

铝电解预焙阳极原料配方对阳极过电位的影响

赖延清, 李艳红, 李 劼, 刘业翔

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 铝电解碳素阳极过电位高达 400~ 600 mV, 导致吨铝电耗和原铝的生产成本增加. 作者通过不同原料配方(沥青量和残极添加量)工业试验预焙阳极取样, 在实验室用“改进断电流法”进行阳极过电位测试, 考察了铝用碳素阳极生产中粘结剂沥青含量和残极添加量对阳极过电位的影响. 研究表明: 随着沥青量的增加, 试验阳极的过电位变化不大, 但略有降低; 添加残极时带入的 Na_3AlF_6 , AlF_3 , Al_2O_3 和 NaF 等杂质, 可加速阳极过程的电化学和表面转化步骤, 从而降低阳极过电位; 阳极孔隙度过高可导致阳极过电位增大.

关键词: 阳极过电位; 沥青; 残极; 铝电解

中图分类号: TF821

文献标识码: A

文章编号: 1005-9792(2002)06-0580-04

铝电解工业能耗巨大, 电能利用率低, 表征阳极电化学活性的阳极过电位高达 400~ 600 mV, 导致吨铝电耗和原铝生产成本增加^[1].

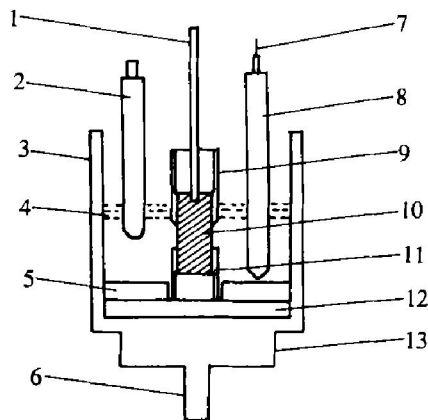
预焙铝电解槽在生产过程中, 阳极炭块随着电解过程的进行而不断消耗, 当阳极消耗到一定程度, 电解质接近阳极钢抓时(使用 3~ 4 周后), 需将残余阳极(残极)提出, 换入新阳极, 这将产生大量的残极. 为回收残极碳素材料, 需将残极表面粘结电解质清除, 经破碎后作为阳极骨料按一定比例返回阳极生产过程. 添加残极对预焙阳极的性能产生很大影响. 残极表面虽经清理, 但总会带入一些杂质元素到预焙阳极块中, 这些杂质元素大多可作为炭素材料与空气或 CO_2 反应的催化剂. 在电解生产过程中, 预焙阳极的空气或 CO_2 反应活性因残极的添加而提高, 从而增加了阳极的额外消耗^[2]. 在此, 作者从不同原料配方(沥青量和残极添加量)工业试验预焙阳极取样, 在实验室进行阳极过电位测试, 以考察铝用碳素阳极生产中粘结剂沥青含量和残极添加量对阳极过电位的影响.

1 实验

用直径为 15 mm 的金刚石空心钻头, 于同一阳极车间所生产的同一批试验预焙阳极上钻取实验所需的阳极试样(每一配方取 5 个样品). 除按试验要

求改变阳极配方中沥青含量和残极添加量外, 各类试验预焙阳极所用原料及其制备条件均保持一致, 以便进行比较.

如图 1 所示, 采用置于高温电阻炉内的竖式配置电解槽, 在温度为 970 °C, 成分(质量分数)为 76.83% Na_3AlF_6 , 8.17% Al_2O_3 , 10% AlF_3 , 5% CaF_2 的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



1—阳极钢棒; 2—铂-铂(10% Pt)热电偶; 3—石墨坩锅;
4—电解质熔体; 5—带孔刚玉圆板; 6—阴极钢棒;
7—钨丝; 8—铝参比电极; 9—刚玉套管; 10—碳素试验阳极;
11—刚玉套管; 12—刚玉圆板; 13—石墨垫

图 1 阳极过电位测量实验槽及其阳极配置图

收稿日期: 2002-05-17

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064903)

作者简介: 赖延清(1974-), 男, 江西石城人, 中南大学讲师, 博士, 从事轻金属冶金研究.

锅的中心位置,石墨坩埚的内侧面作为阴极.铝电解化学研究中常用高纯铝和石墨作参比电极,因铝参比电极可逆性较强,且易于制作,故采用铝参比电极.

在 Nr_2 气氛中,程序控温仪控制试验电炉将电解质温度升高到 $(970 \pm 1)^\circ C$ (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 $(970 \pm 1)^\circ C$,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范围内变化,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确定^[3].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

阳极试样的基本物理性能如表 1 所示,阳极过电位测试结果如表 2、图 2~ 4 所示.可见:随着沥青质量分数的增加,试验阳极的过电位变化不大,但略有降低的趋势;在电流密度为 $1 A/cm^2$ 时,含 18% 和 17% 沥青的试验阳极的过电位,比含 16% 沥青的同类阳极(不含残极)的过电位分别下降了 36 mV 和 17 mV(见表 2、图 2);随着阳极配方中沥青质量分数的提高,阳极表观密度降低,阳极空隙率提高,另外,将产生较多具有较高活性的沥青结焦,这将增大阳极的活性表面,降低阳极过程的电化学反应步骤或表面转化步骤的活化能,从而降低了阳极过电位(见表 1).

表 1 工业试验阳极基本物理性能

试样号	$w_{\text{沥青}}/\%$	$w_{\text{残极}}/\%$	表观密度 $\gamma/(kg \cdot m^{-3})$	电阻率 $\rho/(\Omega \cdot \mu m)$
97- 04	18	0	1 487	55.2
97- 10	18	15	1 356	62.6
97- 12	17	0	1 506	55.1
97- 09	17	30	1 514	54.8
97- 13	16	0	1 523	51.3
97- 11	16	15	1 518	52.6

表 2 工业试验阳极过电位 η_a

试样号	a/V	b/V	标准偏差/V
97- 04	0.436 (± 0.001)	0.090 (± 0.001)	± 0.006
97- 10	0.520 (± 0.002)	0.163 (± 0.002)	± 0.012
97- 12	0.451 (± 0.002)	0.104 (± 0.002)	± 0.009
97- 09	0.414 (± 0.002)	0.102 (± 0.003)	± 0.011
97- 13	0.468 (± 0.001)	0.113 (± 0.002)	± 0.006
97- 11	0.418 (± 0.001)	0.099 (± 0.002)	± 0.008

注: $\eta_a = a + b \lg i$.

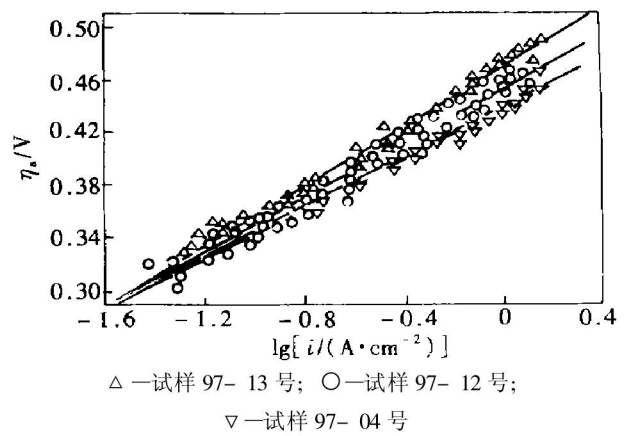


图 2 工业试验阳极中沥青含量对阳极过电位 η_a 的影响

阳极空隙率是决定阳极活性的重要参数之一,而空隙率的大小又主要取决于阳极的骨料配方和粘结剂沥青的含量. S. Zuca 等对铝用炭素阳极过电位与阳极空隙率的关系进行了研究^[4],结果发现在孔隙度为 9% ~ 16% 时,阳极过电位随阳极孔隙度的提高而下降,认为孔隙度大于 $7.5 \mu m$ 的孔隙有助于提高阳极的电化学活性表面,加快阳极过程的电子转移和表面转化步骤的进行,并有可能使阳极过程受电化学反应步骤或表面转化步骤控制转变为受扩散步骤控制;随着阳极空隙度的提高,阳极过程的 Tafel 区缩小,浓差过电位起主导作用.这表明阳极空隙度可影响阳极过程的活化过电位.阳极过程 Tafel 区随空隙度的提高而变窄,是因为空隙度不同的阳极具有不同活性表面^[5]. V. A. Sverdlin 等对不同阳极材料的空隙进行了系统的研究^[6],他们将阳极空隙分为闭口空隙、开口空隙和微孔,得出:开口空隙度的提高有利于降低铝电解过程反电动势,从而降低电解过程的能量消耗.

由表 2、图 3 和图 4 可见,添加残极可降低阳极过电位.当电流密度为 $1 A/cm^2$ 时,往含 17% 的沥青的阳极骨料配方中加入 30% 的残极可使阳极过电位降低 37 mV,往含 16% 的沥青的阳极骨料配方中加入 15% 的残极可使阳极过电位降低 50 mV. 预焙阳极时,添加残极时带入的杂质主要是电解质组分 Na_3AlF_6 , AlF_3 , Al_2O_3 和 NaF ^[7],其中 NaF 和 Na_3AlF_6 是阳极氧化的强催化剂^[8,9]; Al_2O_3 具有微弱催化活性^[10],而 AlF_3 在含量低时可降低阳极活性,在含量高时反而可提高阳极的活性^[9, 10],这些杂质都有可能提高阳极化学活性的同时,加速阳极过程的电化学反应步骤和阳极表面转化步骤,从而降低试验阳极过电位.

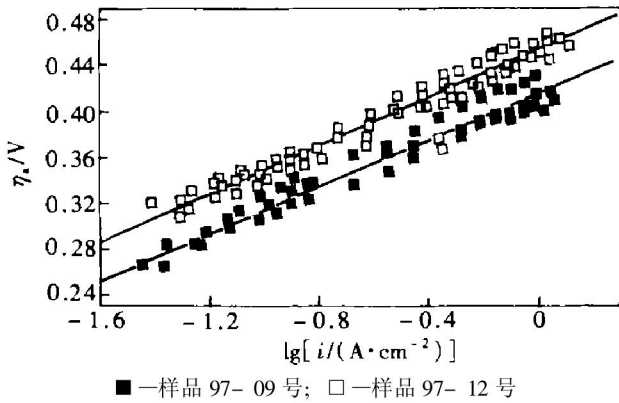


图 3 含 17% 沥青的试验阳极中添加残极对阳极过电位 η_a 的影响

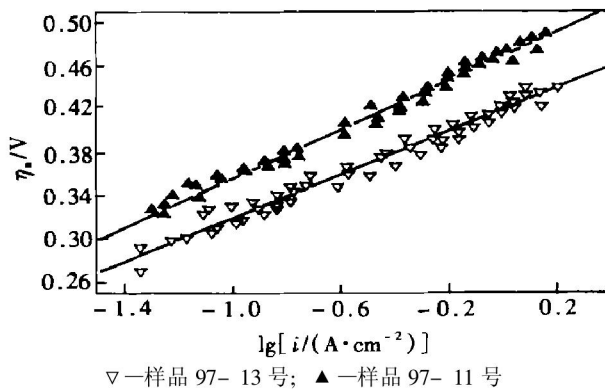


图 4 含 16% 沥青的试验阳极中添加残极对阳极过电位 η_a 的影响

但是,由表 2 可发现,往含 18% 的沥青的阳极骨料配方中加入 15% 的残极后,反而提高了阳极过电位,当电流密度为 1 A/cm^2 时,阳极过电位达 520 mV,比相同条件下不添加残极的阳极提高了 84 mV,甚至比石墨阳极的过电位还高.由表 1 可发现,试样 97-10 号的表观密度偏低,这可能是所取阳极试样代表性较差,空隙度过高.一般来说,阳极空隙度提高,降低了阳极真实电流密度,使得阳极过电位随阳极空隙度的提高而下降;但是,空隙度过高又不利于阳极气体的排放,碳阳极的布多尔反应显著加快,从而使附着于阳极表面的 CO 含量剧增,阳极真实反应表面减小,真实电流密度反而增大,阳极过电位提高.此外,吸附于碳素阳极表面的 CO 可阻止阳极反应的进行,从而导致阳极过电位升高^[11].为深入分析造成此现象的原因,验证布多尔反应所产生的 CO 对阳极过电位的影响,分别研究了往电解质中通入 CO 和加入石墨粉对阳极过电位的影响.

由图 1 所示电解装置中的热电偶插孔插入一烧结 Al_2O_3 管,并由此通入 CO,分别测试两种具有不同

空隙率的碳素阳极的过电位,并与不通 CO 时的阳极过电位进行比较,结果如图 5 所示.可见,通入 CO 使 2 种碳素阳极过电位都有不同程度的提高,但是对试样 I 的影响要比试样 II 的大;当电流密度为 1 A/cm^2 时,通入 CO 使试样 I 的过电位提高 69 mV,而使试样 II 的过电位提高 26 mV;试样 I 与试样 II 的主要区别在于前者的空隙率比后者的大,这说明提高阳极的表观密度(降低孔隙度)可提高阳极的抗 CO 影响的能力.

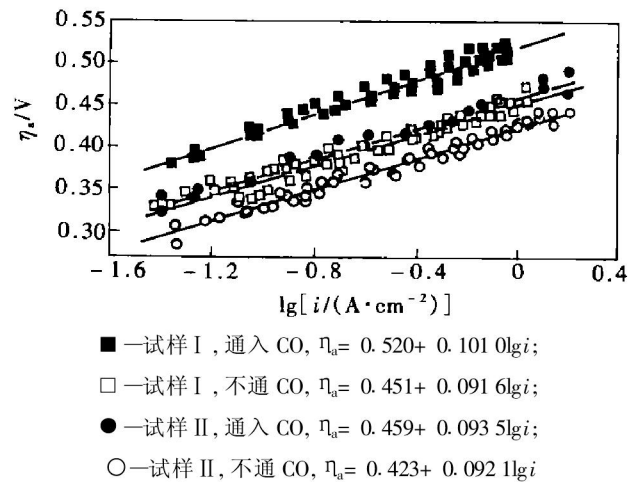


图 5 熔体中通入 CO 对阳极过电位 η_a 的影响

如图 6 所示,电解质熔体中添加石墨粉后,石墨阳极的过电位稍微提高;当电流密度为 1 A/cm^2 时,电解质中添加 0.2% (质量分数) 石墨粉,使石墨阳极的过电位提高 43 mV.这可能是由于电解质中所添加的石墨粉在电解过程中与阳极产物 CO_2 反应生成 CO,而 CO 致使阳极过电位升高,与电解质中通入 CO 具有相同效果.

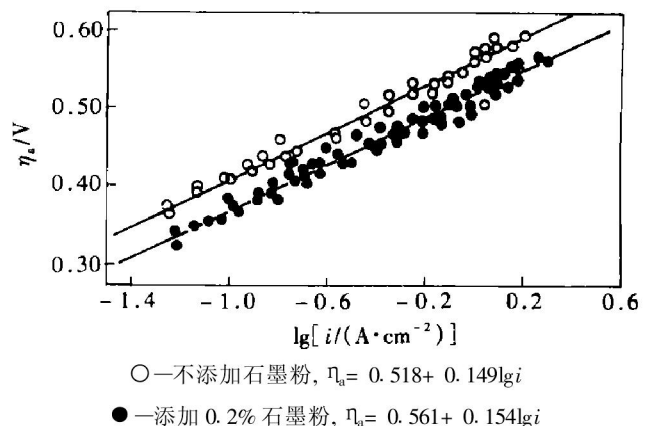


图 6 熔体中添加石墨粉对石墨阳极过电位 η_a 的影响

3 结 论

a. 随着沥青含量的增大, 试验阳极的过电位变化不大, 但稍微降低. 阳极配方中沥青含量增大, 阳极空隙率增大, 同时将产生较多具有较高活性的沥青结焦, 使阳极的活性表面增大, 阳极过程的电化学反应步骤或表面转化步骤的活化能降低, 从而使阳极过电位降低.

b. 添加残极可降低阳极过电位. 添加残极时将带入 Na_3AlF_6 , AlF_3 , Al_2O_3 和 NaF 等杂质, 这些杂质都有可能提高阳极化学活性的同时, 加速阳极过程的电化学反应和阳极表面转化过程, 从而降低试验阳极过电位.

c. 阳极孔隙度过高可导致阳极过电位增大. 孔隙度过高不利于阳极气体排放, 布多尔反应显著增加, 使得阳极表面 CO 含量剧增, 真实反应表面下降, 真实电流密度反而增大, 阳极过电位提高; 吸附于碳素阳极表面的 CO 可阻止阳极反应的进行, 从而导致阳极过电位升高.

参考文献:

[1] 刘业翔. 功能电极材料[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996: 247-248.

- [2] 赖延清. 铝电解节能节碳的深层研究——碳素阳极电化学活性和空气/ CO_2 反应活性的研究[D]. 长沙: 中南大学冶金科学与工程学院, 2001: 5-13.
- [3] YANG Jiarr hong, LAI Yarr 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.
- [4] Zuca S, Herdlicka C, Terzi M. On porosity-overvoltage correlation for carbon anodes in cryolite-alumina melts[J]. *Electrochim Acta*, 1980, 25(2): 211-216.
- [5] Zuca S, Galasiv I, Terzi M. On the anode process in aluminum electrolysis[A]. Bratislava R I. Proc of 4th Czechoslovak Al Symposium [C]. Czechoslovak: 4th Czechoslovak Al Symposium, 1980: 184-191.
- [6] Sverdlin V A, Dyblin B S, Vetyukov M N. The porous structure of the carbon anode[J]. *Sov J Non Ferr Met*, 1976, 19(11): 43-47.
- [7] Fischer W K, Perruchoud R C. Interdependence between properties of anode butts and quality of prebaked anodes[A]. Rooy E. Light Metals [C]. Pennsylvania: TMS, 1991: 721-724.
- [8] Smith M A, Perruchoud R C, Fischer W K, *et al.* The effect of sodium content compared to sodium additions through butts recycling on the reactivity of the anode binder matrix[A]. Rooy E. Light Metals [C]. Pennsylvania: TMS, 1991: 593-596.
- [9] Aanvik M, Solie M, Oye H A. Reactivity and texture of cokes doped with aluminum compounds[A]. Peterson R D. Light Metals [C]. Pennsylvania: TMS, 2000: 555-563.
- [10] Houston G J, Oye H A. Consumption of anode carbon during aluminum electrolysis[J]. *Aluminium*, 1985, 61(5): 346-349.
- [11] Dewing E W, Kouwe E. Anodic phenomena in cryolite-alumina melts, (I): overpotentials at graphite and baked carbon electrodes[J]. *J Electrochem Soc*, 1975, 122(2): 358-364.

Effect of raw material recipe on anodic overvoltage of pre-baked carbon anode in aluminum electrolysis

LAI Yarr-qing, LI Yarr-hong, LI Jie, LIU Yexiang

(College of Metallurgy Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: As an important part of cell voltage, the anodic overvoltage of carbon anode is as high as 400~600 mV, which directly influences the electric energy consumption per ton of aluminum and the production cost of primary aluminum. In this paper, the anode samples are drilled from the industrial testing pre-baked anodes with different recipe respecting to the pitch content and butt addition. Their anodic overvoltage is measured with the so called modified current interruption technique in laboratory, and the effect of pitch content and butt addition on anodic overvoltage of pre-baked carbon anode in aluminum electrolysis is studied. The results show that the anodic overvoltage decrease a little with the pitch content increase. The impurities such as Na_3AlF_6 , AlF_3 , Al_2O_3 and NaF are introduced into the pre-baked carbon anodes when butts are added, much of which may accelerate the electrochemical step or surface transform steps of the anodic process, so the anodic overvoltage decreases; exorbitant porosity of carbon anode may result in the increase of anodic overvoltage.

Key words: anodic overvoltage; pitch; butts; aluminum electrolysis