

电解制氟浅谈

摘要：本文主要阐述电解制氟的工艺原理，工艺设备电解槽的改进与优化以及常见问题分析与解决。

关键词 电解，电解槽，改进，分析

1. 引言

元素氟是卤素中最活泼、电负性最强的非金属元素，几乎可以和所有的元素化合，正是由于这一特性，自然界中没有游离态的氟存在。从氟的化合物中分离出单质氟，经历了漫长而艰巨的历程。

氟气是一种具有刺激性气味的强氧化性浅黄色有毒气体。化学性质异常活泼，具有强氧化性，能在室温或低于室温下与大多数无机物或有机物反应，并释放大量的热量，常导致燃烧和爆炸^[1]。然而氟化材料通常具有优异的性能，广泛应用于国防军品、电子信息和化工等领域，同时由于元素氟是制取 UF_6 的主要原料，在原子能工业中占有非常重要的地位。因此，制氟工艺的研究和改进具有重要的意义^[2]。

2. 电解制氟

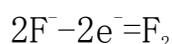
2.1 发展历程

1886年法国化学家Mossion通过用铂电极电解含有少量KF的HF溶液首次获得元素氟，开创了电解法制氟技术。电解制氟法是目前最为成熟的制氟技术，经过不断地研究改进已经实现了规模生产。根据制氟电解槽的运行温度可将电解槽可分为3种类型：低温型，操作温度在 $15\sim 50^{\circ}\text{C}$ 之间，电解质为 KF-nHF 。低温制氟电解槽仅作为制氟初期实验室对制氟机理的验证，没有用于工业生产；中温型， $70\sim 130^{\circ}\text{C}$ 之间，电解质为 KF-2HF 。中温电解槽电解液面上HF的蒸汽压较低，

组成变化范围较宽，可用水冷却或保温电解质，腐蚀较轻，是目前应用最为广泛的一种电解槽，已经实现工业化生产；高温型，245~310℃之间，电解质为KF-HF。高温制氟电解槽由Argo在1919年发明，但是由于高温造成HF在电解液中含量低及生成气体中CF₄含量高的缺陷，该技术也没有得到继续发展^[3]。

2.2 工艺原理^[1]

电解制氟过程中，中温电解槽是一个将电能转化为化学能的装置。中温电解制氟工艺，以KHF₂为电解液，AHF为原料，通过直流电进行电解。电解质熔融后，在电场力的作用下，离解出的F⁻、HF₂⁻等阴离子向阳极迁移；离解出的H⁺、K⁺等阳离子向阴极迁移。在阳极上，氟离子失去电子产生氟原子，随后，氟原子结合成为氟分子，并以气泡形式脱离阳极表面，逸至空间。阳极上的电化学反应式如下：



阴极上的电化学反应式如下：



由电解过程可知，电解过程消耗的是HF。随着电解过程的进行，电解液的组成发生变化，其熔点也随之改变，故应及时补充HF，使电解液中KF和HF的摩尔比保持在一定的组成范围，以保证电解过程的安全、连续、稳定运行。

3. 工艺设备

3.1 主要设备

电解制氟的主要设备为电解槽，标准的中温电解槽由槽体、大盖组、小盖组、阴极、阳极等构成。传统的电解槽槽体外形呈长方形，包括槽体内壳、大盖、小盖、水夹套、槽中央循环水冷却管等部分。

对于大容量的电解槽才有中央循环水冷却系统，而容量低于 2000A 的电解槽一般只有夹套水循环系统。

电解槽的大盖和小盖分别组装成阴极组和阳极组，两个阴阳极组并排安装在槽体中央循环水排管两侧的槽盖法兰上。组装好的电解槽是密封的，不与大气相通，槽内形成两个互不相通的阳极空间和一个宽大的阴极空间^[1]。

3.2 设备的改进与优化

在小容量电解槽基础上设计的 9000A 电解槽，已实现电解槽的稳定运行，各参数稳定可控。

3.2.1 槽温控制

为实现电解槽的稳定运行，将电解槽四周夹套设计为上下两层走循环水，四进四出以防偏流现象的发生，保证电解槽的换热效果；同时将电解槽中央换热盘管改为上进上出，保证生产时电解槽的温度在正常范围值内。

但是实际运行中发现电解槽四周夹套的换热效果与设计有所偏差，尤其是下层的进出口温差较小，没有达到预期的换热目的，虽不影响换热效果，但造成一定的资源浪费。现取消电解槽的夹套设计，取而代之的是在电解槽的四周以及底部焊接三到四层的换热通道，每一层单独走循环水，增强换热效果。

3.2.2 槽体防腐

电解制氟的关键设备为电解槽，槽中介质主要有无水氢氟酸（原料）、氟化氢钾熔融盐（ KHF_2 ，作为电解质）、氟气（产品）、氢气（副产品）等，工作温度为 $90\sim 110^\circ\text{C}$ 左右，与介质所接触的部件材料易遭到腐蚀破坏。常见电解槽槽体以及与槽内介质相接触的部件材料一

一般为耐腐蚀的蒙乃尔材料。蒙乃尔材料耐腐蚀性能好，但造价高，大容量电解槽使用蒙乃尔做主体材料，则电解槽的造价会成倍上涨。为减少设备投资费用，电解槽的槽体等大部分构件采用碳钢材质。然而碳钢材质在化学腐蚀和电化学腐蚀的共同作用下会解离出 Fe^{3+} 。 Fe^{3+} 在电解质中与 F^- 、 K^+ 、 Ni^{2+} 等形成络合物分子并以杂质的形式分布在电解介质中。当 Fe^{3+} 超过一定程度时，将严重影响电解的进行，电极极化现象短期内频繁发生。

在与介质所接触的部件上做一层电镀涂层，电镀涂层能阻止化学腐蚀和电化学腐蚀作用在碳钢上，以达到防腐的目的，从而使用碳钢材料取代蒙乃尔材料，降低电解槽的成本，增加电解槽及其他部件的使用寿命。

通过与防腐涂层领域的科研机构建立合作关系，提供试验场地并辅助完成试验。将试验样品放入电解槽中，使样品与槽内介质相接处，并处以相同工况，定期将样品取出进行称重以及金相处理。对样品重量变化以及金相表面进行分析。前期的小试试验结果较为良好，根据小试情况不断改进优化进行扩大中试。将车间中试用电解槽做电镀涂层处理并以正常工况运行，根据电解槽的运行工况对中试电解槽的运行参数进行调整。根据中试电解槽的试验结果不断改进涂层参数配比，使之达到防腐的目的。

电镀防腐试验完成并成功后将会全面应用到 9000A 电解槽上，为电解制氟的生产打下坚实的基础。

4. 常见问题分析与解决

随着电解槽容量的提升，随之带来的问题也凸显，主要有阳极极化、酸度控制和电解液液位检测等问题。

4.1 阳极极化^[4]

阳极极化主要有化学极化、浓差极化和欧姆极化。

化学极化是碳板的材质质量引起，与碳板的灰分含量和石墨化程度有关^[5]。浓差极化是当阳极表面电流一定时，电极表面附近 F 离子逐渐消耗，溶液中 F 离子向阳极扩散，当补充量不足以补偿消耗量时，产生局部浓度差，加速 F 离子扩散，很短时间后造成电极附近液层中 F 离子浓度失衡，导致液相传质过程迟缓而引起浓差极化。欧姆极化是由于氟气在阳极产生时与阳极碳板反应成一层 C-F 膜，增加了阳极电阻引起阳极超电势，还使附着在阳极表面的氟气泡增多，呈扁平状降低碳板的有效面积。

针对阳极极化现象，延长碳阳极使用寿命，减少电极极化的发生或有效消除极化，根据极化产生的原因采取一系列的措施保护碳板。可采取的措施主要有以下几个方面：

- 1) 选择质量性能可靠的碳板
- 2) 改变电解槽内电解质组成
- 3) 电解槽施加高电压
- 4) 机械打磨

4.2 酸度控制

电解槽正常运行时应保持电解液中 HF 质量分数在 38%~42%之间，浓度的过高过低都会影响反应速率。

车间对于 HF 浓度的检查采用人工方式间歇进行，更多是根据电解液液位控制 HF 的浓度。车间结合 HF 浓度检查数据和电解液液位实现电解槽间歇自动加料，通过间断补充 AHF 控制电解槽酸度。

4.3 液位检测

电解槽保持理想工况运行，电解液液位需保持在稳定范围内。由于槽体密封，电解液具有高黏度和高腐蚀性，车间使用导波雷达液位计进行液位的检测。但液位计检测也会存在一定的误差，要伴随人工间歇测量并定期对液位计进行校核。

5. 结语

随着氟化工业的蓬勃发展，电解制氟工艺将日趋完善。解决阳极极化问题，根据电解液液位自动检测从而实现连续自动加酸是车间电解制氟的发展方向。

参考文献

- [1]中国工业气体工业协会编. 中国工业气体大全. 大连理工大学出版社, 2008. 5
- [2]李国雄. 电解制氟[J]. 浙江化工, 1993(04):34-37.
- [3]周剑良, 程晓龙, 赵修良, 徐继圆, 吕洋, 唐甜. 电解制氟工艺现状及发展[J]. 科技导报, 2013, 31(23):71-74.
- [4]冀延治, 王少波. 电解制氟中碳电极极化及其应对措施[J]. 舰船科学技术, 2006(02):86-88.
- [5]常宇, 王来喜, 张慧忠, 马智刚. 中温电解制氟专用炭阳极板制备技术研究[J]. 中国核电, 2018, 11(03):322-326.