

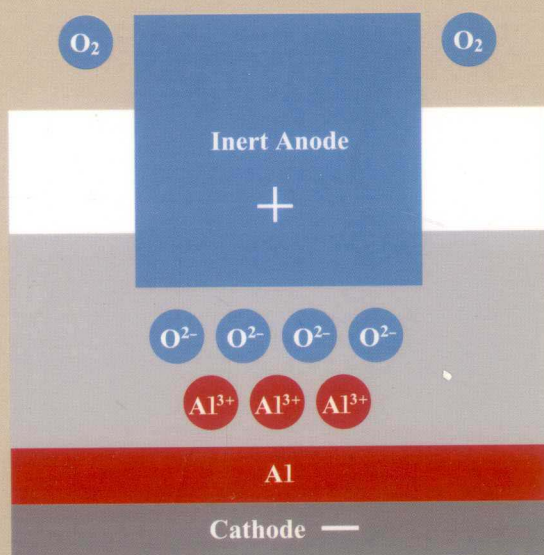


● 曹晓舟 编著



铝电解用惰性阳极

Inert Anode for Aluminium Electrolysis



辽宁省优秀自然科学著作

铝电解用惰性阳极

曹晓舟 编著

辽宁科学技术出版社

沈 阳

© 2012 曹晓舟

图书在版编目(CIP)数据

铝电解用惰性阳极 / 曹晓舟编著. —沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2012.9

(辽宁省优秀自然科学著作)

ISBN 978-7-5381-7667-4

I. ①铝… II. ①曹… III. ①氧化铝电解—阳极—惰性材料—研究 IV. ①TF821.032.7

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第205620号

出版发行: 辽宁科学技术出版社

(地址: 沈阳市和平区十一纬路29号 邮编: 110003)

印刷者: 沈阳新华印刷厂

经销者: 各地新华书店

幅面尺寸: 185mm × 260mm

印 张: 6.5

字 数: 140千字

印 数: 1~2000

出版时间: 2012年9月第1版

印刷时间: 2012年9月第1次印刷

责任编辑: 李伟民

特邀编辑: 王奉安

封面设计: 嵘 嵘

责任校对: 李淑敏

书 号: ISBN 978-7-5381-7667-4

定 价: 30.00元

联系电话: 024-23284360

邮购热线: 024-23284502

<http://www.lnkj.com.cn>

《辽宁省优秀自然科学著作》评审委员会

主 任：

康 捷 辽宁省科学技术协会党组书记 副主席

执行副主任：

黄其励 东北电网有限公司名誉总工程师
中国工程院院士
辽宁省科学技术协会副主席

副主任：

金太元 辽宁省科学技术协会副主席
宋纯智 辽宁科学技术出版社社长兼总编辑 编审

委 员：

郭永新 辽宁大学副校长
陈宝智 东北大学安全工程研究所所长
刘文民 大连船舶重工集团有限公司副总工程师
李天来 沈阳农业大学副校长
刘明国 沈阳农业大学林学院院长
邢兆凯 辽宁省林业科学研究院院长
辽宁省科学技术协会委员
吴春福 沈阳药科大学校长
辽宁省科学技术协会常委
张 兰 辽宁中医药大学附属医院副院长
王恩华 中国医科大学基础医学院副院长
李伟民 辽宁科学技术出版社总编室主任 编审

前 言

1886年,美国的Hall和法国的Héroult分别申请了冰晶石—氧化铝熔盐电解法炼铝的专利,从而奠定了现代铝工业的基础。100多年来,随着工程科学、材料科学和化学工艺的发展,铝冶金在技术、工艺和设备等各方面都取得了巨大进展,但铝电解工业仍然存在着大量的问题,主要表现为单槽生产率低、能量利用率低、消耗大量优质炭素资源、电解能耗高以及环境污染严重等。当前,随着世界能源的日趋紧张和发展以低能耗、低污染、低排放为基础的低碳经济的可持续性发展的要求,电解铝作为高能耗的产业,其节能减排问题备受关注。各国都在寻求高效率、低能耗、低成本、无严重污染的新型铝电解工艺,如低温铝电解、惰性电极、新型电解槽等。铝电解工业的节能、强化与技术革新决定着铝工业发展的未来。

目前的电解铝生产采用炭素材料作为电解阳极,存在着电能消耗高、优质炭消耗大、电解过程中会排放出二氧化碳及大量致癌性碳氟化合物等有害气体等问题。在低碳经济下,作为铝电解节能与技术革新的主要方向之一,国内外大力开展惰性阳极的研究以取代炭素材料阳极,借以解决炭素材料阳极所带来的问题,惰性阳极的研究已经取得了一定的进展,并逐步进行了扩大化工业试验。惰性阳极的应用与推广,将会提高铝电解生产过程中的电流效率、降低生产成本、减少环境污染,并能大大提高铝电解的能源利用率。高性能惰性阳极的研制与应用必将为铝工业的发展带来又一次革命。

本书是作者攻读博士学位期间所取得的研究成果部分内容以及所掌握资料的系统归纳和总结,力图反映铝电解用惰性阳极研究领域所涉及的基础理论问题,该成果是在邱竹贤院士指导下取得的。全书共7部分,内容包括铝电解用惰性阳极的最新研究进展,惰性阳极的制备工艺、结构特征,惰性阳极的高温导电机理。阐明了惰性阳极的高温氧化机理,建立了高温氧化模型,考察了氧化铝浓度、电流密度以及分子比对阳极材料腐蚀行为的影响,讨论了惰性阳极在冰晶石—氧化铝熔盐中的腐蚀机理,研究比较了炭素阳极与惰性阳极气泡的析出行为,对惰性阳极的阳极过程进行等效电路模拟。

由于作者水平所限,书中难免有疏漏、不妥和错误之处,敬请读者批评指正。

编著者

2012年1月于沈阳

目 录

1 惰性阳极——绿色低碳技术	001
1.1 电解铝工业发展现状	001
1.1.1 铝冶金历史	001
1.1.2 电解铝产量和消费量	002
1.1.3 铝工业温室效应气体	003
1.1.4 低碳经济下铝工业的责任	004
1.2 惰性阳极	005
1.2.1 炭素阳极	005
1.2.2 惰性阳极定义	005
1.2.3 惰性阳极的优点	006
1.2.4 惰性阳极材料的选择	006
1.3 惰性阳极研究现状	007
1.3.1 金属合金阳极	008
1.3.2 氧化物陶瓷阳极	009
1.3.3 金属陶瓷阳极	011
1.3.4 其他阳极材料	014
1.4 惰性阳极发展趋势	015
1.4.1 惰性阳极与低温铝电解相结合	015
1.4.2 惰性阳极与惰性阴极相结合	016
1.4.3 惰性阳极与新型电解槽相结合	016
参考文献	017
2 惰性阳极制备	024
2.1 惰性阳极制备工艺	024
2.2 惰性阳极粉体合成技术	025
2.2.1 自蔓延高温合成	025
2.2.2 低温燃烧合成	025
2.2.3 电解合成	026
2.2.4 化学共沉淀法	026

2.2.5	水热法	026
2.2.6	溶胶—凝胶法	027
2.2.7	其他方法	027
2.3	金属陶瓷基惰性阳极的制备	027
2.3.1	配料与混料	027
2.3.2	成型	028
2.3.3	烧结	030
2.4	惰性阳极结构性能测试方法	032
2.4.1	密度、气孔率对材料性能的影响	032
2.4.2	密度、气孔率测定方法	033
2.5	制备工艺对性能的影响	035
2.5.1	成型压力对金属陶瓷性能的影响	035
2.5.2	烧结温度对金属陶瓷性能的影响	035
2.5.3	保温时间对金属陶瓷性能的影响	037
	参考文献	037
3	惰性阳极的电导率	040
3.1	电导率对铝电解的影响	040
3.2	电导率测定方法	040
3.2.1	基本原理	040
3.2.2	测定方法	041
3.3	金属含量、温度对电导率的影响	041
3.3.1	金属含量对电导率的影响	041
3.3.2	温度对电导率的影响	043
3.4	电导活化能的计算	044
3.5	小结	045
	参考文献	045
4	惰性阳极高温氧化性能	046
4.1	阳极的高温氧化性能	046
4.2	金属高温氧化基础	046
4.2.1	反应物化学热力学稳定性	046
4.2.2	金属高温氧化动力学	047
4.3	高温氧化性能测定方法	048
4.4	金属阳极的高温氧化性能	049
4.4.1	Fe-Ni金属阳极氧化热力学分析	049

4.4.2	Fe-Ni金属阳极氧化动力学行为	049
4.4.3	Ni含量对金属阳极氧化行为的影响	050
4.4.4	表面氧化膜形貌	052
4.4.5	氧化膜破损机理	054
4.4.6	金属阳极高温氧化模型	056
4.5	金属陶瓷阳极高温氧化性能	057
4.5.1	Fe-Ni-Al ₂ O ₃ 金属陶瓷材料热力学分析	057
4.5.2	Fe-Ni-Al ₂ O ₃ 惰性阳极氧化动力学行为	057
4.5.3	氧化物表面形貌	060
4.5.4	氧化激活能的计算	061
4.6	小结	062
	参考文献	062
5	惰性阳极耐腐蚀性能	064
5.1	阳极的腐蚀	064
5.2	耐腐蚀性能测定方法	064
5.2.1	腐蚀速度常用测试方法	064
5.2.2	腐蚀测定原理	065
5.2.3	热腐蚀性能测定	065
5.2.4	电解腐蚀性能测定	066
5.3	分子比和温度对阳极热腐蚀性能的影响	066
5.4	惰性阳极电解腐蚀性能的影响因素	068
5.4.1	分子比对电解腐蚀速率的影响	068
5.4.2	氧化铝浓度对电解腐蚀速率的影响	068
5.4.3	电流密度对电解腐蚀速率的影响	069
5.4.4	电解腐蚀形貌	070
5.5	阳极腐蚀机理	072
5.5.1	氧化物与电解质之间的反应	072
5.5.2	阳极氧化物与Al的反应	072
5.5.3	铝与氟化物之间的反应	073
5.5.4	氟化物挥发	073
5.5.5	钠还原	073
5.5.6	金属的析出	073
5.6	小结	074
	参考文献	074

6 惰性阳极电化学腐蚀	075
6.1 腐蚀电化学概述	075
6.1.1 电极电位与腐蚀倾向	075
6.1.2 电极极化	075
6.2 电化学腐蚀的测定方法	076
6.2.1 腐蚀速度电化学测量方法	076
6.2.2 极化曲线的测量	077
6.2.3 电化学腐蚀的测定	077
6.3 氧化铝浓度和分子比对电化学腐蚀的影响	078
6.3.1 阳极极化曲线特征	078
6.3.2 Al_2O_3 浓度对金属阳极电化学腐蚀的影响	079
6.3.3 分子比金属阳极电化学腐蚀的影响	080
6.3.4 添加元素对金属阳极电化学腐蚀的影响	081
6.4 小结	082
参考文献	083
7 电极反应过程研究	084
7.1 电极过程动力学	084
7.2 电极过程研究分析方法	085
7.2.1 阳极气泡观察	085
7.2.2 循环伏安	086
7.2.3 交流阻抗	086
7.3 电化学在研究电极反应过程中的应用	087
7.3.1 阳极气泡析出行为	087
7.3.2 阳极循环伏安曲线	089
7.3.3 阳极电化学阻抗谱	091
7.4 小结	094
参考文献	095

1 惰性阳极——绿色低碳技术

本章介绍了电解铝工业发展现状，惰性阳极及其研究现状和发展趋势。

1.1 电解铝工业发展现状

1.1.1 铝冶金历史

铝在地壳中的含量为8%，其含量位居所有金属之首。它的储量大、密度小、强度高、导电性好，并且具有良好的耐腐蚀性。因其兼备了诸多其他金属的优良特性，所以是一种应用广泛，需求量大的金属。铝在国民经济中应用十分广泛，在金属材料中消耗量仅次于钢铁，居有色金属首位。铝主要应用在交通、电力、包装、建筑、机械制造、日用消费品等领域。随着全球经济的不断增长、高铁技术、汽车减量化、核电以及航空航天领域的快速发展，近10 a来，我国原铝的消费结构发生了较大的变化（图1-1）。



图1-1 2010年铝产品消费结构^[1]

金属铝最初用化学法制取。1825年丹麦 Oersted 用钾汞还原无水氯化铝，得到一种灰色的金属粉末，在研磨时呈现金属光泽，但当时未能加以鉴定。1827年德国 Wohler 用钾还原无水氯化铝，得到少量细微的金属颗粒。1845年他把氯化铝气体通过熔融的金属钾表面，得到金属铝珠，每颗铝珠的质量为10~15 mg，于是铝的一些物理和化学性质得到初步的测定。

1854年法国 Deville 用钠代替钾还原 NaCl-AlCl_3 络合盐，制取金属铝。钠和钾同为一价碱金属，但钠的原子量比钾小，制取1 kg 铝所需的钠量是3.0~4.0 kg，而用钾大约需要5.5 kg，故用钠比较经济。当时称铝为“泥土中的银子”。1855年 Deville 在巴黎世界博览会上展出了12块小铝锭，总质量约为1 kg。1854年在巴黎附近建成了世界上第1座炼铝厂。1865年俄国 Бекетов 提议用镁还原冰晶石来生产铝。这一方案后来在德国 Gmelingen 铝镁工厂里采用。

自从1887—1888年间电解法炼铝工厂开始投入生产以后，化学法便渐渐弃用了。

在此之前的30多年内采用化学法总共生产了约200 t铝。

在采用化学法炼铝期间，德国 Bunsen 和法国 Deville 继英国 Davy 之后研究电解法。1854 年 Bunsen 发表了试验总结报告，声称通过电解 NaCl-AlCl_3 络合盐，得到金属铝。它在电解时采用炭阳极和炭阴极。Devil 除了电解 NaCl-AlCl_3 络合盐之外，还电解此络合盐和冰晶石的混合物，都得到了金属铝。Devil 也许是认识到氧化铝可溶于熔融氟盐的第一人。那时候，用蓄电池作为电源不能获得较大的电流，而且价格昂贵，因此电解法不能应用于工业生产。只有在 1867 年发明了发电机，并在 1880 年加以改进之后，电解法才开始用于工业生产。

1883 年美国 Bradley 提出利用氧化铝可溶于熔融冰晶石的特点来电解冰晶石—氧化铝熔盐方案。1886 年，美国的 Hall 和法国的 Héroult 通过实验不约而同的申请了冰晶石—氧化铝熔盐电解法炼铝的专利，得到批准。这就是历来所称的 Hall-Héroult（霍尔—埃鲁）法。

1888 年美国匹兹堡电解厂开始用冰晶石—氧化铝熔盐电解法炼铝。瑞士冶炼公司也在同时采用该法炼铝。与化学法相比，电解法成本比较低，而且产品质量好，故沿用至今。

其他各国也相继采用电解法炼铝。法国始于 1889 年，英国始于 1890 年，德国始于 1898 年，奥地利始于 1899 年，挪威始于 1906 年，意大利始于 1907 年，西班牙始于 1927 年，前苏联始于 1931 年^[2]。

1.1.2 电解铝产量和消费量

自从冰晶石—氧化铝熔盐电解法发明以来，全世界的原铝产量迅速增长。1890 年正值电解法诞生伊始，铝产量只有 180 t，到 2010 年铝产量达到 4 190 万 t。目前，全世界铝的产量和消费量均居有色金属的首位（图 1-2）。

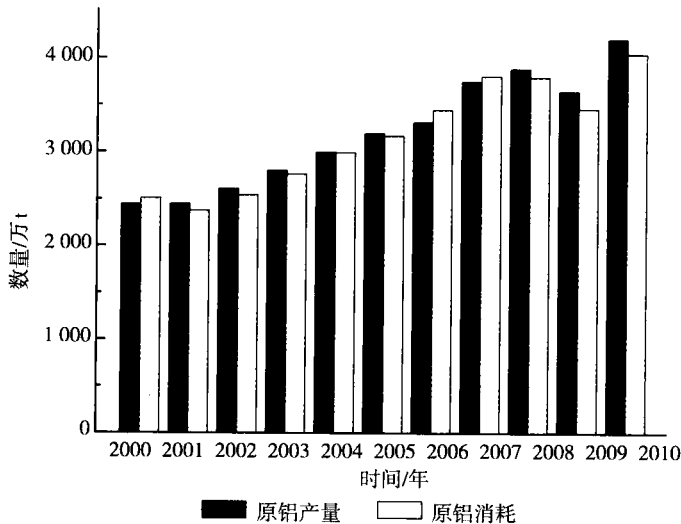


图 1-2 世界原铝产量及消费量

“十一五”期间，中国铝工业持续快速发展，在结构调整、自主创新、节能减排等方面取得长足进步，基本满足了国民经济和社会发展需要，具备了向铝工业强国转变的产业基础。截至2010年底，中国电解铝厂有130家左右，电解铝总产能达到2 300万t，居世界第一位。目前全国拟建电解铝项目23个，总规模774万t，总投资770亿元。如果拟建项目全部建成投产，预计到“十二五”末期，全国产能将超过3 000万t。2001年之后，中国电解铝行业进入高速发展阶段，到2010年电解铝总产量达到1 565万t，居世界首位（图1-3）。

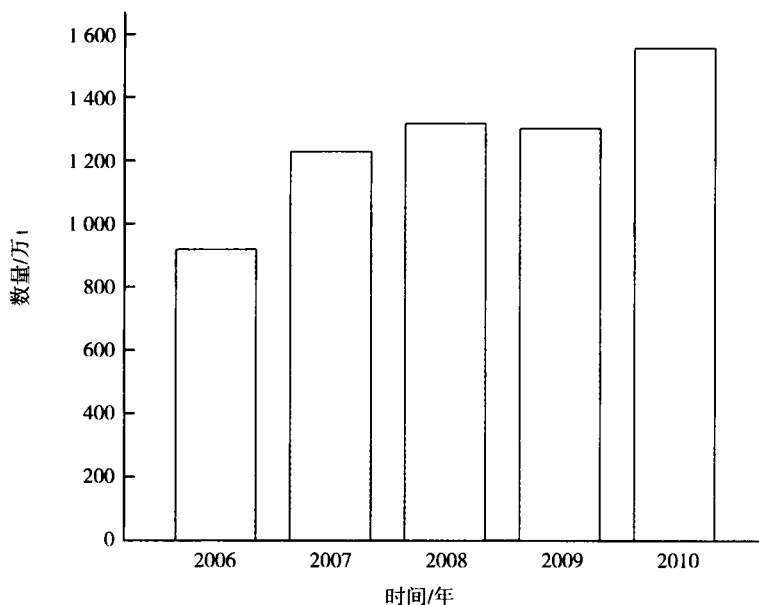


图1-3 “十一五”期间中国电解铝产量^[3]

1.1.3 铝工业温室效应气体

现代铝工业主要采用冰晶石—氧化铝熔盐电解法。直流电通入电解槽，在阴极和阳极上发生电化学反应。电解产物，阴极上是液体铝，阳极上是气体CO₂（75%~80%）和CO（20%~25%）。在工业电解槽内，电解质通常由95%冰晶石和5%氧化铝组成，电解温度为950~970℃。电解液的密度约为2.1 g/cm³，铝液密度为2.3 g/cm³，两者因密度差而上下分层。铝液用真空抬包抽出后，经过净化和过滤，浇铸成商品铝锭，其纯度可达到99.5%~99.8%。阳极气体还含有少量的氟化物、沥青烟气和二氧化硫。经过净化后，废气排入大气，收回的氟化物返回电解槽中^[4]。电解铝生产过程中产生的CO₂是一种温室气体，是造成全球气候变暖的主要原因；而氟化物中的CF₄和C₂F₆其温室作用效果是二氧化碳的6 500~9 200倍，并且会对臭氧层造成不同程度的影响^[5]。

1.1.3.1 CO₂气体的排放

（1）间接排放的CO₂。间接排放的CO₂主要来自以下几个方面：①电解铝企业的供

电主要依靠传统能源,煤电与水电占比分别为84%与16%,电煤燃烧产生大量的CO₂及其他有害气体,会造成一定的环境污染,增加碳排放;②外购热力和蒸汽生产中CO₂的排放;③交通运输过程CO₂的排放。

(2) 铝生产过程直接排放的CO₂。铝生产过程中直接排放的CO₂主要排放源包括电解原料氧化铝生产过程中CO₂的排放,炭素阳极生产过程中CO₂的排放,电解过程中阳极消耗产生的CO₂^[6]。

1.1.3.2 PFCs气体的排放

全氟化碳(PFCs)是强温室气体,是氟原子替代碳氢化合物中所有氢原子而产生的碳氟化合物。在使用Hall-Héroult工艺进行的原铝生产中,会产生碳氟化合物:四氟甲烷CF₄和六氟乙烷C₂F₆。PFCs通常在阳极效应时生成。

大气中这2种化合物的含量分别为:CF₄80 pptv(万亿)体积,C₂F₆为3 pptv,商业化的铝生产是这两种化合物的最大来源。2种化合物的寿命分别高达5万a和1万a,他们对于未来气候的影响非常严重。此外,这2种气体具有的高全球变暖潜值(GWPs)放大了这种影响。据统计数据估算,1995年中国铝行业PFCs排放总量为2 581.2 t,占当年全球总排放量的6.45%^[7]。

1.1.4 低碳经济下铝工业的责任

1997年京都协议之后,各国政府对温室气体排放更加重视,铝工业面临着温室气体排放问题的挑战。2007年在北京召开的亚太六国铝工业减排全氟化碳等污染物关键技术研讨会上,中国作为铝工业大国,明确提出关于铝工业减排全氟化碳的目标,全面推进电解铝行业的清洁生产,对进一步推动铝工业界减排温室气体、提高资源利用率和可持续发展具有积极作用。

2009年11月25日国务院常务会议决定,“到2020年我国单位国内生产总值二氧化碳排放比2005年下降40%~45%,作为约束性指标纳入国民经济和社会发展中长期规划,并制定相应的国内统计、监测、考核办法。”这足以表明低碳经济已经成为我国经济增长转型的战略性方向。

低碳经济是指在可持续发展理念的指导下,通过创新和新能源开发等多种手段,尽可能地减少高碳能源消耗,减少温室气体排放,达到经济社会发展与生态环境保护的一种双赢经济发展形态。而在我国有色金属的生产中,铝电解生产所消耗的电能占整个有色金属生产总能耗的86%以上,占全国电力消耗的5.5%左右。因此,在低碳经济环境下,铝电解工业的节能减排对实现有色金属乃至全国的节能减排目标具有举足轻重的作用,是国家节能减排的重大需求。

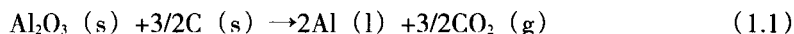
在当前世界能源的日趋紧张和发展以低能耗、低污染、低排放为基础的低碳经济的可持续性发展的环境下,电解铝作为高能耗的产业而备受关注,各国都在寻求高效率、低能耗、低成本、无严重污染的新型铝电解工艺,如低温铝电解、惰性电极、新型电解槽等。铝电解工业的节能、强化与技术革新决定着铝工业发展的未来。

1.2 惰性阳极

进入21世纪,铝电解技术迈入新的发展阶段,节能环保成为铝电解技术发展的主题。其中惰性阳极的研究与应用,将会提高铝电解生产过程中的电流效率、降低生产成本、减少环境污染,并能大大提高铝电解的能源利用率。高性能惰性阳极的工业化应用必将会为铝工业的发展带来又一次革命。

1.2.1 炭素阳极

在传统 Hall-Héroult 电解槽中,炭阳极是唯一使用的阳极材料。当采用炭阳极进行电解时,铝电解的总反应方程式为:



近百年来,铝冶金在各方面都取得了巨大的进步,随着铝电解槽向大型化、智能化方向的发展以及电解铝生产量的剧增,炭素阳极的缺点日渐突出,限制了现代电解铝工业向高效率、低能耗、低成本、无严重污染的方向发展,主要表现在以下几个方面^[8-9]:

(1) 成本。阳极成本价格昂贵,每吨炭的价格在400美元,每吨铝大约需要200美元的炭,生产过程中还消耗石油焦和沥青。

(2) 污染环境。在电解过程中由于炭阳极的消耗,从电解槽中释放大量的温室效应气体 CO_2 ,由于阳极效应和更换阳极过程中产生的 HF 气体, CF_4 , C_2F_6 等有毒气体。并且在预焙阳极的生产过程还会产生多环芳香烃,严重的污染了周围的环境。

(3) 劳动强度大。由于炭阳极的消耗,预焙阳极每隔一段时期就要更换,在22~27 d,人均每台槽每天相应的要换一块炭阳极。阳极的更换增加了劳动强度,新的冷阳极的更换对槽的热平衡有很大的影响,引起电解槽内部的热波动,在槽某一特定位置上造成严重的能量损失。由于阳极消耗需要频繁的调整阳极升降杆以保证槽电压的稳定,一般每3个星期需要提升阳极1次。

(4) 电解槽中炭渣多,氟盐消耗高,影响电解槽的稳定运行。

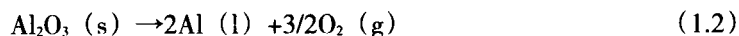
(5) 阳极的能量利用率低,电能消耗大。在铝电解的生产实践中,由于铝的纯度需要,用油焦作阳极骨料,其理论的能量消耗为 $6.32 \text{ kW} \cdot \text{h/kg} (\text{Al})$;实际的能量消耗新式大型槽为 $13.5 \text{ kW} \cdot \text{h/kg} (\text{Al})$ 。炭阳极在电解过程中参与了反应生成 CO_2 气体,在这一点上,电解过程中消耗了炭素从而增加了电耗。

(6) 阳极底面的不均匀消耗使阳极电流分布不均。如何寻找性能更好的阳极材料取代现行的炭素阳极,成为国内外电解铝工业研究的热点。

1.2.2 惰性阳极定义

惰性阳极^[10]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。使用惰性阳极时,阳极不参与反应,故惰性阳极相对于传统的炭阳极而言也可

以叫做微耗阳极。采用惰性阳极进行电解，总反应式为：



1.2.3 惰性阳极的优点

相对于目前工业上采用的炭素阳极，惰性阳极在环境、能源、经济上占有很大的优势^[11]。

(1) 首先使用惰性阳极节约了制作炭阳极的石油焦、沥青焦及其含有的能量，还可降低75%左右的过电压。而且由于不更换阳极，可使电解槽设计更加紧凑，进一步降低极距，减少电解质电压降，从而提高电流效率和减小热损失。

(2) 在1300 K下， Al_2O_3 的分解电压为2.2 V，理论能量消耗为9.26 kW·h/kg (Al)。而对于方程(1.1)使用炭素阳极， Al_2O_3 的分解电压为1.18 V，理论能量消耗为6.32 kW·h/kg (Al)。目前使用炭阳极的优点是分解电压与惰性阳极相比相差1 V，是因为在炭阳极上生成了二氧化碳气体，但是节省的电能是以消耗阳极为代价的。

(3) 若将炭阳极所消耗的能量计算在内，惰性阳极在节能方面有很大的优势。并且使用惰性阳极由于过电压较低和节约了炭阳极，在不改变极距条件下，综合电耗可节约15%左右。而极距从4.5 cm减少到1.9 cm，能量消耗将节约23%^[12-14]。极距可以降到0.6 cm，这就需要与惰性阴极以及在未来使用的双极型电解槽^[15-16]配合使用，同现在最好的Hall-Héroult电解槽相比，能量消耗最大能节省35%。

(4) 在惰性阳极上放出的氧气可以作为副产品收集起来，氧气的收益可占到铝产品总价值的3%^[17]。阳极上产生 O_2 气，消除了电解过程中 CO_2 排放（因为没有炭参与阳极反应），消除了炭阳极生产中 CO_2 的排放和PAH和 SO_2 的排放，消除了电解过程中致癌物质 CF_4 和 C_2F_6 的排放（因为电解槽不再有阳极效应），有利于环境保护，将会有利于电解铝生产操作工人的安全和健康。

将惰性电极材料应用于生产中，势必会对提高电解铝生产技术和提高其经济效益具有重大的意义。因此，研制惰性阳极已经成为国际上革新铝冶金技术的重要发展方向。新型铝电解技术，主要包括惰性阳极、可润湿性阴极和低温电解技术能否得以顺利实施，主要在于惰性阳极研究的成功与否。1997年美国能源部与美国铝业协会起草的《铝工业技术发展指南》将惰性阳极列为今后20年最优先的研究课题^[18]，并投入了大量人力和物力。

1.2.4 惰性阳极材料的选择

铝电解过程是发生在温度高达940~970 ℃的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔盐体系中的电化学反应，电极的工作环境恶劣，惰性阳极需要抵御高温冰晶石熔体的侵蚀，还需要考虑电解质中各组分（包括铝电解质、金属铝和钠）与电极的物理化学及电化学反应，电极制品本身的物理化学性质（如导电性、抗热震性、可加工性等）。还要抵抗反应产物（高温氧气）的作用，同时，暴露在空气中的部分还要与金属导杆有效的连接，所有这些条件

都要求惰性阳极材料有着出众的性能。Benedyk^[19]和de Nora^[20]提出惰性阳极应具有以下特点:

- (1) 在电流密度为0.8 A/cm²时腐蚀速率应低于10.0 mm/a;
- (2) 在电流密度0.8 A/cm²时极化电压应小于0.5 V;
- (3) 总压降不应高于炭阳极;
- (4) 足够的强度以保证正常生产的要求;
- (5) 1 000℃高温时,在氧气气氛中保持稳定;
- (6) 能抵抗氟化物的侵袭;
- (7) 较高的热稳定性和抗热震性;
- (8) 足够高的机械强度;
- (9) 较低的电阻;
- (10) 氧气排出时具有低的过电压;
- (11) 不会降低产品铝的质量;
- (12) 容易与金属导体进行可靠的连接;
- (13) 不会污染环境;
- (14) 良好的电子导电性;
- (15) 提高工艺的健康与安全水平;
- (16) 降低电解槽的投资成本;
- (17) 具有进一步提高的潜力;
- (18) 提高阴极寿命;
- (19) 成本较低并容易制造和加工成型。

能够同时满足以上条件的材料很少。Belyaev和Studentsov^[21-22]于20世纪30年代首先尝试使用SnO₂, NiO, Fe₃O₄, Co₃O₄等各种氧化物陶瓷。后来,人们对各类金属、合金、硬质耐火金属、氧化物材料及金属陶瓷等进行了广泛的研究,并取得了一定的进展。国内外报道了许多有关铝电解惰性阳极研制的专利^[23-25]。在国内,东北大学的邱竹贤^[26]院士和中南大学的刘业翔^[27]院士等也在惰性电极研究方面做了大量的工作。

1.3 惰性阳极研究现状

Welch等^[28]认为发展惰性阳极的最大意义就是消除了制作炭阳极相关方面的成本和消除了CO₂气体的排放。近些年关于阳极材料的选择^[29]、使用惰性阳极的电解槽能量平衡^[30]、金属纯度^[31]、惰性阳极生产经济核算^[32]等方面的专利和研究成果均取得了一定的进展。在阳极材料的选择方面,大多数研究集中在金属、氧化物陶瓷、金属陶瓷等几个方面,下面分别对其研究进展进行详细的介绍。

1.3.1 金属合金阳极

金属阳极具有导热、导电性好,抗热震性强,阳极电流分布均匀,电解过程稳定,阳极压降小,易与电源连接,便于加工制造等优点^[33-34],因而被提议用作惰性阳极。但其抗冰晶石—氧化铝熔盐腐蚀(包括溶解腐蚀、化学腐蚀和电化学腐蚀)的性能较差,影响电解产品铝的纯度。金属阳极暴露于空气中的部分在高温下极易被氧化腐蚀,从而影响使用。因此,金属惰性阳极在选材上需要考虑抗高温氧化和耐熔盐腐蚀的问题。要保证铝电解合金阳极材料在电解生产的条件下表面能够形成或涂上具有抗氧化和腐蚀性能的氧化物膜,且厚度适中,以使合金在免受氧化腐蚀和电解质熔体腐蚀的同时又能保持良好的导电性。解决这些问题的思路应从两个方面出发:一是通过选择合适的合金体系解决单一金属耐电解质熔体腐蚀性差的问题,提高金属阳极的耐腐蚀能力;二是从铝电解工艺本身的改进方面,如选择合适的电解质体系,选择合适的低温铝电解工艺等。

金属铂作为惰性阳极在实验室进行铝电解研究已很普遍^[35]。但由于其价格昂贵不能进行大规模生产。早在1889年, Hall的一份专利中提到过使用铜棒作阳极在冰晶石中电解铝^[36],由于腐蚀过快未获成功。Sadoway^[37]认为金属材料是最具潜力的惰性阳极材料,在电极表面形成的氧化膜可以保护阳极基体免受进一步腐蚀。J.N.Hyrm和D.R.Sadoway^[38-39]对Cu-Al, Ni-Al, Cr-Al, Fe-Cr-Al等铝合金材料在不同分子比条件下进行电解实验,实验结果表明在低分子比1.12, 750℃情况下, Cu-Al和Cr-Al的耐蚀效果较好,金属产品铝中的杂质元素Cu和Cr的含量分别小于0.1%。J.N.Hyrm和M.J.Pelin^[40-41]提出一种动态Cu-Al合金阳极,该种阳极呈杯形,中间用含有金属铝的熔盐填充,金属阳极组成为Al-Cu合金。电解过程中,合金表面形成稳定的氧化铝保护膜,可以抑制冰晶石对阳极的腐蚀并保持良好的导电性。由于氧化膜的溶解,杯形阳极内熔盐中的金属铝可以透过阳极基体向阳极表面扩散,能自我补充在表面形成再生氧化铝膜,同时要定期向阳极内熔盐中添加铝来保证熔盐池内铝的活度。当氧化膜的溶解与生成达到动态平衡,那么阳极表面的氧化膜就维持一定的厚度从而保护阳极基体,这也正是Sadoway^[42]教授提出的动态生成反应保护层的概念。

T.R.Beck^[43-44]研究了Fe-Ni-Cu金属阳极在低温电解质中的电解试验,电解温度为750℃,所用电解质为NaF-AlF₃和NaF-KF-LiF-AlF₃两种体系,分子比为1.29,配合TiB₂惰性阴极使用,电解时间48h,阴极电流密度为0.5 A/cm²,电解槽槽电压为3.5 V,能耗为11 kW·h/kg(Al),所得铝产品纯度符合标准,表面氧化物导电性好,腐蚀速率小于在空气中的氧化腐蚀速率。

J.A.Sekhar等^[45-46]对Ni-Al-Cu-Fe合金作为阳极进行研究,电解过程中由于氧化速度较快,电解腐蚀严重。加入金属Zn, Sn, Si或Ti能够减缓阳极的腐蚀速率。通过实验研究发现最佳的阳极组分为Ni-6Al-10Cu-11Fe-3Zn,其机械强度高,电阻率和阳极过电压低,可用作高电流密度电解使用。

Duruz和V.de Nora^[47]以Ni-Fe作为惰性阳极材料进行研究,为了使金属阳极表面更