

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0036-05

新型炼铝电极材料^①

邱竹贤, 徐君莉, 石忠宁

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要: 研制了一种新型铝电解金属陶瓷惰性阳极, 阳极基体由 Fe-Ni-Co-Al-O 构成。在电解温度 $960\text{ }^{\circ}\text{C}$, 氧化铝质量浓度为 6.0% , 阳极电流密度为 1.0 A/cm^2 , 分子比为 2.6 的电解质中对其进行了 10 h 的电解。电解过程平稳, 电解铝产品纯度达到 $96\% \sim 99\%$, 阳极气体中氧气的含量为 98% , 反电动势为 2.45 V , 高于理论值 $0.25 \sim 0.35\text{ V}$ 。此阳极具备较好的导电性、抗氧化和耐腐蚀性。采用 X 射线衍射和电子探针微分析仪 (EPMA) 对电解后的阳极进行分析, 发现阳极表面存在铁酸镍、铝酸铁等尖晶石型化合物, 阳极表面下层为铝酸铁、钴酸镍等陶瓷相以及金属相; 金属相和陶瓷相相互弥散分布构成结构致密的金属陶瓷层。

关键词: 惰性阳极; 金属陶瓷; 铝电解; 尖晶石

New inert anode in aluminum electrolysis

QIU Zhu-xian, XU Jur-li, SHI Zhong-ning

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: A new inert anode consisted of Fe-Ni-Co-Al-O was made for aluminum electrolysis. Electrolysis with this anode was conducted at $960\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 10 h in a cryolite-alumina electrolyte with CR2.6 and Al_2O_3 content 6% , the anode current density is 1.0 A/cm^2 (100 A). The purity of aluminum metal attained is in the interval of $96\% \sim 99\%$, and the anode gases analysed by an Orsat apparatus is $98\% \sim 99\%$. The back EMF value of the cell is 2.45 V at $960\text{ }^{\circ}\text{C}$, which is about $0.25 \sim 0.35\text{ V}$ higher than the theoretical decomposition voltage of the above electrochemical reaction. X-ray diffraction and electron probe micro-analyzer results on the anode after electrolysis show that there are NiFe_2O_4 , FeAl_2O_4 at the surface of this anode, and there are FeAl_2O_4 , NiCo_2O_4 and Ni , Fe metals under the surface of this anode, metal phases and ceramic phases are well dispersed forming compact metal ceramic structure.

Key words: inert anode; cermet; aluminum electrolysis; spinel

在过去的 100 多年时间内铝电解技术取得了长足进展, 如单槽电流强度提高达到 500 kA , 电流效率提高, 添加各种盐类改善电解质物化性能。但是, 由于环保、能效、投资成本等客观需要, 铝工业界正在寻找一种新型铝电解电极材料, 主要是惰性阳极、惰性阴极(也叫可湿润性阴极)和绝缘侧壁材料。其中以惰性阳极的研究尤显得重要。用惰性阳极取代传统的炭阳极, 可彻底解决温室气体、多环芳烃、碳氮化合物排放, 改善环境条件, 且减少投资成本。如能与湿润性阴极配合使用, 电能效率可望提高 25% , 操作成本减少 10% 或更

多^[1,2]。

针对惰性阳极的研究主要集中在金属陶瓷, 特别是 Fe-Ni-Co-O 系, 因为 FeO 、 NiO 和 NiFe_2O_4 在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ 融盐中的溶解度很低^[3]。金属陶瓷是相对较好的惰性阳极材料, 它不仅具有陶瓷的强耐腐蚀性, 而且兼具金属的导电导热性。然而, 所研究的金属陶瓷多以金属氧化物陶瓷相为基体, 有少量金属相 ($15\% \sim 22\%$) 分散于陶瓷相中^[4~6]。但是这类阳极材料明显带有陶瓷的固有缺陷: 导电导热性差, 与电源导杆连接困难, 难以大型化等。本文作者在研究金属陶瓷阳极时, 把阳极成分中的金

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999064903); 国家“八六三”计划资助项目(2001AA335010)

作者简介: 邱竹贤(1921-), 男, 教授, 中国工程院院士。

通讯作者: 邱竹贤, 教授, 中国工程院院士; 电话: 024-83680245; E-mail: znshi@163.com

属相含量提高, 这种新型阳极具有良好的导电性, 良好的抗冰晶石熔盐腐蚀性。通过多次的电解测试得到了含铝 98% 左右的阴极产品。

1 实验

1.1 金属陶瓷惰性阳极的制作

选取 Fe-Ni-Co-Al-O 金属陶瓷体系, 采用粉末冶金方法冷压成型, 制备金属陶瓷阳极试样, 冷压样品尺寸为 $d40 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 的小样和 $120 \text{ mm} \times 80 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$ 的大样。分别在通入氩气气氛的硅钼炉中从室温开始烧结, 达到 1600°C 后保持恒温一段时间, 然后在氩气保护下以平均 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度冷却至室温。所制得的金属陶瓷阳极材料具有优良的导电性, 而且与电源连接方便。试样烧结温度曲线如图 1 所示。

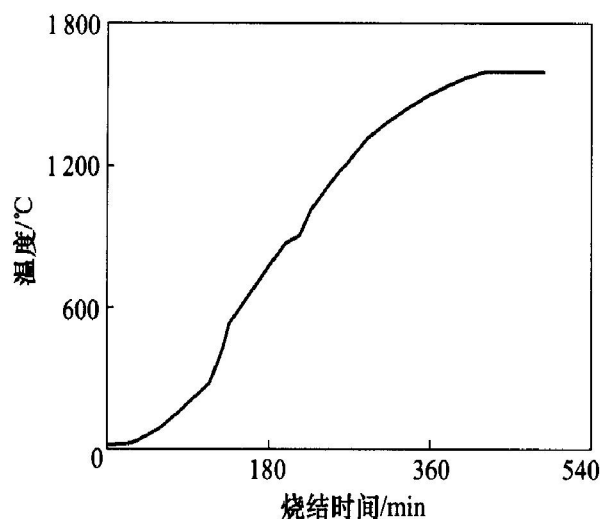


图 1 金属陶瓷阳极烧结曲线

对所得的小样品, 预先在透明电解槽中进行电解实验, 观察阳极的气体析出行为及其抗腐蚀性。对大样在 100 A 小电解槽中进行 10 h 的电解实验, 收集所得的铝进行分析, 计算阳极消耗速度, 并对阳极材质作 X 射线衍射分析, 以了解阳极反应的机理特征。

1.2 透明电解槽观测

透明电解槽用高纯石英坩埚制成, 其尺寸为 $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$, 用电炉加热。其中放进一只无底的隔板槽, 其尺寸为 $36 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ (见图 2)。

将一根石墨棒作为阴极放置在隔板槽中, 形成阴极室。一块待测试的金属陶瓷阳极放在外室中, 形成阳极室。电解质的组成为 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2$

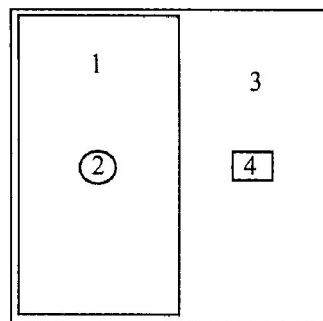


图 2 双室透明槽构造示意图

1—阴极室; 2—石墨阴极;
3—阳极室; 4—金属陶瓷阳极

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaCl}$, 电解温度为 850°C 。石英坩埚可在 $850\sim 900^\circ\text{C}$ 下的此电解质中进行 2 h 的熔料与电解而不影响其透明度。熔化的电解质通过坩埚底部的不平处可以流动。阴极上产生的金属雾弥散入电解质中, 并从底部扩散入阳极室。阳极上产生的气体排斥电解质进入阴极室, 其结果是阳极室液面降低, 而阴极室液面上升(图 3)。实验所得结果佐证了我们提出的湿润性规律, 即正在析出气体的阳极有排斥电解液的作用, 而正在析出金属的阴极有吸引电解液的作用。

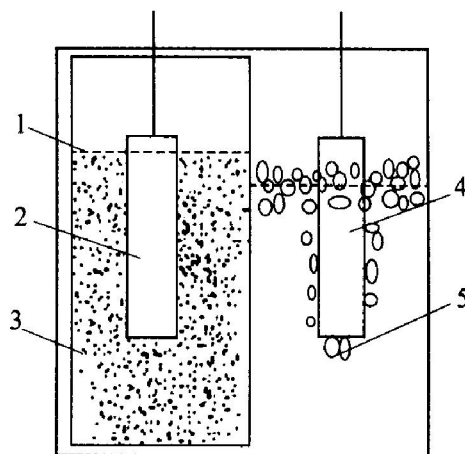


图 3 双室透明槽电解时情形

1—电解质液面; 2—阴极; 3—金属雾;
4—阳极; 5—阳极气泡

1.3 100 A 电解槽的构造

采用石墨坩埚作电解槽, 其内侧加有绝缘烧结氧化铝刚玉内衬, 用制备的金属陶瓷阳极和高纯石墨阴极进行电解, 阴阳极平行放置。电解温度为 960°C , 电解质摩尔分子比为 2.6, 熔盐中氧化铝质量浓度为 6.0%, 融盐体系为 $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, 阳极电流密度为 $1.0 \text{ A}/\text{cm}^2$ (通入电流为 100 A), 极距为 3.6 cm , 电解质原料均采用烘干过的工业产品。实验过程中定时 (30 min) 补充氧化铝

以保证氧化铝浓度稳定在一定的范围内。电解实验装置示意图如图4所示。

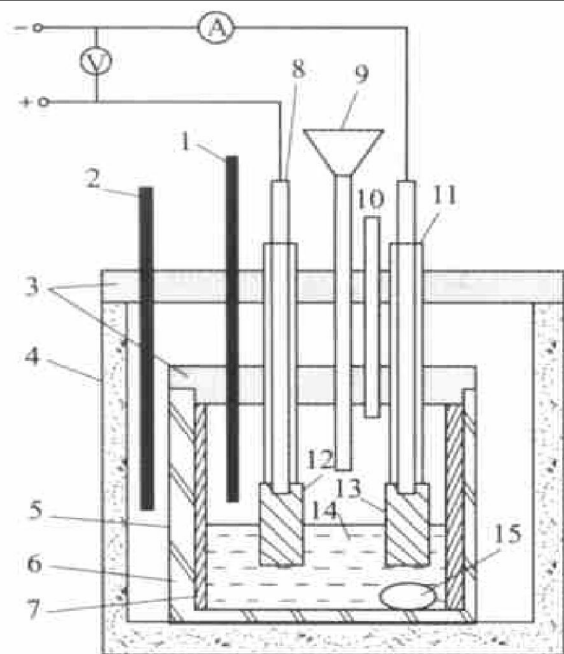


图4 电解槽装置示意图

- 1—测温热电偶；2—控温热电偶；3—保温装置；
4—电炉；5—铁坩埚；6—石墨坩埚；7—刚玉绝缘侧壁；
8—阳极导杆；9—氧化铝加料管；10—排气口；
11—阴极导杆；12—阳极；13—高纯石墨阴极；
14—电解质；15—液铝

2 结果与讨论

2.1 电压的变化

电解开始时的槽电压比较高(7.1 V)，这是由于阳极从400~500℃插入电解质中，表面过冷结壳使阳极表面电阻增大，导致阳极表面导电性差，阳极压降大所致。随着电解的进行，阳极表面结壳逐渐溶解，使得槽电压在10 min内直线降至4.75 V。从第175 min起，槽电压又呈上升趋势，可能是由于电解时电解质中来自阳极溶解的氧化物达到饱和，阳极机体中的金属相被氧化生成的氧化物层变厚，阳极压降增大所致。从300 min起，槽电压趋于平稳(4.95 V)，直到电解结束。图5示出了槽电压随时间的变化趋势。

2.2 反电动势

电解过程瞬间断电，开路电压为2.45 V，高出相应理论值0.25~0.35 V，等于阳极和阴极的过电压之和。

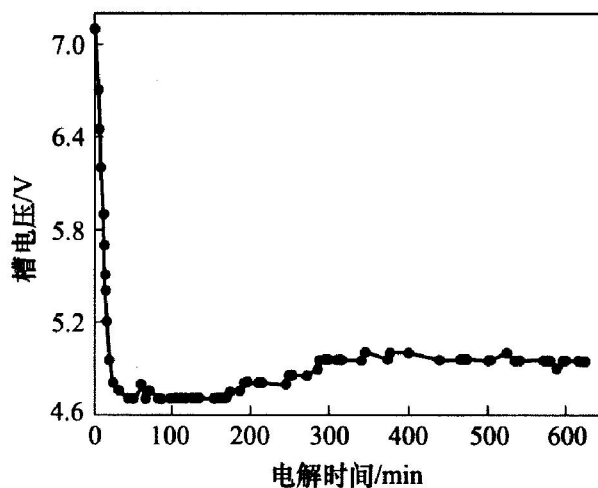


图5 槽电压—时间变化曲线

2.3 阳极气泡

整个电解过程中，阳极周围气泡涌动激烈，见图6。这是阳极上析出的O₂气泡。经Orsat气体分析仪测定，阳极气体中O₂含量达到98%~99%，表明这种电解过程的反应式为



图6 100 A 惰性阳极电解时析出的氧气气泡
(左—阴极，右—阳极)

2.4 阴极产品铝的质量

由表1可见，电解所得产品的铝的质量含量为96%~99%，最高为99.2%，其中杂质含量为Fe 0.24%~2.16%，Co 0.19%~0.31%，Ni 0.34%~0.55%。这是用EPM-810型电子探针分析得到

表1 电解铝元素分析(质量分数，%)

编号	Al	Fe	Co	Ni
1	96.25	2.16	0.92	0.80
2	99.20	0.24	0.19	0.36
3	99.02	0.33	0.31	0.34
4	98.53	0.57	0.35	0.55
5	98.67	0.57	0.38	0.38

的结果。铝中还含有少量来自冰晶石的 Si, 估计小于 0.05%。与炭阳极电解相比, 这种铝产品是不合格的, 需要继续加以改进。

2.5 阳极腐蚀速率

电解后取出阳极, 并精心清除其表面电解质。用 35% AlCl_3 溶液在 85 °C 下长时间浸煮, 以除去阳极表面残留电解质。烘干后, 对阳极进行称量, 阳极尺寸在测量误差范围内无明显变化, 采用式(1)来计算腐蚀速率:

$$v = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S \cdot t} \times 24 \times 365 \times 10 \quad (1)$$

式中 v —一年腐蚀速率, mm/a; Δm —电解前后阳极质量差, g; ρ —阳极表观密度, g/cm^3 ; S —阳极反应表面积, cm^2 ; t —电解时间, h。

计算得到阳极腐蚀速率约为 24 mm/a, 显得偏高^[7], 这与阳极中的陶瓷成分相在冰晶石熔液中的溶解有关。电解后阳极的外观照片见图 7。



图 7 电解后阳极外观

2.6 XRD 研究

电解后对阳极进行 X 射线衍射分析。与电解质接触的阳极表面除了含有冰晶石之外, 还有铁酸镍和铝酸铁, 如图 8(a) 所示。但是阳极底层的物相结构较为复杂。电解过程中产生了新相钴酸镍和铝酸铁, 如图 8(b) 所示。有些尖晶石型化合物能有效降低阳极的溶解速率, 起到保护作用, 文献[8-12]已进行过研究。

2.7 阳极反应机理

在惰性阳极电解时, 阴极反应仍然和一般工业电解一样, 都是 $[\text{AlF}_4]^-$ 中的 Al^{3+} 离子在阴极上的放电反应, 生成 Al。所不同的只是阳极反应。在高

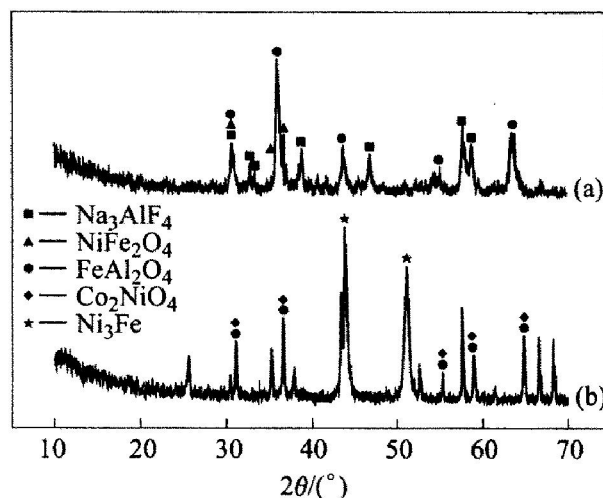
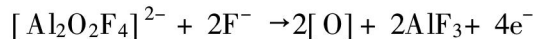


图 8 阳极表面及表面底层的 XRD 谱
(a) —阳极表面; (b) —表面底层横断面

Al_2O_3 浓度下, 含氧离子的质点为 $[\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4]^{2-}$ 离子, 因此惰性阳极上的电极反应就是 O^{2-} 从络合阴离子中挣脱出来, 把电子交给惰性阳极, 生成新生态的氧原子[O]:



新生态的氧原子, 它们结合生成 O_2 气泡, 从阳极上逸出。但是, 一部分新生态的氧原子[O]扩散进入惰性阳极中, 与机体中的金属和陶瓷相一起生成尖晶石型化合物。此尖晶石型化合物的耐腐蚀性良好, 且导电, 能抵御冰晶石熔液的侵蚀作用, 使阳极消耗减少。在此种惰性阳极中, 陶瓷相除了上述的在[O]作用下与金属生成的尖晶石之外, 其另一重要功能是把各种金属尖晶石化合物粘合在一起, 成为一个坚强的结构, 明显减轻他们的腐蚀程度, 这可从图 9 所示的陶瓷相分布照片上推断出来。从图 9 上看出金属因生成尖晶石而体积增大。在制备金属陶瓷惰性阳极时, 需要 1 600 °C 左右的烧结温度。

3 结论

金属基 Fe-Ni-Co-Al-O 复合陶瓷惰性阳极在电解过程中, 表面自动成膜, 产生的铁酸镍和铝酸铁是保护阳极机体的第一道屏障, 而在电解过程中形成的由尖晶石型形成的陶瓷相和 Ni_3Fe 金属相相互弥散分布、结构致密的膜, 是阻止机体进一步被氧化的第二道屏障。

阳极的耐高温性能和抗冰晶石熔盐腐蚀性能良好, 腐蚀速率约为 24 mm/a。电解时阳极周围产生大量气体, 电解得到金属产品铝的纯度达到 98%~

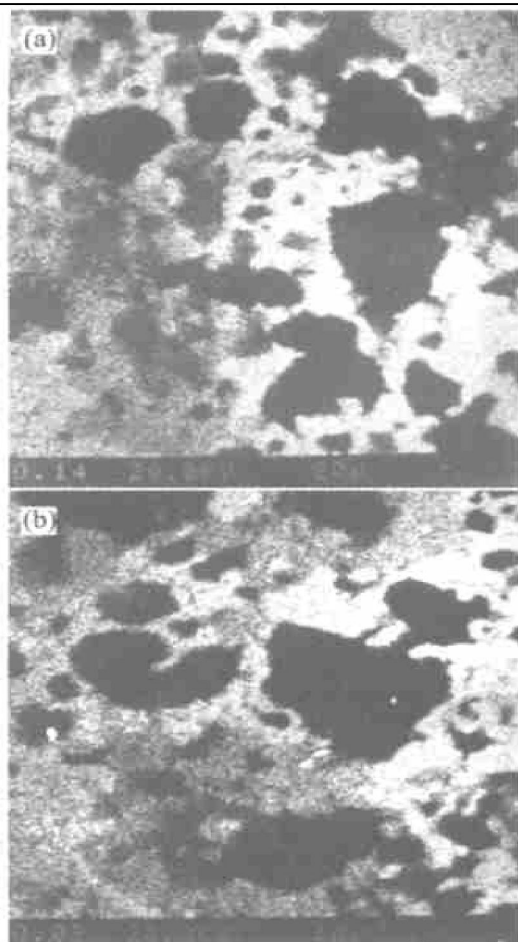


图9 烧结成的金属阳极陶瓷相在电解前(a)和电解后(b)的横断面图
(图中白色部分为陶瓷相,黑色部分为金属及合金)

99%。今后需要继续提高金属产品铝的质量。

参考文献

- [1] Margolis N, Eisenhauer J. Inert anode road map, a framework for technology development[R]. The Aluminum Association and The US Department of Energy, Energetics Inc, Columbia, Maryland, Feb. 1998, 30.
- [2] Anonymous. News and Update[J]. JOM, 2000, 52(9): 4-6.
- [3] Grjotheim K. Aluminium Electrolysis[M]. Dusseldorf: Aluminium-Verlag, 1982. 365.
- [4] Ray S P. Inert Electrode Compositions[P]. US Patent 4374050, 1983.
- [5] Olsen E, Thonstad J. Nickel ferrite as inert anodes in aluminum electrolysis(Part I): Materials fabrication and preliminary testing[J]. J Appl Electrochem, 1999, 29(3): 293-299.
- [6] Lorentsen O A, Thonstad J. Electrolysis and post-testing of inert cermet anodes[A]. Selmeider W. Light Metals[C]. Warrendale: TMS, 2002, 457-462.
- [7] Kvande H. Inert electrodes in aluminium electrolysis cells[A]. Eckert C E. Light Metals[C]. Warrendale: TMS, 1999. 369-376.
- [8] Dewing E W, Thonstad J. Solutions of iron oxides in molten cryolite[J]. Mater Trans B, 2000, 31B: 609-615.
- [9] Jentoftsen T E, Lorentsen O A, Dewing E W, et al. Solubility of inert anodes in cryolite-alumina melts[A]. Anjier J L. Light Metals[C]. Warrendale: TMS, 2001.
- [10] Jentoftsen T E, Dewing E W, Haarberg G M, et al. Solubility of FeO and FeAl₂O₄ in cryolite-alumina melts[A]. Proceedings of the Twelfth International Symposium on Molten Salts[C]. NJ: Pennington, 2000. 428-440.
- [11] Jentoftsen T E, Dewing E W, Haarberg G M, et al. Solubility of FeO and FeAl₂O₄ in cryolite-alumina melts[A]. Proceedings of The Twelfth International Symposium on Molten Salts[C]. NJ: Pennington, 2000. 473-484.
- [12] 陈建军, 杨建红, 陈晓春, 等. 新型 NiCo₂O₄ 电极析氧反应机理[J]. 中南工业大学学报, 2000, 31(4): 303-306.

(编辑 袁赛前)