐体系 Na_3AlF_6 -LiF 的共晶温度以及其共晶温度点做出了一系列研究, 其结果列于表 2 [2]。

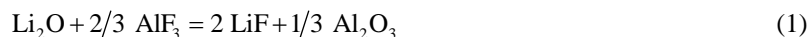
Table 2. Eutectic temperature and eutectic composition of Na_3AlF_6 -LiF system

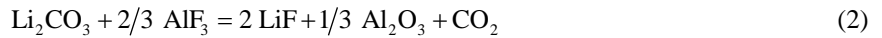
表 2. Na_3AlF_6 -LiF 体系共晶温度和共晶成分组成

作者	T_f (°C)		T_E (°C)	[Na_3AlF_6]含量	
	Na_3AlF_6	LiF		mol.%	wt.%
Chu-Yan-An, <i>et al</i>	1002	845	700	16.5	61.5
Holm	1011	848	693		
Jenssen	1011	848	693	15.4	59.6
Kuvalin	1000	847	665	11.0	50.0
Malinowshy, <i>et al</i>	1007	848	700	14.4	57.8
Holm	1010	848	694	15.0	59.6
Kostenska, <i>et al</i>	1008	848	696	15.0	59.6

和 Li_3AlF_6 - Na_3AlF_6 熔盐体系研究具有相似的特点, 各研究者得到的共晶温度都在 695°C 上下 5°C 区间, 具有较高的数据重现度, 而对于初晶温度物质组成点的测定则具有较大的偏差, 推测其主要原因在于原料的区别, 尤其是样品纯度的影响。而据 Solheim 的研究报道, 在纯冰晶石熔盐体系中, 每添加 1 wt.% 的 LiF, 熔盐电解质的理论初晶温度降低 9.43°C 。[4]

在后续的研究中发现, 无论是 Li_2O 锂盐添加剂还是 Li_2CO_3 添加剂, 当其添加进入高温熔盐电解质时, 都将通过式(1)和式(2)转化为 LiF 盐添加剂。





故后续锂盐添加熔盐电解质的研究多为以 $\text{LiF-AlF}_3\text{-NaF}$ 和 $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ 熔盐体系为基础。Grjotheim 和 Krohn 对富 Li 体系的初晶温度进行了研究,并绘制了 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-LiF-AlF}_3$ 的三元相图,发现该体系在 610°C 、 645°C 和 685°C 存在共晶点,但在后续的进一步研究发现,三个共晶体系虽然具备优异的初晶温度性能,但其他的性能尤其是对氧化铝的溶解度远达不到工业应用标准。为了更加切合现行工业上复杂的含锂熔盐体系,研究者针对 LiF 与其他熔盐添加剂共同作用进行了研究,并根据实验数据以及相关的理论,依托数统分析手段,获得了一系列的工业电解质体系的初晶温度计算经验公式。

Solheim 和 Polseth 等人[5]对含锂熔盐体系做出了比较细致的研究,采用 $(0.4^\circ\text{C}\sim 1^\circ\text{C})/\text{min}$ 扫描速度的差热分析法(DTA)对 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF-MgF}_2\text{-KF}$ 熔盐电解质的初晶温度进行了研究,并采用数理统计手段对各熔盐添加剂之间的交互影响进行了研究。Solheim 等人在集成 Holm 等人工作成果基础上对 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-LiF}$ 体系的液相曲线进行了研究,得到式(3)所示的 LiF 单一添加剂作用因子。

$$\Delta t_{\text{LiF}} = -\frac{8.90[\text{LiF}]}{1+0.0047[\text{LiF}]} \quad (3)$$

进一步的,为探究 LiF 与 AlF_3 熔盐添加剂对熔盐电解质初晶温度的交互影响,Solheim 等人将 LiF 与 AlF_3 以 $\text{Li}_x\text{AlF}_{3+x}$ 组分形式添加入 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF}$ 熔盐体系,得到图 1 所示的液相曲线,从图中不难发现, $\text{Li}_x\text{AlF}_{3+x}$ 组分对熔盐初晶温度的影响并不是简单的 $x\text{LiF}$ 与 AlF_3 两者分别添加的作用之和,两者之间存在交互影响。

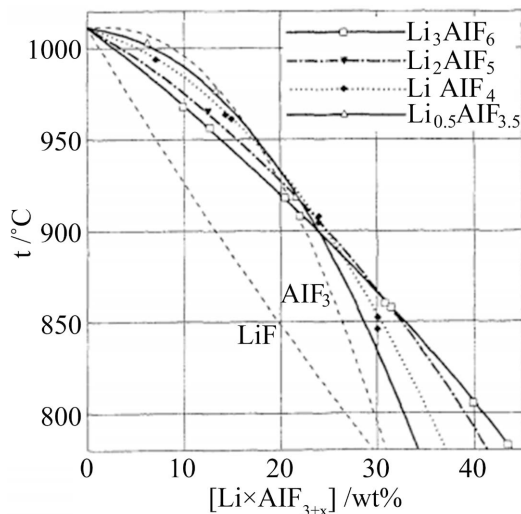


Figure 1. The influence of $\text{Li}_x\text{AlF}_{3+x}$ on the liquidus temperature of molten salt electrolyte
图 1. $\text{Li}_x\text{AlF}_{3+x}$ 组分对熔盐电解质初晶温度影响曲线图

通过分析, Solheim 等人最终得到两熔盐添加剂的交互影响因子如式(4)所示

$$\Delta t_{\text{AlF}_3\text{LiF}} = \Delta t_{\text{AlF}_3} - 8.90[\text{LiF}] / \left(1 + 0.0047[\text{LiF}] + 0.0010[\text{AlF}_3]^2\right) \quad (4)$$

其中 Δt_{AlF_3} 为 AlF_3 作为熔盐添加剂时,对电解质初晶温度的作用影响因子; $[\text{AlF}_3]$ 、 $[\text{LiF}]$ 为熔盐添加剂加入的质量分数,其公式使用范围为: $[\text{LiF}] < 20 \text{ wt\%}$, $[\text{AlF}_3] < 20 \text{ wt\%}$ 。

其他研究者对含锂熔盐电解质初晶温度也做过类似经验公式拟合,其经验公式中 LiF 子项统计于表 3 中。

Table 3. LiF subterms in the empirical formulas of liquidus temperature of each lithium electrolyte
表 3. 各含锂电解质初晶温度经验公式中的 LiF 子项

研究者	研究体系	LiF 子项
A.RØSTUM	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Li}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$	$-10 [\text{LiF}] + 0.736 [\text{LiF}]^{1.3} + 0.063 ([\text{LiF}] [\text{AlF}_3])^{1.1}$
Bullard	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-MgF}_2\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$-9.2 [\text{LiF}]$
曹大力[6]	$2.25\text{NaF-AlF}_3\text{-3\%Al}_2\text{O}_3\text{-4\%CaF}_2\text{-LiF-NaCl}$	$-5.907 [\text{LiF}]$
阚洪敏[7] [8] [9]	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-LiF-NaCl-Al}_2\text{O}_3$	$-7.873 [\text{LiF}]$
陈建设[10]	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-MgF}_2\text{-CaF}_2$	$+2.16 [\text{LiF}] - 4.48\text{CR} [\text{LiF}] + 0.022 [\text{LiF}] [\text{CaF}_2] + 0.450 [\text{LiF}]^2$

所有的研究都表明, LiF 盐的添加, 有利于降低熔盐电解质的初晶温度, 同时对于不同熔盐体系, LiF 盐的添加对电解质初晶温度的影响也不相同。从阚洪敏的研究结果表明, 当熔盐电解质分子比小于 3 时, LiF 盐降低电解质初晶温度的能力降低。而陈建设在针对 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-MgF}_2\text{-CaF}_2$ 熔盐体系的研究发现, LiF 盐不仅仅与 AlF_3 盐具有交互作用, 与 CaF_2 盐以及电解质的初始分子比也有关, CaF_2 的加入, 会抑制随 LiF 盐加入电解质初晶温度降低的过程。Chen B 等人 [11] 研究了低分子比条件下 NaF-KF-LiF-AlF_3 体系的初晶温度, 发现 LiF 和 KF 在低分子比电解质中也存在交互作用, 当分子比为 1.3 时, 在 KF 含量较高的电解质体系中, 电解质初晶温度随 LiF 含量的升高, 降低得更加显著。

3. 氧化铝溶解度

冰晶石熔盐电解质随着锂盐的添加, 初晶温度逐渐降低, 这意味着我们可以在更低的电解温度实现熔盐铝电解过程。同时, 在较低温条件下电解, 一般意味着工艺可以实现更高的电流效率, 以此推进工艺的节能减排。但熔盐电解质不能一味的追求低的初晶温度, 为了满足熔盐电解的需求, 需要其对电解质 Al_2O_3 也同时具备较好的溶解性能。而这也恰恰是限制富锂盐电解质应用的一个主要原因。通过研究发现, Al_2O_3 在电解质中的溶解度不仅会随 LiF 盐的添加而降低, 同时也会因为电解温度的降低而降低, 这极大的限制了 LiF 盐在电解质中的允许存在浓度。

吕晓军等人以 $x\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-MgF}_2\text{-LiF}$ 电解质体系为研究对象, 利用 Factsage 软件对体系的初晶温度和 Al_2O_3 溶解度进行了研究, 发现相比于 CaF_2 、 MgF_2 和 AlF_3 , LiF 对 Al_2O_3 溶解度的影响最大, 平均每添加 1% 的 LiF, Al_2O_3 的溶解度降低 0.65%~0.53% [12]。

E.Rober 等人 [13] 对 $\text{LiF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔盐体系进行了研究, 认为体系在 1000°C 条件下, 当 LiF 与 AlF_3 的分子比为 1.5 时, Al_2O_3 在 LiF-AlF_3 熔盐体系中的溶解度达到了最大值, Al_2O_3 最大溶解度为 2.2 mol.%, 并发现随着熔盐温度的升高, Al_2O_3 的溶解度也逐渐升高。对于 $\text{CR} (n \text{LiF}/n \text{AlF}_3) = 4$ 的体系, 当熔盐温度为 810°C 时, Al_2O_3 溶解度为 0.45 mol.%, 当温度升至 1000°C 时, Al_2O_3 溶解度增至 1.9 mol.%。进一步的 Raman 光谱研究发现, Al_2O_3 在富锂盐电解质中的溶解主要是以 $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ 离子基团的形式, 并且在低 Al_2O_3 溶解熔盐中以 $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ 离子基团为主要存在形式, 在较高 Al_2O_3 溶解熔盐中以 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ 离子基团为主要存在形式。

Skybakmoen 等人 [14] 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为原料, 采用旋转刚玉法测量在 1011°C 条件下, Al_2O_3 在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-MgF}_2\text{-LiF}$ 熔盐体系的溶解度, 得到了如式(5)所示的经验公式:

$$[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{salt}} = A \left(\frac{t}{1000} \right)^B \quad (5)$$

其中,

$$A = 11.9 - 0.062[\text{AlF}_3] - 0.0031[\text{AlF}_3]^2 - 0.50[\text{LiF}] - 0.2[\text{CaF}_2] - 0.3[\text{MgF}_2] + \frac{42[\text{LiF}][\text{AlF}_3]}{2000 + [\text{LiF}][\text{AlF}_3]}$$

$$B = 4.8 - 0.048[\text{AlF}_3] + \frac{2.2[\text{LiF}]^{1.5}}{10 + [\text{LiF}] + 0.001[\text{AlF}_3]^3}$$

t 为实验温度, 通过该经验公式计算各条件下的熔盐对氧化铝的溶解度, 发现在温度区间为 $850^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$ 内, 计算结果与实验测量结果的偏差不超过 0.29 wt%, 而通过公式不难发现, AlF_3 、 LiF 、 CaF_2 、 MgF_2 等组分的添加, 都会降低铝电解质对溶质 Al_2O_3 的溶解度, 且 LiF 对电解质 Al_2O_3 溶解度降低的效果最为明显, 在添加量低于 10 wt% 情况下, 平均每添加 1 wt.% 的 LiF , 电解质的 Al_2O_3 溶解度降低 0.4 wt%。

Peng J 等人[15]对低温电解质 NaF-KF-LiF-AlF_3 体系的氧化铝溶解度进行了研究, 发现 KF 有利于提高电解质的 Al_2O_3 溶解, LiF 不利于 Al_2O_3 的溶解, Peng J 认为, 导致氧化铝溶解性差异性变化的主要原因是锂和钾离子半径的差异性, 半径大的钾离子替换钠离子进入熔盐电解质后, 会削弱金属阳离子与 Al-F 络合离子的结合强度, 释放出 AlF_5^{2-} 基团, 促进 Al_2O_3 溶解, 同理, 小粒径的锂离子替换钠离子后会强化强化金属阳离子与 Al-F 络合离子的结合强度, 抑制游离 Al-F 基团释放, 导致氧化铝溶解度降低。

由此可以看出, 工业铝电解过程中, 少量锂盐的添加有利于改善电解质性能, 优化电解工艺过程, 但过多的锂盐富集, 极易导致电解工艺与电解质的不匹配, 如 Al_2O_3 浓度过低导致的阳极效应, 电解质初晶温度过低引起的槽热平衡破坏, 导致槽冷, 炉底结渣等不良电解状态的产生。

4. 密度

金属铝液在电解温度下的密度约为 2.3 g/cm^3 , 为了保证熔盐电解还原得到的铝金属能够通过重力实现与电解质的沉降分离, 一般需要保证金属铝液与熔盐电解质之间具备至少 0.2 g/cm^3 的密度差距, 故熔盐密度一般不会超过 2.1 g/cm^3 。在 1000°C 左右, $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔体密度在 $2.036 \sim 2.076 \text{ g/cm}^3$ 之间, 且会随着 Al_2O_3 的溶解, 密度进一步降低, 故一般的冰晶石体系熔盐基本都能保证这一密度差的要求[16]。而通过大量的实验研究证明, 在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔体中, 添加少量的 LiF 盐能进一步的降低熔盐电解质的密度, 更加高效的实现铝液与电解质之间的沉降分离。张跃宏等人[17]对冰晶石比(CR)为 2.3, Al_2O_3 含量为 3 wt.%, 温度为 980°C 的熔盐体系进行了锂盐添加研究, 研究表明, 随着 LiF 盐的添加, 熔盐密度逐渐降低, 当 LiF 为 7 wt.% 时, 熔盐密度降至 1.9 g/cm^3 。Chrenkova 等人[18]通过对 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔盐体系的锂盐添加研究, 发现不仅锂盐添加能降低熔盐电解质密度, 降低熔盐电解质初始的冰晶石比也同样能降低熔盐电解质密度, 为此, Chrenkova 结合前人与自己的工作, 得到了如式(6)所示的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3\text{-LiF}$ 熔体密度计算公式:

$$\rho\left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) = 2.938 - 8.466 \times 10^{-4} - 3.373 \times 10^{-4} [\text{AlF}_3]^2 - 3.021 \times 10^{-3} [\text{LiF}] - 4.762 \times 10^{-3} [\text{Al}_2\text{O}_3] + 2.781 \times 10^{-4} [\text{AlF}_3][\text{LiF}] \quad (6)$$

从式(6)不难发现, 当熔体中 AlF_3 添加含量小于 10.86 wt% 时, 熔体密度随 LiF 盐的添加, 密度始终降低, 但当 AlF_3 添加量过大即熔盐电解质呈现较强的酸性时, 熔盐电解质的密度随 LiF 盐的添加可能出现密度不减反增的现象。

东北大学, 阚洪敏等人[7]基于阿基米德原理, 对 $\text{CR} = 2.2$, 3 wt% Al_2O_3 , 4 wt.% CaF_2 的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-LiF}$ 熔盐体系密度进行研究, 发现熔盐密度随着 LiF 熔盐的添加逐渐增大, 在

AlF_3 为 10.87%~16.67%，Li 为 0~6 wt.%，温度范围为 910~960℃时，平均每添加 1 wt.% 的 LiF，熔体密度升高 0.00304 g/cm³，这与 Chrekova 的工作相契合。

谭康德、李德祥等人[19] [20]，对初晶温度上 20℃ 的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2$ 体系的密度进行研究，发现相比于定温的熔盐电解质添锂研究，熔盐密度的变温性质有着更为复杂的变化。当 CR = 2.2、2.4， CaF_2 wt.% = 4 wt.% 时，熔盐电解质密度随着锂盐的添加，密度逐渐增加，且偏酸性电解质(CR = 2.2)密度增长速度更快。实际的铝电解质熔盐应用过程中，是以电解质初晶温度为标准设定电解温度的，所以对于熔盐电解质变温性质的研究对电解工艺改进有着重要意义。

5. 其他物理化学性质研究

铝电解质的富 Li 盐化，不仅会对电解质的初晶温度、氧化铝溶解度以及熔盐密度产生影响，对电解质的电导率、铝液溶解度甚至是电极的极化电压等性能都有一定的影响。研究表明，LiF 盐的加入能改善电解质的导电性能，这是由于 LiF 的加入降低了熔盐电解质的酸性，使电解质中的游离离子增多，同时由于 Li^+ 半径小，所受的阴离子极化作用小，有利于它在电场的定向移动导电。阚洪敏[7]、Wang[21]、Choudnary [22] 等人对含锂电解质的电导率进行了测量，结果都表明 LiF 盐的添加有利于提高电解质的电导率，并且随着 LiF 添加量增加，电导率增加速度加快，吕晓军等人[23]通过对电解质熔盐微观结构的第一性原理计算，验证了 LiF 对提高电解质导电性能的促进作用，LiF 的加入，能提高电解质中 Na^+ 、 Al^{3+} 和 F⁻ 的扩散速率，进而提高电解质电导率。铝液的二次溶解反应是导致铝电解质过程电流效率低的又一重要原因。研究表明，锂盐的添加能够抑制电解质对铝液的二次溶解，K. Yoshida 等人[24]在电流环境下探索 Li_3AlF_6 、 CaF_2 、NaCl、 MgF_2 添加剂对 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔体铝溶解度的影响，实验发现 Li_3AlF_6 、 CaF_2 以及 NaCl 都能降低电解质对铝液的二次溶解，且效果 $\text{NaCl} > \text{CaF}_2 > \text{Li}_3\text{AlF}_6$ 。后续 R. ØDEGARD [25]、Haarberg [26] 的研究以及具体的生产实践[27] [28] 都表明了 LiF 能降低铝液的二次溶解，这是由于 LiF 的富集会增大铝 - 电解质界面张力，增大了铝液向电解质的传质难度，进而减少了铝溶解损失。极化电压也是无价值能耗的一个重要部分，P. Feller 等人[29] [30]对电解槽阴极过电位的研究发现，阴极过电压与铝液中钠的含量有很强的相关性，在电解液中加入 LiF 可降低铝液中的钠含量。因此，阴极过电压也随着氟化锂的加入而降低。研究表明，电解质中每添入 2 wt.% 的 LiF，其阴极过电压降低 20~50 mV，这一值与阴极电流密度呈正相关性。

6. 结论

从已有的研究结果表明：

- 1) 铝电解质中锂盐富集会导导致电解质初晶温度降低，对于纯冰晶石熔盐体系中，每添加 1 wt.% 的 LiF，熔盐电解质的理论初晶温度降低 9.43℃，对于复杂电解质体系，LiF 对于电解质初晶温度的影响不仅与电解质分子比有关，也与电解质中其他改性添加剂含量有关。
- 2) 铝电解质中 LiF 的富集会导导致电解质对氧化铝的溶解度降低。
- 3) 当电解质熔盐呈现较强的碱性时，LiF 的加入会降低电解质熔盐的密度，当电解质分子比较低，呈现较强的酸性是，LiF 的富集会导导致电解质熔盐密度升高。
- 4) 电解质中 LiF 富集有助于提高电解质电导率，降低金属铝的二次溶解以及阴极过电压。

参考文献

- [1] 张蔚. 汽车摆臂用 Al-Mg-Si 多元铝合金组织和性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
- [2] Grjotheim, K., Malinovsky, C.K.M. and Matiasovsky, K. (2002) Aluminium Electrolysis: Fundamentals of the Hall-Heroult Process. Aluminium Verlag Marketing & Kommunikation GmbH, Düsseldorf, 53.

- [3] Chin, D.A. and Hollingshead, E.A. (1966) Liquidus Curves for Aluminum Cell Electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, **113**, Article 736. <https://doi.org/10.1149/1.2424103>
- [4] Solheim, A., Stoen, L. and Kvello, J. (2012) Cryoscopic Data for Hall-Héroult Bath Containing Magnesium Fluoride, Calcium Fluoride, Potassium Cryolite, and Sodium Chloride. In: Suarez, C.E., Ed., *Light Metals 2012*. Springer, Cham, 763-768. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48179-1_131
- [5] Solheim, A., Rolseth, S., Skybakmoen, E., et al. (1996) Liquidus Temperatures for Primary Crystallization of Cryolite in Molten Salt Systems of Interest for Aluminum Electrolysis. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **27**, 739-744. <https://doi.org/10.1007/BF02915602>
- [6] 曹大力, 邱竹贤, 王吉坤, 等. 锂盐在铝电解中的作用[J]. 材料导报, 2006, 20(8): 90-93.
- [7] Hongmin, K., Yungang, B., Zhuxian, Q., et al. (2007) Liquidus Temperature, Density and Electrical Conductivity of Electrolyte for Aluminum Electrolysis. *The Chinese Journal of Process Engineering*, **7**, 604-609.
- [8] 阚洪敏, 王兆文, 班允刚, 等. NaCl 和 LiF 的添加对铝电解质初晶温度影响的研究[J]. 冶金分析, 2007, 27(3): 13-17.
- [9] 阚洪敏, 班允刚, 石忠宁, 等. LiF 对铝电解质物理化学性质的影响[C]//国务院学位办教育部. 2006年全国博士生学术论坛——冶金工程分论坛论文集. 沈阳: 教育出版社, 2006: 85-88.
- [10] 陈建设, 李德祥. 铝电解质 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-MgF}_2\text{-CaF}_2$ 系初晶温度上 20°C 的熔盐性质和等溶成分[J]. 轻金属, 2009(1): 22-26.
- [11] Chen, B.X., Peng, J.P., Wang, Y.W., et al. (2020) Study on Liquidus Temperature of NaF-KF-LiF- AlF_3 System with Low Cryolite Ratio. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **51**, 1181-1189. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01800-4>
- [12] 吕晓军, 双亚静, 胡凌云, 等. 铝电解质初晶温度和氧化铝溶解度的理论计算[J]. 轻金属, 2015(9): 27-31.
- [13] Robert, E., Olsen, J.E., Danek, V., et al. (2014) Structure and Thermodynamics of Alkali Fluoride-Aluminum Fluoride-Alumina Melts. Vapor Pressure, Solubility, and Raman Spectroscopic Studies. *Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 9447-9457. <https://doi.org/10.1021/jp9634520>
- [14] Skybakmoen, E., Solheim, A. and Sterten, S. (1997) Alumina Solubility in Molten Salt Systems of Interest for Aluminum Electrolysis and Related Phase Diagram Data. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **28**, 81-86. <https://doi.org/10.1007/s11663-997-0129-9>
- [15] Peng, J., Wei, Z., Di, Y., et al. (2020) Alumina Solubility in NaF-KF-LiF- AlF_3 -Based Low-Temperature Melts. *JOM*, **72**, 239-246. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03873-2>
- [16] 邱竹贤. 铝冶金物理化学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985: 113.
- [17] 张跃宏, 翟秀静, 李斌川. 钾盐和锂盐对电解质初晶温度、密度、电导率的影响[C]//中国有色金属学会. 全国有色金属工业低碳经济及冶炼废气减排学术研讨会论文集. 长沙: 中南大学出版社, 2010: 31-33.
- [18] Chrenkova, M., Danek, V., Silny, A. and Utigard, T.A. (1996) Density, Electrical Conductivity and Viscosity of Low Melting Baths for Aluminum Electrolysis. TMS, Anaheim, 312.
- [19] 马秀芳, 李德祥, 陈建设, 等. $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2$ 系熔体的等溶初晶温度和等溶变温密度[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 109.
- [20] 马秀芳, 张世荣, 李德祥, 等. $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2$ 系熔体变温密度的研究[J]. 有色金属, 1999(1): 61-64.
- [21] Wang, X., Peterson, R.D. and Tabereaux, A.T. (1992) Electrical Conductivity of Cryolitic Melts. In: Bearn, G., Dupuis, M. and Tarcy, G., Eds., *Essential Readings in Light Metals*. Springer, Cham. 57-64. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48156-2_8
- [22] Choudhary, G. (1973) Electrical Conductivity for Aluminum Cell Electrolyte between $950^\circ\text{-}1025^\circ\text{C}$ by Regression Equation. *Journal of the Electrochemical Society*, **120**, Article 381. <https://doi.org/10.1149/1.2403460>
- [23] Lv, X., Han, Z., Chen, J., et al. (2018) First-Principles Molecular Dynamics Study of Ionic Structure and Transport Properties of LiF-NaF- AlF_3 Molten Salt. *Chemical Physics Letters*, **706**, 237-242. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.06.005>
- [24] Yoshida, K. and Dewing, E.W. (1972) The Apparent Solubility of Aluminum in Cryolite Melts. *Metallurgical Transactions*, **3**, 1817-1821. <https://doi.org/10.1007/BF02642565>
- [25] Ødegård, R., Sterten, Å. and Thonstad, J. (1988) On the Solubility of Aluminum in Cryolitic Melts. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **19**, 449-457. <https://doi.org/10.1007/BF02657743>
- [26] Haarberg, G.M., Thonstad, J., Pietrzyk, S., et al. (2002) The Role of Dissolved Metal during Electrode Position of Aluminium from Cryolite-Alumina Melts. 131st TMS Annual Meeting 2002, Warrendale, 17 February 2002, 1083-1089.

- [27] Ujasinovic, V.L. J. (1990) Results of an Experimental Use of LiF in Industrial Pots. *Light Metals*, 341.
- [28] Wang, X., Peterson, R.D. and Richards, N.E. (1990) Dissolved Metals in Cryolitic Melts. In: Bearne, G., Dupuis, M. and Tarcy, G., Eds., *Essential Readings in Light Metals*. Springer, Cham, 49-56.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-48156-2_7
- [29] Fellner, R. and Midtlyng, S. (1993) Electrical Conductivity of Low Melting Bath for Aluminium Electrolysis: The System $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-2Li}_3\text{AlF}_6\text{-2AlF}_3$ and the Influence of Additions of Al_2O_3 , CaF_2 and MgF_2 . *Journal of Applied Electrochemistry*, **23**, 78-81. <https://doi.org/10.1007/BF00241580>
- [30] Fellner, R., Hives, J. and Korenko, M. (2001) Cathodic Overvoltage and the Content of Sodium and Lithium in Molten Aluminiumfiring Electrolysis of Cryolite-Based Melt. *Electrochimica Acta*, **46**, 2379-2384.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00432-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00432-7)