

铝电解槽 TiB_2 涂层阴极技术^①

黄永忠 刘业翔 王化章 肖 劲

(中南工业大学冶金系, 长沙 410083)

摘 要 将含有 TiB_2 、碳纤维和热固性粘结剂的涂料, 涂敷到铝电解槽的阴极基体上, 制备出可润湿的阴极表面。经固化和碳化后, 涂层和碳质基体材料的粘结力强, 热膨胀匹配性好。每台硼化钛涂层阴极试验槽能节省 NaF 250~ 300 kg, 试验槽的电流效率高出对比槽 1.44%, 能耗降低 175~ 211 $\text{kW} \cdot \text{h/t}$ Al 。

关键词 铝电解槽 硼化钛粉 阴极涂层

自 1886 年 Hall-Héroult 电解炼铝法问世至今, 其基本原理和主要设备——铝电解槽均无根本性变化。传统的电解炼铝方法采用消耗性炭素阳极和易破损的炭质阴极, 这带来了一系列缺点, 如能耗大、设备单位面积产能低、电解槽难密闭造成环境污染严重、不易实现机械化而导致操作强度大, 等等。因此, 从五十年代以来的半个多世纪里, 法、德、英、美和前苏联等国铝行业的技术人员就致力于研究一种新型铝电解槽^[1-3]。他们认为成功的关键是能否探寻出难消耗的阳极或阴极材料以取代传统的炭质电极。就阴极而言, 在探索了许多种材料之后, 目标逐渐集中到研究硼化钛阴极材质上来。

铝电解槽阴极是由槽底砌筑的炭块和在上面覆盖的约 20 cm 铝液构成。槽破损主要是阴极炭块的破损, 槽的寿命一般为 4 a, 在不利的条件下, 这个期限还会缩短。大量的研究和生产实践证实, 炭素材料的损坏是由于电解时出现的钠、电解质和金属铝液的浸入使炭块膨胀变形所致。在铝生产时, 加入的氧化铝常在槽底生成沉淀, 严重时导致槽底局部绝缘。由于炭阴极被铝润湿性能差, 这不但加剧了槽沉淀形成过程, 还会使冰晶石熔体浸入炭块, 使之膨胀; 渗漏至阴极钢棒致使铝中含铁量升高,

情况继续恶化就迫使停槽。此外, 为了保证熔融铝与阴极炭块的有效接触, 槽内必须保持相当高的铝液层。槽底的部分区域绝缘和较高铝液层带来的问题是: 电磁力引起铝液层运动和不断波动, 为了避免铝和阳极短路, 需保持一定的极距, 这一切将使电流效率降低和电能消耗增加。

研究表明: 硼化钛是唯一在铝中溶解度很小、导电率高、且能为铝润湿的材料。润湿性好就可直接在阴极炭块表面上沉积一薄层铝液, 提高导电率和耐腐蚀性能。如果用硼化钛材料部分或全部取代传统的炭质阴极, 就将向人们展示这样一种可能性, 用装备 TiB_2 阴极材料的电解槽进行生产, 经济指标将大幅度改善。如果和惰性阳极相配合, 技术人员能设计各种类型的新型铝电解槽^[1], 将会使铝工业工艺获得重大突破。

国内这方面研究工作起步较晚。70 年代初抚顺铝厂开始了新型铝电解槽的研究工作。1992 年 12 月抚顺铝厂一台 30 kA 硼化钛砌块式阴极电解槽和一台 60 kA 硼化钛涂层阴极试验槽通过了专家鉴定, 据文献[4], TiB_2 涂层阴极电解槽较同类型普通电解槽电流效率提高 2%~ 3%。 TiB_2 涂层阴极表面干净, 不易生成沉淀或结壳, 大大减轻了工人劳动强度, 得到

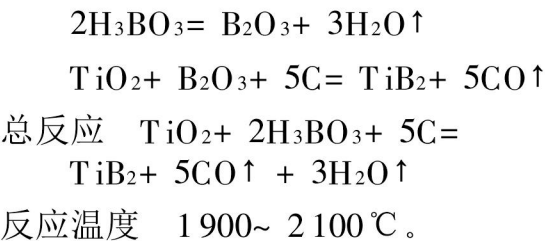
① 国家自然科学基金和国家经贸委资助项目 收稿日期: 1995- 11- 09; 修回日期: 1996- 01- 10 黄永忠, 男, 58 岁, 教授

电解工欢迎。其硼化钛粉系由该厂废钛粒和单体硼合成而成。刘业翔^[5]进行了硼化钛粉生产和铝电解槽硼化钛阴极涂层的系统研究工作。在实验室研究的基础上,建立了炭热反应法制硼化钛粉工业生产线。不断改进硼化钛涂层料的配方,并在国内数十台不同类型工业铝电解槽上成功应用。

1 硼化钛粉的生产

硼化钛是一种高技术材料,它的熔点高(2 980℃),导电率高(室温电阻率 $1.2\times 10^{-7}\Omega\cdot\text{m}$),致密性能好(密度 4.45 g/cm^3),硬度大(莫氏硬度大于9);耐熔融铝液和冰晶石熔体的浸蚀;能被铝等金属良好润湿,铝液在TiB₂板上的润湿角是57°而在普通碳块,半石墨质块和石墨块上的润湿角均为180°。

在1990年以前,国内仅有少数实验室生产少量硼化钛粉,成本甚高。我们从硼化钛的各种制备方法(熔盐电解法,碳化物高温反应法,卤化物反应法,碳热还原法和金属钛和硼直接合成法等)中,选用了主要原料是价廉的钛白粉、硼酸和碳的碳热还原法,首先在实验室制成了合格的硼化钛粉,其化学反应式如下:



考虑到生产此种产品反应温度会高达2 000℃左右,能源消耗占成本绝大部分,为此设想出利用碳素工厂的废热搭载生产硼化钛粉的一套方法^[5],并从1990年起先后与数家工厂合作,在工厂中生产出符合要求的硼化钛粉。表1列出了几批工业规模生产的硼化钛粉的分析数据。从表中看到工业生产的产品,其中B, Ti 和C 三种元素的总含量大于93%,能满足铝电解槽炭质阴极涂层的需要。为此,于1990年在合肥铝厂建立了国内第一条硼化钛

粉工业生产线。因为采用的原料是一般的化工产品,来源广,价廉,而高温反应所耗能量为工厂之余热,所以硼化钛粉的生产成本就大幅度降低。目前国内硼化钛粉售价仅为国际市场的1/4~ 1/5。

表 1 工业生产的硼化钛粉成分含量

批号	质量分数/ %				
	Ti	B	C	O	Ti+ B+ C
1	62.80	30.15	3.52	1.88	96.47
2	62.40	31.19	0.33	5.95	93.92
3	61.80	30.98	0.35	6.65	93.13
4	62.90	30.22	0.71	5.00	93.83

2 工业铝电解槽硼化钛涂层阴极试验

自1987年以来,我们系统研究了以碳质材料为基体的硼化钛涂层和配方试验。制订出一整套在工业铝电解槽上实施碳质阴极TiB₂涂层、固化和炭化的技术^[6, 7],工业槽涂层配料由以下4部分组成:

(1) 阴极骨架材料

硼化钛粉和炭纤维的质量分数为45%~ 78%。

硼化钛粉是一种难熔硬质材料(RHM),是涂层中的主要组成部分。所用工业纯硼化钛粉的粒度为0.15~ 0.04 mm。

炭纤维的作用是增加涂层强度,避免出现大的裂纹,并在固化和碳化时释放应力。它有助于调节涂层和基体之间的膨胀系数。

(2) 粘结剂

由沥青和有机树脂组成的粘结剂,其质量分数为15%~ 35%组成的配合要满足下列性能要求:使涂层和碳质基体的匹配性能好,固化和碳化后两者的膨胀百分数调节在±0.2%以内;折碳量大于30%;有机树脂中包含的气体释放剂,可以保证在固化过程中从涂层中渗出,然后挥发的液体能在涂层中产生小的“通道”,使挥发组分可以放出而不致于在涂层表面产生裂纹。

(3) 固化剂

固化剂主要为无机酸 (磷酸和硫酸) 加无水乙醇形成的酸酯 (如硫酸乙酯, 磷酸三乙酯等), 其质量分数为 8%~13%。它是一种促进树脂聚合的物质, 为了适应工业槽涂层质量之要求, 它的配合量必须适当, 否则会导致涂层失败。固化和碳化后的涂层, 其消蚀率应接近碳基体在相同环境中的消耗率, 如果涂层中硼化钛材料与碳基体中的消蚀或晶间浸蚀速率不一致, 可能由于其中的某一种先耗尽而导致涂层表面迅速损坏, 并产生涂层表面“飘浮”现象。

(4) 混合溶剂

混合溶剂是酮(如丙酮, 丁酮)、醇(如无水乙醇)、酯(如乙酸丁酯, 乙酸戊脂)类溶剂中的一种或几种的混合物, 质量分数为 12%~22%, 它的目的是降低树脂的粘度, 增加树脂、骨料和碳块的润湿性, 增加涂料的流动性和利于涂层施工。

涂层上槽后, 要进行固化和碳化。涂层必须遵循严格的固化制度, 它是保证涂层质量的关键步骤。碳化过程结合电解槽的焙烧进行。

3 效果与讨论

从 1990 年 5 月第一台有硼化钛涂层的铝电解工业槽启动运行以来, 已过去了 5a, 这期间我们先后在兰州连城铝厂等国内 6 家铝厂的 58 台生产槽上采用了硼化钛涂层阴极。几年的实践证明, 效果十分显著。总结起来有:

我们研究的硼化钛涂层, 可以普通碳块、半石墨质碳块、半石墨化碳块和石墨为基体。涂层与基体结合牢固 (大于 71 kg/cm²), 其结合强度大于基体抗拉强度。在高温熔体中, 涂层与基体的匹配性能好, 迄今为止, 没有发现一台工业铝试验槽有涂层飘浮现象。表 2 中列出了 45 kA 工业铝电解系列中硼化钛涂层试验槽与对比槽中原铝含 Ti 量分析结果, 第一批试验槽运行至今已超过 5a。

根据表 2 中试验槽与对比槽中原铝含钛量

差值, 可以大约推算涂层损失的数量。由于分析时间持续了 30 个月, 可以说涂层是由表及里均匀损失的。按 45 kA 电解槽的电流效率为 88%, 每年每台槽产铝约 116.5 t, 根据表 2 中的差值的平均数可算出每年从涂层转入铝液的 Ti 量为 0.97 kg, 换算成硼化钛, 还不到涂层中硼化钛量的三分之一。因此国外资料中谈及有硼化钛涂层的铝电解槽的寿命能够延长至 2000 d 以上是有其根据的。

表 2 TiB₂ 试验槽与对比槽原铝含 Ti 量分析

分析时间 (年-月-日)	试验槽 Ti / %	对比槽 Ti / %	差值 / %
1990- 07- 08	0.003 6	0.002 4	0.001 2
1990- 09- 08	0.006 0	0.004 0	0.002 0
1990- 10- 18	0.005 5	0.005 2	0.000 3
1990- 11- 18	0.003 8	0.003 1	0.000 70
1990- 12- 08	0.003 6	0.002 3	0.001 3
1991- 02- 08	0.001 8	0.001 0	0.000 80
1991- 03- 08	0.002 1	0.001 4	0.000 70
1992- 12- 18	0.001 7	0.002 0	0.000 33
1992- 12- 28	0.002 1	0.001 6	0.000 47
1993- 01- 08	0.001 9	0.001 4	0.000 50

涂层的导电性优于普通碳块, 槽底电压降有所降低。

涂层阴极与铝的润湿性能好, 能阻挡电解质向基体渗透。在 75 kA 试验槽上每次启动时可以少加 250~300 kg 氟化钠, 显然这种性能表现出在关键的启动期能减少钠对槽底炭块的渗透量, 是延长电解槽寿命的有利因素。涂层槽的槽底干净, 沉淀少。硼化钛涂层槽性能优良的直接效果是电流效率普遍提高, 直流电耗下降。

表 3 列出了连城铝厂 3 台 75 kA 试验槽与 3 台对比槽运行 210 d 的电流效率考核^[8]。表 4 是两类槽所生产原铝质量之比较。

从表 3 和表 4 可知, 试验槽的电流效率较对比槽高 1.44%, 比全系列高 1.66%; 铝质量提高 4%。此外考核表明试验槽节电 175~211 kW·h/t Al。

合肥铝厂的硼化钛试验槽经过三年多的工业试验, 经考核电流效率提高 1.08%, 节电 254 kW·h/t Al。

表 3 原铝可比电流效率统计表

	试验槽	对比槽	一系列
电流/A	73 920	73 920	73 920
总槽日数/槽日	598	552	35 906
槽内总增减/t	- 0. 270	- 2. 109	- 228. 020
槽内总增减/t	0	0	+ 83. 015
外部返回总铝量/t	0	0	247. 922
总出铝量/t	318. 658	291. 573	19 163. 988
可比实际总产量/t	318. 388	289. 464	18 771. 061
可比电流效率/%	89. 54	88. 10	87. 82

表 4 原铝质量统计表

	试验槽	对比槽	一系列
AB_2 /t	164. 555	100. 162	8136. 975
A_{00} 优/t	42. 048	48. 492	2579. 430
A_{00} /t	63. 034	47. 860	3488. 725
A_0 /t	25. 756	28. 178	2392. 525
A_1 /t	15. 324	50. 176	1014. 648
A_2 /t	6. 091	13. 825	785. 039
A_3 /t		2. 888	383. 303
K /t	0	0	383. 303
总产量/t	316. 808	291. 581	19163. 989
高五率/%	51. 94	34. 35	42. 46
A_{00} 以上率/%	85. 11	67. 40	74. 12
二级以上率/%	98. 08	94. 27	91. 90

经过分析, 硼化钛试验槽电流效率高和电能消耗低的原因是:

(1) 试验槽炉底干净, 炉膛比较规整使电流分布均匀, 从而减少了磁场对铝液的扰动;

(2) 试验槽磁场分布均匀, 铝液镜面波动幅度小, 槽运行平稳;

(3) 试验槽不扒或少扒沉淀, 减少了大耙和漏铲等工具在铝池中频繁扰动, 也减缓了二次反应过程, 铝的质量也因此改善;

(4) 试验槽的炉底电压降低。

国内外铝工业槽采用硼化钛阴极涂层槽的试验都证明此项技术能提高电流效率, 降低能耗和延长槽寿命; 况且此项技术工艺过程简单, 涂层费用低, 经济效益好。每台槽的涂层费用不到 1 a 就可全部回收。目前, 我国铝的年产量约 120 万 t, 即使有一半产量的电解槽采用此技术, 以平均节电 213 kW· h/t Al 计算, 一年内可节电 1. 27 亿 kW· h。加上多产铝, 节约氟化盐和延长槽寿命, 每年净增的效益将大大提高。显然在国内铝厂推广此技术是利国利厂的好事情。

参考文献

1 Tucker. K W. Light Metals at the TMS Annual Meeting. U. S. A. 1987, 345- 349.

2 Cooke. V A. Light Metals at the TMS Annual Meeting. U. S. A. 1985, 545- 568.

3 Sekhar I A. Light Metals at the TMS Annual Meeting. U. S. A. 1995, 507- 513.

4 纪树青. 轻金属, 1993, (1): 31- 35.

5 刘业翔. CN91106628. 1993.

6 廖贤安. 湖南有色金属, 1989, (1): 25- 29.

7 刘业翔. CN91106671. 1995.

8 廖贤安. 轻金属, 1991, (11): 24- 27.

TiB₂-COATING CATHODE IN ALUMINIUM REDUCTION CELL

Huang Yongzhong, Liu Yexiang, Wang Huazhang, Xiao Jin

Department of Metallurgy, Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT Cathode coating TiB₂, carbon fibre and thermosetting binder were coated on the matrix of the cathode in aluminium reduction cell to prepare aluminium wettable cathode surface. By cure and carbonization, this coating was characterized by strong bonding to cathode matrix and good thermal expansion match. NaF could be saved by 250~ 300 kg when TiB₂ coating was applied in a cell; current efficiency of the test group was 89. 54%, which was 1. 44% higher than that of compared group, and energy saving was 175~ 211kW· h/t Al.

Key words aluminium reduction cell TiB₂ TiB₂-coating cathode

(编辑 吴家泉)