

冰晶石熔盐介质中铝热还原-熔盐电解二氧化硅

刘爱民, 管晋钊, 谢开钰, 石忠宁
(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 讨论了铝热还原二氧化硅的热力学条件, 热力学计算结果表明铝热还原二氧化硅的反应在热力学上可行. 差示扫描量热法分析结果表明, 铝热还原二氧化硅反应的表现活化能为 697.5 kJ/mol, 反应级数为 3.7. 在冰晶石熔盐介质中铝热还原二氧化硅, 可得到含 8.56% 硅的铝硅合金及富氧化铝的冰晶石熔盐; 使用惰性阳极电解分离后的富氧化铝的冰晶石熔盐, 可得到含 94.01% 铝的铝硅合金及氧气, 硅的回收率为 83.43%.

关 键 词: 铝热还原; 熔盐电解; 二氧化硅; 冰晶石; 铝硅合金

中图分类号: TG 146.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2016)04-0522-05

Aluminothermic Reduction-Molten Salt Electrolysis of Silica in Cryolite Melts

LIU Ai-min, GUAN Jin-zhao, XIE Kai-yu, SHI Zhong-ning

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: SHI Zhong-ning, E-mail: znshi@mail.neu.edu.cn)

Abstract: The thermodynamic conditions for the aluminothermic reduction of the silica were discussed. The thermodynamic calculation results showed that reducing silica by aluminum is thermodynamically feasible. The kinetic analysis by non-isothermal differential scanning calorimetry indicated that the apparent activation energy was 697.5 kJ/mol, while the reaction order was 3.7. Al-Si alloy including 8.56% silicon and the alumina-rich cryolite were obtained by the aluminothermic reduction of silica in cryolite molten salt medium. Al-Si alloys contained 94.01% aluminum and oxygen were produced using the alumina-rich cryolite molten salts separated by the inert anode, and the recovery rate of silicon was 83.43%.

Key words: aluminothermic reduction; molten salt electrolysis; silica; cryolite; Al-Si alloy

月球上具有丰富的能源和矿产资源. 新一轮世界性“重返月球”热潮的兴起, 以未来开发和利用月球资源为目的. 然而月球活动所需要的一些重要原材料, 如氧气、铝、硅、钛和铁等如果从地球上输送, 运输成本过高(每公斤约 20 万美元)^[1], 难以实现. 因此, 原位利用月球资源制备金属和氧气, 将具有重要的科研和开发价值^[2-3]. 月球表面的土壤和岩石是一种混合氧化物, 其成分及含量与地球上的电厂粉煤灰较为相似, 主要成分为 SiO₂ 20% ~ 60%, Al₂O₃ 20% ~ 60%, FeO 0 ~ 10%, Fe₂O₃ 1% ~ 8%, MgO 2% ~ 8%, CaO 15%

和少量其他氧化物, 其物相组成主要以钙长石等形式存在^[4-5].

目前有研究在冰晶石电解质体系中添加二氧化硅或者粉煤灰直接电解, 得到铝硅合金, 但相比目前铝电解工业, 其电流效率较低^[6-8]. 通过铝热还原过程, 将混合氧化物中的二氧化硅、氧化铁等还原, 得到铝基合金和富氧化铝的混合氧化物, 然后在冰晶石基熔盐中电解富氧化铝的混合氧化物, 可以大大提高电解过程的电流效率. 若采用惰性阳极电解, 可同时制备金属铝和氧气. 由于月壤月岩中含量最高的是二氧化硅和氧化铝, 因此铝

收稿日期: 2015-02-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51322406); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-13-0107); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N140205001, L1502014).

作者简介: 刘爱民(1990-), 男, 湖南衡阳人, 东北大学博士研究生; 石忠宁(1975-), 男, 广西都安人, 东北大学教授, 博士生导师.

热还原-熔盐电解法处理月壤月岩的关键是将其中的二氧化硅还原. 本文研究冰晶石熔盐中铝热还原-熔盐电解二氧化硅的可行性和反应机理, 为以后研究成分复杂的月壤月岩奠定基础.

1 实验材料和方法

实验使用的原料有铝粉(粒径 74 ~ 149 μm , 质量分数 $\geq 99.0\%$), 铝锭(质量分数 $\geq 99.7\%$), 二氧化硅(分析纯), 氟化钠(分析纯), 无水氟化铝(质量分数 $\geq 99.0\%$). 铝粉、二氧化硅和氟化钠购买于国药集团化学试剂有限公司, 铝锭来自抚顺铝厂, 无水氟化铝购买于多氟多化工股份有限公司.

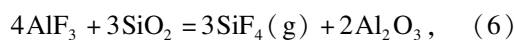
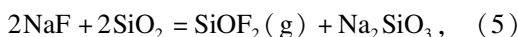
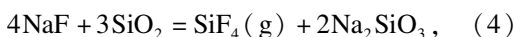
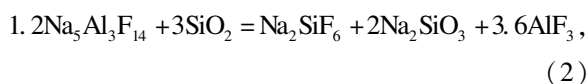
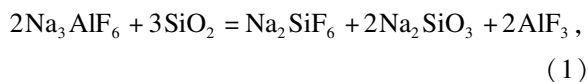
差热分析实验采用 Netzsch Sta 409C/CD 型差热分析仪, 氧化铝坩埚, 升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 实验过程用流量 $30\text{ mL}/\text{min}$ 的高纯氩气保护(质量分数 $\geq 99.99\%$), 样品为铝粉和二氧化硅混合, 样品中铝的加入量为铝热还原反应理论所需铝量的 3 倍, 总的加入量约为 5 mg .

将氟化钠与氟化铝物质的量的比为 2.2 的冰晶石电解质升温至 $980\text{ }^\circ\text{C}$ (温差 $\pm 3\text{ }^\circ\text{C}$), 加入 5% 的二氧化硅 (15 g), 待二氧化硅全部溶解后, 将金属铝放入冰晶石熔盐中, 还原 2 h . 实验结束后, 将合金取出, 并将剩下的富含氧化铝的冰晶石熔盐进行电解. 电解温度为 $960\text{ }^\circ\text{C}$, 阴极为石墨坩埚底部, 阳极为 $56\%\text{ Fe} - 44\%\text{ Ni}$ 合金, 阳极电流密度为 $0.9\text{ A}/\text{cm}^2$, 极距为 4 mm , 电解时间为 5 h . 整个实验在氩气(质量分数 $\geq 99\%$)气氛下进行.

2 结果与讨论

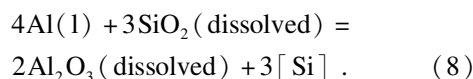
2.1 铝热还原二氧化硅的热力学分析

铝能在冰晶石熔盐中溶解并形成金属铝雾^[9-10], 当铝的质量分数大于 0.24% 时, 形成胶体溶液, 铝呈原子态. 同时, 二氧化硅也能在冰晶石熔盐中溶解, 在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下的溶解度为 8.82% ^[11]. 熔盐体系由氟化钠、氟化铝和二氧化硅等试剂配置而成, 且熔盐的分子比为 2.2, 结合 $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ 相图, 该熔盐体系中可能存在的物质有 Na_3AlF_6 , $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, NaF , AlF_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , SiF_4 , SiOF_2 , Na_2SiF_6 和 Na_2SiO_3 . 因此, 在冰晶石熔盐中添加二氧化硅, 可能发生的反应方程式如下:



查无机物热力学数据手册^[12]可计算化学反应(1)~(7)在 $800 \sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 对应的标准反应 Gibbs 自由能变. 由图 1 可知, 在 $980\text{ }^\circ\text{C}$, 只有反应(3)和(6)在热力学条件上可行. 何小凤等^[13]在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的 $\text{KCl} - \text{NaCl} - \text{NaF}$ 熔盐体系中添加二氧化硅并对熔盐急冷试样进行 XRD 检测, 发现有 Na_2SiF_6 物相存在, 这说明反应(3)确实能发生. 因此, 二氧化硅在冰晶石熔盐体系的溶解机理为 $6\text{NaF} + 3\text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{Na}_2\text{SiO}_3$. 另外, 二氧化硅能与氟化铝反应生成 SiF_4 气体, 从而造成硅的损失. 为了减少 SiF_4 气体的产生和逸出, 铝热还原实验采用密封装置.

在冰晶石熔盐中铝热还原二氧化硅, 总反应为



二氧化硅溶解于冰晶石熔盐并生成 Na_2SiF_6 和 Na_2SiO_3 , 但 Na_2SiO_3 在冰晶石熔盐中溶解很少或不溶解, 因此冰晶石熔盐中的原子态的铝与 Na_2SiF_6 发生反应:

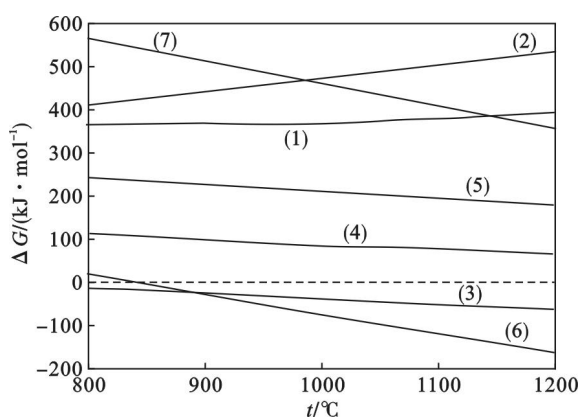
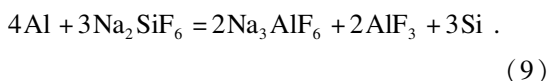


图1 冰晶石熔盐与二氧化硅可能发生反应的吉布斯自由能变

Fig. 1 Gibbs free energy changes of possible chemical reactions involved in system of cryolite and silica

查无机物热力学数据手册^[12]并计算化学反应(8)和(9)在 $800 \sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 对应的标准反应

Gibbs 自由能变. 由图 2 可知, 在 800 ~ 1 200 °C 时, 反应(8)和(9)在热力学条件上均可行.

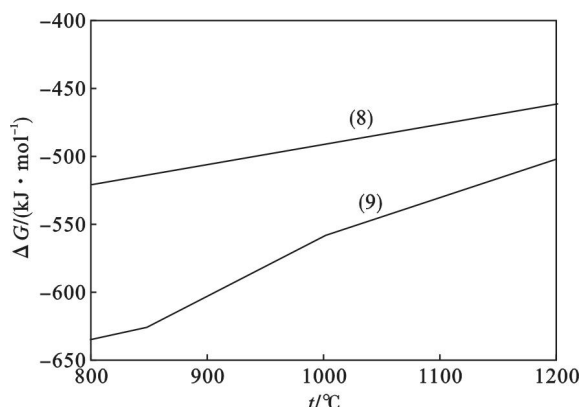


图 2 铝热还原二氧化硅反应的吉布斯自由能变
Fig. 2 Gibbs free energy changes of possible chemical reactions involved in system of Al and silica

2.2 铝热还原二氧化硅的动力学分析

采用差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)研究铝热还原二氧化硅反应的动力学. 由图 3 知, 在 660 °C 处出现的吸热峰表示铝的融化; 1 220 °C 处出现一个明显的放热峰, 表示发生铝热还原二氧化硅的反应.

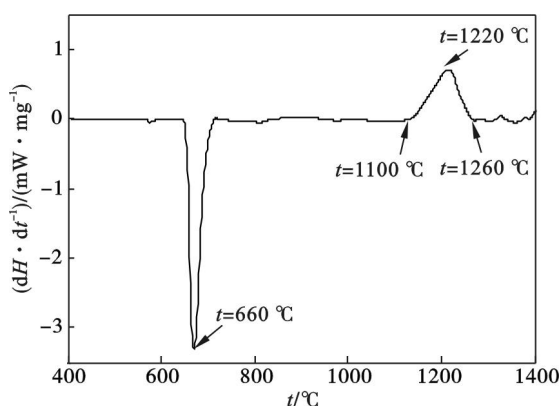


图 3 铝热还原二氧化硅的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curve of aluminothermic reduction silica

设从 t_0 处开始升温, 升温速率为 β , 时间 τ 时的温度为 $t = t_0 + \beta\tau$, 则 $dt = \beta d\tau$, 非等温热分析的反应动力学基本方程为^[14]

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} (1 - \alpha)^n e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (10)$$

式中: α 为反应物转变分数; $d\alpha/dt$ 为反应速率; A 为指前因子; n 为反应级数; E_a 为反应活化能.

将两边取对数, 对同一 DSC 峰取若干离散点, 分别写出两两接近的点的差减式, 整理可得 Freeman - Carroll 法^[15-17] 计算公式:

$$\frac{\Delta \lg(d\alpha/dt)}{\Delta \lg(1 - \alpha)} = -\frac{E}{19.144} \frac{\Delta(1/t)}{\Delta \lg(1 - \alpha)} + n \quad (11)$$

对图 3 中 DSC 数据计算并作图, 可得 $\Delta \lg(d\alpha/dt)/\Delta \lg(1 - \alpha)$ 和 $\Delta(1/t)/\Delta \lg(1 - \alpha)$ 的关系图, 如图 4 所示. 根据图 4 中拟合直线的斜率和截距, 可得到 Freeman - Carroll 方程为

$$\frac{\Delta \lg(d\alpha/dt)}{\Delta \lg(1 - \alpha)} = -36436.7 \frac{\Delta(1/t)}{\Delta \lg(1 - \alpha)} + 3.7 \quad (12)$$

则热动力学微分方程为

$$\frac{d\alpha}{dt} = 5.56 \times 10^5 \exp\left(-\frac{697544}{8.314t}\right) (1 - \alpha)^{3.7} \quad (13)$$

动力学方程表明, 铝热还原二氧化硅反应的表观活化能为 697.5 kJ/mol, 反应级数为 3.7. 牛丽萍等^[18]研究 $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Al}$ 反应体系的表观活化能为 300.74 kJ/mol, 反应级数为 1.2. 相比之下, $\text{SiO}_2 - \text{Al}$ 反应体系与 $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Al}$ 反应体系的表观活化能在同一个数量级, 反应控制机制受化学反应控制; 升高温度能够增加活化分子的浓度, 从而增大反应速率. 实验测得铝热还原二氧化硅反应的反应级数较大, 说明铝热还原二氧化硅是较为复杂的非均相反应, 反应物的浓度(例如铝还原剂的过量倍数)对反应速率影响很大. 因此, 要想显著增大铝热还原二氧化硅的反应速率, 应当增加铝还原剂的过量倍数.

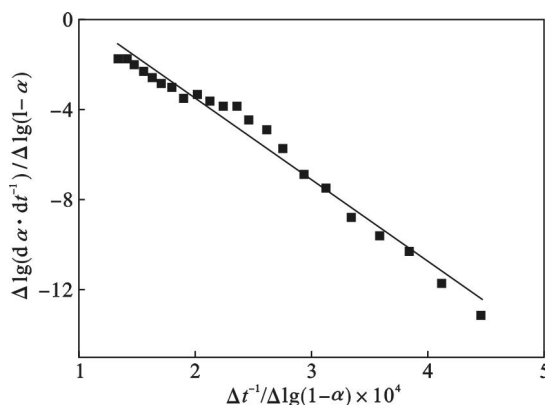


图 4 铝热还原二氧化硅的反应放热峰的
Freeman - Carroll 曲线

Fig. 4 Freeman-Carroll curve of aluminum and silica system at exothermic peak

2.3 冰晶石熔盐中铝热还原 - 熔盐电解二氧化硅

在冰晶石熔盐中铝热还原二氧化硅, 由于二氧化硅能溶解于冰晶石熔盐, 反应生成的氧化铝也可溶解于冰晶石熔盐, 因此在铝热还原得到的铝硅合金中的氧化物夹杂很少.

冰晶石熔盐中铝热还原二氧化硅得到的铝硅合金为灰色, ICP 检测结果表明其中硅的质量分

数为 8.56%, XRD 检测(图 5)结果表明其物相组成为 Al , $\text{Al}_{3.21}\text{Si}_{0.47}$ 。

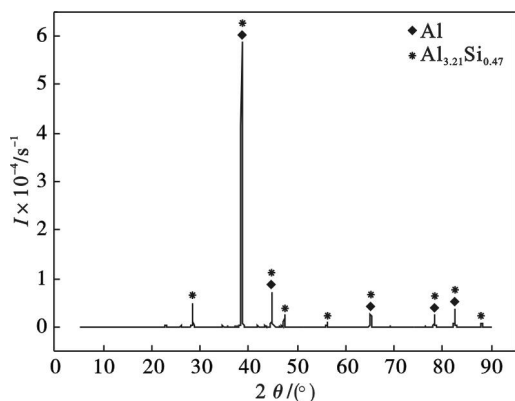


图 5 冰晶石熔盐中铝热还原二氧化硅得到的铝硅合金的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of Al-Si alloy via aluminothermic reduction of silica in cryolite melts

冰晶石熔盐中铝热还原二氧化硅结束后,待试样完全冷却,取出合金,然后将剩下的含氧化铝的冰晶石熔盐进行电解。当阳极采用 Fe-Ni 合金惰性阳极时,电解过程中阳极不参与反应,氧化铝在阴极沉积生成金属铝,而阳极则产生氧气。查热力学数据手册^[12]可知 $\text{Si(s)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SiO}_2(\text{s})$ 的标准吉布斯自由能变 $\Delta G_f^\ominus = -907\,100 + 175.73t$ 。根据公式 $E^\ominus = -\Delta G_f^\ominus / (nF)$ 可知,当 $t = 960\,^\circ\text{C}$ 时, $E^\ominus = 1.79\,\text{V}$,即二氧化硅在 $960\,^\circ\text{C}$ 时的理论分解电压为 $1.79\,\text{V}$ 。同理可以算出氧化铝在 $960\,^\circ\text{C}$ 时的理论分解电压为 $2.22\,\text{V}$ 。

电解过程槽电压稳定在 $4.0\,\text{V}$ 左右,如图 6 所示,采用断电法测得反电动势约为 $2.2\,\text{V}$,与计算的惰性阳极电解时氧化铝在 $960\,^\circ\text{C}$ 的理论分解电压接近,因此电解过程中发生氧化铝的电解反应,阳极产生的是氧气,阴极得到金属铝。

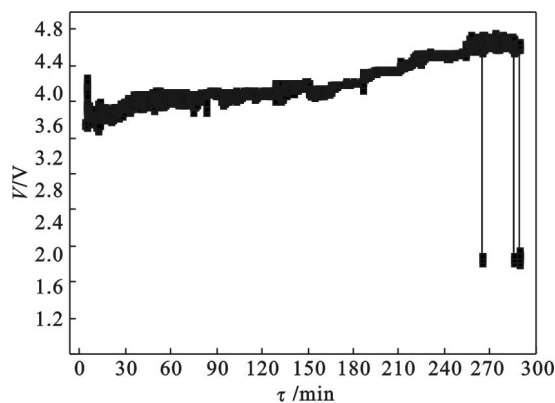


图 6 电解过程槽电压随时间变化曲线

Fig. 6 Relationship between electrolytic time and cell voltage

表明其化学成分为 94.01% 铝, 5.55% 硅, 0.24% 铁, 0.20% 镍。阴极产物的主要组分为金属铝。阴极产物中含有 5.55% 的硅,说明铝热还原反应后有少量剩余的二氧化硅在冰晶石熔盐中残留,导致电解得到的阴极产物中含有少量硅。此外,阴极合金中的铁和镍来源于铁镍阳极的化学腐蚀或者电化学腐蚀^[19]。

冰晶石中铝热还原过程加入二氧化硅的质量为 $15\,\text{g}$,其中硅的质量为 $15 \times 28 \div 60 = 7\,\text{g}$ 。铝热还原得到的合金中硅的质量为 $63.73\,\text{g} \times 8.56\% = 5.455\,\text{g}$,铝热还原后电解得到的合金中硅的质量为 $6.94 \times 5.55\% = 0.385\,\text{g}$ 。因此,在铝热还原-熔盐电解法处理二氧化硅过程中,硅的回收率为 $(5.455 + 0.385) \div 7 = 83.43\%$ 。对比冰晶石熔盐中直接电解二氧化硅或者粉煤灰的方法(硅的回收率为 74.595%,电流效率最高为 40.7%)^[7-8],铝热还原-熔盐电解法处理二氧化硅能提高硅的回收率,以及电解过程的电流效率。

3 结 论

1) 热力学计算表明,铝热还原二氧化硅的反应在热力学上可行。

2) DSC 分析结果表明,铝热还原二氧化硅反应的表现活化能为 $697.5\,\text{kJ/mol}$,反应级数为 3.7。

3) 在冰晶石熔盐介质中铝热还原二氧化硅,可得到含 8.56% 硅的铝硅合金及富氧化铝的冰晶石熔盐;使用惰性阳极电解分离后的富氧化铝的冰晶石熔盐,可得到含 94.01% 铝的铝硅合金及氧气,硅的回收率为 83.43%。

参考文献:

- [1] Duck M B, Blair B R, Diaz J. Lunar resource utilization: implications for commerce and exploration [J]. *Advances in Space Research*, 2003, 31(11): 2413-2419.
- [2] Ellery A, Richter L, Parnell J, et al. A low-cost approach to the exploration of Mars through a robotic technology demonstrator mission [J]. *Acta Astronautica*, 2006, 59(8): 742-749.
- [3] Sanders G B, Larson W E. Progress made in Lunar in situ resource utilization under NASA's exploration technology and development program [J]. *Journal of Aerospace Engineering*, 2013, 26(1): 5-17.
- [4] Vaniman D, Ramana G R, Heiken G, et al. Lunar sourcebook—a user's guide to the moon [M]. 2nd ed. London: Cambridge University Press, 1993: 27-60.

(下转第 531 页)

对电解得到的阴极产物进行 XRF 检测,结果