

铝电解用 Fe-Ni-Co-Al₂O₃ 金属陶瓷惰性阳极

邱竹贤, 石忠宁, 徐君莉

(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-CoAl₂O₃ 构成。在石墨坩埚中, 960℃ 温度下, 电解质中的氧化铝质量分数为 6.0%, 摩尔比为 2.6; 阳极电流密度为 1.0 A/cm², 阳极尺寸大小为 120 mm×80 mm×15 mm, 石墨阴极尺寸大小为 120 mm×40 mm×20 mm, 通入的直流电为 100~300 A, 电解时间各为 10 h; 实验所得的电解铝产品纯度达到 98% 以上, 杂质主要为 Fe, Ni, Co; 电解后的阳极外观尺寸无明显变化, 阳极气体中氧气质量分数达到 98%~99%。阳极的反电动势为 2.45 V, 比理论分解电压仅高出 0.25 V 证明该阳极为惰性阳极, 在电解槽中进行的是 Al₂O₃ 的分解反应。

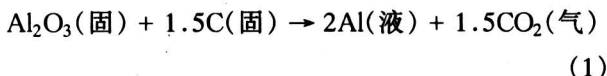
[关键词] 铝电解; 惰性阳极; 反电动势

[中图分类号] TF821 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2004)08-0035-05

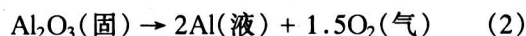
1 前言

所谓惰性阳极, 是指那些在目前通用的冰晶石-氧化铝熔盐电解中不消耗或微量消耗的阳极。前苏联科学家 Беляев 是惰性阳极研究的一位先行者。最近二三十年来, 已有许多文献报道了惰性阳极的研究资料, 旨在取代现代通用的炭阳极(即活性阳极), 实现铝工业的一场重大改革。

当用炭阳极进行电解时, 铝电解的反应式是:



在温度 1300 K 下, Al₂O₃ 的分解电压是 1.18 V; 按电流效率 100% 计算, 铝的理论能量消耗为 6.32 kW·h/kg, 理论炭耗量 0.33 kg/kg, 而目前铝厂新式大型槽的实际能量消耗为 13.5 kW·h/kg, 实际炭耗量为 0.45~0.55 kg/kg。如果改用惰性阳极, 则铝电解反应式为:



在温度 1300 K 下, Al₂O₃ 的分解电压是 2.2 V^[1], 这是由于炭未参与阳极反应并提供能量所致。因此理论能量消耗高达 9.24 kW·h/kg, 与前者相比有很大差别; Al₂O₃ 的分解电压二者相差 1 V 左右, 电耗量相差约 3 kW·h/kg。但是, 惰性阳极具有以下优点:

1) 在应用炭阳极时, 阳极上气泡大, 阳极过电压达到 0.4~0.6 V, 而应用惰性阳极时, 阳极气泡小, 阳极过电压只有 0.2 V, 这就可以降低 0.3 V;

2) 由于槽电压中占最大份量的是阴极-阳极间距离, 有 4~5 cm, 其电压降达到 1.6~1.8 V。如果应用惰性阳极与惰性阴极相配合, 构成新型电解槽, 则极间距离可以收缩, 从 4~5 cm 缩短到 3 cm, 可降低槽电压 0.5 V;

3) 节省了预焙炭阳极制造过程中所需的价格昂贵的石油焦;

4) 阳极不必经常更换, 降低了操作费用;

5) 阳极上不产生 CO₂ 气体和 CO 气体, 有利

[收稿日期] 2003-12-11; **修回日期** 2004-03-23

[基金项目] 国家重点基础研究与应用基础研究项目基金资助(G1999064903)

[作者简介] 邱竹贤(1921-), 男, 江苏海门市人, 中国工程院院士, 东北大学教授; 石忠宁(1975-), 男, 广西都安县人, 东北大学讲师; 徐君莉(1975-), 女, 浙江永康县人, 博士研究生

于环境保护。

由于惰性阳极尚未工业化应用,其生产成本仍是未知数。仅从这几个主要方面比较和推算,铝生产成本大致与现行预焙阳极的相当,甚或稍低,电解槽构造较简单,投资费用也会降低。

对惰性阳极的要求有以下几点:

1) 选用冰晶石-氧化铝熔液中溶解度小的物料制造阳极,以保证产品铝的质量达到工业规范;
2) 阳极上产生对环境有益的、几乎纯净的氧气;

3) 电解槽的反电动势为 2.4 V 左右,接近氧化铝的理论分解电压 2.2 V;

4) 能够制成较大型的惰性阳极,容易与导线连接,而且原料价格较低,来源广泛。

前面 3 条是评价惰性阳极的基本判据。

目前所研究的惰性阳极主要是金属陶瓷。金属陶瓷一般由超过 80% 的陶瓷相镍、钴、锌的铁酸盐类尖晶石型化合物为基体,少量金属相(主要有 Cu, Ag 或其合金等)构成,这使得阳极材料仍然带有陶瓷的固有缺陷,即导电导热性和机械加工性较差。笔者在研究金属陶瓷阳极时,把阳极成分中的金属相大幅提高,制备铝电解用的惰性阳极。

东北大学从 20 世纪 80 年代起,对惰性阳极开展了大量的研究,充实并丰富了惰性阳极的研究工作。分别采用 SnO_2 基阳极(薛济来, 1987 年),尖晶石基阳极(于先进, 1997 年),金属陶瓷阳极(杨宝刚, 2000 年),铁酸镍基陶瓷阳极(赵群, 2003 年),金属-氧化铝复合陶瓷阳极(石忠宁, 2003 年),尚有铝酸镍阳极和氧化锡-氧化铝阳极正在研究中。石忠宁研制的阳极,已经制取了纯度为 98%~99% 铝,槽电流为 100~300 A,在 960~980℃ 时,电解槽的反电势为 2.2~2.4 V,阳极上产生的氧气含量达到 98%~99%,认为所制得的惰性电极的性能达到了理论上的要求。下一步是要做 3 000~10 000 A 半工业规模试验,在国家“八六三”项目以及中国长城铝业公司和郑州轻金属研究院的支持下,将做进一步的深入研究使其在工业上获得应用。

2 实验

2.1 惰性阳极的新研制

笔者研制了 $\text{Fe-Ni-Co-Al}_2\text{O}_3$ 惰性阳极,采用粉末冶金方法冷压成型,制备金属基惰性阳极试

样,冷压样品尺寸为 $\phi 40 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 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烧结,烧结温度为 1600℃,高于合金相的液相线之上,恒温一段时间后在氩气保护下冷却至室温。图 1 为 $\text{Fe-Ni-Co-Al}_2\text{O}_3$ 阳极的烧结曲线。所制得的金属基复合阳极材料具有优良的导电性:在 900℃ 下测得的电导率为 69 S/cm,而 $\text{NiFe}_2\text{O}_4-17\text{NiO}-17\text{Cu}-3\text{Ni}$ 金属陶瓷阳极的电导率在 20~23 S/cm 之间,1000℃ 工业铝电解用的炭阳极为 143 S/cm^[2]。

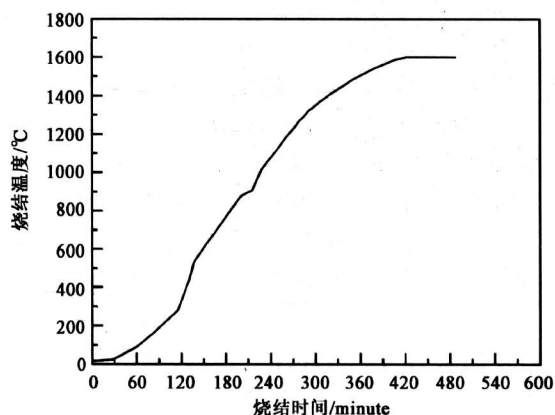


图 1 $\text{Fe-Ni-Co-Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷阳极烧结曲线

Fig. 1 Sintering curve of $\text{Fe-Ni-Co-Al}_2\text{O}_3$ inert anode

2.2 透明电解槽电解研究

使用小样品阳极预先在透明电解槽中进行电解实验,以观察阳极的析出气体行为及其抗腐蚀性能。对大样品在 100 A 的电解槽中进行 10 h 的电解实验,收集所得的铝并进行化学分析,计算阳极消耗速度。

透明槽中的电解实验,目的在于观测阳极和阴极上的电化学反应过程。槽电流为 3 A。电解槽内有双室,一为阴极室,其中插入石墨棒做阴极,另一室为阳极室,其中插入所研制的惰性阳极。用摄像机拍摄各个电极室中的电解过程。设备装置如图 2。

在电解过程中,阴极产生铝雾,阳极上产生氧气。图 3 左侧为阴极室,右侧为阳极室。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,见图 3,图中左边为阴极室正在产生铝雾,右边阳极室正在产生氧气气体。实验所得结果佐证了邱竹贤提

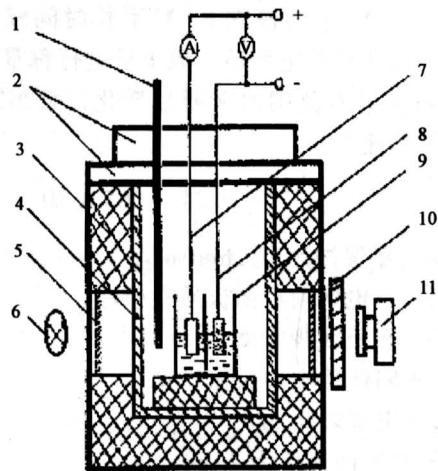


图 2 检测惰性阳极的透明槽

Fig.2 See-through cell for inert anode

1—热电偶；2—槽盖；3、4—侧壁；5—玻璃；6—光源；7—惰性阳极；8—石墨阴极；9—高纯石英杯；10—防护板；11—摄像机

出的润湿性规律^[3]，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。

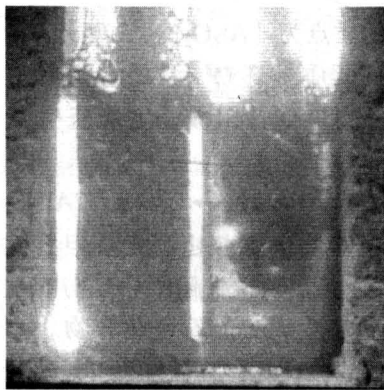


图 3 透明电解槽中发生的电化学反应

Fig.3 Electrochemical reactions in see-through cell

2.3 电解试验

2.3.1 100 A 电解槽的构造 其内侧用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℃，电解质摩尔比为 2.6，熔盐中氧化铝质量分数为 6.0%，熔盐体系为 NaF-AlF₃-CaF₂-Al₂O₃，阳极电流密度 1.0 A/cm²，极距为 3 cm。电解质原料均使用烘干过的工业产品。试验过程中定时（30 min）补充加入氧化铝使其浓度稳定在一定的范围内，通入电流为 100 A。电解实验装置示意图如图 4。

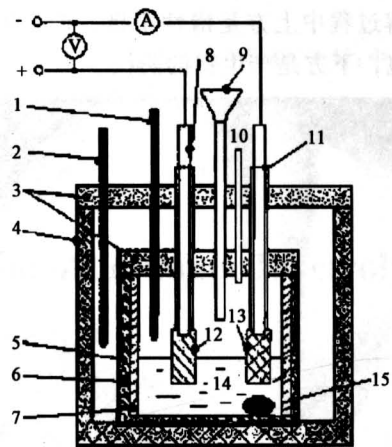


图 4 100A 电解槽装置

Fig.4 100 A electrolysis cell arrangement

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—铝液

2.3.2 反电势及阳极气泡 电解过程瞬间断电，开路电压为 2.45 V，高于理论值 0.2~0.25 V，等于阳极和阴极过电压之和。为了验证此反电动势值的可靠性，使用铝参比电极又做了三电极电解实验，所得的电池电势值为 2.2 V 左右。后者不包括反电势，所以前后二者数值接近，其结果如图 5 所示。

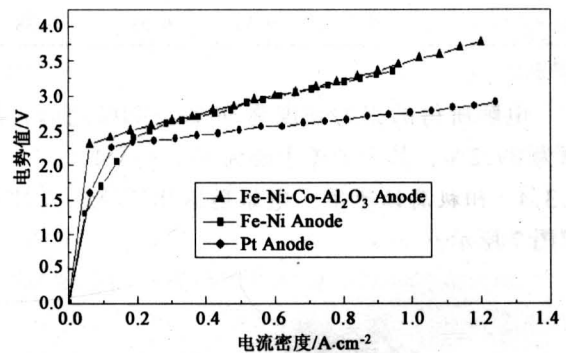


图 5 惰性阳极在三电极体系中的电池电势与电流密度的关系

Fig.5 Plots of cell potential from reference electrode voltage to inert anode at various current densities

整个电解过程，阳极周围气泡涌动剧烈（图 6），这是阳极上析出的 O₂ 气泡。气体中 O₂ 的质量分数为 98%~99%，表明这是一个析氧反应。

图6 电解过程中上方是惰性阳极，产生的O₂是白色的气泡，下方是产生铝的阴极。

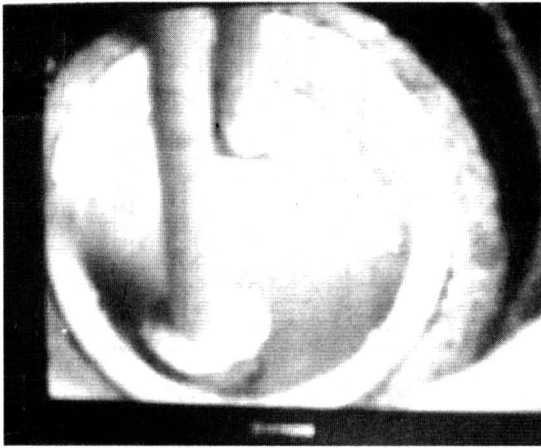


图6 电解过程中惰性阳极析出气体状态

Fig.6 O₂ gas liberation state from the inert anode

2.3.3 阴极产品铝的质量 所得阴极产品铝的质量分析结果如表1所示。

表1 惰性阳极铝电解产品纯度分析结果

Table 1 Purities of aluminum produced by inert anode

主要元素组成/%	1	2	3	4
Al	99.20	99.02	98.53	98.67
Fe	0.24	0.33	0.57	0.57
Co	0.19	0.31	0.35	0.38
Ni	0.36	0.34	0.55	0.38

电解所得的铝的纯度为98%~99%之间，最高为99.2%，其中杂质主要为Fe、Co和Ni。

2.3.4 阳极腐蚀速率 电解后取出阳极，其外观如图7所示。

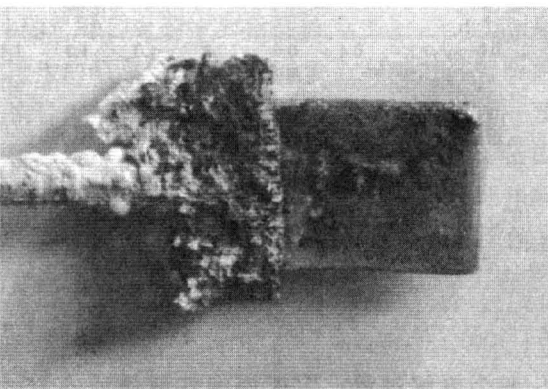


图7 电解后阳极外观

Fig.7 Shape of the used anode

用35% AlCl₃溶液在85℃下长时间浸煮，除去阳极表面残留的电解质，烘干后进行称量，阳极尺寸在测量误差范围内无明显变化，采用式(3)来计算腐蚀速率：

$$v = \frac{\Delta w}{\rho \cdot s \cdot t} \times 24 \times 365 \times 10 \quad (3)$$

其中， v —年腐蚀速率/mm·a⁻¹；

Δw —电解前后阳极质量差/g；

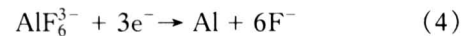
ρ —阳极表观密度/g·(cm³)⁻¹；

s —阳极反应表面积/cm²；

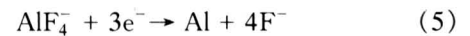
t —电解时间/h。

计算得腐蚀速率为24 mm/a。

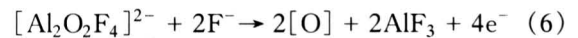
2.3.5 阳极反应机理 在100 A惰性阳极电解时，阴极反应仍然和工业电解酸性电解质的一样，都是AlF₄⁻中的Al³⁺离子在阴极上的放电反应，生成Al；当溶液为弱碱性时



当溶液为酸性时



所不同的只是电解质的组成。在高Al₂O₃浓度下，含氧离子的质点为[Al₂O₂F₄]²⁻离子，因此惰性阳极上的阳极反应就是O²⁻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]：



[O]结合成O₂，从阳极上逸出。但是，一部分新生态的[O]扩散入惰性阳极中，与Fe、Ni、CO、Al等金属一起生成尖晶石型化合物。此尖晶石型化合物抗腐蚀性良好，且导电良好，且经久耐用。

3 结论

所研制的金属陶瓷Fe-Ni-Co-Al₂O₃阳极在铝电解过程中产生98%~99%的氧气，阳极反电动势在960℃下为2.45 V，这二项指标基本上符合惰性阳极的要求。铝的质量虽然达到98%以上，但是还达不到目前工业电解槽生产的原铝纯度，进一步的研究工作将着手解决此问题。

致谢：感谢国家重点基础研究与规划项目(G1999064903)号的基金资助。

参考文献

- [1] MeLeod A D, Haggerty J S, Sadoway D R. Inert anode materials for Hall cells[A]. Light Metals[C], Warrendale: TMS, 1987, 269~273

[2] Zhang H, De Nora V, Sekhar J A. Materials used in the Hall-Heroult cell for aluminium production [M], Warrendale, PA : TMS, ISBN 0-87339-245, 1994,

91~92

[3] 邱竹贤. 铝电解原理与应用 [M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1998, 449~457

Fe - Ni - Co - Al₂O₃ Cermets Inert Anode for Aluminum Electrolysis

Qiu Zhuxian, Shi Zhongning, Xu Junli

(Northeastern University, Shenyang 110004, China)

[Abstract] A bench-scale laboratory cell of 100 A was tested using cryolite-alumina electrolyte at 960°C in a graphite crucible. The cell was built with a graphite cathode of 120 mm × 40 mm × 20 mm and a Fe - Ni - Co - Al₂O₃ cermet inert anode of 120 mm × 80 mm × 15 mm. The purity of aluminum metal produced was 98% ~ 99%, the impurities were mainly Fe, Ni and Co. The anode gas consisted of 98% ~ 99% O₂ which was analyzed with an Orsat apparatus. The back EMF value of the cell was 2.45 V at 960°C, which was 0.25 V higher than the theoretical alumina decomposition potential 2.2 V. After 10 hour's electrolysis, the anode was only little corroded. Hence it was confirmed that the electrochemical reaction occurred in the electrolysis cell was the decomposition of Al₂O₃ in the bath and the anode used was inert.

[Key words] aluminum electrolysis; inert anode; back EMF value

《中国工程科学》2004 年第 6 卷第 9 期要目预告

21 世纪世界航空动力技术发展趋势与展望	精度的影响	吴南星等
..... 刘大响等	基于模糊规划的间歇过程生产调度建模
工程科学领域的发展与现代物理学 张虹等
矿山尾矿和煤矸石是资源 重新开发	大面积扫描探针显微镜研制	路小波等
前景广阔	单向离合器外环应力计算的有限元	方法研究
李章大等	SARS 传染病数学建模及预测预防	罗一新等
我国高端计算之路与“神威”的探索	控制机理研究	刘云忠等
陈左宁	空调硬卧车内气流组织的数值	模拟研究
振兴装备工业必须依靠企业自主研发	塔带机浇筑大坝混凝土工艺	张登春
和政府的引导支持	虚拟企业 CRM 系统的原型分析和设计	彭冈
梁维燕等 邓峰等
中国海透明度卫星遥感监测	分析芯片微通道制作技术进展	魏守水等
何贤强等	舰船细水雾灭火系统研究回顾	陆强等
难加工材料高速切削力非线性特征规律		
的最大熵谱分析与小波分析综合研究		
..... 龙震海等		
鲁棒的极大熵聚类算法 RMEC 及其		
例外点标识		
邓赵红等		
数控车床丝杠进给系统刚度对定位		