

电解制氟工艺现状及发展

周剑良,程晓龙,赵修良,徐继圆,吕洋,唐甜

南华大学核科学技术学院,湖南衡阳 421001

摘要 介绍了电解法、化学药剂法和等离子体裂解法 3 种现代制氟方法,并对每种技术的特点和研究现状进行了分析,着重介绍了电解法制氟技术。制氟电解槽技术的进步是促进制氟工艺发展的关键,文中首先说明了电解法制氟的形成和发展过程;其次讨论了当前电解制氟技术存在的问题及解决办法,对其中某些技术的原理、应用方法,以及存在的优缺点进行了分析,将各种方法进行了归纳分类;最后明确了未来电解制氟技术应向着具有更低的阳极超电压和能够实现电解液液位自动检测及控制的方向发展。

关键词 电解法;制氟电解槽;阳极极化;液面检测

中图分类号 TQ124.3

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.23.013

Status and Development of the Preparation of Fluorine Gas by Electrolysis Cell

ZHOU Jianliang, CHENG Xiaolong, ZHAO Xiuliang, XU Jiyuan, LÜ Yang, TANG Tian

School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang, 421001, Hunan Province, China

Abstract Three modern preparations of fluorine gas including electrolysis cell, chemical and plasma are introduced in this paper. By analyzing the characteristics and processes of these methods, the technology of electrolysis cell approach is mainly introduced. The progress of the fluorine cell technique is the key factor for promoting the development of the preparation of fluorine gas. Firstly, it illustrates formation and development of fluorine gas generated by electrolysis cell. Secondly, the present issues and solutions of fluorine-electrolysis cell technology are discussed. Based on certain of theory and practical approaches, the merits and drawbacks of some techniques are analyzed and then the methods cited in this paper are classified. Finally, it is clear that the prosperous technique of generating fluorine by electrolysis cell should turn toward to the development and the realization of the properties of low anodic overvoltage and the automatically level gauge and control.

Keywords electrolytic method; fluorine cell; anodic polarization; level detection

0 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,氟化材料通常具有优异的性能。含氟材料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,制氟技术的研究具有重要的意义。本文中介绍了当今制氟工艺的发展历程、技术水平、面临的问题、解决方案以及未来的发展方向。

1 制氟技术分类

目前的制氟技术主要有 3 种:电解法制氟、化学药剂法制氟和等离子体裂变法制氟。

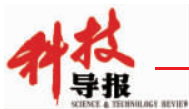
电解制氟法是目前最为成熟的制氟技术,经过不断地研究改进已经实现了规模生产,但其中仍存在许多问题。

化学药剂法是利用热分解使一些常温下性能稳定的高价态过渡金属氟化物分解释放氟气^[1]。该技术的关键是合成高效的含氟化学药剂及延长药剂的使用周期。20 世纪 80 年

收稿日期:2013-04-15;修改日期:2013-05-18

基金项目:国家军品配套项目(JPPT1155882)

作者简介:周剑良,教授,研究方向为辐射防护及核技术应用,电子信箱:zj113327341099@163.com;赵修良(通信作者),教授,研究方向为核电子学与探测技术,电子信箱:m15211361861@163.com



代美国就提出了利用高价过渡金属氟化物的制氟技术^[2]。中国主要由西北核技术研究所进行化学药剂法制氟^[3]。化学药剂法制氟量小,主要针对需氟量小的场合,该技术安全性较高,但多数还处于技术研发阶段,还没有规模化应用的相关报道。

等离子体裂解制氟法机理是利用电场外加能量将含氟气体激发,生成高效的氟活性基团来制氟。法国液空公司利用过热的高电子密度等离子体来分解 NF_3 和惰性气体的混合物,使裂解产生含有氟气的气态混合物^[4]。文献[5]中介绍了一种氟气发生器,利用等离子体裂解 KF 制氟。等离子体裂解制氟已广泛应用于化学气相沉积技术中反应腔室清洗剂的制备,但对于单质氟生产中保证气体的纯度是目前的技术难点。

2 电解法制氟

2.1 电解制氟法的形成

1886年法国化学家 Moission 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^[6]。制氟电解槽工艺的进步是推动制氟技术发展的关键,制氟电解槽可分为3种类型:低温型,操作温度在 $15\sim 50^\circ\text{C}$ 之间,电解质为 $\text{KF}-n\text{HF}$;中温型, $70\sim 130^\circ\text{C}$ 之间,电解质为 $\text{KF}-2\text{HF}$;高温型, $245\sim 310^\circ\text{C}$ 之间,电解质为 $\text{KF}-\text{HF}$ 。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。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 CF_4 含量高的缺陷,该技术也没有得到继续发展。基于高温型槽带来的问题, Lebeau, Damien 和 Cady 利用铜质槽体做阴极、镍做阳极,保持槽温在 75°C 左右,电解 $\text{KF}-3\text{HF}$ 首次实现中温法制氟。经过日本、美国、前苏联、法国等国家科研人员的努力,最终确定中温制氟电解槽的最佳参数:电解质 $\text{KF}-2\text{HF}$ (质量分数为 40.8% 的 HF),槽温 95°C 左右,其原理如下:



$\text{KF}-2\text{HF}$ 的熔点为 71.70°C ,在电解槽内配制 KHF_2 和 HF 混合溶液(体积比为 3:1),可采用蒸汽加热至熔融。阳极采用碳板或镍板、阴极一般采用碳钢,阴阳极分别处于由隔膜阻隔成的腔室内,收集生成的 H_2 和 F_2 ,避免二者接触爆炸。 HF 连续或间断加入电解槽内,保持电解质中 HF 质量分数在 38%~42% 之间,控制换热器使槽温控制在 $70\sim 100^\circ\text{C}$ 之间。

槽体结构按电接触可分为两类:(1) 阴极与槽体电连接,隔离裙与槽体电绝缘,文献[7]、[8]中将槽体、换热器与阴极电连接达到等电位取得电化学保护,并在槽底覆盖电绝缘物防止生成的 H_2 进入阳极室,缺点是阴极与接地的槽体相连造成额外电能消耗;(2) 阴极与槽体电绝缘,隔离裙与槽体电连接,文献[9]、[10]中介绍的制氟电解槽技术可以避免高能耗,但是缺乏电化学保护措施,需用抗腐蚀的蒙乃尔合金制作槽体和隔离裙。

2.2 电解制氟存在的技术难题及分析

随着氟气需求量的增加,制氟电解槽的容量也从几千安

增至几十千安,随之带来的问题也凸显,主要有阳极极化、 HF 浓度控制和电解液液面检测等问题。

目前应用的工业制氟电解槽多是由英式电解槽和美式电解槽发展而来,英式电解槽阳极采用高透气性多孔碳板,美式的 C 型或 E 型电解槽阳极多采用硬质碳板^[11]。阳极极化的原因主要有化学极化、浓差极化和欧姆极化。它是在电压不变的条件下,通过电解槽的电流突然或逐渐减小到一个相比正常操作时很小的数值,严重阻碍电解进行^[12]。化学极化是碳板本身质量引起,与碳板的灰分含量和石墨化程度有关。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 离子浓度平衡,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 $\text{C}-\text{F}$ 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。

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,这直接影响电解 HF 的反应速率,浓度过低会使反应速率减慢,单产耗电量增大^[13]。目前对于 HF 浓度的测量通常是采用人工间歇性测量,更多的情况是用标尺测定电解液液位估算 HF 的浓度,这给 HF 的连续自动加料带来困难。

电解槽保持理想工况运行,电解液液面需保持在一稳定范围。由于槽体密封,电解液具有高黏度和高腐蚀性,很难找到合适的液面指示器。目前 HF 的加料量主要是由电解液液面高低决定,电解液液面的检测还停留在人工间歇性测量的水平。间歇性测量液位, HF 不能够及时得到补充使得阳极碳板与电解液接触面积减小,电流降低、槽电压升高,增加了电能消耗,降低了氟气的产出率。

2.3 电解制氟技术优化方案

针对上述问题,近些年来主要从改善阳极结构、调整电解质组分和设计电解槽液位测量方案等方面提高电解制氟技术,取得了有效的进展。

英式电解槽采用多孔高透气性碳阳极消除极化,这种碳板可使氟气从碳阳极板内互联的微孔逸出,并破坏阳极表面气泡的形成。阳极表面少量的镍可以起到阻止极化的作用,同时电解质 2% 的含水量可以使阳极板表面的 $\text{C}-\text{F}$ 化物氧化,有助于保持阳极表面的粗糙度和湿润性,减少氟气泡的黏附。因此使用多孔碳板以及电解液中添加定量的镍盐是改善阳极极化的方式之一^[14]。

美式电解槽采用调整电解质组分的方式,即在电解液中添加氟化锂。当氟化锂质量分数 $< 1\%$ 时,不仅可以降低电解质熔点减少 HF 蒸发,还会形成氟化锂胶体溶液,对阳极极化起到有效抑制作用。

国外很早就有关于碳阳极结构改造的技术报道,多是在碳板增加内部通道或者表面凹槽,使得阳极工作面积增大,促进氟气排放减少极化效应^[9,10]。国内在改善碳阳极结构上也

有较多的研究。夏金童等使用无定形碳作为阳极,测试发现 C-F 化物钝化层较薄,能起到减弱阳极效应的作用^[5]。国营八一四厂的 10kA 中温制氟电解槽,将碳阳极设计为一种波纹式结构,有利于氟气的导出,同时减少了附着于阳极表面上的扁平氟气泡数量,降低电极电阻,减少了阳极极化现象,极间电压降低为 8.95V,电流效率达到 90%^[6]。中核红华特种气体股份有限公司的 10kA 电解槽使用具有梯形凹槽结构的阳极炭板,经过与平板型碳阳极电解槽对比,在减少了极化现象的同时降低了极间电压^[7]。核工业理化工程研究院提出碳阳极改性的方法,经过一次浸渍一次焙烧、二次浸渍二次焙烧,得到的碳阳极板具有气孔率低、灰分少、机械强度大、体积密度高的优点,在降低极化现象的同时延长了使用寿命^[8]。之后该研究院又提出了含铜阳极的制造方法,在原来的基础上使碳阳极的气孔均匀、电阻率低^[9]。

目前还没有发现国内外有关制氟电解槽连续液位检测仪表的公开报道。仅有几种为数不多的利用压力传感器配合接触式探针来实现分段限位检测,以及在顶部或槽壁开设检测口进行机械或人工检尺法的测量方案。现有的检测技术分 2 种:① 在停止电解后,阴阳极室内的电解质液位会出现偏差,通过液位检测进行调整;② 正常工作情况下,槽内电解质液位处于平衡状态,通过测量液位控制 HF 的添加量。

文献[20]中描述了一种两段式槽内液位检测装置,在阴极室和阳极室分别装上 2 根不同长度的探针。正常液位处于 2 根探针之间,由于生产氟气而使液位降到低位探针时启动 HF 供应开关进行补给 HF,当液位回升到高位探针时关闭 HF 供应开关,依此循环工作。文献[21]中描述了一种多段式液位检测装置,在阴极或阳极室装上五根长度不同的探针,这样就可文献[20]的基础上进行多段检测。该专利主要描述了一种电解槽在断电后到再次启动期间控制液位的方法,即在停止阴极阳极间的外加电流且氟气的输出口关闭时,残留在阳极室的氟气被吸收到阳极炭板气孔内,使阳极室内的压力降低而导致电解液液位的上升。这样使阳极室和阴极室的液位高度不同,槽内处于不稳定工况,对电解槽的再次启用带来安全隐患。处理方法是通过对探针或间接的压力指示开启微弱电流,产生部分氟气调整液位到稳定高度。文献[22]中提出了利用探针控制液位的下限和上限的方法。文献[23]中描述一种类似于限位探针的液位测量装置,并进一步利用控制电解槽液位实现按需生产氟气。当氟气在阳极室内产生并被取用时,电解液液位高度可大体上保持恒定,但当停止从电解槽抽取氟气时,氟气将继续产生,电解槽阳极室内的压力增加,导致阳极室内的电解液液位高度下降。当液位降到低位探针处时,电解开关关闭,停止氟气产生,液位下降停止;再次从阳极室抽取氟气时,液位随着阳极室氟气压力下降回升,达到高位探针处再次启动电解开关,阳极室提供蓄积的氟气,达到按需生产的目。

其次是液位检测管,即在电解槽盖板上开孔设置液位检测口来进行液位检测。文献[24]中描述了一种制氟电解槽的

盖板,在盖板的一端设置了液位检测管。文献[25]中描述了一种中温制氟电解槽涉及到在盖板上开设磁翻板液位检测口,贯穿大盖板深入到电解液中,通过监测电解液液位确定 HF 的加入量,理论上实现了自动加料控制。文献[26]描述了一种用于生产和供应氟气的设备,其中提到了电解池检测器,但没有对其工作原理进行具体说明。文献[27]描述了一个氟气生成系统,其中提到的对电解槽液位的检测方法是在槽壁开设检测窗口来进行检测。

中国目前对于制氟电解槽液位检测主要有 3 种方法:① 利用槽盖顶部预留的检测口安装磁致伸缩液位计,由于电解质的腐蚀性需要加强磁致伸缩液位计的浮子及槽内部分的抗腐蚀性能,沈阳仪表科学研究院做过这方面的研究;② 槽体称重法,电解槽正常运行是个连续加料连续排料的过程,在电解质含量和氟气产出量之间有一个较为稳定的关系,通过绘制槽重与氟气产出量的关系曲线,在每个槽体底部安装电子磅实现基于称重法的 HF 加料控制;③ 电量测量法,稳定运行的电解槽氟气产出量和耗电量间存在一确定的关系,通过标定这一关系曲线,实现基于电能消耗量的 HF 连续加料。但是目前 3 种方法都还在研究阶段,还未应用于实际生产。

3 展望

随着核电工业、精细化工以化学气相沉积技术的发展,氟气的需求量更加紧迫。中国氟气的年产量约 3500t,多为初氟纯度较低,主要用于 SF₆ 的生产^[28]。主要的企业及研究院所有上海福邦化工有限公司、中蓝晨光化工研究院、中核红花特种气体股份有限公司、黎明化工研究院等。中国的高纯氟气主要依赖进口,如美国的 Air Products 和德国的 Messer 公司。中国的江苏卓熙氟化科技有限公司也实现了高纯氟的生产线,为国产高纯氟的生产奠定基础。

制氟电解槽的种类和工艺也随着应用行业的不同而在不断地改进,工业化生产主要向大容量 10kA 以上的规模发展;对于氟气需求量小或间歇性需要的场合则主要发展在线式制氟槽^[29,30],林德公司研制的 Flex-F80 型制氟槽,可以实现按需生产,减少了氟气运输和储存环节^[31]。

电解制氟是目前最成熟的制氟技术,改善阳极结构和电解质组分,开发更加有效的降低阳极超电压和实现电解槽液位自动检测技术是未来制氟电解槽发展的方向。

参考文献 (References)

- [1] 冈正和,福世知行,鸟巢纯一. 生产氟气的方法: CN, 101027248A[P]. 2007-08-29.
Masakazu O, Tomoyuki F, Junichi T. Process for production fluorine gas: CN, 101027248A[P]. 2007-08-29.
- [2] Christie K O. Pure fluorine gas generator: US, 4711680[P]. 1987-12-08.
- [3] 刘文元,李辉,陆兆达,等. 氟气发生器: CN, 1354123A [P]. 2002-06-19.
Liu Wenyuan, Li Hui, Lu Zhaoda, et al. Fluorine gas generator: CN,



- 1354123A[P]. 2002-06-19.
- [4] 吉拉尔 J M, 迪尔菲 H E. 制备含有分子氟的气体或气体混合物的方法: CN, 198085A[P]. 2007-06-13.
Girard J M, Dulphy H E. Method for the preparation of a gas or mixture of gases containing molecular fluorine: CN, 198085A[P]. 2007-06-13.
- [5] Agnew S F, Putvinski S. Fluorine generator: US, 6773558B2 [P]. 2004-08-10.
- [6] Groult H, Lantelme F, Salanne M, et al. Role of element fluorine in nuclear field[J]. Journal of fluorine chemistry, 2007, 128: 285-295.
- [7] Davies A. Process for the electrolytic production of fluorine and apparatus therefor: US, 3146179[P]. 1964-08-25.
- [8] Davies A, John A. Process of the electrolytic production of fluorine: US, 3000801[P]. 1961-09-19.
- [9] Faron R, Cathala A. Electrolyzer for industrial production of fluorine: US, 4139447[P]. 1979-02-13.
- [10] Saprokhin A M, Friedland D J, Baran R M. Process for the electrolytic production of fluorine and novel cell therefor: US, 4511440 [P]. 1985-04-16.
- [11] 王兆吉. 六氟化硫制备工艺进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 1993, 2: 22-24.
Wang Zhaoji. Chemical Propellants Polymeric Materials, 1993, 2: 22-24.
- [12] 赵纪峥, 牛学坤, 张景利, 等. 制氟电解槽阳极极化控制方法[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 2(8): 42-45.
Zhao Jizheng, Niu Xuekun, Zhang Jingli, et al. Chemical Propellants & Polymeric Material, 2010, 2(8): 42-45.
- [13] 王为民, 姚礼之. 增加制氟电解槽碳板有效面积的措施[J]. 有机氟工业, 1997, 1: 34-37. Wang Weimin, Yao Lizhi. Journal of Organo-Fluorine Industry, 1997, 1: 34-37.
- [14] 埃利斯 J F, 梅 G F, 刘永生. 现代制氟[J]. 化学推进剂与高分子材料, 1988, 2: 39-45.
Erisy J F, Mei G F, Liu Yongsheng. Chemical Propellants Polymeric Materials, 1988, 2: 39-45.
- [15] 夏金童, 徐盛明, 熊友谊, 等. 电解制氟与石墨阳极表面氟化石墨钝化层的研究[J]. 碳素, 1998, 3: 34-37.
Xia Jintong, Xu Shengming, Xiong Youyi, et al. Journal of Carbon, 1998, 3: 34-37.
- [16] 杜伟华, 李相如, 杨绍高, 等. 10kA 碳钢中温制氟电解槽: CN, 200992578Y[P]. 2006-11-30.
Du Weihua, Li Xiangru, Yang Shaogao, et al. 10kA carbon steel medium temperature fluorine electrolyzer: CN, 200992578Y[P]. 2006-11-30.
- [17] 卢建顺. 制氟碳阳极机构: CN, 202492587U[P]. 2012-02-29.
Lu Jianshun. The structure of carbon anode for fluorine gas generator: CN, 202492587U[P]. 2012-02-29.
- [18] 贺邓, 崔学文, 刘永生, 等. 制氟用碳阳极的改性方法: CN, 101319330A [P]. 2008-12-10. He Deng, Cui Xuewen, Liu Yongsheng, et al. The method of improving the anode property of fluorine gas generator: CN, 101319330A[P]. 2008-12-10.
- [19] 贺邓, 崔学文, 刘永生, 等. 制氟用含铜碳阳极的制造方法: CN, 101319331A[P]. 2008-12-10.
He Deng, Cui Xuewen, Liu Yongsheng, et al. The manufacturing method for carbon anode with copper element of fluorine gas generator: CN, 101319331A[P]. 2008-12-10.
- [20] Hiraiwa J, Yoshimoto O, Tojo T. Fluorine gas generator: JP, 3617875B2 [P]. 2005-02-09.
- [21] Hiraiwa J, Yoshimoto O, Tojo T. Fluorine gas generation and method of electrolytic bath liquid level control: US, 7351322B2[P]. 2008-04-01.
- [22] Hart J J, Machado R M, Wither H P, et al. Electrolytic apparatus system and method for the safe production of nitrogen trifluoride: US, 2012/0181182A1[P]. 2012-06-19.
- [23] Murakami K. Input protection device with zener diodes for electronic device: US, 5668384[P]. 1997-09-16.
- [24] 陈兴龙, 刘永生, 李凯. 一种制氟电解槽盖板: CN, 202246888[P]. 2012-05-03.
Chen Xinglong, Liu Yongsheng, Li Kai. One cover plate for fluorine cell: CN, 202246888[P]. 2012-05-03.
- [25] 杜伟华, 刘岳生, 舒旭东. 一种中温制氟电解槽: CN, 201330282[P]. 2009-10-21.
Du Weihua, Liu Yuechen, Shu Xudong. One medium temperature fluorine electrolyzer: CN, 201330282[P]. 2009-10-21.
- [26] Kennedy C, Takato K, Minoru I, et al. Apparatus for the generation and fluorine gas: WO, 03/056066A2[P]. 2003-07-10.
- [27] Tharp L A. Fluorine gas generation system: US, 6210549B1 [P]. 2001-04-03.
- [28] 黄澄华, 李训生, 金广全. 电解氟化及其下游精细氟化工产品 [J]. 化工生产与技术, 2010, 17(4): 1-5.
Huang Chenghua, Li Xunsheng, Jin Guangquan. Journal of Chemical Production and Technology, 2010, 17(4): 1-5.
- [29] 东城哲郎, 吉本修, 平岩次郎, 等. 氟气发生装置: CN, 1502548A[P]. 2004-06-09.
Tojo T, Hiraiwa J, Yoshimoto O. Fluorine gas generator: CN, 502548A [P]. 2004-06-09.
- [30] 园部淳, 猪野实, 福冈崇行, 等. 氟气发生装置: CN, 1668779A[P]. 2005-09-14.
Jun S, Minoru I, Muneuyki F, et al. Apparatus for the generation of fluorine gas: CN, 1668779A[P]. 2005-09-14.
- [31] 张长金, 王占卫, 柳彤. 制氟技术及氟应用[J]. 广州化工, 2012, 40(7): 45-47.
Zhang Changjin, Wang Zhanwei, Liu Tong. Journal of Guangzhou Chemical Industry, 2012, 40(7): 45-47.

(责任编辑 赵业玲)



《科技导报》“综述文章”栏目征稿

“综述文章”栏目发表对当前自然科学有关学科领域的研究热点、前沿分支发展现状及动向的评述性文章。要求在所属学科领域从事比较深入研究的一线科研人员在研读相当数量文献资料的基础上,全面、深入、系统地论述该领域的问题,并对所综述的内容进行归纳、分析、评价,以反映作者的观点和见解。在线投稿:www.kjdb.org。