

铝电解用改性预焙碳阳极实验室研究^①

叶绍龙, 肖 劲, 杨建红, 赖延清, 邹 忠, 刘业翔

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 为了制备能应用于工业生产节能降耗和增效的改性预焙碳阳极, 首先在实验室进行了阳极添加剂组分的选择优化及复合添加剂的合成, 筛选出了含有 Al, Mg, F, O 等多种元素的复合添加剂, 制备出含有该类复合添加剂的 AB 类改性预焙碳阳极, 并对其进行了物理化学性能和电化学性能的测试。实验室研究表明, 与对比(空白)阳极相比, 含有 AB 类添加剂的改性预焙碳阳极具有理想的节(电)能和节(碳)耗效果。重点阐述了 AB 类改性预焙碳阳极的各项性能。

关键词: 铝电解; 复合添加剂; 改性预焙碳阳极

中图分类号: TF 821

文献标识码: A

众所周知, 阳极是铝电解槽的“心脏”, 它的质量和和工作状况不仅影响电解生产的正常进行, 而且对电流效率、电能消耗、甚至产品质量等技术经济指标都有极大的影响。尽管在阳极的物理化学及电化学性能方面开展了许多应用研究(更科学合理地优化阳极原料的配方使阳极在高温焙烧后具有更加致密的结构^[1]; 选择并改善粘结剂沥青及其性能, 尽可能地避免沥青在阳极工作过程中优先氧化而导致阳极消耗增加^[2]; 另外, 针对阳极焙烧这一重要工序研究人员也投入了大量的精力并取得了许多研究成果^[3~5]), 但是, 由于受原料和现行生产工艺等客观条件的限制, 我国的阳极质量还是不能很好地满足生产的要求。因此, 研究并改善预焙阳极的物化及电化学性能, 从而达到降低阳极电耗及碳耗的目的及意义十分突出。

阳极改性的研究就是要改善阳极的化学性能和电化学性能, 以期达到降低阳极碳耗和电耗、维护电解操作的稳定和提高铝电解电流效率的目的。阳极改性的方法主要有两种: 首先是原料的选择(如选择块大、挥发性低的釜式石油焦和优质沥青)和生产工艺制度(如阳极配料比、阳极焙烧工艺等)的优化, 以此来改善阳极的物理化学性能; 另一种重要的方法就是向阳极中添加某种物质(也称阳极掺杂), 该种物质的加入, 能使得阳极在工作过程中减缓阳极与空气和 CO₂ 的反应, 达到降低阳极碳耗的目的, 或者能改善阳极的电化学性能, 达到降低阳极在生产中的过电压的效果。在原料来源和生产

工艺制度均难以作较大调整的情况下, 采用后者对阳极进行改性, 不失为一种理想的节能降耗的方法。

1 实验

1.1 改性预焙碳阳极添加剂的选择

一般来说, 添加剂的选择应遵守如下整体原则^[6]: 1) 具有较明显的降低阳极过电压的作用; 2) 原料来源广泛、价格低廉、使用安全; 3) 添加剂的制备工艺应简单易行; 4) 对电极的物理性能无明显的负面影响; 5) 对电解质和产品不产生积累性污染。此外, 还需结合铝电解生产的实际情况, 对所选择的添加剂元素, 其析出电位不应正于铝的析出电位, 否则这些元素将会在阴极析出而严重污染产品。

作者在借鉴课题组前人^[7~11]实验室研究经验的基础上, 借鉴自焙槽阳极掺杂技术的研究和应用经验, 针对我国大型预焙铝电解槽碳阳极的工作现状, 以改善预焙阳极的化学性能和电化学性能为目的, 筛选出了一种以 Al, Mg, F, O 为主含元素的新型复合改性添加剂(简称 AB 类复合添加剂), 利用工业生产中所用阳极原料制备出含有该种复合添加剂的改性预焙阳极(简称为 AB 类改性预焙碳阳极), 并对其进行了物理性能、化学性能和电化学性能的测试。

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999064903)

收稿日期: 2002 - 05 - 13; 修订日期: 2002 - 09 - 10

作者简介: 叶绍龙(1960 -), 男, 副教授

通讯联系人: 叶绍龙, 中南大学, 电话: 0731 - 8876454, E-mail: ysl@mail.csu.edu.cn

1.2 改性预焙碳阳极的制备及物理性能的检测

1.2.1 制备方法的选择

根据添加剂与焦炭颗粒混合方式的不同,改性预焙碳阳极的实验室制备方法主要有两种:一种是所谓的浸渍法,其基本思路为以单一的或多元的组分溶液为浸渍剂,将电极棒置于浸渍剂中一定时间后,取出再作热处理,或多次重复浸渍及热处理,制备成含有不同催化剂的改性预焙碳阳极,该法常用于快速筛选催化剂;另一种称其为机械混合法,该法主要是用选定的某种催化剂粉料,以机械混合的方式掺入到石油焦粒子中,或掺入到粘接剂沥青中,而后经过混捏成型,再进行高温焙烧而成为改性预焙碳阳极。这两种方法各有特点,作者曾对此进行过系统的比较^[12],最终选择了机械混合法制备改性碳阳极。文献[7]指出,用机械混合法添加碳阳极对降低阳极过电位是有效和实用的,它与我们过去常用的浸渍法相比,其优点是:1)机械混合法不需要配制大量的浸渍溶液,也不需要大规模的浸渍场地和较长的浸渍时间,排除了浸渍法制备改性预焙碳阳极工业化的最大障碍;2)在实验室用水溶液溶解复合盐添加剂能使其均匀混合,且由于水溶液量少,热烘排水和添加剂的过烧都比较容易实现,故可采用少量多次的方法在较小的现有加热设备上完成;3)添加剂向阳极渗透过程易实现,即可在沥青熔化工序或直接向混捏锅中定量加入已处理好的干粉添加剂。考虑到将来工业化的需要,作者最终选择了机械混合法制备改性碳阳极。

在制备改性预焙碳阳极的过程中,同一批实验电极(包括对比(空白)阳极和改性预焙碳阳极)的原料来源基本一致,避免因杂质含量的不同而引起的实验结果不准确,且同一批实验电极的制备工艺技

术条件应保持基本一致,以确保实验效果的重现性。

1.2.2 改性预焙碳阳极的制备及物理性能检测

含复合添加剂AB的改性预焙碳阳极的制备分别是在郑州轻金属研究院(以下简称轻研院)和中南大学(以下简称中南)进行的。首先,在本实验室完成粉末状复合添加剂AB的合成,然后将工业用石油焦经破碎分级并混匀,与已制备好的极细微的添加剂粉末进行机械混合,再与煤沥青(27.4%)混合构成生糊,加压成型以后,生阳极在一定的温度制度下(见图1)焙烧,然后用金刚石空心钻取样获得直径为15mm或14mm的圆柱形阳极,此即为AB类改性预焙碳阳极,其部分物理性能指标列于表1。

从以上部分物理性能检测结果来看,与对比阳极相比,在原料来源一致(均取自国内某铝业公司),焙烧温度也一致的前提下,尽管制备地点不同,但制成的改性预焙碳阳极的表观密度与对比阳

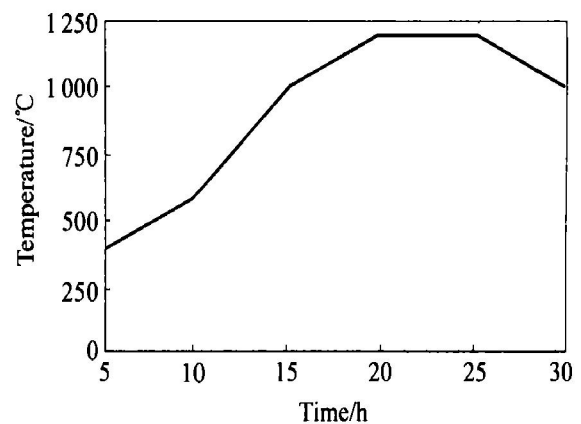


图1 改性预焙阳极焙烧温度曲线

Fig. 1 Sintering temperature curve of modified carbon anode

表1 AB类改性预焙碳阳极的部分物理性能

Table 1 Some physical properties of type AB modified carbon anodes

Anode	Additive	Content of additive/ %	Apparent density/ (g·cm ⁻³)	Conductance rate/ ((Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹))	Sintering temperature/ °C	Preparation place
UN1	No appending	0	1.607	196	1 200	Zhengzhou
UN2	No appending	0	1.626	187	1 200	Zhengzhou
AB1	Type AB	1.0	1.628	184	1 200	Zhengzhou
AB2	Type AB	1.5	1.623	176	1 200	Zhengzhou
UN3	No appending	0	1.608	186	1 200	CSU
UN4	No appending	0	1.614	190	1 200	CSU
AB3	Type AB	1.0	1.617	189	1 200	CSU
AB4	Type AB	1.5	1.627	178	1 200	CSU

极相比没有明显差别, 而电导率略有降低, 且随着添加剂含量的增多, 改性阳极电导率会越来越低, 该现象说明了复合添加剂的添加量不能无限制地增加, 否则除了会影响产品的杂质含量指标外, 还会影响碳阳极的物理性能指标(如阳极的电位降增大)。

2 结果和讨论

2.1 改性预焙碳阳极添加剂对阳极过电位的影响

2.1.1 阳极过电位测量装置与测量方法的选择

测量阳极过电位的实验槽和阳极装置如图 2 所示, 电解槽置于氩气保护中, 阳极面积通过阳极上下的烧结氧化铝套管来控制, 阳极位置的固定是通过阳极底部一块带中孔的刚玉片将其固定在石墨坩埚的中轴线上, 这些可以确保阳极电流密度分布均匀。阳极的侧面(没有被氧化铝套管包裹的部分)做实验阳极, 石墨坩埚侧壁做阴极, 这样就使得阳极反应产生的 CO_2 气体更容易析出, 减少阳极电位的波动。实验开始时电解槽内要求无金属铝存在。

实验在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}10.9\%\text{AlF}_3\text{-}5\%\text{CaF}_2$

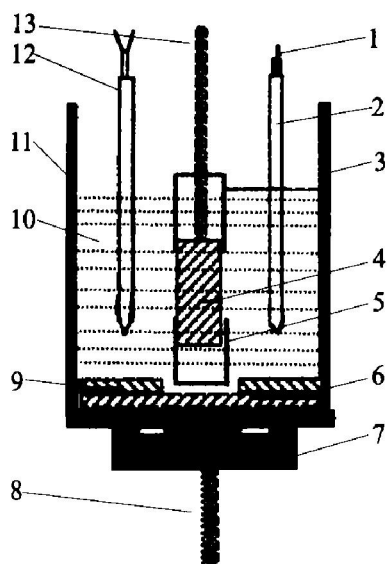


图 2 改进后的阳极过电位测量实验槽及其阳极设计图

Fig. 2 Improved experimental cell and anode for measuring anode over-potential

- 1—Tungsten wire; 2—Aluminium reference electrode;
3, 5—Sintered alumina sheaths; 4—Carbon anode;
6—Sintered alumina plate; 7—Graphite support;
8—Steel lead for cathode;
9—Sintered alumina plate with a hole;
10—Molten salt; 11—Graphite crucible;
12—Pt-Pt10% Rh thermocouple; 13—Steel rod;

熔体中进行, 电解温度为 $970\text{ }^\circ\text{C}$, 电解质采用分析纯冰晶石, 工业纯 AlF_3 , 分析纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。电流通过恒电流仪来提供。碳阳极和铝参比电极之间的欧姆压降通过断电流技术来测定, 所用的断电流仪为 Model 800 电子快速电流中断器 (Electrosynthesis Company, Virginia, USA 生产), 其性能参数为: 允许使用最大电流 10 A , 开/关转换时间 $1\text{ }\mu\text{s}$, 保持断电状态时间 $10\sim 40\text{ }\mu\text{s}$ 。该电流中断器的特点是保证了阳极极化状态不会因为电流的中断而发生较大的变化。实验所用的示波器为高频数字示波器 (LS140, 200 MHz), 其采样速度达 5 ns/个 , 这种示波器的特点是能在断电后数微秒内对整个电流衰减曲线进行跟踪。

阳极浸入熔体 $30\sim 40\text{ min}$ 后开始测量, 每次实验是将 2 到 3 个阳极在同一熔体中逐一测量。在恒电流条件下, 阳极电流密度逐步由 1.27 A/cm^2 降到 0.064 A/cm^2 , 在 1.27 A/cm^2 的电流密度下, 极化电位通常在 150 到 200 s 内达到稳定, 在其它的电流密度下极化达到稳态的时间为 30 s 。根据自编的 Matlab 程序, 对衰减曲线进行外推即得断电零时刻电位, 即扣除了欧姆压降后的电极电位, 然后再用电极电位减去电极平衡电位即求得阳极过电位。将阳极过电位 η 对阳极电流密度的对数 $\lg J$ 作图, 即得该阳极的 Tafel 曲线, 由此曲线比较阳极的电催化活性。在稳定电流的条件下, 阳极和参比电极之间的欧姆电阻变化范围为 $0.17\sim 0.4\text{ }\Omega$, 这主要是由于工作电极与参比电极之间相对位置的变化以及气体在熔体内流动而造成。测量结束后, 碳阳极的直径减少了大约 0.04 mm , 即暴露在熔体中的几何面积减少了大约 $3\%\sim 4\%$, 可以认为此变化值在误差范围以内。

2.1.2 阳极过电位测试结果与讨论

图 3 显示了对比阳极和分别掺有 1.0% 和 1.5% 添加剂 AB 的改性预焙碳阳极(表 1 中的 UN1 和 AB1, AB2)的 η 与 $\lg J$ 的关系, 采用线性回归, 求得在电流密度为 1 A/cm^2 时, AB1 改性预焙碳阳极过电位比空白阳极低 50 mV 左右; AB2 改性预焙碳阳极过电位比空白阳极降低 74 mV 左右, 该结果说明了在工业焙烧温度 ($1200\text{ }^\circ\text{C}$) 下, AB 类改性预焙碳阳极具有较好的降低阳极过电位的效果。结果同时表明, 掺入 1.5% AB 的改性预焙碳阳极比掺 1.0% AB 的改性预焙碳阳极具有更好的降低阳极过电位的效果。经线性回归出对比阳极和掺有添加剂 AB 的改性预焙碳阳极的 Tafel 参数 a 和 b (列于表 2)。各自的交换电流密度值亦列于表 2。交

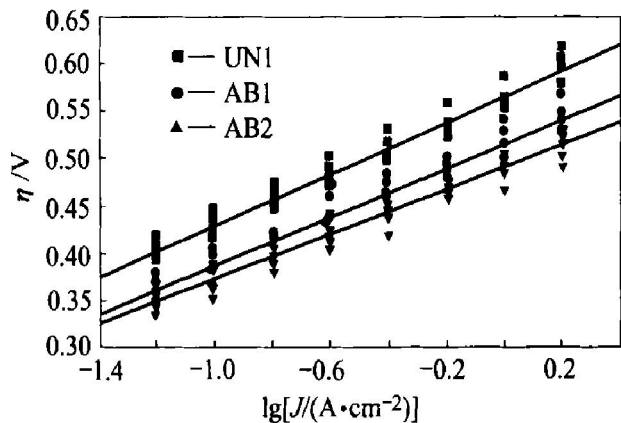


图3 对比阳极与分别掺有1%和1.5%添加剂AB的改性预焙碳阳极的Tafel曲线图

Fig. 3 Tafel curves of contrast anode(UN1) and modified anodes containing separately 1% and 1.5% additive AB

换电流密度 J_0 通过将 Tafel 直线外推到 $\eta = 0$ 来确定。

2.2 改性预焙碳阳极与空气和 CO₂ 反应活性检测

阳极与空气和 CO₂ 反应活性是衡量碳阳极化学性能最重要的指标。目前国外各铝业公司都把碳阳极对空气和 CO₂ 反应活性作为考察阳极的整体质量指标之一。同时，国内也有部分厂家将其作为考察指标。但是，到目前为止，所有这些指标的考察方式和测定方法都不完全相同，各厂家之间的测定结果无法进行比较。

比较国内外部分铝厂在测定阳极对 CO₂ 反应活性时的主要参数和测定条件^[13]可知：他们相同之处都是把具有一定尺寸的试样悬挂或置于纯 CO₂ 气氛中，在一定的温度下进行 CO₂ 反应活性测试，在规定的时间内或在消耗掉一定数量后，取出计算氧化度、脱落度、残极率及消耗率；其不同点是试样测定使用的炉子不同，测定方式有连续质量损失测定和终点质量损失测定之分，测定温度从 860 ℃

到 980 ℃不等，试样尺寸、气体流量及反应时间也都各不相同。在本实验研究过程中，作者在参照上述文献并结合国内大型铝厂测试方法的基础上设定了测试装置、测试方法及条件。

2.2.1 测试方法

实验室采用连续质量损失法测定试样对空气和 CO₂ 的反应活性，即在程序控温条件下测定试样质量随温度(非等温条件下)或时间(恒温条件下)变化的一种测试方法。碳阳极反应活性的测定是将反应炉加热到一定温度，以一定流量通入空气或 CO₂ 气体，试样发生氧化反应，随着反应的进行，试样质量逐渐减少。在一定时间内，记录质量的变化，计算试样的消耗速度，从而，测定出试样对空气或 CO₂ 的反应活性。

2.2.2 测试条件

考虑到将实验室研究与工业生产紧密结合，实验所用原料均取自于工业生产现场。实验选择的阳极试样尺寸是 $d50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 。至于反应温度，选择 970 ℃作为碳阳极 CO₂ 反应活性的测定温度，这是所有测定方法中用得最多的温度；而对空气氧化而言，反应主要集中在露出电解质的部分，其处于 100~ 500 ℃等温线范围，选择 500 ℃作为碳阳极空气反应活性的测定温度最为适宜^[14]。文献[13]通过气体流量实验，并分析比较了流量与试样氧化度、脱落度、残极率等的关系，认为在目前实验装置条件下，气体流量选择 100 L/h 较为合适，至于气体的纯度，一般要求在 99.5% 以上，试样反应时间定为 7 h 比较适中。

2.2.3 测试结果

表 3 列出了对比阳极和 AB 类改性预焙碳阳极与空气和 CO₂ 的反应速率。从表中数据可知，在相同的测试条件和测试地点，含有 1.5% AB 类改性预焙碳阳极与空气和 CO₂ 的反应速率明显地低于对比阳极。由此可见，AB 类改性预焙碳阳极具有较好的抑制空气和 CO₂ 反应的能力。

表 2 掺 AB 添加剂的改性碳阳极 Tafel 参数

Table 2 Tafel parameters of modified carbon anodes

Sample	Content of additive/ %	<i>a</i>	<i>b</i>	Standard warp	$J_0 / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
UN1	0	0.564 ± 0.003	0.135 ± 0.004	± 0.012	6.644
AB1	1.0	0.514 ± 0.004	0.128 ± 0.005	± 0.015	9.647
AB2	1.5	0.490 ± 0.003	0.117 ± 0.004	± 0.013	6.486

表 3 对比阳极和改性预焙碳阳极与空气和 CO₂ 的反应速率

Table 3 Reaction rate of contrast anodes and modified anodes to air and CO₂

Anode	Content of additive/ %	Reaction rate to air / (mg·cm ⁻² ·h)	Reaction rate to CO ₂ / (mg·cm ⁻² ·h)
NF1	0	28.0	21.6
NF2	0	23.9	24.3
AB1	1.0	13.1	21.3
AB2	1.5	13.6	13.9

3 结论

1) 在实验室筛选出以 Al, Mg, F, O 等为主含元素的 AB 类复合改性添加剂, 并采用改进的机械混合法在不同的地点制备出物理性能合格的 AB 类改性预焙碳阳极。

2) 电化学测量结果表明: 当阳极电流密度为 1 A/cm² 时, AB 类改性预焙碳阳极过电位比空白阳极降低最长达 74 mV。表明该类改性预焙碳阳极均具有较好的降低阳极过电位的效果。

3) 空气和 CO₂ 反应活性检测结果表明: AB 类改性预焙碳阳极与空气和 CO₂ 的反应速率明显地低于对比阳极。

4) 实验室研究结果为该项目下一步的工业化试验打下了良好的基础。

REFERENCES

- [1] 罗忠臣, 冀惠芳, 魏秀明. 预焙阳极碳块最佳配料方的选择与实践[J]. 轻金属, 1995(10): 47-50.
LUO Zhong-chen, JI Hui-fang, WEI Xiur-ming. The choice and practice of the best compound of prebaked anodes[J]. Light Metals, 1995(10): 47-50.
- [2] Steward N I, Halley P H. The effect of pitch type and QI content on the processing and performance of carbon anodes—the conversion of a smelter to a medium QI, vacuum distilled pitch source[J]. Light Metals, 1994: 517-523.
- [3] Hardin E E, Ellis P J, Beilharz C L, et al. A comprehensive review of the effects of calcination at various temperatures on coke structure and properties—part II [J]. Light Metals 1994: 571-581.
- [4] Coste B, Schneider J P. influence of coke real density on anode reactivity consequence on anode baking[J]. Light Metals, 1994: 583-591.
- [5] Kuang Z L, Thonstad J, Sorlie M. Effect of baking temperature and anode current density on anode carbon consumption[J]. Light Metals, 1994: 667-675.
- [6] 刘业翔. 功能电极材料[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1997. 137-138.
LIU Ye-xiang. Functional Electrode Material [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1997. 137-138.
- [7] LIU Ye-xiang, WANG Xiang-min. Progress in studies of electrocatalysis and doped carbon anodes in aluminium electrolysis cells[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1994, 4(2): 92-94.
- [8] YANG Jiar-hong, LIU Ye-xiang, Thonstad J, et al. On electrocatalysis of doped carbon anodes in aluminium electrolysis, part I [J]. Aluminium, 1998(6): 672-677.
- [9] YANG Jiar-hong, LIU Ye-xiang, Thonstad J, et al. On electrocatalysis of doped carbon anodes in aluminium electrolysis, Part II [J]. Aluminium, 1998(7): 744-750.
- [10] YANG Jiar-hong, LIU Ye-xiang. Factors affecting anodic overpotential of carbon anodes in cryolite-alumina melts[J]. Aluminum Transactions, 1999, 1(1): 18-24.
- [11] 王湘闽. 高温熔盐电解电催化及铝电解新型节能碳阳极的研究[D]. 长沙: 中南工业大学, 1994.
WANG Xiang-ming. The study of molten salt electrocatalysis and aluminium electrolysis [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1994.
- [12] 肖劲, 杨建红, 刘业翔. 机械法制备掺杂碳阳极[J]. 中南工业大学学报, 1998(4): 341-343.
XIAO Jin, YANG Jiar-hong, LIU Ye-xiang. The preparation of dopping carbon anode with mechanical method[J]. Journal of Central South University of Technology, 1998(4): 341-343.
- [13] 黄华. 国内外碳阳极 CO₂ 反应活性测定方法的对比及研究[J]. 轻金属, 1999(3): 46-50.
HUANG Hua. The contrast and study of detecting method to CO₂ reaction rate[J]. Light Metals, 1999(3): 46-50.
- [14] Mohamed M A. Improvement of the aluminium cell lining behaviour by using SiC[J]. Light Metals, 1997: 273-279.

Laboratory study of modified prebaked carbon anodes for aluminum electrolysis

YE Shao-long, XIAO Jin, YANG Jian-hong, LAI Yan-qing, ZOU Zhong, LIU Ye-xiang

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In order to prepare modified carbon anode fitting for industry production, some anode additives were selected and synthesized. The modified anodes contained Al, Mg, F and O were prepared in laboratory. The results show: these anodes have excellent physical, chemical and electrochemical properties, and they are more effective in decrease the consumption of electric power and carbon than ordinary carbon anodes.

Key words: aluminum electrolysis; composited additive; modified anode

(编辑 吴家泉)