



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属

理论与技术前沿丛书

SERIES OF THEORETICAL AND TECHNOLOGICAL FRONTIERS OF
NONFERROUS METALS

金属陶瓷惰性阳极 低温铝电解

LOW TEMPERATURE ALUMINUM ELECTROLYSIS OF CERMET INERT ANODE

田忠良 赖延清 编著
Tian Zhongliang Lai Yanqing



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目

NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

金属陶瓷惰性阳极低温铝电解

LOW TEMPERATURE ALUMINUM
ELECTROLYSIS OF CERMET INERT ANODE

田忠良 赖延清 编著

Tian Zhongliang Lai Yanning



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团

图书在版编目(CIP)数据

金属陶瓷惰性阳极低温铝电解/田忠良,赖延清编著.
—长沙:中南大学出版社,2016.1
ISBN 978-7-5487-2242-7

I. 金... II. ①田... ②赖... III. 金属陶瓷-阳极-惰性材料-氧化铝电解-研究 IV. TG148

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 093816 号

金属陶瓷惰性阳极低温铝电解

JINSHU TAO CI DUOXING YANGJI DIWEN LÜDIANJIE

田忠良 赖延清 编著

☐责任编辑 刘颖维

☐责任印制 易红卫

☐出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

☐印 装 长沙鸿和印刷有限公司

☐开 本 720×1000 1/16 ☐印张 11.5 ☐字数 225 千字

☐版 次 2016 年 1 月第 1 版 ☐印次 2016 年 1 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 978-7-5487-2242-7

☐定 价 58.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

内容简介

Introduction

基于惰性电极的铝电解新技术,采用惰性(不消耗)阳极、可润湿性阴极、低温电解质,有望从根本上解决现行碳素电极使用时产生的高排放、高能耗等问题,能够实现铝电解过程的零排放,有效降低能耗,因而备受关注。本书概述了铝电解用惰性阳极材料近年来的研究与发展趋势,重点介绍了金属陶瓷惰性阳极的低温铝电解技术,主要包括新型低温电解质 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$ 熔体的初晶温度、氧化铝的溶解度与溶解速率和熔体电导率等物理化学性质,以及 NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极在新型低温铝电解质中的电解腐蚀行为与低温电解新工艺等方面的研究进展,特别是中南大学研究团队的最新研究成果。

本书主要适合从事铝电解技术和电极材料的研究与开发人员阅读,也可供高校冶金工程专业的师生参考。

作者简介

About the Authors

田忠良 1973 年 1 月生, 有色金属冶金工学博士, 中南大学副教授、硕士研究生导师, 美国矿物、金属及材料学会(TMS)会员。主要从事铝电解基础理论与工艺、固废资源的综合回收与利用的研究工作, 先后主持、参与多项国家科技计划课题, 获教育部科技进步奖二等奖 1 项, 发表 SCI 和 EI 论文 50 余篇, 获得授权专利 10 项。

赖延清 1974 年 10 月生, 有色金属冶金工学博士, 中南大学教授、博士研究生导师, 中国有色金属学会轻金属冶金学术委员会委员、副秘书长, 中国金属学会熔盐化学学术委员会委员, 美国矿物、金属及材料学会(TMS)会员、国际电化学学会(IES)会员、美国化学会(ACS)会员。教育部“新世纪优秀人才支持计划”“国家优秀青年科学基金”资助对象。一直从事电化学冶金与材料电化学的研究工作, 先后主持多项国家科技计划课题, 获省部级科技进步一等奖 2 项、二等奖 1 项, 发表 SCI 和 EI 论文 100 余篇, 获得授权发明专利 30 余项。

学术委员会

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

王淀佐 中国科学院院士 中国工程院院士

委 员 (按姓氏笔画排序)

于润沧	中国工程院院士	古德生	中国工程院院士
左铁镛	中国工程院院士	刘业翔	中国工程院院士
刘宝琛	中国工程院院士	孙传尧	中国工程院院士
李东英	中国工程院院士	邱定蕃	中国工程院院士
何季麟	中国工程院院士	何继善	中国工程院院士
余永富	中国工程院院士	汪旭光	中国工程院院士
张文海	中国工程院院士	张国成	中国工程院院士
张 懿	中国工程院院士	陈 景	中国工程院院士
金展鹏	中国科学院院士	周克崧	中国工程院院士
周 廉	中国工程院院士	钟 掘	中国工程院院士
黄伯云	中国工程院院士	黄培云	中国工程院院士
屠海令	中国工程院院士	曾苏民	中国工程院院士
戴永年	中国工程院院士		

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

罗 涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司原总经理)

副主任

邱冠周(教授 中国工程院院士)

陈春阳(教授 中南大学党委常委、副校长)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版广电局副局长)

张 麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东 王飞跃

委 员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 谭晓萍

陈灿华 胡业民 史海燕 刘 辉 谭 平

张 曦 周 颖 汪宜晔 易建国 唐立红

李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础,是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国,我国在有色金属研究领域,特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近 30 年来发展迅速,产量连年来居世界首位,有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时,有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出,对国外资源的依赖程度逐年增加,严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展,已探明的优质矿产资源接近枯竭,不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机,而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后,对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合的有色金属科技图书的出版,对于提高我国有色金属工业的自主创新能力,促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用,确保我国有色金属产业的可持续发展,具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目,“有色金属理论与技术前沿丛书”计划出版 100 种图书,涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。“有色金属理论与技术前沿丛书”瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程技术方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在“有色金属理论与技术前沿丛书”的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、研究院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王淀佐

2010年12月

前言

Foreword

铝电解工业在国民经济与社会发展中具有重要的战略地位,是世界各国关注的重要基础材料产业。多年来,我国都是全球最大的原铝生产国与消费国。但原铝冶炼一直沿用 1886 年提出的 Hall-Héroult 电解方法,以碳素材料作为阳极,在高达 950℃ 的强腐蚀性 Na_3AlF_6 熔盐中进行,不仅存在高能耗、高温室效应气体排放等问题,而且该技术节能减排的潜力也已经接近极限。

基于“惰性电极(惰性阳极和可润湿性阴极)的铝电解新工艺”因有望从根本上解决上述问题,实现电解过程的零排放与低能耗,成为国际铝业界和材料界的研究焦点。美国能源部公布的 2003 年度《铝工业技术指南》中将其列为今后 20 年的首要研发课题,并与美国铝业公司一道给予了巨大关注与科研投入。俄罗斯铝业公司也在 Krasnoyarsk 地区大力开展惰性阳极材料的开发工作。我国的中南大学、东北大学、中铝郑州研究院等高等学校和科研院所针对铝电解用惰性电极(特别是惰性阳极材料)及其电解新工艺开展了大量研究工作。

本书概述了惰性阳极材料近年来的发展与趋势,重点介绍了中南大学研究团队在新型低温电解质 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$ 熔体的初晶温度、氧化铝的溶解度与溶解速率和熔体电导率等物理化学性质方面的最新研究成果,以及 NiFe_2O_4 基金属陶瓷惰性阳极在新型低温电解质熔体中的电解腐蚀行为以及低温电解新工艺等方面的研究。本书专业性强,主要适合从事铝电解技术和电极材料研究与开发的大学生、研究生以及教师和其他科研人员阅读,也可供高校冶金工程专业的师生参考。

中南大学近年来在铝电解惰性阳极方面的研究进展不仅是

刘业翔院士及其团队的研究成果，也包含了与周科朝教授科研团队合作取得的成绩，金属陶瓷惰性阳极的工程化试验更是得到了中铝郑州研究院相关技术人员的大力支持，在此要给以特别感谢。同时，也要感谢王家伟、黄有国、魏琛娟、陈端、张腾等在本书写作过程中所作的贡献。

作者衷心希望本书的出版能推动铝电解用惰性阳极的研究，能为铝电解节能减排技术的开发与应用作出贡献。但由于作者水平有限，书中难免存在不妥之处，敬请读者给予批评指正。

作 者
2016 年 4 月

目录

Contents

第1章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 Hall - Héroult 炼铝工艺的不足	2
1.3 惰性阳极的优点	3
1.4 惰性阳极的性能要求	4
1.5 惰性阳极的研究概况	5
1.5.1 金属或合金阳极	5
1.5.2 氧化物陶瓷阳极	9
1.5.3 金属陶瓷阳极	14
1.6 惰性阳极发展趋势	18
1.6.1 NaF - AlF ₃ 低温电解质体系	19
1.6.2 KF - AlF ₃ 低温电解质体系	20
1.6.3 低温铝电解存在的问题	21
参考文献	22
第2章 Na ₃ AlF ₆ - K ₃ AlF ₆ - AlF ₃ 熔体的物理化学性质	29
2.1 引言	29
2.2 铝电解质的基本要求	29
2.3 Na ₃ AlF ₆ - K ₃ AlF ₆ - AlF ₃ 熔体初晶温度	30
2.3.1 初晶温度的测定	30
2.3.2 热分析曲线特征	32
2.3.3 AlF ₃ 对熔体初晶温度的影响	35
2.3.4 K ₃ AlF ₆ 对熔体初晶温度的影响	36
2.3.5 CR 对熔体初晶温度的影响	38
2.3.6 初晶温度与熔体组成的关系式	38

2.3.7	LiF 对熔体初晶温度的影响	43
2.3.8	凝固等温线	44
2.4	氧化铝在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$ 熔体中的溶解	45
2.4.1	氧化铝溶解度的测定	45
2.4.2	氧化铝溶解速度的影响因素	47
2.4.3	氧化铝溶解速度的数字化表征	49
2.4.4	AlF_3 对氧化铝溶解度和溶解速度的影响	52
2.4.5	K_3AlF_6 对氧化铝溶解度和溶解速度的影响	56
2.4.6	过热度对氧化铝溶解度和溶解速度的影响	60
2.4.7	分子比对氧化铝溶解度和溶解速度的影响	62
2.4.8	AlF_3 来源对氧化铝溶解的影响	64
2.4.9	LiF 对氧化铝溶解度和溶解速度的影响	65
2.5	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$ 熔盐的电导率	69
2.5.1	氟化物熔盐电导率的测定	69
2.5.2	温度对熔体电导率的影响	75
2.5.3	K_3AlF_6 对熔体电导率的影响	79
2.5.4	AlF_3 对熔体电导率的影响	79
2.5.5	氧化铝对熔体电导率的影响	81
2.5.6	LiF 对熔体电导率的影响	84
	参考文献	87
第3章	NiFe_2O_4 基金属陶瓷的腐蚀行为	94
3.1	引言	94
3.2	阳极组元与熔体间化学反应的热力学	94
3.2.1	含 Fe 化合物反应热力学分析	95
3.2.2	含 Ni 化合物反应热力学分析	96
3.2.3	含 Cu 化合物反应热力学分析	98
3.3	NiFe_2O_4 基金属陶瓷的腐蚀机理	99
3.3.1	化学腐蚀	100
3.3.2	电化学腐蚀	102
3.4	金属陶瓷阳极表面致密耐蚀层	104
3.4.1	致密耐蚀层原位形成现象	104
3.4.2	致密耐蚀层形成原因	105
3.4.3	致密耐蚀层形成随时间的变化	108

3.4.4 电解工艺对致密耐蚀层形成的影响	113
3.5 阳极组元离子在电解质中的分布	119
3.5.1 电解质中阳极组元离子浓度的变化	119
3.5.2 电解质中离子不均匀分布理论	121
3.5.3 离子分布对阳极腐蚀率估算的影响	123
参考文献	124
第4章 NiFe_2O_4 基金属陶瓷低温电解新工艺	127
4.1 引言	127
4.2 不同组成 NiFe_2O_4 基金属陶瓷的腐蚀性能	127
4.2.1 不同金属相金属陶瓷的腐蚀性能	127
4.2.2 助烧剂 CaO 对 $\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{NiO}$ 陶瓷腐蚀的影响	129
4.3 不同低温电解质中金属陶瓷的腐蚀	134
4.3.1 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Li}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$ 熔体中的低温腐蚀	134
4.3.2 $920^\circ\text{C} \text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$ 熔体中电解腐蚀	139
4.3.3 $900^\circ\text{C} \text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$ 熔体中电解腐蚀	142
4.3.4 $870^\circ\text{C} \text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$ 熔体中电解腐蚀	144
4.3.5 $850^\circ\text{C} \text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$ 熔体中电解腐蚀	147
4.4 电解工艺参数对金属陶瓷腐蚀的影响	149
4.4.1 电流密度的影响	149
4.4.2 氧化铝浓度的影响	153
4.4.3 电解温度的影响	156
4.5 20 kA 级惰性阳极铝电解槽试验	157
4.5.1 电解槽结构	157
4.5.2 电解槽的启动与运行	160
4.5.3 存在的主要问题	162
参考文献	163

第1章 绪论

1.1 引言

铝是一种轻金属,其化合物在自然界中分布极广,地壳中铝的含量约为8.31%(质量),仅次于氧和硅,居第三位。铝被世人称为第二金属,其产量及消费量仅次于钢铁。铝具有特殊的化学、物理特性,它不仅质量轻、质地坚,而且具有良好的延展性、导电性、导热性、耐热性和耐核辐射性,是当今最常用的工业金属之一,是国民经济发展的重要基础原材料。

自1886年Hall-Héroult法问世至今130多年来,全球铝工业已经形成了从铝土矿开采,到氧化铝、电解铝生产,直至挤压、轧制、铸造等铝板材加工的完整产业链。近十几年来,电解铝工业的技术得到了极大的发展,装备水平更是得到了极大的提高。由此伴随而来的便是原铝产量急剧飙升。2013年,全球原铝产量约4652万吨,同比增长4.10%。我国作为铝业大国,2013年日均产原铝在6万吨左右,原铝总产量更是高达2193万吨,占全球总量的近1/2。同时,大型铝工业电解槽更是风起云涌,美国铝业公司(Alcoa)、法国彼施涅公司和巴林铝公司等数年前便开始采用300 kA预焙阳极电解槽。法国彼施涅公司研制的500 kA特大型预焙铝电解槽,电流效率达95%,它的成功标志着世界铝工业进入一个新的发展时期。

我国铝电解工业是新中国成立后逐渐发展起来的。1954年,我国第一个电解铝厂——抚顺电解铝厂建成并投产,标志着我国铝电解工业的开始。但与当时世界铝工业主要国家相比在技术和装备等方面还存在较大的差距。20世纪90年代以来,我国铝工业进入了一个高速发展的时期,大型预焙铝电解企业在国内各地兴建并投产,原铝产量自2002年来一直保持世界第一,自2005年来原铝消耗位居世界第一。2008年,中国原铝产量达到1477万吨,比2006年增长了57%。2015年中国原铝产量达到33167万吨,约占全球总产量(5789万吨)的54.7%。与此相应,我国的铝电解技术也获得了长足的进步。在预焙铝电解技术发展的基础上,国内大容量铝电解槽开发技术取得了多项成果。如云铝CHYG-30型预焙铝电解槽、河南神火集团350 kA特大型预焙阳极铝电解槽、中铝兰州企业的400 kA特大型预焙阳极铝电解槽相关技术指标都达到国际先进水平,这标志着我国大型预焙铝电解槽技术已经走向成熟,达到或接近世界先进水平。中铝郑州研

究院和中南大学合作进行了 600 kA 超大型铝电解槽的前期研究,它的研制成功推动着我国铝工业向前发展。

然而,近些年伴随着我国铝工业的急速发展,铝价低迷、下游消费疲软等状况开始出现,而产能过剩和原铝成本的不断上升更是使得当今的铝行业雪上加霜。据统计,2013 年,我国电解铝产能开工率在 82% 左右,但实际的消费量却远远达不到这些,产能过剩已经成为铝行业最严重的问题。2013 年 12 月 23 日国家发改委公布的《关于电解铝企业用电实行阶梯电价政策的通知》决定从 2014 年 1 月 1 日开始对电解铝企业实施阶梯电价政策更是使得已经岌岌可危的国内电解铝生产企业不得不面临重新洗牌,结构性调整、节能降耗势在必行。

1.2 Hall - Héroult 炼铝工艺的不足

当前,采用碳素电极的 Hall - Héroult 的熔盐电解炼铝工艺,在直流电的作用下,含铝配合离子在阴极(或金属铝液)表面放电并析出金属铝;含氧配合离子在浸入电解质熔体中的碳素阳极表面放电,并与碳素阳极结合生成 CO_2 析出:



在电解过程中,碳素阳极是消耗性的,故碳素阳极必须周期性地更换,由此带来了多方面的问题。

1) 消耗优质碳素材料

如果电流效率为 100%,阳极含碳量为 100%,按式(1-1)计算,吨铝理论碳素阳极消耗量为 333 kg,但是由于发生 Al 的二次反应(电流效率低于 100%)以及碳素阳极的空气氧化、 CO_2 氧化及碳渣脱落,致使实际的吨铝碳素阳极净耗量超过 400 kg。

2) 导致环境污染

表 1-1 所示为现行 Hall - Héroult 铝电解生产过程的吨铝等效 CO_2 排放量。其中,铝电解过程中产生大量温室效应气体或有害气体,主要包括三部分:①电解反应过程中产生的含碳化合物(CO_2 和少量 CO);②发生阳极效应时放出的 C_xF_y ;③所用原料中含有的 H_2O 与氟化盐电解质反应产生的 HF (在现代铝电解生产中大部分 HF 被干法净化系统中的氧化铝吸收并返回铝电解槽中)。

电解反应所排放的含碳化合物主要来源于三个方面:①阳极反应产生 $1.22 \text{ kg CO}_2/\text{kg-Al}$;②阳极的空气氧化产生 $0.3 \text{ kg CO}_2/\text{kg-Al}$;③另外,每吨原铝电解消耗电能 15000 kWh,依所采用的能源种类不同,发电过程中排放 $0 \sim 16 \text{ kg CO}_2/\text{t-Al}$,按目前的能源结构,平均吨铝耗电所引起的 CO_2 排放量为 4.8 kg 。因此每吨铝生产所排放的 CO_2 达到 6.32 kg 。

发生阳极效应时,所排放的 C_xF_y 主要为 CF_4 和 C_2F_6 ,这两种温室气体的 GWP

(global warming potential, 用于表征各类气体相对于 CO_2 的相对温室作用大小) 分别达到 6500 和 9200, 阳极效应气体的当量温室作用(平均值为 $2.0 \text{ kg CO}_2/\text{kg - Al}$) 主要取决于阳极效应系数和效应时间, 这又主要取决于电解槽结构, 特别是下料方式及其控制系统。

碳素阳极的生产过程也产生 CO_2 , 按吨铝碳素阳极消耗量可计算出碳素阳极生产相应的吨铝 CO_2 排放量为 0.2 kg 。另外, 碳素阳极生产过程中, 产生大量沥青烟气, 主要成分为多环芳香族碳水化合物, 也对环境造成污染。

表 1-1 现行 Hall - Héroult 铝电解生产过程的吨铝等效 CO_2 排放量(t)

生产工序	水电或核电	天然气火力发电	煤炭火力发电	世界平均值
铝土矿与氧化铝生产	2.0	2.0	2.0	2.0
碳素阳极生产	0.2	0.2	0.2	0.2
电解过程	1.5	1.5	1.5	1.5
阳极效应	2.0	2.0	2.0	2.0
发电过程	0	6.0	13.5	4.8
总排放量	5.7	11.7	19.2	10.5

3) 影响电解槽正常操作的稳定性

一方面是由于阳极的经常更换使电解槽的电流分布和热平衡受到干扰, 维护和更换阳极需要较多的工时和劳动力, 增加了生产成本; 另一方面是由于碳阳极不均匀的氧化和崩落, 使电解质中出现碳渣。

1.3 惰性阳极的优点

由于氟化盐熔体的高温(950°C 左右)强腐蚀性(除贵金属、碳素材料和极少数陶瓷材料外, 大多材料在氟化盐熔体中都有较高溶解度), 自 Hall - Héroult 熔盐铝电解工艺被发明以来, 一直采用碳素材料作为阴极材料和阳极材料。但由于存在上述不足, 因此, 铝业界一直在试图对现行铝冶炼生产技术进行改进, 同时也探索过许多新方法, 如碳热还原法、氯化铝电解法等。尽管取得了一定的成绩, 但最终由于原料的获得与储存困难以及产物有害等问题而告终。

经过多年的探索, 国际铝业界已趋于接受, 在保持传统 Hall - Héroult 熔盐电解法炼铝优越性的基础上, 采用惰性电极系统及新型熔盐铝电解技术, 将有望改革现有生产工艺, 达到节能和保护环境的目的。但惰性阳极材料是该技术的核心