

铝电解槽炭阴极石墨化影响因素^①

姚广春 张晓明 司 仑 纪周礼 孟庆利

(东北大学有色冶金系, 沈阳 110006)

摘 要 普通无烟煤基阴极炭块在铝电解槽中使用4个月左右就石墨化。为了研究此石墨化机理, 利用20 kW工频炭管炉进行了包括在炭素试样中添加NaF, Na₃AlF₆, Na₂CO₃等并在炭素试样上通入直流电的试验。试验温度为1400~1800℃, 提高温度的目的是为了加速炭素试样的石墨化过程; 在高温下, Na₂CO₃能够与碳发生反应生成金属钠蒸气。试验结果表明, 这些因素都能使炭素试样的石墨化度增大, 都具有一定的催化作用。铝电解槽炭阴极的石墨化可能是由于氟盐、金属钠和直流电场综合作用的结果。

关键词 炭阴极 石墨化度 催化

中图法分类号 TF821

工业铝电解槽中阴极炭块的低温石墨化现象是令人感兴趣的。普通无烟煤基阴极炭块在铝电解槽中使用4个月左右就转变成石墨, 其石墨化程度与经2500℃石墨化处理的无烟煤相当^[1, 2]。而在铝电解槽中阴极炭块的温度只有850~1000℃, 显然, 这是由于催化作用的结果。

对铝电解槽炭阴极中渗入物质进行的X射线衍射物相分析结果表明, 渗入到炭阴极中的主要物质是NaF, Na₃AlF₆, CaF₂, Al₂O₃等^[3, 4]; 另外还有金属钠^[5], 它渗入到炭的层间。Dell^[1]认为炭阴极的石墨化是由于金属钠的渗入和析出作用的结果。此外, 炭阴极始终处在直流电场作用下, 直流电场也可能是一个影响因素。对于这些认识, 在实验上并没有得到证实, 因此, 铝电解槽炭阴极石墨化机理仍是一尚待研究的问题。

为了研究铝电解槽炭阴极石墨化机理, 我们进行了在炭素材料试样中添加NaF, Na₃AlF₆, Na₂CO₃等和附加直流电场的试验, 研究这些因素对炭素材料石墨化的影响。试验

结果表明它们都具有一定的催化作用。

1 试验方法

1.1 试样制备

炭素材料试样以沥青焦为骨料, 以煤沥青为粘结剂。先将沥青焦和煤沥青都破碎成小于1 mm的粉备用。按设计的配方称取沥青焦粉、煤沥青粉和添加剂, 混合均匀, 在制团机上压制成 $d 20 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 圆柱形试样。将成型后的炭试样焙烧到900℃。

添加剂分别为NaF, Na₃AlF₆, Na₂CO₃等。

1.2 试验过程

试验是在工频炭管炉中进行的, 试验装置如图1所示。炭试样放在发热炭管的纵向中间部位。用钨铼热电偶测量炭试样温度, 试验前测量出热电偶测点与炭试样位置的温度偏差。炭管内通入氩气, 以保护炭试样和热电偶免遭氧化。当炭试样加热到规定温度后, 恒温2 h。

对于附加直流电场的炭试样, 在其两端各钻一个 $d 10 \text{ mm}$ 的螺孔, 用两根带有 $d 10 \text{ mm}$

① 国家自然科学基金资助项目 59374157 收稿日期: 1997-04-30; 修回日期: 1997-09-12

姚广春, 男, 50岁, 教授, 博士

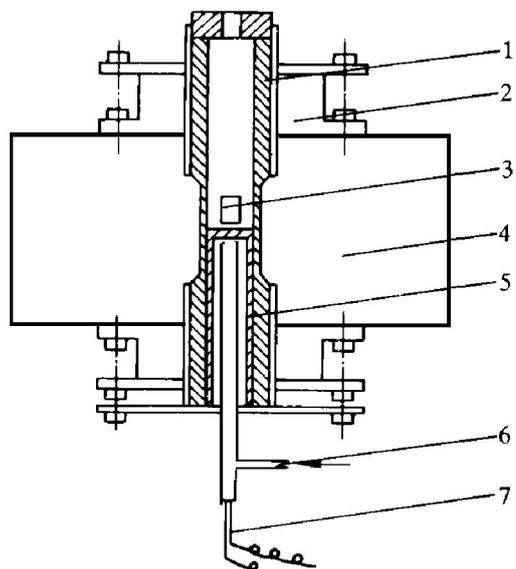


图1 试验装置图

Fig. 1 Experiment device

- 1—Graphite tube, 2—Cooling waterpipe,
- 3—Carbon sample, 4—Insulating layer,
- 5—Sustain shelf, 6—Argon pipe,
- 7—Thermo couple

螺纹的石墨棒旋紧。石墨棒从炭管上、下口伸出炉外，与直流电源的正、负极相连接。

1.3 试样分析

将试验后的炭试样破碎，用 X 射线衍射仪测量 002 峰的衍射角 2θ 和半高宽 β_1 ，然后利用下式计算出层间距 d_{002} 值：

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

式中 λ 为射线波长，此处为 0.15418 nm。

根据 Sherrer 公式^[6] 计算出微晶厚度 L_c ：

$$L_c = \frac{k\lambda}{B_1\cos\theta} \quad (2)$$

式中 k 为系数，此处取 k 值为 1。

根据 Maire 公式^[7] 计算出石墨化度 G ：

$$G = \frac{0.3440 - d_{002}}{0.3440 - 0.3354} \quad (3)$$

式中 d_{002} 的单位为 nm。

2 试验结果

2.1 氟盐对炭阴极石墨化的影响

在 1500 °C 和 1800 °C 温度下，进行了添加 NaF，Na₃AlF₆ (10%) 的试验，有添加剂和无

添加剂炭试样的 X 射线衍射分析结果列在表 1 中。在 1500 °C 下，有添加剂和无添加剂的炭试样层间距 d_{002} 都大于 3.440 Å，没有石墨化迹象。在 1800 °C 下，添加 NaF，Na₃AlF₆ 炭试样的层间距 d_{002} 比无添加剂的有所减小，石墨化程度有所增大，表明这些氟盐对促进炭阴极石墨化有一定的影响。

2.2 金属钠对炭阴极石墨化的影响

在铝电解过程中产生的金属钠会向炭阴极渗透，并渗入炭的晶格中。为了研究金属钠对炭阴极石墨化的影响，在 1500 °C，1800 °C 下，分别进行了添加 NaF，Na₃AlF₆ 和 Na₂CO₃ 试验。在高温下，Na₂CO₃ 能够与炭反应，生成金属钠：

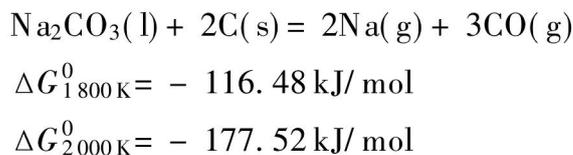


表 1 添加 NaF, Na₃AlF₆ 炭试样分析结果

Table 1 Results of adding NaF, Na₃AlF₆ to carbon sample

No.	t/ °C	Additive	d_{002}/ nm	G/ %
1	1500	-	0.3442	0
2	1500	Na ₃ AlF ₆	0.3446	0
3	1500	NaF	0.3449	0
4	1800	-	0.3424	18.60
5	1800	Na ₃ AlF ₆	0.3411	33.72
6	1800	NaF	0.3409	36.05

添加 NaF 和 Na₂CO₃，Na₃AlF₆ 和 Na₂CO₃ 的炭试样以及无添加剂炭试样的 X 射线衍射分析结果列在表 2 中。添加 NaF 和 Na₂CO₃，Na₃AlF₆ 和 Na₂CO₃ 炭试样的层间距比无添加剂试样的层间距明显减小，石墨化程度明显增大。由表 1 和表 2 中的分析结果对比可知，添加 Na₂CO₃ 以后，炭试样的层间距比只添加氟盐时减小，石墨化度加大。试验结果表明，金属钠对炭阴极石墨化起促进作用。

2.3 直流电场对炭阴极石墨化的影响

在铝电解过程中，强大的直流电经炭阴极由槽底流出，炭阴极始终处在直流电场的作用

表2 添加 NaF 和 Na_2CO_3 , Na_3AlF_6 和 Na_2CO_3 炭试样分析结果

Table 2 Results of adding NaF and Na_2CO_3 , Na_3AlF_6 and Na_2CO_3 to carbon sample

No.	$t/^\circ\text{C}$	Additive	d_{002}/nm	L_c/nm	$G/\%$
1	1500	-	0.3443	8.76	0
2	1500	Na_2CO_3 , Na_3AlF_6	0.3429	10.95	12.79
3	1500	Na_2CO_3 , NaF	0.3426	13.23	16.28
4	1800	-	0.3426	13.99	16.28
5	1800	Na_2CO_3 , Na_3AlF_6	0.3393	20.23	54.64
6	1800	Na_2CO_3 , NaF	0.3395	17.43	52.33

下。为了研究直流电场对炭试样石墨化的影响,进行了在炭试样上通入不同电流密度的直流电的试验:在炭试样中添加 3% Na_2CO_3 和 4% NaF,将试样加热到 1800 $^\circ\text{C}$,观测炭试样的石墨化度与电流密度的关系并绘示在图 2 中。试验结果表明,随着在炭试样上通入的直流电流密度增大,炭试样的层间距 d_{002} 减小,石墨化度增大,这说明直流电场对炭阴极石墨化也起促进作用。

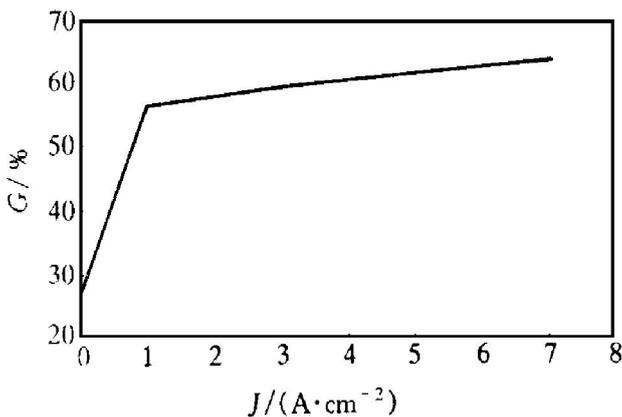


图2 炭试样的石墨化度与电流密度的关系

Fig. 2 Relationship between graphitization degree and current density

2.4 不同温度下氟盐、钠及电场的综合影响

在铝电解过程中,炭阴极始终处在氟盐、金属钠及直流电场的综合作用下。为了研究这些因素对炭阴极石墨化的综合影响,进行了在不同温度条件下,添加 NaF, Na_2CO_3 的炭试样并通入 5 A/cm² 直流电,与不通电的无添加剂炭试样的对比试验。两种炭试样的石墨化度随温度变化关系绘示在图 3 中。试验结果表

明,不通电无添加剂炭试样的层间距(d_{002})在温度高于 1700 $^\circ\text{C}$ 以上才稍见减小,石墨化度稍有变化;添加 NaF, Na_2CO_3 并通入 5 A/cm² 直流电的炭试样比不通电无添加剂的炭试样,层间距(d_{002})明显减小,石墨化程度明显增大,当温度高于 1700 $^\circ\text{C}$ 以上时,两种试样的石墨化程度差别更大。

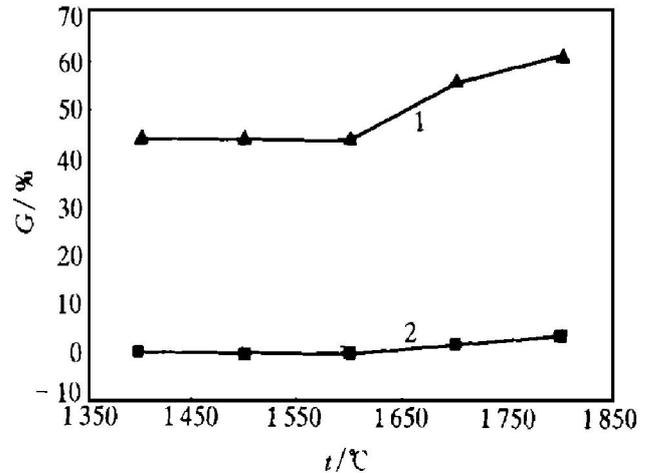


图3 两种试样的石墨化度随温度变化的关系

Fig. 3 Curves of carbon sample graphitization degree with temperature

1—Adding NaF, Na_2CO_3 , current 5 A/cm²;

2—No additives, no current

试验结果表明,NaF,金属钠(Na_2CO_3 与炭反应产生)和直流电场的综合作用,可以促进炭素材料的石墨化,当温度高于 1700 $^\circ\text{C}$ 时,它们的作用更明显。

3 讨论

试验结果表明,NaF, Na_3AlF_6 等氟盐和金属钠都能影响炭素材料的石墨化,对炭素材料的石墨化起催化作用;直流电场对炭素材料的石墨化也有促进作用,它们的催化影响在 1700 $^\circ\text{C}$ 以上的高温下更明显。这是因为,高温时它们的催化速度较快,同时炭素材料向石墨转化速度加快;相反,在低温时,炭素材料向石墨转化的速度较慢。在普通铝电解槽中,炭阴极所处的温度只有 850~1000 $^\circ\text{C}$,由于氟盐、金属钠和直流电的催化速度较慢,炭阴极

要经过4个月的漫长时间才能石墨化。然而,如果没有这些因素的影响,炭阴极经过再长时间也不会达到石墨化。

4 结论

影响铝电解槽炭阴极石墨化的因素有氟盐(NaF, Na₃AlF₆等),金属钠和直流电场,在它们的综合作用下,炭阴极由无定形炭逐渐地向石墨转化。

REFERENCES

- 1 Dell M B. Extractive Metallurgy of Aluminium, 1963, 2: 403.
- 2 Yao Guangchun(姚广春). The Properties and Production Technology of Metallurgical Carbon Materials (冶金炭素材料性能及生产工艺). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992: 212.
- 3 Qiu Zhuxian(邱竹贤), Yao Guangchun(姚广春) *et al.* The Interface Phenomena and Interface Reaction in Aluminum Electrolysis(铝电解中界面现象及界面反应). Shenyang: Northeastern University Press, 1986: 187.
- 4 Yao Guangchun(姚广春) and Qiu Zhuxian(邱竹贤). Journal of Northeast Institute of Technology(东北工学院学报), 1985, (2): 53.
- 5 Qiu Zhuxian(邱竹贤). Aluminium Smelting in Pre-baked Anode Cell(预焙槽炼铝). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988: 473.
- 6 Sherrer P. Nachr Ges Wiss, Gottingen 2. 1918, 98.
- 7 Maire J and Mering J. In: Chemistry and physics of carbon, Vol. 6. New York, 1970, 125.

EFFECT FACTORS OF CARBON CATHODE GRAPHITIZATION IN ALUMINA REDUCTION CELLS

Yao Guangchun, Zhang Xiaoming, Si Lun, Ji Zhouli and Meng Qingli

*Department of Nonferrous Metallurgy,
Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China*

ABSTRACT The general anthracite carbon cathode used in alumina reduction cell after about 4 months can become graphitization. It is an interesting graphitization phenomenon at low temperature. In order to study the graphitization mechanism, some experiments were carried out in a 20kW carbon tube furnace. The experiments involved adding additives NaF, Na₃AlF₆, Na₂CO₃ to carbon samples, setting up direct current on carbon samples. The experiment temperature was in range of 1400~1800 °C. To raise the experiment temperature is to accelerate the graphitization of carbon samples. Na₂CO₃ can react with carbon to produce metallic sodium vapor at high temperature. It was found that all these factors can enhance the graphitization centigrade of carbon samples, and they all have some catalytic action on the carbon graphitization. The experiment results showed that the carbon cathode graphitization in alumina reduction cells may be due to the synthetical actions of fluoride, sodium and direct current.

Key words carbon cathode graphitization catalytic

(编辑 袁赛前)