

引用格式:刘爱民,张元坤,李文强,等.冰晶石-月壤熔盐体系初晶温度的研究[J].中国有色冶金,2024,53(1):17-23.

LIU Aimin, ZHANG Yuankun, LI Wenqiang. Initial crystal temperature of cryolite molten salts containing lunar soil[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(1): 17-23.

冰晶石-月壤熔盐体系初晶温度的研究

刘爱民¹, 张元坤^{1,2}, 李文强¹, 郭万辉³, 刘凤国¹, 胡宪伟¹, 石忠宁¹

(1. 东北大学多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819;

2. 中铝郑州有色金属研究院有限公司, 河南 郑州 450041;

3. 营口忠旺铝材料有限公司, 辽宁 营口 115000)

[摘要] 冰晶石熔盐电解法可实现月壤原位利用制备金属和氧气,研究冰晶石-月壤熔盐体系的初晶温度对电解槽稳定运行具有重要意义。本文以火山渣和玄武岩复配的 NEU-1 月壤仿真样为原料,与冰晶石、CaF₂ 混合配置电解质,将其作为待测试样,利用差热分析法测量了不同月壤仿真样添加量、不同分子比的冰晶石熔盐体系的初晶温度。结果表明,当分子比为 2.2 时,随着月壤仿真样添加量从 0% 增加至 24%,冰晶石熔盐体系的初晶温度从 974.9 °C 降低至 932.0 °C;每添加 1% 的月壤仿真样,冰晶石熔盐体系的初晶温度降低约 1.79 °C;当月壤仿真样添加量为 8% 时,随着分子比从 2.2 升高至 2.7,冰晶石熔盐体系的初晶温度从 960.0 °C 升高至 979.4 °C。

[关键词] 冰晶石;月壤;熔盐;初晶温度;熔盐电解法;电解质

[中图分类号] TF821

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2024)01-0017-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.01.003

0 引言

随着空间技术的发展,人类对浩瀚宇宙的探索逐渐深入,未来将开发太空资源。中国继 2020 年嫦娥五号在月球采集 1 731 g 月壤返回地球以后,于 2023 年公布载人登月方案,计划在 2030 年前实现载人登陆月球,开展月球科学探测和相关技术试验^[1-2]。建立月球科研站及月球基地需要原材料和氧气,而地月之间的运输成本昂贵,因此有必要开展月球资源原位利用研究,从月壤提取金属和氧气,以满足人类长期驻月的需求^[3-4]。

目前,利用月壤提取金属和氧气的方法主要有碳热还原法、氢还原法、真空热分解法、电解法等^[5-8]。电解法包括熔融氧化物电解、氟化物熔盐

电解和氟化物熔盐电解等方法,不需携带还原剂,是月壤原位制氧的可行方法^[9-11]。氟化物熔盐电解法以冰晶石 Na₃AlF₆ 等氟化物为电解质,电流效率高,产氧速率快,该方法是目前工业生产原铝的主流方法,具有大规模工业技术支撑^[12-14]。刘爱民等^[11,15-16]研制了 NEU-1 月壤仿真样,将 5% 月壤仿真样溶解于冰晶石熔盐中,以 Fe-Ni 合金为阳极,在 960 °C 下电解,得到铝硅合金和氧气。为保障电解槽稳定运行,需控制一定的过热度,即电解质温度与其初晶温度的差值^[17]。因此,有必要研究添加月壤的冰晶石熔盐的初晶温度,为月壤熔盐电解技术的发展奠定基础。

Grjptheim 等^[18]研究表明,添加 SiO₂ 使冰晶石熔盐的初晶温度降低;每添加质量分数 1% 的 SiO₂,冰晶石熔盐的初晶温度降低 1.78 °C。阚洪敏^[19]研究表明,在冰晶石熔盐中添加 Al₂O₃ 后形成 Al-O-F 配合离子,并产生多余的 F⁻,使熔盐分子比(NaF 与 AlF₃ 的物质的量比)降低,初晶温度也随之降低;每添加 1% 的 Al₂O₃,冰晶石熔盐的初晶温度降低

[收稿日期] 2023-09-05

[第一作者] 刘爱民(1990—),男,湖南衡阳人,副教授,博士研究生,主要研究方向为铝电解、太空冶金。

[基金项目] 国家自然科学基金青年基金(52004062)。

4.6 ℃。陈世月^[20]研究表明,冰晶石熔盐中添加钾盐后,由于 K^+ 的半径大于 Na^+ , 当 KF 与熔盐发生反应时, K^+ 更容易取代晶格内部的 Na^+ , 生成倾斜度更小的单斜晶系 K_2NaAlF_6 , 从而降低冰晶石熔盐的初晶温度; 当分子比为 2.2 时, 每添加 1% KF, 冰晶石熔盐的初晶温度降低 1.63 ℃。郭丽莉^[21]研究表明, 在酸性冰晶石熔盐, 即分子比小于 3 的冰晶石熔盐中添加 CaF_2 , 会形成新的化合物 $NaF \cdot AlF_3 \cdot CaF_2$, 进而降低熔盐的初晶温度; 当分子比为 2.2 时, 每添加 1% CaF_2 , 冰晶石熔盐的初晶温度降低 1.1 ℃; 添加 MgF_2 也会降低冰晶石熔盐的初晶温度; 当分子比为 2.2 时, 每添加 1% MgF_2 , 冰晶石熔盐的初晶温度降低 6.4 ℃。

虽然已有文献报道 SiO_2 、 Al_2O_3 和 KF、 CaF_2 、 MgF_2 等添加剂对冰晶石熔盐初晶温度的影响, 但是月壤由钙长石、橄榄石、辉石等矿物组成, 其成分复杂, 对冰晶石熔盐初晶温度的影响尚不明确。本文以 NEU-1 月壤仿真样为原料, 测量冰晶石-月壤熔盐体系的初晶温度, 分析月壤添加量和分子比对冰晶石熔盐体系初晶温度的影响。

1 试验部分

1.1 试验原料

氟化钠 (NaF , 99%)、氟化铝 (AlF_3 , 99%)、氟化钙 (CaF_2 , 99.5%) 和氯化钠 ($NaCl$, 99.5%) 购买于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。NEU-1 月壤仿真样由所在实验室自制, 原料为吉林省通化市辉南县金川镇采集的火山渣和玄武岩, 将火山渣和玄武岩经除杂、烘干、破碎、筛分后, 按照不同粒径配比混料, 制备得到 NEU-1 月壤仿真样^[15]。XRF 分析表明, NEU-1 月壤仿真样的主要化学成分为 48.78% SiO_2 、18.67% Al_2O_3 、12.56% $FeOT$ (Fe^{2+} 和 Fe^{3+})、8.92% CaO 、3.97% MgO 、2.73% TiO_2 和 2.84% K_2O 等, 与月壤的化学成分十分接近。如图 1 所示, XRD 分析表明, NEU-1 月壤仿真样的主要物相组成为钙长石 ($CaAl_2Si_2O_8$)、辉石 ($CaMgSi_2O_6$) 和橄榄石 (Mg_2SiO_4 和 Fe_2SiO_4)。NEU-1 月壤仿真样的化学成分和物相组成与 Apollo 14 号月球探测器采集的真实月壤相似。

1.2 试验方法

采用差热分析法测量添加月壤仿真样的冰晶石熔盐的初晶温度。差热分析法的基本原理是: 在同

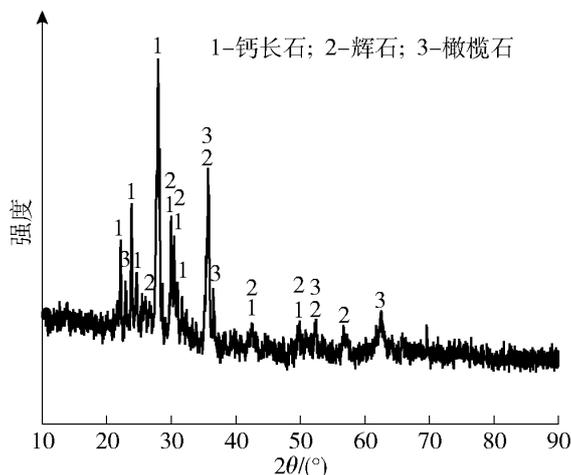
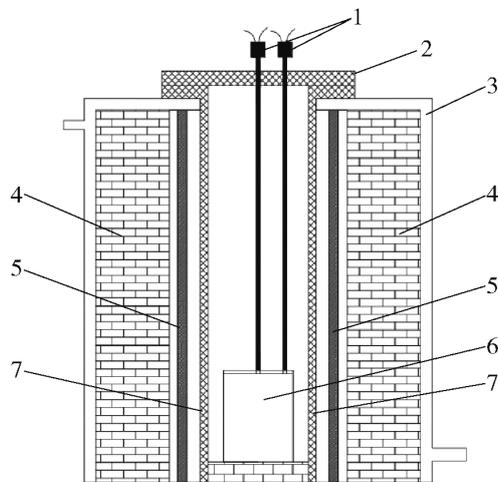


图 1 NEU-1 月壤仿真样的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of NEU-1 lunar soil simulant

一环境中, 待测试样和参比试样按照恒定速率进行降温或者升温, 由于待测试样在熔融或凝固时产生热效应, 导致待测试样和参比试样的温度变化速率不同, 则待测试样和参比试样产生温度差时的温度为待测试样的初晶温度。

采用熔盐物理化学性质综合测试仪测定初晶温度, 试验装置如图 2 所示。为确保待测试样和参比试样处于同一加热体系内, 减少测量与传热误差, 需要制造适合差热分析法的石墨坩埚, 如图 3 所示。试验过程如下: 按照冰晶石熔盐的分子比为 2.2 ~ 2.7、 CaF_2 质量分数 4% 以及一定量的月壤仿真样配置 50 g 电解质, 作为待测试样, 混合均匀后装入石墨坩埚的待测坩埚中 ($\Phi 30 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$); 称取 0.8 g Al_2O_3 粉末, 作为参比试样, 装入同一石墨坩埚

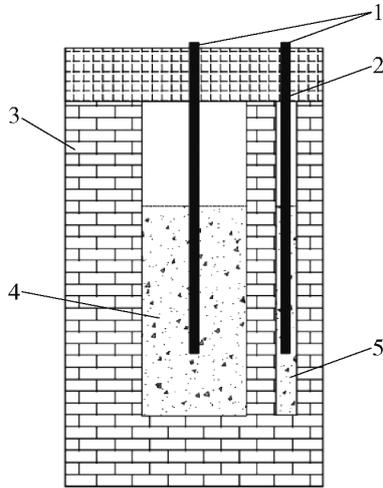


1—热电偶; 2—不锈钢法兰; 3—水冷套; 4—保温层; 5—加热体; 6—石墨坩埚; 7—不锈钢坩埚

图 2 差热分析试验装置结构简图

Fig. 2 Structural diagram of differential thermal analysis device

的参比坩埚中($\Phi 6\text{ mm} \times 90\text{ mm}$),并用石墨坩埚盖密封,以减少熔盐挥发对试验的影响。石墨坩埚盖上部有2个带螺纹的小孔,将2根K型热电偶($\Phi 2\text{ mm} \times 600\text{ mm}$)通过小孔插入待测电解质和参比试样中,热电偶底端距坩埚底部约10 mm,避免接触石墨坩埚的侧壁或底部。将石墨坩埚放入电阻炉中加热,以 $8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温到待测熔盐完全熔化,保温2 h使月壤仿真样完全溶解于熔盐中,之后以 $0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率降温,采集2根K型热电偶的温度数据绘制差热曲线。测定不同分子比、不同月壤仿真样添加量的冰晶石熔盐的初晶温度,冰晶石熔盐的分子比为 $2.2 \sim 2.7$,月壤仿真样添加量为 $0 \sim 24\%$ 。



1—热电偶;2—带小孔石墨坩埚盖;3—石墨坩埚;4—待测熔盐;5—参比试样

图3 用于差热分析试验的石墨坩埚的纵截面示意图

Fig. 3 Cross section of graphite crucible for differential thermal analysis

2 试验结果与讨论

2.1 初晶温度测量试验的误差校验

初晶温度测量试验的误差主要由测温的K型热电偶和温度数据采集系统产生,因此需要对试验装置的测量精度进行校验。利用高纯NaCl熔盐校正试验过程产生的误差,测量得到的差热分析曲线如图4所示。由图4可知,第1次试验得到的差热分析曲线在待测试样温度为 $802.2\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现放热峰,第2次试验得到的差热分析曲线在待测试样温度为 $802.7\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现放热峰,即2次试验测得NaCl熔盐的初晶温度分别为 $802.2\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $802.7\text{ }^\circ\text{C}$ 。根据NaCl

熔盐的实际初晶温度 $801.0\text{ }^\circ\text{C}$ 可知,本试验测得高纯NaCl熔盐的初晶温度与实际初晶温度的误差在 $1.2 \sim 1.7\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,相对误差约为 0.2% ,表明该方法准确可行。

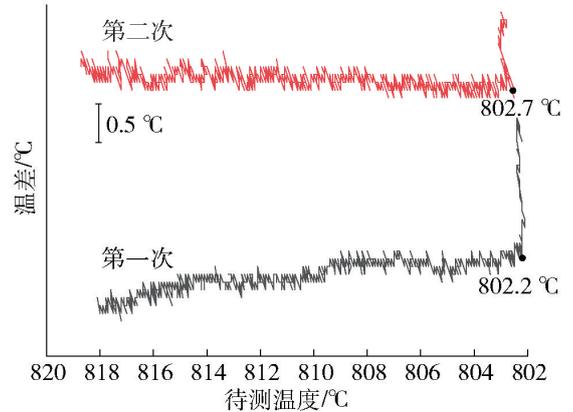


图4 NaCl熔盐的差热分析曲线

Fig. 4 Differential thermal analysis curves of NaCl molten salt

2.2 月壤仿真样添加量对冰晶石熔盐初晶温度的影响

采用差热分析法测定了不同月壤仿真样添加量(质量分数)、分子比为2.2的冰晶石熔盐的初晶温度,得到的差热分析曲线如图5所示。结果表明,随着月壤仿真样添加量从 0% 增加至 24% ,分子比为2.2的冰晶石熔盐体系的初晶温度从 $974.9\text{ }^\circ\text{C}$ 逐渐降低至 $932.0\text{ }^\circ\text{C}$ 。当月壤仿真样添加量为 0% 时,即冰晶石熔盐中不添加月壤仿真样,熔盐的初晶温度最高,为 $974.9\text{ }^\circ\text{C}$;当月壤仿真样添加量为 24% 时,熔盐的初晶温度最低,为 $932.0\text{ }^\circ\text{C}$ 。当分子比为2.2时,月壤仿真样添加量的增加量与熔盐体系初晶温度的降低值成线性关系,即每添加 1% 的月壤仿真样,熔盐体系的初晶温度降低约 $1.79\text{ }^\circ\text{C}$ 。

添加月壤仿真样导致冰晶石熔盐的初晶温度降低,其主要原因是初晶温度是原子或分子间相互作用力的表现形态,在冰晶石熔盐中加入其他物质,会减弱其原有的分子间作用力进而降低熔盐的初晶温度。在分子比为2.2的冰晶石熔盐体系中,存在的主要离子有 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 AlF_6^{3-} 、 AlF_5^{2-} 、 AlF_4^- 和 F^- ,添加月壤仿真样后,溶解在冰晶石熔盐中的 SiO_2 与 F^- 形成Si—F型配合离子^[22], Al_2O_3 参与形成Al—O—F型配合离子^[23], FeO 和 Fe_2O_3 参与形成Fe—O—F型配合离子^[24], MgO 参与形成Mg—F型配合离子, TiO_2 参与形成Ti—O—F型配合离子^[25],涉及

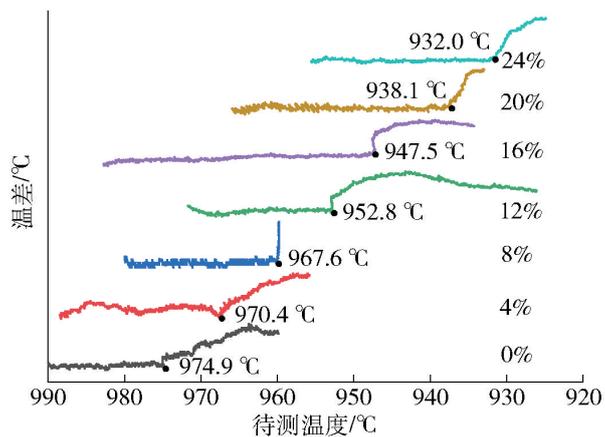
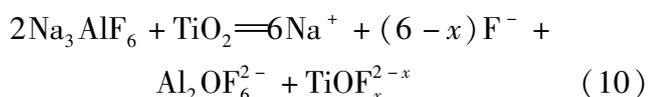
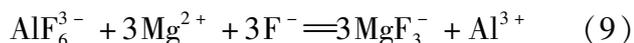
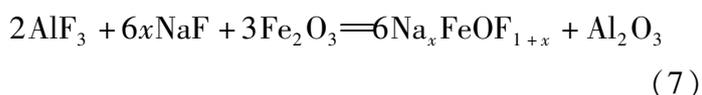
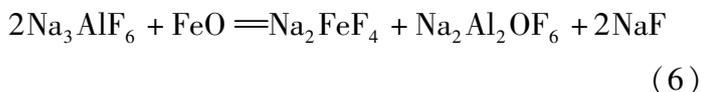
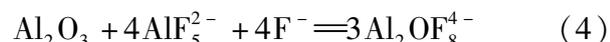
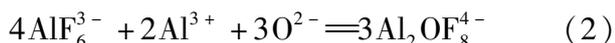
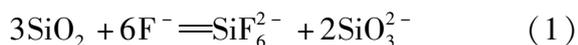


图5 月壤仿真样添加量为0%~24%时冰晶石熔盐的差热分析曲线

Fig. 5 Differential thermal analysis curves of the cryolite molten salt when the addition amount of lunar soil simulant is 0%~24%

的主要化学反应见式(1)~(10)。月壤仿真样在冰晶石熔盐体系中的溶解以化学溶解为主,复合氧化物在氟离子的作用下解离为简单氧化物^[26-27]。在冰晶石熔盐中添加月壤仿真样,相当于加入 SiO₂、Al₂O₃、MgO 等分子量较大的物质,使得电解质的熔盐结构变得更为复杂,形成的配合离子减弱了冰晶石熔体的分子间作用力,导致冰晶石熔盐体系的初晶温度降低。



随着月壤仿真样添加量增加,冰晶石熔盐中各氧化物的浓度逐渐增加,其中 CaO 与冰晶石熔盐中的 AlF₃ 反应生成 CaF₂, MgO 与冰晶石熔盐中的 AlF₃ 反应生成 MgF₂, K₂O 与冰晶石熔盐中的 AlF₃ 反应生成 KF。在冰晶石熔盐中添加 1% 的月壤仿真样,相

当于添加 0.48% SiO₂、0.19% Al₂O₃、0.09% CaF₂、0.04% MgF₂ 和 0.04% KF,添加上述物质均会降低熔盐的初晶温度。若将上述添加物质对冰晶石熔盐的初晶温度的降低值相加,则添加 1% 的月壤仿真样,冰晶石熔盐初晶温度降低约 2.15 °C,与试验得到的降低值 1.79 °C 相差不大。值得注意的是,添加月壤仿真样后冰晶石熔盐体系的熔盐结构非常复杂,不同添加物质之间也会互相影响,对初晶温度的改变不是简单的数字叠加。

月壤仿真样添加量与冰晶石熔盐初晶温度的关系曲线如图 6 所示。对分子比 2.2、CaF₂ 质量分数 4%、月壤仿真样添加量 0~24% 的冰晶石-月壤熔盐体系的初晶温度数据进行拟合和回归分析,得到回归方程,如式(11)所示。

$$T = 974.72 - 1.79[L] \quad (11)$$

式中: T 为熔盐的初晶温度, °C; $[L]$ 为月壤仿真样的添加量, %。

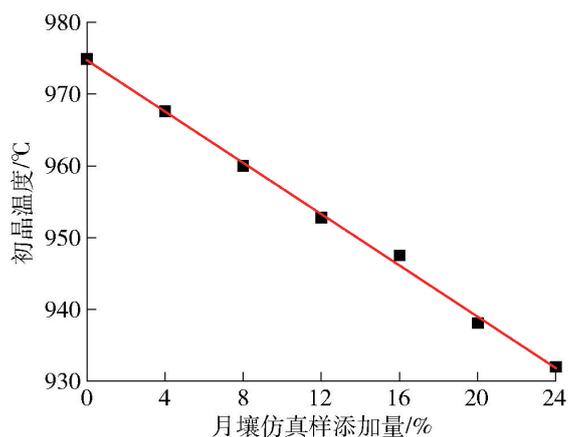


图6 月壤仿真样添加量与冰晶石熔盐初晶温度的关系曲线

Fig. 6 Relationship between the initial crystallization temperatures of cryolite molten salt and the addition amount of lunar soil simulant

2.3 分子比对添加月壤仿真样的冰晶石熔盐初晶温度的影响

向冰晶石熔盐中添加质量分数 8% 的月壤仿真样,采用差热分析法测定分子比 2.2~2.7 的冰晶石熔盐的初晶温度,得到的差热分析曲线如图 7 所示。结果表明,随着分子比从 2.2 升高至 2.7,冰晶石熔盐体系的初晶温度从 960.0 °C 升高至 979.4 °C。

同时,测量了未添加月壤仿真样的冰晶石熔盐的初晶温度,相关数据如表 1 所示。对于添加 8% 月壤仿真样和未添加月壤仿真样的冰晶石熔盐,随

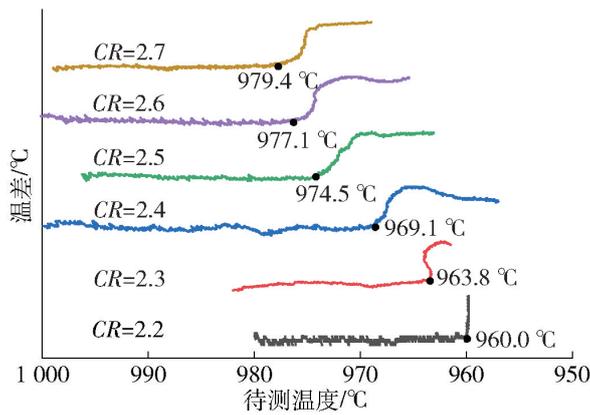


图7 分子比为2.2~2.7时添加8%月壤仿真样的冰晶石熔盐的差热分析曲线

Fig.7 Differential thermal analysis curves of cryolite molten salt with molecular ratio of 2.2 ~ 2.7 and addition of 8% lunar soil simulant

随着分子比升高,熔盐的初晶温度均升高;当分子比相同,添加8%月壤仿真样的冰晶石熔盐的初晶温度低于未添加月壤仿真样的冰晶石熔盐的初晶温度。当分子比为2.2~2.7,添加8%月壤仿真样使冰晶石熔盐的初晶温度分别降低14.9°C、17.0°C、16.9°C、17.1°C、16.0°C和18.4°C,这表明添加8%月壤仿真样对冰晶石熔盐的初晶温度的降低幅度受分子比的影响不大,平均降低幅度为16.7°C。

表1 添加月壤仿真样与未添加月壤仿真样的熔盐初晶温度

Table 1 Molten salt initial crystallization temperature with and without lunar soil simulant

分子比	添加8%月壤仿真样的冰晶石熔盐的初晶温度/°C	未添加月壤仿真样的冰晶石熔盐的初晶温度/°C	差值/°C
2.2	960.0	974.9	14.9
2.3	963.8	980.8	17.0
2.4	969.1	986.0	16.9
2.5	974.5	991.6	17.1
2.6	977.1	993.1	16.0
2.7	979.4	997.8	18.4

当分子比升高时,熔盐中 AlF_3 的含量减少,由式(1)~(10)可知,熔盐中 AlF_3 与月壤仿真样中氧化物形成的配合离子减少,可迁移的自由离子数量增加,使得熔盐的初晶温度升高。同时,由 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 相图可知,当 AlF_3 摩尔分数为25%~45%时,随着分子比增加, AlF_3 含量减少, $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 熔盐体

系的初晶温度升高;分子比每升高0.1, $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 熔盐体系的初晶温度升高3.5~5°C,这与本文的试验结果一致。

分子比与冰晶石熔盐初晶温度的关系曲线如图8所示。对分子比2.2~2.7、 CaF_2 质量分数4%、月壤仿真样添加量8%的冰晶石-月壤熔盐体系的初晶温度数据进行拟合和回归分析,得到回归方程,如式(12)所示。

$$T = 871.04 + 40.66CR \quad (12)$$

式中: T 为初晶温度,°C; CR 为冰晶石熔盐的分子比。

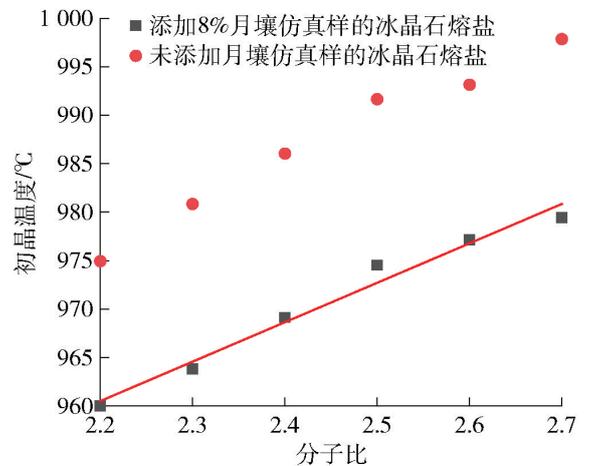


图8 分子比与冰晶石熔盐初晶温度的关系曲线

Fig.8 Relationship between the initial crystallization temperatures and the molecular ratio of cryolite molten salt

3 结论与展望

本文以NEU-1月壤仿真样为原料,通过差热分析法研究了月壤仿真样添加量和分子比对冰晶石熔盐初晶温度的影响,得到以下主要结论。

1)分子比为2.2时,随着月壤仿真样添加量增加,冰晶石-月壤熔盐体系的初晶温度降低。对分子比2.2、 CaF_2 质量分数4%、月壤仿真样添加量0~24%的冰晶石-月壤熔盐的初晶温度进行回归分析,得到初晶温度与月壤仿真样添加量之间的关系式: $T = 974.72 - 1.79[L]$ 。

2)月壤仿真样添加量为8%时,随着分子比升高,冰晶石-月壤熔盐体系的初晶温度升高。对分子比2.2~2.7、 CaF_2 质量分数4%、月壤仿真样添加量8%的冰晶石-月壤熔盐的初晶温度进行回归分析,得到初晶温度与分子比之间的关系式: $T = 871.04 + 40.66CR$ 。

后续可研究其他熔盐体系,例如钾冰晶石或含不同添加剂的钠冰晶石熔盐,进一步降低初晶温度,并在真空环境下测量月壤溶解后熔盐的密度、黏度、电导率、蒸气压、初晶温度、表面张力等物化性质,建立物化性质数据库,为月壤熔盐电解技术的应用提供理论支撑。

[参考文献]

- [1] C Y Zhou, Y Z Jia, J Z Liu, et al. Scientific objectives and payloads of the lunar sample return mission-Chang'E-5 [J]. *Advances in Space Research*, 2022, 69(1): 823 - 836.
- [2] 唐福勇. 载人登月推动航天强国建设再进一步[N]. *中国经济时报*, 2023 - 07 - 19(002).
TANG Fuyong. The manned lunar landing will further promote the building of powerful aerospace country [N]. *China Economic Times*, 2023 - 07 - 19(002).
- [3] M B Duke, B R Blair, J Diaz. Lunar resource utilization: Implications for commerce and exploration[J]. *Advances in Space Research*, 2003, 31(11): 2413 - 2419.
- [4] 阎师, 陈辉, 袁勇, 等. 月球资源原位利用进展及展望[J]. *航天器环境工程*, 2017, 34(2): 120 - 125.
YAN Shi, CHEN Hui, YUAN Yong, et al. Progress and prospects of lunar resource in-situ utilization [J]. *Spacecraft Environment Engineering*, 2017, 34(2): 120 - 125.
- [5] 石忠宁, 刘爱民, 管晋钊, 等. 月壤资源原位提取金属和制备氧气的方法与技术[J]. *材料与冶金学报*, 2022, 21(2): 79 - 94.
SHI Zhongning, LIU Aimin, GUAN Jinzhao, et al. Metals extraction and oxygen preparation processes for lunar regolith in-situ resources utilization[J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2022, 21(2): 79 - 94.
- [6] H M Sargeant, F A J Abernethy, S J Barber, et al. Hydrogen reduction of ilmenite: towards an in situ resource utilization demonstration on the surface of the Moon[J]. *Planetary and Space Science*, 2020, 180: 104751.
- [7] I Troisi, P Lunghi, M Lavagna. Oxygen extraction from lunar dry regolith: Thermodynamic numerical characterization of the carbothermal reduction[J]. *Acta Astronautica*, 2022, 199: 113 - 124.
- [8] 车浪, 王彬, 赵鹏飞, 等. 月壤原位利用技术研究进展[J]. *工程科学学报*, 2021, 43(11): 1433 - 1446.
CHE Lang, WANG Bin, ZHAO Pengfei, et al. Research progress in the in-situ utilization of lunar soil [J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2021, 43(11): 1433 - 1446.
- [9] A H C Sirk, D R Sadoway, L Sibille. Direct electrolysis of molten lunar regolith for the production of oxygen and metals on the moon [J]. *ECS Transactions*, 2010, 28(6): 367 - 373.
- [10] B A Lomax, M Conti, N Khan, et al. Proving the viability of an electrochemical process for the simultaneous extraction of oxygen and production of metal alloys from lunar regolith [J]. *Planetary and Space Science*, 2019, 180: 104748.
- [11] A M Liu, Z N Shi, X W Hu, et al. Lunar soil simulants electrolysis using inert anode for Al-Si alloy and oxygen production [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(2): H126 - H133.
- [12] 邹维, 杨大锦, 刘俊场, 等. 铝电解槽废旧阴极资源化利用研究进展[J]. *中国有色冶金*, 2018, 47(1): 62 - 64.
ZOU Wei, YANG Dajin, LIU Junchang, et al. Research progress of recycling of spent cathode from aluminum electrolysis cells[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2018, 47(1): 62 - 64.
- [13] 何文. 基于深度学习的铝电解槽阳极效应预测方法研究[J]. *中国有色冶金*, 2022, 51(5): 112 - 117.
HE Wen. Research on prediction method of anode effect of aluminum electrolytic cell based on deep learning [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2022, 51(5): 112 - 117.
- [14] 刘驰, 肖以华, 郭彬. 半系列 500 kA 铝电解端头槽启动生产实践[J]. *中国有色冶金*, 2022, 51(2): 76 - 82.
LIU Chi, XIAO Yihua, GUO Bin. Startup of semi-series 500 kA aluminum electrolytic end-cell[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2022, 51(2): 76 - 82.
- [15] C Y Li, X Y Kie, A M Liu, et al. The preparation and characterization of NEU-1 lunar soil simulants[J]. *JOM*, 2019, 71(4): 1471 - 1476.
- [16] 刘爱民. 混合氧化物及月壤仿真样提取金属和制备氧气 [D]. 沈阳: 东北大学, 2018.
LIU Aimin. Extraction of metals and oxygen from lunar soil simulant and mixed oxides [D]. Shenyang: Northeastern University, 2008.
- [17] 王壮, 何飞, 李刚, 等. 过热度对氧化铝溶解行为的影响 [J]. *材料与冶金学报*, 2020, 19(4): 240 - 246.
WANG Zhuang, HE Fei, LI Gang, et al. Effect of superheat on the dissolution behavior of alumina [J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2020, 19(4): 240 - 246.
- [18] K Grjotheim, K Matiasovsk, P Fellner. Some aspects of the electrolytic preparation of silicon alloys [J]. *Chemical Papers*, 1973, 27(2): 165 - 171.
- [19] 阚洪敏. 低温铝电解的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
KAN Hongmin. Study on low temperature aluminium electrolysis [D]. Shenyang: Northeastern University, 2008.
- [20] 陈世月. 富 Li、K 工业铝电解质的物理化学性质研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2013.
CHEN Shiyue. Physicochemical properties of industrial aluminum electrolytes enriching Li and K [D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [21] 郭丽莉. LiF 与 KF 对冰晶石熔盐体系初晶温度和 Al_2O_3 溶解度的影响的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
GUO Lili. Influence of LiF and KF on liquidus temperature and solubility of Al_2O_3 for cryolite molten salt system [D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.

- [22] 刘爱民, 管晋钊, 谢开钰, 等. 冰晶石熔盐介质中铝热还原-熔盐电解二氧化硅[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2016, 37(4): 522 - 525.
LIU Aimin, GUAN Jinzhao, XIE Kaiyu, et al. Aluminothermic reduction-molten salt electrolysis of silica in cryolite melts[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2016, 37(4): 522 - 525.
- [23] 邱竹贤. 铝电解原理与应用[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1998.
QIU Zhuxian. Principle and application of aluminum electrolysis [M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 1998.
- [24] E W Dewing, J Thonstad. Solutions of iron oxides in molten cryolite[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2000, 31(4): 609 - 613.
- [25] T E Jentoftsen, O Lorentsen, E W Dewing, et al. Solubility of some transition metal oxides in cryolite-alumina melts; Part II. Solubility of TiO_2 [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2002, 33(6): 909 - 913.
- [26] 张元坤. 月壤仿真样铝热还原及熔盐电解制备金属铝和氧气[D]. 沈阳: 东北大学, 2023.
ZHANG Yuankun. Preparation of aluminum and oxygen by aluminothermic reduction and molten salt electrolysis of lunar soil simulant[D]. Shenyang: Northeastern University, 2023.
- [27] 张元坤, 刘爱民, 张杰, 等. NEU-1 月壤仿真样在冰晶石熔盐中的溶解行为[J]. 中国有色金属学报, 2023, 33(12): 4189 - 4200.
ZHANG Yuankun, LIU Aimin, ZHANG Jie, et al. Dissolution behavior of NEU-1 lunar soil simulant in cryolite molten salt[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2023, 33(12): 4189 - 4200.

Initial crystal temperature of cryolite molten salts containing lunar soil

LIU Aimin¹, ZHANG Yuankun^{1,2}, LI Wenqiang¹, GUO Wanhui³, LIU Fengguo¹, HU Xianwei¹, SHI Zhongning¹

(1. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral (Ministry of Education),

Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Zhengzhou Non-ferrous Metals Research Institute Co., Ltd of CHALCO, Zhengzhou 450041, China;

3. Yingkou Zhongwang Aluminum Materials Industry Co., Ltd., Yingkou 115000, China)

Abstract: The electrolysis of lunar soil in cryolite molten salts can realize the in-situ preparation of metals and oxygen, and it is of great significance to study the initial crystal temperature of cryolite molten salts containing lunar soil for the stable operation of the electrolytic cell. In this study, NEU-1 lunar soil simulant prepared from volcanic slag and basalt was used as raw material, mixed with cryolite to obtain electrolyte, which is used as sample to be tested, and the initial crystal temperature of cryolite molten salts with different NEU-1 lunar soil simulant addition and molecular ratios was measured by differential thermal analysis. The results indicated that when the molecular ratio was 2.2, the initial crystal temperature of the cryolite molten salts decreased from 974.9 °C to 932.0 °C with the increase of the addition amount of lunar soil simulant from 0% to 24%. The initial crystal temperature of the cryolite molten salts decreased by 1.79 °C as every 1% of the lunar soil simulant was added. When the addition amount of lunar soil simulant was 8%, the initial crystal temperature of the cryolite molten salts increased from 960.0 °C to 979.4 °C with the increase of molecular ratio from 2.2 to 2.7.

Key words: cryolite; lunar soil; molten salt; primary crystal temperature; molten salt electrolysis; electrolyte