



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

铝电解用阴极材料抗渗透行为

TI-PERMEABILITY PERFORMANCE OF CATHODE FOR ALUMINIUM ELECTROLYSIS

方 钊 赖延清 著

Fang Zhao Lai Yanqing

032.7



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

铝电解用阴极材料抗渗透行为

Anti-permeability Performance of Cathode for Aluminium Electrolysis

方 钊 赖延清 著



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

铝电解用阴极材料抗渗透行为/方钊,赖延清著.

—长沙:中南大学出版社,2016.1

ISBN 978-7-5487-2229-8

I. 铝... II. ①方... ②赖... III. 氧化铝电解

IV. TF821.032.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 094747 号

铝电解用阴极材料抗渗透行为

LÜDIANJIE YONG YINJI CAILIAO KANGSHENTOU XINGWEI

方 钊 赖延清 著

☐责任编辑 韩 雪

☐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 长沙超峰印刷有限公司

☐开 本 720×1000 1/16 ☐印张 12 ☐字数 237 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 978-7-5487-2229-8

☐定 价 60.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

内容简介

Introduction

铝电解用可润湿性阴极材料有助于降低铝电解过程中的能源消耗、资源消费及环境负荷,成为惰性铝电解系统的关键材料之一,然而易破损、使用寿命短等问题使该材料的应用发展遭遇瓶颈。因此,基于惰性电极系统的铝电解用新型阴极材料研究开发便成为了铝电解新工艺的重要发展方向与学科前沿;如何不断提高阴极材料的抗渗透耐腐蚀性能,也成为了本领域研究的核心问题之一。

本书基于作者对阴极材料抗渗透机理及微结构增强机制的研究,从电解质组成、电解工艺以及阴极组成与结构等方面系统阐述了电解过程中电解质熔体与阴极的相互作用,分析探讨了低温电解过程中碱金属 K 和 Na 的析出、渗透与迁移机制及其对阴极结构和性能的影响。书中反映了近年来国内外铝电解阴极的新进展及作者在研究中所取得的重要成果。

本书可作为高等院校冶金及材料专业本科生、研究生的参考用书,也可供相关领域的科研、生产、设计人员阅读。

作者简介

About the Author

方钊，男，1982年11月出生于陕西省渭南市，2011年毕业于中南大学冶金与环境学院，获工学博士学位，现为西安建筑科技大学冶金工程学院副教授。主要从事铝冶金理论与工艺、节能电极材料及冶金废弃物资源化等方面的研究工作。先后主持国家自然科学基金项目2项，主持陕西省自然科学基金项目1项，主持陕西省教育厅专项1项，参与多项国家重点科研课题。发表相关学术论文20余篇，参编教材3部。

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总经理)

副主任

邱冠周(教授 国家“973”项目首席科学家)

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。

王注佑

2010年12月

前言

Foreword

作为目前工业中唯一的炼铝方法, Hall-Héroult 法存在着能耗高、优质碳素消耗量大、环境污染严重和温室气体排放量大等诸多缺点, 严重制约着铝电解工业的进一步发展。因此, 铝工业界和学术界一直在寻求一种高效率、低能耗、低成本、无污染(或少污染)的炼铝新工艺。惰性电极系统应运而生, 成为实现这一目标的根本途径。惰性电极系统的研发主要包括三个方面的内容: 耐熔盐腐蚀惰性阳极材料、低温电解质、惰性可润湿阴极材料。对于惰性阳极材料的研究表明, 在现行电解工艺条件下, 所制备的金属陶瓷惰性阳极, 其耐高温熔盐腐蚀性能、抗热震性能还难以满足铝电解工业的要求, 难以获取高品质原铝。此外, 使用惰性阳极电解时, Al_2O_3 的理论分解电压比使用碳素阳极电解时高 1.03 V, 这将直接导致铝电解生产能耗的上升。这些问题的出现, 使得惰性阳极必须与低温铝电解工艺和惰性可润湿性阴极配合使用才能达到真正节能降耗的目的。然而, 目前低温铝电解工艺还存在两个方面的主要问题: 一是 Al_2O_3 溶解度和溶解速度低; 二是电解质易产生结壳。与此同时, 对惰性可润湿性阴极材料的研究也发现, 其在使用过程中存在着易断裂和易破损的问题, 无法长时间使用, 不能达到预定的能耗降低目标。因此, 选择一种合适的低温电解质体系, 开发出具有良好耐腐蚀性能的惰性可润湿性阴极对于整个惰性电极系统的成功应用的影响举足轻重。

本书是基于作者多年来的研究工作编写而成的, 全书以铝电解用阴极材料为核心, 全面介绍了相关的基础理论知识, 并涉及了一定的工程技术知识。主要内容包括: 从电解质组成和阴极本体两方面考虑, 系统阐述了新型含钾低温电解质体系与碳质阴

极、惰性可润湿性阴极等材料的相互作用情况，探讨了电解质体系对阴极抗渗透行为的影响，丰富了相应的基础理论数据；从材料组成、制备工艺等方面入手，将碳质阴极、惰性阴极与低温铝电解相结合，介绍了抗渗透、耐腐蚀可润湿性复合阴极的制备。可以为现行铝电解工艺的改进，以及惰性电极铝电解新技术的开发与应用提供帮助。

本书在编著过程中，引用了参考文献中的部分内容、图表和数据，在此向有关作者表示感谢。同时，由于编著者水平有限，书中疏漏在所难免，恳请有关专家和广大读者批评指正。

编者

第1章 绪 论	1
1.1 引言	1
1.2 现行铝电解工艺的弊病	3
1.2.1 碳素阳极消耗及其带来的问题	4
1.2.2 碳素阴极与铝液不润湿及其带来的问题	5
1.2.3 碳素内衬材料带来的其他问题	5
1.2.4 铝电解槽的水平式结构及其带来的问题	6
1.3 现行铝电解用碳素阴极	7
1.3.1 阴极炭块的种类及阴极性能要求	7
1.3.2 侧部炭块、阴极糊和炭胶泥	10
1.3.3 碳阴极的制备工艺	12
1.3.4 改善阴极性能的途径	15
1.4 铝电解阴极过程	16
1.4.1 阴极上的主要过程是铝的析出	16
1.4.2 钠优先析出的条件	18
1.4.3 阴极过电压	19
1.4.4 钠的析出及其行为	20
1.4.5 阴极的其他副过程	21
1.5 可润湿性阴极的研究现状	22
1.5.1 可润湿性陶瓷材料	22
1.5.2 可润湿性涂层阴极	23
1.5.3 碳胶可润湿性复合阴极	23
1.6 铝电解槽的破损形式及其原因	24
1.7 碱金属和电解质对阴极的渗透侵蚀	27
1.7.1 碱金属和电解质的渗透对阴极产生的影响	27
1.7.2 碱金属和电解质对铝电解阴极的渗透	31

1.7.3	铝电解阴极用黏结剂抗渗透性能分析	35
1.7.4	铝电解阴极抗碱金属侵蚀性能的测试与研究方法	36
1.8	铝电解阴极耐腐蚀性能的研究进展	39
1.8.1	碳质阴极耐腐蚀性能	39
1.8.2	可润湿性阴极耐腐蚀性能研究进展	42

第2章 低温电解质熔体中半石墨质阴极电解膨胀研究 47

2.1	引言	47
2.2	半石墨质阴极电解后形貌及元素分布	47
2.3	分子比对半石墨质阴极电解膨胀的影响	52
2.4	钾冰晶石对半石墨质阴极电解膨胀的影响	54
2.5	电流密度对半石墨质阴极电解膨胀的影响	56
2.6	过热度对半石墨质阴极电解膨胀的影响	58
2.7	半石墨质阴极中碱金属 K、Na 的渗透速率	59
2.8	半石墨质阴极电解膨胀率经验计算式及等电解膨胀率图	63

第3章 碱金属的析出及其在阴极中的渗透迁移 73

3.1	引言	73
3.2	电解质熔体中碱金属的析出	73
3.3	碱金属在阴极中的渗透迁移行为	77
3.4	碱金属渗透对阴极的影响	103

第4章 可润湿性复合阴极材料的抗渗透结构 108

4.1	引言	108
4.2	实验电解槽结构的设计与选择	108
4.3	电解实验过程	111
4.4	阴极的电解膨胀	112
4.5	阴极的低温电解腐蚀行为	119
4.6	阴极抗渗透性能机理研究	130
4.7	改性沥青基可润湿性阴极的电解膨胀性能	136

第5章 基于惰性电极(阳极和阴极)的新型铝电解槽 139

5.1	现行电解槽阴极结构	139
5.1.1	槽壳结构	139
5.1.2	内衬结构	140

5.1.3 筑炉的基本规范	142
5.2 新型槽结构	157
5.2.1 单独采用惰性阳极的电解槽	157
5.2.2 单独采用可润湿性阴极的电解槽	157
5.2.3 联合使用惰性阳极和可润湿性阴极的电解槽	160
5.2.4 新型铝电解槽的未来发展	163

第1章 绪论

1.1 引言

铝是一种呈银白色的轻金属,在地壳中的储量居第三位(约为8%),由于其具有比重小、质地坚、耐腐蚀、易导电、易延展等优良特性,成为仅次于钢铁的第二大常用金属。自从1886年Hall和Hérault提出利用 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 熔盐电解法炼铝以来,该法一直是工业炼铝的唯一方法,其原理是将直流电通入电解温度为 $940 \sim 960^\circ\text{C}$ 的电解槽中,在碳素阴、阳极上发生电解反应,分别生成金属铝液、 CO_2 和 CO 等产物^[1~5]。

进入21世纪以来,全球铝工业得到了迅猛发展,原铝产量剧增。2007年全球原铝产量达到2480.3万t^[6]。2008年金融危机后,世界原铝产量出现了一定程度的下降,但2009年仍保持在2339.9万t的较高水平^[7]。同时,铝工业技术、装备及管理水平也得到了大幅提高,从全世界范围内来看,呈现三个明显的趋势:一是世界铝工业的组织结构日趋规模化、集团化和国际化;二是铝电解槽日趋大型化或超大型化,其科技含量、智能化程度越来越高;三是电解铝生产的技术经济指标向着高产、优质、低耗、长寿和低污染的方向加快进步。以法国的彼施涅公司为代表,其研制的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了一个新的发展时期^[8,9]。

我国铝电解工业是新中国成立后逐渐发展起来的。尤其是20世纪90年代以来,我国铝工业进入了一个高速发展时期,大型预焙铝电解企业在国内各地相继建立并投产^[10~13]。原铝产量自2002年以来一直保持世界第一,同时,自2005年以来原铝消耗量也一直位居世界第一^[14~15]。目前,我国电解铝产量约占全球总产量的32.7%,原铝消费量也达到了全球消费总量的30%以上,人均铝消费量9.7 kg,超过世界平均6.1 kg的水平,已成为推动世界铝工业发展的重要力量,并成为全球最大、最具活力的铝消费市场^[16]。与此相应,我国铝电解技术也获得了长足的发展。在预焙铝电解技术进步的基础上,国内大容量铝电解槽开发技术取得了多项成果。以中国铝业兰州分公司400 kA大型铝电解槽为代表的一系列拥有自主知识产权的铝工业成套技术与装备,大幅度提高了我国铝产业的技术装备水平,为我国参与国际竞争,提供容量更大、技术更先进的电解槽技术打下了

坚实基础；此外，中国铝业公司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，它的研制成功也将能极大推动我国铝工业向前的发展^[17~20]。

尽管铝电解工业获得了巨大的发展，但现行原铝生产工艺仍然存在许多缺点和不足^[21~26]：

(1) 电解过程需消耗大量的优质碳素。虽然吨铝理论炭耗仅为 333 kg，但由于发生铝的二次反应以及碳素阳极的空气氧化、 CO_2 氧化及碳渣脱落，致使实际的吨铝阳极净耗量达到 500 ~ 600 kg。同时，频繁的阳极更换，使生产过程复杂化，自动化过程受限。

(2) 环境污染严重。目前世界范围内，吨铝 PFC 排放中值为 0.26 t CO_2 - eq/tAl，而我国则高达 0.69 t CO_2 - eq/tAl。发生阳极效应时，还会产生 CO、 CF_n 等有毒气体；此外，铝电解用碳素电极材料的生产过程以及电解铝厂所产生的废旧内衬均会对环境造成污染。

(3) 碳素阴极与铝液的润湿性差，电解槽在生产过程中不得不保持一定高度的铝液。为了防止铝液运动和界面形变影响电流效率，需采用较高的极距，这导致了生产过程能耗的提高。

(4) 由于采用碳素阴极，生产过程中，碱金属渗透进入阴极碳素材料中形成插层化合物，导致阴极膨胀甚至开裂，这是导致电解槽破损的一个重要原因，直接导致电解铝厂投资和原铝生产成本的增大。

(5) 单室水平式电极，单位面积的产率低，能量利用率不足 50%，生产成本高。在全世界能源日趋紧张的今天，在各国政府加快构建以低碳排放为特征的工业体系的要求下，迫切需要开发出一种具有高效率、低能耗、低成本、无污染（或少污染）的炼铝新工艺^[27~31]。

低温铝电解由于具有能够有效地提高电流效率、提高原铝纯度、降低能耗、延长电解槽使用寿命等一系列优点，故已成为世界铝业界最为活跃的研究课题之一。自 1979 年 Sleppy 提出低温铝电解的概念以来^[21]，相关学界对此展开了大量的针对性研究工作并发现， Al_2O_3 在电解质体系中的溶解度和溶解速度是低温电解质体系能否成功应用的最关键因素。因为在低温条件下电解时， Al_2O_3 溶解度低，即使 Al_2O_3 浓度趋于饱和，电解也只能在很小的电流密度下进行，随着阳极表面附近 Al_2O_3 浓度的降低，阳极电位升高，阳极表面氧化物与电解质反应同样会加剧。为了使电解顺利进行，在电解质中必须有过量未溶的氧化铝存在，以及及时补充电极附近消耗的氧化铝，使电流密度能保持合理的大小，但是这样很容易造成大量的 Al_2O_3 沉淀^[32~35]。

目前，低温电解质体系的研究工作主要集中在钠冰晶石 - 氧化铝体系、锂冰晶石 - 氧化铝体系以及钾冰晶石 - 氧化铝体系这三种^[35~38]。通过电解实验发现，

对于钠冰晶石体系而言,随着电解温度的降低,电解质和铝液的密度之差减小,电导率降低,局部初晶温度增高,氧化铝溶解度降低^[25, 39];对于锂冰晶石体系而言,虽然其电导率是三种体系中最大的,铝液在其中的溶解损失也最小,但氧化铝在其中的溶解度较低,电解时电压波动不稳定^[25, 38~40];而在钾冰晶石体系中,电导率比钠冰晶石体系略低,钾对阴极的渗透作用较强,但氧化铝的溶解度和溶解速度却占绝对的优势^[25, 38]。比较上述三种电解质体系的理化性质,结合铝电解工业生产的实际情况,并考虑到氧化铝在电解质体系中的溶解度和溶解速度等问题,可以看出,钾冰晶石体系是一种极具优势的低温铝电解体系。然而,与普通 Na_3AlF_6 电解质体系相比,该体系中所含的 K 有着更低的离子势,电解过程中,更加容易渗透进入阴极内部,形成相应的 C_xK 插层化合物,对阴极产生强烈的破坏作用,严重影响铝电解槽的使用寿命和正常的工业生产。有报道甚至认为^[25, 38, 40],钾有着数十倍于钠的渗透能力,钾对阴极有着极强的(膨胀)破坏作用,单一钾冰晶石作为电解质时,阴极使用寿命大为缩短,槽寿命降低。而电解槽作为铝电解生产的关键装备,其使用寿命的长短,不仅影响着电解铝的生产成本及原铝产量,而且关系到废弃内衬所引起的环境污染等问题。针对这一问题并综合考虑阴极寿命和氧化铝的溶解性能,一方面,可以考虑使用钾冰晶石和钠冰晶石的复合电解质体系来降低熔体对阴极的破坏作用;另一方面,需要开发出一种具有高耐腐蚀性能的铝电解用阴极。 TiB_2 基可润湿性阴极由于具有良好的铝液润湿性,电解过程中,铝液可以对阴极起到很好的保护作用,因而成为一种很有潜力的、有望能够抵御含钾低温电解质熔体强腐蚀性的铝电解惰性电极系统用阴极材料。

虽然碳素材料在熔盐电解质中有着较为稳定的理化性能,但一个至关重要的问题就是其与铝液之间的润湿性较差,在电磁力的作用下铝液会剧烈旋转波动,极易与阳极气体接触,发生氧化反应,降低电解槽的电流效率,因此阴阳极之间必须保持 4~6 cm 的距离,两极的电压降达到 1.3~2.0 V,高于氧化铝的分解电压 1.2 V^[41~42]。

1.2 现行铝电解工艺的弊病

传统的 Hall-Héroult 熔盐铝电解槽采用 Na_3AlF_6 基氟化盐熔体为溶剂, Al_2O_3 溶于氟化盐熔体中,形成含氧络合离子和含铝络合离子。由于氟化盐熔体的高温(950℃左右)强腐蚀性(除贵金属、碳素材料和极少数陶瓷材料外,大多数材料在其中都有较高溶解度),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。在碳素阳极和碳素阴极间通入直流电时,含铝络合离子在阴极(或金属铝液)表面放电并析出金属铝;含氧络离子在浸入电解质