

文章编号: 1004 - 0609(2003) 03 - 0764 - 05

AlF₃ 添加剂和焙烧温度对铝电解炭阳极过电位的影响^①

赖延清, 秦庆伟, 李庆余, 李 强, 刘业翔

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 在实验室制备各类 AlF₃ 掺杂试验阳极, 在测试其基本物理化学性能的基础上, 采用“改进断电流法”进行阳极过电位测试, 研究 AlF₃ 添加剂和阳极焙烧温度对阳极过电位的影响。结果表明: 在一定条件下, 阳极中添加 AlF₃ 既可降低阳极的空气/CO₂ 反应活性, 也可降低阳极过电位; 受高温脱 S 等因素的影响, 阳极的电化学活性及其空气/CO₂ 反应活性并未随着焙烧温度的提高相应降低。

关键词: 阳极过电位; AlF₃; 添加剂; 焙烧温度; 铝电解

中图分类号: TF 821

文献标识码: A

能耗巨大的铝电解工业面临迫切的节能降耗任务。铝电解条件下, Al₂O₃ 的分解电压一般在 1.6~1.8 V 之间, 即电解槽上的过电压达 0.4~0.6 V, 因其中阴极过电位很小, 故主要是阳极上产生的过电位。设法降低这部分阳极过电位一直是铝业界努力探索的一个重要课题。因此, 深入研究炭阳极的电化学活性, 探明各种因素对阳极过电位的影响, 研究阳极添加剂的电催化活性, 对铝电解生产具有重要指导作用和理论价值^[1, 2]。

AlF₃ 是一种常见的阳极添加剂, 它能有效地降低阳极化学活性, 提高阳极(尤其是自焙阳极)的抗氧化性能, 这已经得到了人们的广泛认同^[3]。国内已就此开展了大量工作, 工业试验表明, 添加 AlF₃ 可将阳极炭耗降低 3%~4%, 同时提高电流效率^[4, 5]。

为深入研究 AlF₃ 阳极添加剂对阳极性能和电解生产的影响, 并进一步探讨残极添加时阳极过电位降低^[6]的原因, 作者在实验室制备了各类 AlF₃ 掺杂试验阳极, 采用“改进断电流法”进行阳极过电位测试, 研究 AlF₃ 添加剂和阳极焙烧温度对阳极过电位的影响。

1 实验

1.1 试样制备

模拟预焙阳极生产条件, 在铝电解用炭阳极原

料石油焦破碎后, 按一定配方(中粒(5~2 mm) 29.8%, 细粒(<2 mm) 36.5%, 粉料 33.7%) 配料, 添加剂 AlF₃ 经研磨并过 200 目筛(74 μm) 后按一定配比掺入石油焦中混匀。随后, 把石油焦与 17% 的煤沥青, 预热混捏后压制成生坯($d=50$ mm), 最后于不同温度下焙烧, 即得试验炭阳极。为了同时考察 AlF₃ 添加剂和焙烧温度对阳极电化学活性的影响, 生坯分别在 1 100 和 1 250 °C 下焙烧得到各类阳极试样。

为便于比较, 试样制备过程中的工艺技术条件, 如混料时间、预热温度与时间、混捏温度和时间等保持一致。另外, 阳极试样焙烧时, 同一批所有的阳极试样于同一个焙烧坩埚内同一次焙烧而成。最后, 用金刚石空心钻头在大尺寸电极上取样, 检测其基本物理化学性能后进行阳极过电位测试。

1.2 阳极过电位测试

如图 1 所示, 采用置于高温电阻炉内的竖式配置电解槽, 在 970 °C 的 Na₃AlF₆-Al₂O₃-10.9% AlF₃-5% CaF₂(质量分数) 熔体中进行阳极过电位测试。为保持一定的阳极面积, 阳极上部和下部由与之紧密结合的烧结氧化铝管包覆, 其中上管倒角成圆锥曲面状, 以减少阳极气体析出所导致的阳极电位波动。为使电流分布均匀, 在槽底烧结氧化铝板上钻一圆孔, 以使阳极置于坩埚的中心位置, 石墨坩埚的内侧面作为阴极。在铝电解电化学研究中常用高纯铝或石墨作参比电极, 因铝参比电极可逆

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: 2002-05-24; 修订日期: 2002-09-10

作者简介: 赖延清(1974-), 男, 博士后。

通讯联系人: 赖延清, 博士后; 电话: 0731-8830474; E-mail: iline@mail.csu.edu.cn

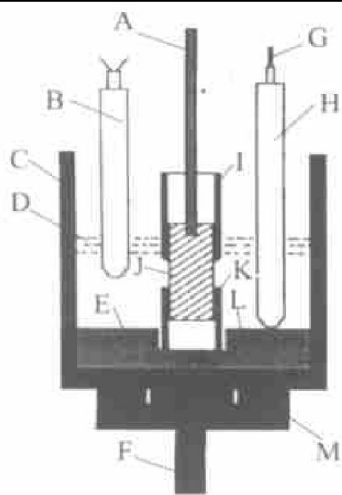


图 1 实验电解槽配置图

Fig. 1 Schematic illustration of experimental cell

A—Steel rod; B—Pt-Pt(10%) Rh thermocouple; C—Graphite crucible; D—Molten salt; E—Sintered alumina plate with a hole; F—Steel lead for cathode; G—Tungsten wire; H—Aluminium reference electrode; I, K—Sintered alumina sheaths; J—Carbon anode; L—Sintered alumina plate; M—Graphite support

性较好, 且易于制作, 本实验采用铝参比电极。

在 N_2 气氛中, 程序控温仪控制试验电炉将电解质温度升高到 $(970 \pm 1)^\circ\text{C}$ (测温热电偶温度) 后, 插入阳极试样和参比电极, 40 min 后电解质温度回升到 $(970 \pm 1)^\circ\text{C}$ 后, 用外接 0.01Ω 标准电阻的 EG&G Model 371 恒电流/电位仪控制阳极电流密度在一定变化范围内, 于恒电流条件下进行阳极过电位测试, 每次实验连续测量 2 个阳极。阳极和参比电极间的欧姆压降由“改进断电流法”^[7] 确定。实验数据经计算机处理后, 可得 Tafel 曲线、Tafel 斜率和交换电流密度, 以表征各类试验阳极的电化学活性。

2 结果与讨论

表 1, 表 2 和图 2 表明: 在 1100°C 下焙烧的阳极中添加不同含量的 AlF_3 可不同程度地降低阳极过电位, 在 $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ 的电流密度下, 含 1.0% AlF_3 的试验阳极过电位比空白阳极降低 61 mV ; 与此类似, 1250°C 下焙烧的阳极的过电位也受 AlF_3 的影响, 但是其受影响的程度相对减小, $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ 的电流密度下, 添加 0.5% AlF_3 的试验阳极的过电位, 比空白阳极过电位降低 21 mV , 添加 1.5% AlF_3 的试验阳极过电位反而略有提高。

炭素材料的热处理温度对其结构会产生较大影响, 阳极各项基本性能(如电导率、空气/ CO_2 反应活性、炭渣量、表观密度和抗热震性能等)都不同程度地受到焙烧温度的影响。实际生产中通过提高阳极的焙烧温度可降低阳极活性, 减少阳极的选择性氧化。表 1 也表明阳极的表观密度和电导率随阳极焙烧温度的提高而增大。有关阳极焙烧温度对阳极的电化学活性影响的报道不多, 人们一般认为阳极的电化学活性与阳极的空气/ CO_2 反应活性相似(有时甚至将两者等同), 将随阳极的焙烧温度的提高而下降。但是从图 2 和表 2 可发现, 经 1100°C 焙烧和 1250°C 焙烧的相同配方空白阳极的过电位基本一致, 在 $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ 下, 分别为 0.466 V 和 0.463 V 。表 1 中 1250°C 下焙烧阳极的 CO_2 反应活性反而高于 1100°C 下焙烧阳极的 CO_2 反应活性, 分别为 $230 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $213 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。Jarek 和 Thonstad^[8] 曾发现, 在 $970 \sim 1100^\circ\text{C}$ 范围内, 焙烧温度对阳极过电位无明显影响, 1250°C 下焙烧阳极的过电位反而有所下降。出现这种现象的原因可能是提高阳极焙烧温度不但使阳极中沥青焦的结构更趋稳定、活性降低, 同时还会发生其他的一些物理化学过程。阳极中杂质 S 将在高温下以各种方式脱除, 一般认为阳极中的 S 可与其它具有催化活性的碱金属杂质结合, 形成稳定化合物, 使碱金属杂质失去催化活性从而降低了阳极的活性。当这些 S 在高温下脱除时, 碱金属杂质又将重新具备催化活性, 从而起到提高阳极 CO_2 反应活性、降低阳极过电位的作用。另外阳极高温焙烧脱除 S 的同时, 阳极的空隙率也将提高, 从而有可能增大阳极反应面积, 降低实际电流密度, 起到降低阳极过电

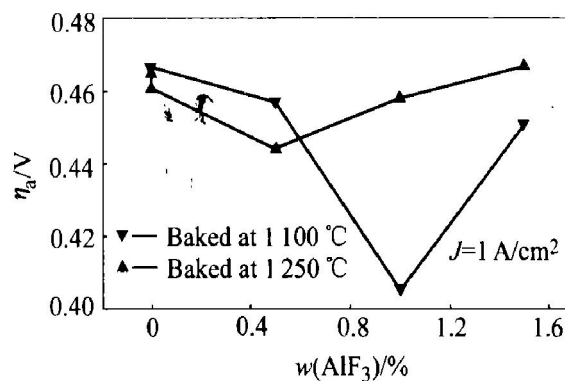
图 2 不同焙烧温度下 AlF_3 掺杂对阳极过电位的影响Fig. 2 Effect of AlF_3 dopant on overpotential of carbon anode at various temperature

表 1 AlF_3 掺杂阳极的物理化学性能

Table 1 Physical and chemical properties of carbon anodes doped with AlF_3

Sample No.	$w(\text{AlF}_3)/\%$	Apparent density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Electric conductivity/ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Reactivity in air/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Reactivity in CO_2 / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Baking temperature/ $^{\circ}\text{C}$
UN1	0	1.439	144	332	213	1 100
AF1	0.5	1.480	153	164	196	1 100
AF2	1.0	1.479	145	59	133	1 100
AF3	1.5	1.495	146	71	129	1 100
UN2	0	1.473	158	265	226	1 250
UN3	0	1.489	147	254	233	1 250
AF4	0.5	1.486	154	131	213	1 250
AF5	1.0	1.450	147	36	139	1 250
AF6	1.5	1.465	149	30	112	1 250

表 2 AlF_3 掺杂阳极过电位

Table 2 Overpotential of carbon anodes doped with AlF_3

Sample No.	$w(\text{AlF}_3)/\%$	a/V	b/V	η_a/V
UN1	0	0.466(± 0.002)	0.120(± 0.003)	± 0.015
AF1	0.5	0.457(± 0.002)	0.112(± 0.003)	± 0.010
AF2	1.0	0.405(± 0.002)	0.105(± 0.003)	± 0.014
AF3	1.5	0.451(± 0.001)	0.110(± 0.002)	± 0.009
UN2	0	0.465(± 0.001)	0.115(± 0.002)	± 0.008
UN3	0	0.461(± 0.002)	0.114(± 0.004)	± 0.011
AF4	0.5	0.444(± 0.001)	0.103(± 0.002)	± 0.005
AF5	1.0	0.458(± 0.001)	0.105(± 0.002)	± 0.007
AF6	1.5	0.467(± 0.001)	0.105(± 0.002)	± 0.007

阳极的空气/ CO_2 反应活性进行了测试, 结果如表 1、图 4 和图 5 所示, 阳极的空气反应活性和 CO_2 反应活性均随 AlF_3 的添加而降低。

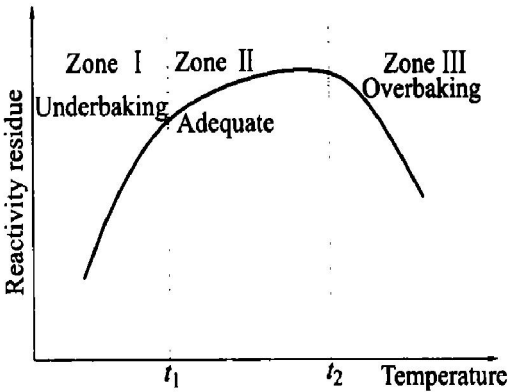


图 3 阳极焙烧温度对阳极活性的影响^[9]

Fig. 3 Effect of baking temperature on reactivity of carbon anode^[9]

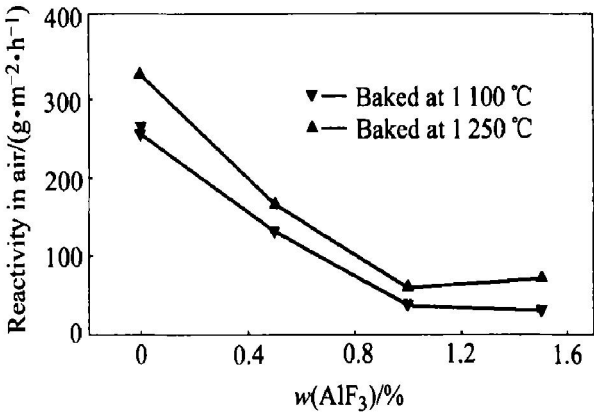


图 4 不同焙烧温度下 AlF_3 掺杂对阳极空气反应活性的影响

Fig. 4 Effect of AlF_3 dopant on reactivity of carbon anode in air at various temperature

阳极的空气/ CO_2 反应活性是影响阳极过量损耗的重要因素。如前所述, AlF_3 曾被作为添加剂以

位之效果。

Coste 和 Schneider^[9] 研究阳极焙烧温度和真密度对阳极空气/ CO_2 反应活性的影响后, 提出如图 3 所示的影响机理示意图。图中 Zone I 代表的是低温焙烧区, 相应于自焙阳极, 在该区阳极活性主要取决于阳极中粘结剂沥青结焦的活性, 并且随着温度的提高而迅速降低(Reactivity residue 迅速提高); 图中 Zone II 代表的是中温焙烧区, 相应于一般的预焙阳极, 在该区阳极活性主要取决于阳极中骨料石油焦的活性, 并且随着温度的提高而缓慢降低(Reactivity residue 缓慢提高); 图中 Zone III 代表的是高温焙烧区, 实际生产中较为少见, 常见于有关的试验阳极, 本实验 1 250 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧的阳极即属此区, 阳极活性主要取决于阳极 S 脱除程度及其对阳极空隙率的影响, 并且随着温度的提高而迅速提高(Reactivity residue 迅速降低); Zone III 的起始温度 t_2 取决于阳极原料的含 S 量, 高 S 焦(2.4% S)时 t_2 为 1 160 $^{\circ}\text{C}$, 低 S 焦(1.1% S)时 t_2 为 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 。

在研究添加 AlF_3 对阳极过电位影响的同时, 对

各种方式掺入阳极, 以减少阳极电解炭耗。Braunswarth 等^[10]报道, 在侧插自焙槽上, 阳极添加 AlF_3 可降低阳极电解炭耗。Sorlie 等^[11]则发现阳极电解炭耗随 AlF_3 添加量增加将出现最小值, 高含量 AlF_3 反而提高阳极的电解炭耗。

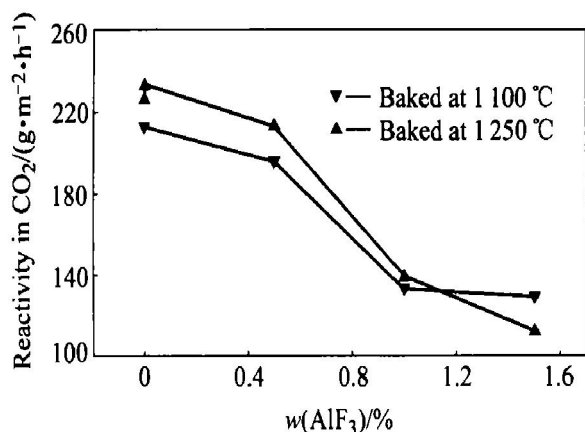


图 5 不同焙烧温度下 AlF_3 掺杂对阳极 CO_2 反应活性的影响

Fig. 5 Effect of AlF_3 dopant on reactivity of carbon anode in CO_2 at various temperature

阳极中加入 AlF_3 将提高阳极的灰分含量, 但不会象别的添加剂(如 B_2O_3)对电解质和阴极铝液造成污染, 也不会提高阳极过电位。因此, 在一定条件下, 阳极中添加 AlF_3 可同时达到降低阳极炭耗和降低电能消耗的效果。但是, AlF_3 对阳极过电位和对阳极的空气/ CO_2 反应活性的影响具有相似性, 同时又有矛盾, 单凭现在的实验数据还无法圆满地给予解释。 AlF_3 等含铝添加剂对阳极的电化学活性和空气/ CO_2 反应活性的影响及其作用机理还有待深入研究。

3 结论

1) 在一定条件下, 阳极中添加 AlF_3 既可降低阳极的空气/ CO_2 反应活性, 也可降低阳极过电位(提高阳极的电化学活性), 可同时达到降低阳极炭耗和降低电能消耗的效果, 具有广阔的应用前景。

2) 随着焙烧温度的提高, 阳极的电化学活性及其空气/ CO_2 反应活性并未相应降低。其原因可能是, 提高阳极焙烧温度不但使阳极中沥青焦的结构更趋稳定、活性降低, 同时还会发生 S 的高温脱除, 使得碱金属杂质重新具备催化活性, 从而起到提高阳极 CO_2 反应活性、降低阳极过电位的作用。

REFERENCES

- [1] Thonstad J, Fellner P, Haarberg G M, et al. Aluminium Electrolysis: Fundamentals of the Hall-Heroult Process, 3rd ed [M]. Dusseldorf: Aluminium-Verlag, 2001. 162 - 169.
- [2] 刘业翔. 功能电极材料[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996. 247 - 248.
LIU Ye-xiang. Functional Electrode Material [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996. 247 - 248.
- [3] Aanvik M, Solie M, Oye H A. Reactivity and texture of cokes doped with aluminium compounds [A]. Peterson R D. Light Metals [C]. Warrendale, Pennsylvania: TMS, 2000. 555 - 563.
- [4] 王洪. 氟化铝阳极糊的研制与应用 [J]. 轻金属, 1993, 30(6): 41 - 43.
WANG Hong. Study and application of anode paste doped with AlF_3 [J]. Light Metals, 1993, 30(6): 41 - 43.
- [5] 于亚鑫, 邱竹贤, 董贞俭. 三氟化铝在炭阳极中的作用 [J]. 轻金属, 1998, 35(7): 45 - 47.
YU Ya-xin, QIU Zhu-xian, DONG Zhen-jian. Function of the AlF_3 in carbon anode [J]. Light Metals, 1998, 35(7): 45 - 47.
- [6] 赖延清. 铝电解节能节碳的深层研究—炭素阳极电化学活性和空气/ CO_2 反应活性的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2001.
LAI Yan-qing. A deep investigation of energy saving and carbon saving in aluminium electrolysis—electrochemical reactivity and air/ CO_2 reactivity of carbon anode [D]. Changsha: Central South University, 2001.
- [7] YANG Jiar-hong, LAI Yan-qing, XIAO Jin, et al. Measurement of anodic overvoltage by a modified current interruption method in cryolite-alumina melts [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(1): 121 - 127.
- [8] Jarek S, Thonstad J. Wetted surface area and polarization potential of carbon anodes in cryolite-alumina melts [A]. Zabreznik R D. Light Metals [C]. Warrendale, Pennsylvania: TMS, 1987. 399 - 405.
- [9] Coster B, Schneider J P. Influence of coke real density in anode reactivity consequence on anode baking [A]. Gordon M B. Light Metals [C]. Warrendale, Pennsylvania: TMS, 1994. 583 - 589.
- [10] Braunworth V A, Brown J A, Hollingshead E A. The addition of aluminium fluoride to soderberg paste [A]. Rentsch R. Light Metals [C]. New York: The Metallurgical Society of AIME, 1975. 325 - 360.
- [11] Sorlie M, Kuang Z, Thonstad J. Gas reactivity and electrolytic consumption of aluminium cell anodes with aluminium

um fluoride[J]. Carbon, 1993, 31(5): 677-682.

Effect of AlF_3 dopant and baking temperature on overpotential of carbon anode in aluminium electrolysis

LAI Yarr qing, QIN Qing-wei, LI Qing-yu, LI Jie, LIU Ye-xiang

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

Abstract: The anode samples doped with different content of AlF_3 were prepared. Based on their physical and chemical properties test and anodic overpotential measure by so called modified current interruption technique, the effects of AlF_3 dopant and baking temperature on the overpotential of carbon anode were studied. The results show that, the overpotential of carbon anodes as well as their air/ CO_2 reactivity can be decreased by doping with certain content of AlF_3 ; resulting from some factors such as the elimination of S at high temperature, the decreases of anodic overpotential and air/ CO_2 reactivity with temperature increase have not been found as previous reported.

Key words: anodic overpotential; AlF_3 ; dopant; baking temperature; aluminum electrolysis

(编辑 吴家泉)