

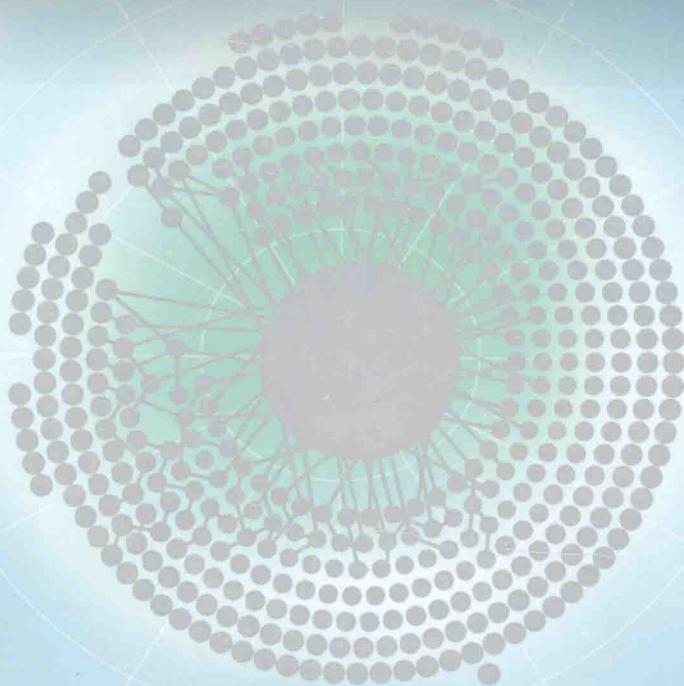
Cathodes in Aluminium Electrolysis 铝电解槽阴极

[挪威] 莫顿·索列 (Morten Sørli) 著
哈拉德 A. 欧耶 (Harald A. Øye)

彭建平 王耀武 狄跃忠 冯乃祥 译

The Third Edition

原著第三版



化学工业出版社

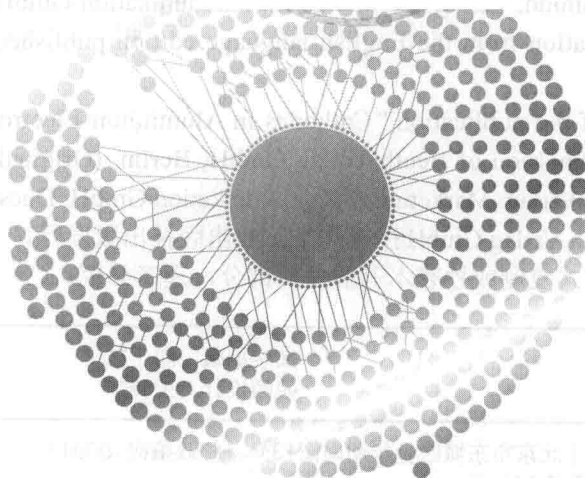
Cathodes in Aluminium Electrolysis 铝电解槽阴极

[挪威] 莫顿·索列 (Morten Sørli) 著
哈拉德 A. 欧耶 (Harald A. Øye)

彭建平 王耀武 狄跃忠 冯乃祥 译

The Third Edition

原著第三版



化学工业出版社

· 北京 ·

本书译自德国Beuth Verlag出版社2010年出版的“Cathodes in Aluminium Electrolysis (3rd edition)”。全书共分8章,内容主要包括铝电解槽所用阴极材料性质与阴极结构,阴极焙烧、启动与早期操作,化学反应与腐蚀,电解过程中的物理变化,阴极材料性能表征,阴极破损,废旧电解槽内衬材料的回收处理等重要方面,还涉及铝电解槽阴极未来发展趋势等。本书参考了大量的文献,其中包括丰富的实验室研究成果和工业生产的数据、图像等信息。

本书可供高等院校有色冶金等相关专业的师生以及从事铝用炭素材料及电解铝的生产、设计、科研和管理工作的工程技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

铝电解槽阴极(原著第三版)/[挪威]索列(M.Sørli),欧耶(H.A.Øye)著;彭建平等译. —北京:化学工业出版社,2015.2

书名原文:Cathodes in Aluminium Electrolysis (3rd edition)
ISBN 978-7-122-22605-1

I. ① 铝… II. ① 索…② 欧…③ 彭… III. ① 铝电解-电解槽-阴极 IV. ① TF821.032.7

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第300717号

Cathodes in Aluminium Electrolysis 3rd edition/by Morten Sørli, Harald A.Øye...
ISBN 978-3-87017-294-7

Copyright© 2010 by Aluminium Verlag Marketing & Kommunikation GmbH. All rights reserved. Authorized translation from the English language edition published by Beuth Verlag GmbH

The Chinese translation of the publication “Cathodes in Aluminium Electrolysis” was produced in 2012 with permission of Beuth Verlag GmbH, Berlin. (Original published first in 2010 by Aluminium Verlag, Marketing & Kommunikation GmbH, Duesseldorf)

本书中文简体字版由Beuth Verlag GmbH授权化学工业出版社出版发行。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分,违者必究。

责任编辑: 龚 臻
责任校对: 李 爽

文字编辑: 向 东
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市胜利装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张25½ 彩插16 字数633千字 2015年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

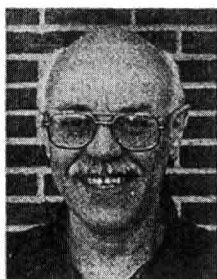
网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 158.00元

版权所有 违者必究

作者简介



莫顿·索列（Morten Sørli）博士是位于挪威克里斯蒂安桑的美铝挪威铝业（前埃肯铝业）的技术支持与开发中心的专家，也是特隆赫姆市挪威科技大学（NTNU）材料科学与工程系的兼职教授。他致力于铝电解阳极与阴极用炭素原料的基础科学以及阳极与阴极工业技术的研究。



哈拉德 A. 欧耶（Harald A. Øye）博士是特隆赫姆市的挪威科技大学（NTNU）材料科学与工程系的名誉教授，也是每年铝冶金国际讲座（International Course on Process Metallurgy of Aluminium）的导师和教授。挪威无机化学学院是世界最大的铝电解基础研究部门，欧耶博士在该领域工作了40年。基于其突出的科学贡献，被挪威国王封为爵士。同时欧耶博士也是国际标准委员会（ISO-226，原铝生产材料）的主席。

中文版序

The Chinese version of the sequence

ADDENDUM from Professor Harald A. Øye, Trondheim, May 2013

I thank Professor Feng Naixiang very much for taking the initiative to translate our book.

I have greatly appreciated my multiple visits to China and the cooperation with Chinese scientists. My first visit to China was to Professor Qui Zhuxian at North East University in 1984. I have watched the tremendous development in China as a country and of the improvement of the Chinese aluminium technology. My main Chinese cooperation partners have been Professor Qui Zhuxian, Professor Feng Naxiang, Professor Xue Jilai and Dr. Liao Xianan. I have appreciated very much their knowledge and their warm hospitality when in China. I have additionally been pleased with their introduction to Chinese culture. They have all also spent time in Trondheim with me and you can find reference to their work in the book.

My last visit 2012 in China by invitation by Professor Feng, sponsored by “The National Natural Science Foundation of China” was specially rewarding. The newest technology was demonstrated showing that China is in the forefront in aluminium technology both with respect to modernization and innovation.

I also thank Beuth Verlag, Germany for the release of the book for Chinese translation.

我非常感谢冯乃祥教授对我们的书进行翻译。

我非常荣幸能够多次到中国参观并与中国科学家合作。1984年受东北工学院（现东北大学）邱竹贤教授邀请，我首次来到中国。这些年，我已看到了中国发生的巨大变化和中国铝工业的快速发展。在中国，我的主要合作伙伴是邱竹贤教授、冯乃祥教授、薛济来教授和廖贤安博士。我十分感激在中国期间他们的热情好客以及给予的理解和支持。他们介绍的中国文化我也非常喜欢。他们也都在特隆赫姆与我一起共事过，读者可以在本书中看到他们的研究成果。

我最近一次到中国访问是在2012年受冯乃祥教授邀请，由中国国家高技术研究发展计划项目支持，这是一次特别有意义的访问。最新的技术显示出中国铝工业技术在现代化与创新方面走在了世界前列。

我也感谢德国 Beuth Verlag 出版社对本书的中文翻译授权。

哈拉德 A. 欧耶教授

2013年5月于特隆赫姆

译者序

The translator sequence

铝电解槽是冰晶石-氧化铝熔盐电解的主体设备，而阴极又是该主体设备的核心部分。冰晶石-氧化铝熔盐电解由铝离子转变成金属铝的电极反应在铝电解槽的阴极上进行。在铝电解生产过程中，不仅有电解生成铝的主反应发生，而且也存在着影响铝电解槽阴极寿命的诸多副反应，这些副反应既有化学过程、也有电化学过程。此外，从电解槽焙烧、启动到正常生产过程中还存在着诸多物理、化学和电化学过程对阴极材料的腐蚀与破坏。这些问题都在《Cathodes in Aluminium Electrolysis (3rd edition)》中作了详细的分析。

《Cathodes in Aluminium Electrolysis (3rd edition)》由索列教授 (M. Sørli)、欧耶教授 (H. A. Øye) 编著，德国的 Beuth Verlag 出版社于 2010 年出版。相对于前一版，该版在内容上有了更大幅度的充实。

欧耶教授 (H. A. Øye) 为挪威皇家科学院院士，挪威工业大学教授，致力于铝冶金化学、炭素材料等方面的研究工作。为铝电解阴极过程理论的完善和电解槽寿命的提高作出了卓越贡献，是国际铝工业界著名的专家和学者，享有极高的学术声誉，深受业内学者的尊敬和爱戴。欧耶教授也是我的恩师，我曾于 20 世纪 90 年代初在欧耶教授的实验室从事研究工作。期间有幸得到欧耶教授学术上的指导和生活上的帮助，至今受益匪浅。

索列教授 (M. Sørli) 既是欧耶教授的同事和合作者，也是欧耶教授的学生之一，他是世界著名的铝冶金专家和学者，具有丰富的生产实践经验。

《铝电解槽阴极》(Cathodes in Aluminium Electrolysis) 一书凝聚了欧耶教授与索列教授的众多研究成果以及国际铝工业的相关先进技术，是迄今为止关于铝电解槽阴极理论和技术的一部最完整的著作，是奉献给世界铝工业的一份宝贵财富。

我们将此书翻译成中文，以期丰富我国铝冶金工作者对铝电解槽阴极理论和技术认识，为电解槽寿命的提高和我国电解铝工业的发展作贡献。

感谢欧耶教授和出版商同意将此书翻译成中文，并由化学工业出版社出版。同时感谢欧耶教授为此书中文版撰写了序言。

为了便于读者理解，特将部分原版彩色插图放至文后。

由于译者水平有限，错误和不当之处在所难免，敬请批评和指正。

冯乃祥

2014 年 6 月

英文版序

English version of sequence

本书的主要目的是就如何获得寿命长、运行稳定的铝电解槽给出建议。铝电解槽中的阴极（炭质部分、导电体、耐火材料、保温材料和槽壳）在焙烧和连续的运行期间由于化学反应或物理变化而逐渐破损。尽管设计与操作合理的电解槽能够维持8～10年，但是物理与化学破损仍会缩短槽寿命，导致额外的大修费用。

本书结合基本原理、实验室测试和工厂生产经验，讨论早期破损的原理以及预防措施，同时也介绍了质量控制的测试方法，其中的很多方法如今已成为ISO标准。本书专门列出一章讨论废旧电解槽内衬的处理问题。

当前的第三版在第二版的基础上进行了完善，包含了1994年以来的新成果。与之前版本一样，本书仍然强调量化信息。另外作者尽量给出结论与相关建议以满足读者需求。本书涵盖了大量的电解槽破损资料与破损原因，在这些章节中详细介绍了一些新的案例。

本书不仅保持了在1994年版本中给出的结果，也编入了此后出现的如下重要的扩展内容：使用石墨质和石墨化阴极炭块的大型电解槽；为增产进行的电流强化；临时停槽与二次启动。

本书所引用的哈拉德A.欧耶教授的大部分研究成果都得到了挪威铝工业和挪威研究委员会的支持。莫顿·索列博士与在美铝莫斯琼（前埃肯铝业莫斯琼）和美铝利斯塔（前埃肯铝业利斯塔）的同事之间的交流是有重大价值的。我们对他们表示感激。

我们感谢安妮·雅戈托英女士，她精心完成了本书的打字、校对与排版工作。

莫顿·索列和哈拉德A.欧耶

2010年5月于特隆赫姆



图6-2 清理干净电解槽槽膛测量



图6-5 电解槽解剖过程中清理出的正准备检查的第一条深入阴极的沟槽

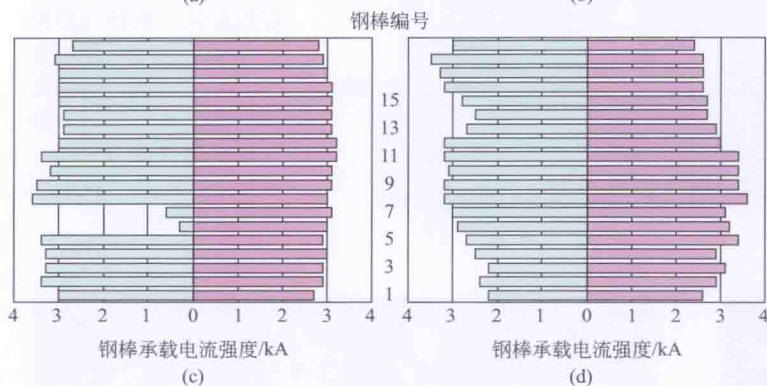


(a)



(b)

图6-3 (a) 用中心钻孔设备进行局部解剖找到两个底部炭块没有电流的原因；(b) 后续的维修过程（在重新启动之前还要完成一些侧部修补和底部炭块之间的捣固工作）；(c) 在修补前5d的阴极炭块电流分布（左图，槽龄100d）；(d) 修补后1233d的阴极炭块电流分布（右图，槽龄1338d）^[8]



(a) 液压锤通过反铲挖开阴极炭块的边部框架



(b) 利用反铲挖掘机清除大部分的碎块

图6-4 在电解槽解剖过程中重型机械的应用



(a) 新型黏土砖的测试，在该部位形成了玻璃相防渗层（在电解槽运行300d时检查和修补）

(b) 另一种不能生成玻璃相的砖的测试，电解质已渗透到防渗层的底部（在电解槽运行516d时进行检查和修补）

图6-6 从两个电解槽的耐火防渗层钻取的试样

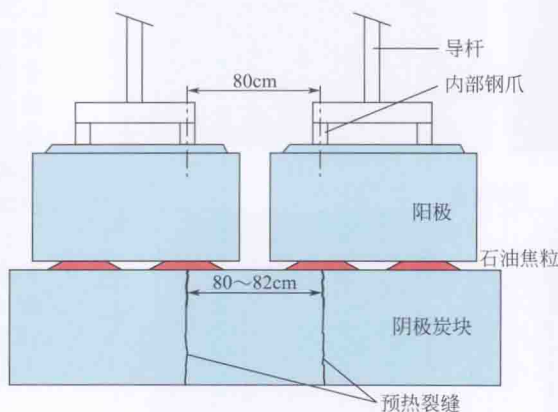


图6-7 破损电解槽阴极中的预热裂缝（在底部炭块5号和9号处）

裂缝被标上号以便于在照片中识别。槽寿命446d，预热裂缝不是导致电解槽破损的原因



(a)



(b)

图6-8 照片显示阴极表面两条平行的预热裂缝（a），中间间距80~82cm，穿透了整个底部炭块。裂缝与阳极内部钢爪间距十分吻合（b），而电流最开始主要是通过该阳极钢爪导入的。槽寿命1233d，预热裂缝不是导致电解槽最终破损的原因



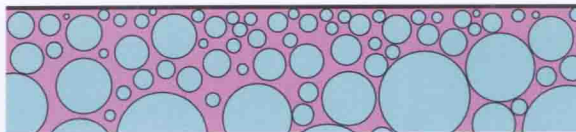
图6-9 因一个底部炭块产生热冲击裂缝而导致的电解槽破损。随着时间的推移，断裂区域的电流密度增加导致严重的局部腐蚀，槽寿命1119d



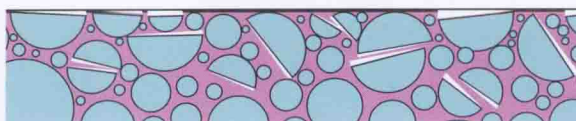
图6-10 一个预热裂缝横跨了一个底部阴极炭块的宽度，电解槽从此处渗漏，槽寿命856d



图6-11 清理好的阴极表面表明没有经过铣削加工的自焙阳极焙烧后加热很不均匀（在槽中间部分几乎没有加热），槽寿命2.5h



(a) 富集黏结剂的表面



(b) 表层被压碎的骨料颗粒

图6-14 不正确的捣固操作可能导致捣固部分的分层

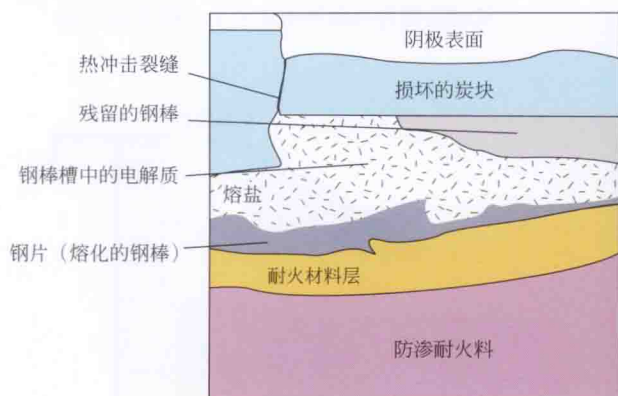


图6-12 严重的电流分布不均匀导致裂缝处阴极钢棒熔化和迅速石墨化以及底部炭块在电流路径上断裂。槽寿命2.5h（电解质通过阴极钢棒处流出）



图6-13 金属铝和碳化铝分布在炭块一端从上到下的整个断面

这说明捣固糊和底部炭块之间缺乏粘接，在电解槽操作过程中这至少会引起金属铝的渗透



(a) 炭块出电端



(b) 炭块进电端

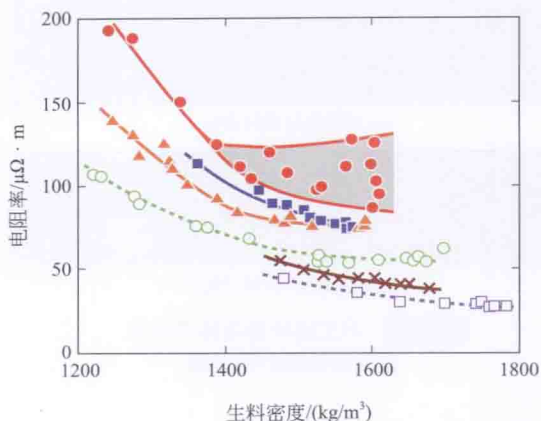


图6-15 焙烧后样品的电阻率与工业冷捣糊的压缩密度呈函数关系

阴影区域表明，在一个特定品牌中，大量的颗粒被压碎导致数值点的分散。实心符号/实线：无烟煤糊料；空心符号/虚线：石墨糊料（由Faeness等研究得出^[17]）

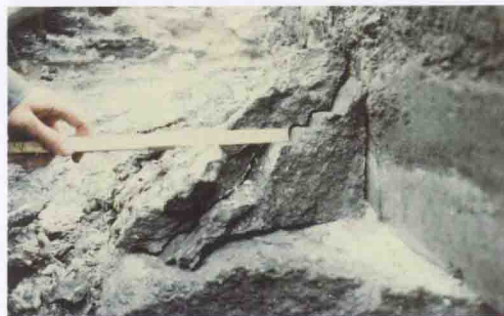
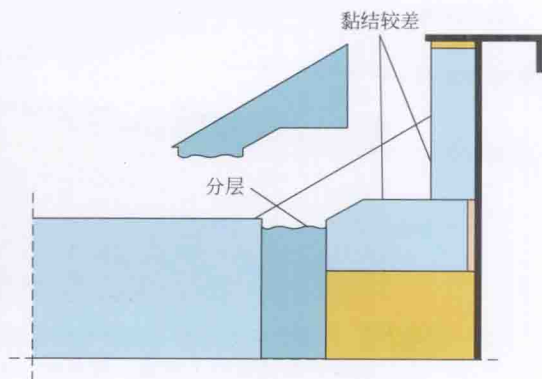


图6-17 边部伸腿的照片表明在捣固压缩过程中由于糊料表面大量颗粒被压碎导致捣固糊料层之间产生分层和缺乏黏合性（其中的纹路是由振实机械的锯齿形轮子形成的），槽寿命314d



(a) 破损部位照片



(b) 脱落示意图（槽寿命9d）

图6-18 由于缝隙上部分层和焙烧炭块（填充炭块和侧部炭块）与捣固部分之间黏合性差导致电解槽边部人造伸腿部分脱落

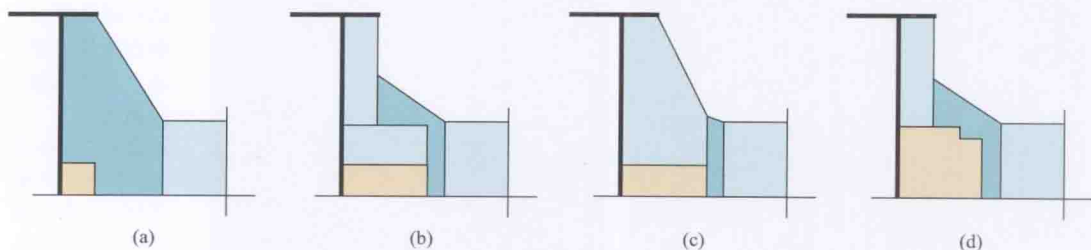


图6-19 在大部分的现代电解槽设计中（a）侧部大面积的捣固糊已被（b）焙烧的炭块（填充块）、（c）成型的侧部块和/或（d）耐火材料所取代

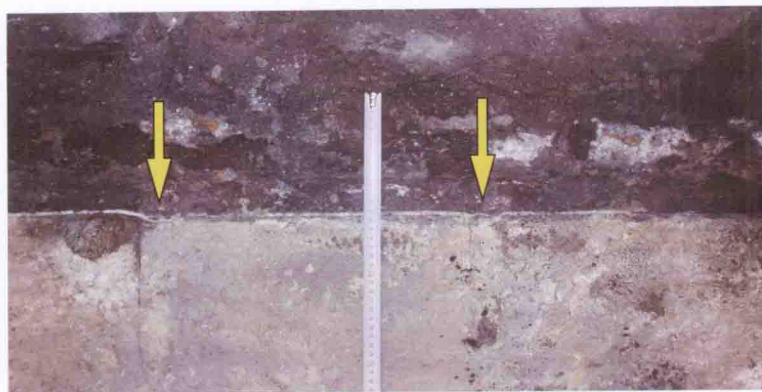
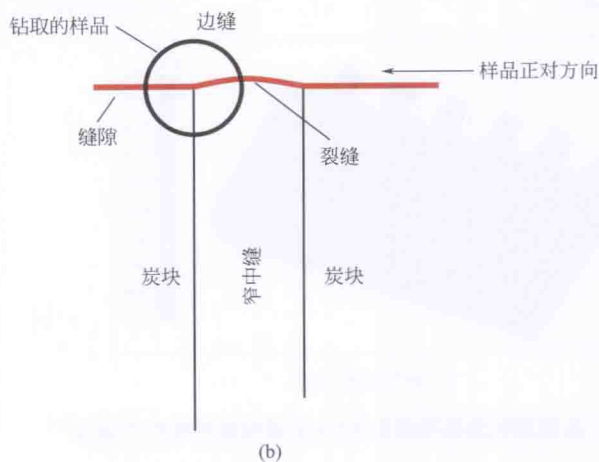


图6-20 图片的上半部分为槽边部捣固部分（伸腿的前半部分已移除），图的下半部分为底部炭块和窄中缝。几毫米厚的碳化铝沉积在炭块与边缝的接触面上，这表明铝可能已通过缝隙进行了渗透。窄中缝和边缝（箭头所指）形成的T形连接处产生了裂缝并碳化-渗透。在槽运行105d时取出阴极进行修补



(a)



(b)

图6-21 图（a）为在一个T形连接处沿竖直方向钻取的样品（阴极如图6-20所示），样品中有裂缝和由于金属铝渗透产生的碳化物沉积；图（b）显示了该样品的取样示意图



(a)



(b)

图6-22 （a）电解质和金属铝通过T形连接处渗透填充在底部炭块和边部捣固糊交界处，上半部分为边缝捣固糊，下半部分为底部炭块和窄中缝；
（b）底部炭块上部和捣固糊被移除后渗入T形连接处的金属填充物

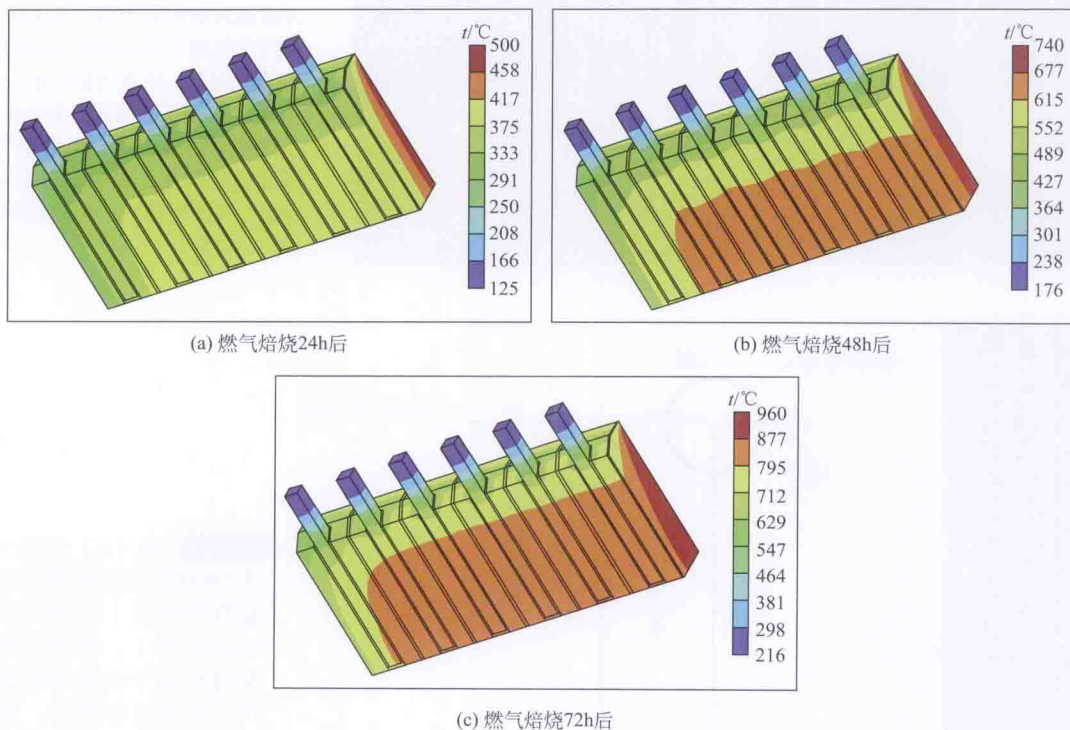


图6-23 从侧部和底部观察到的1/4阴极框格的模拟等温线^[18]

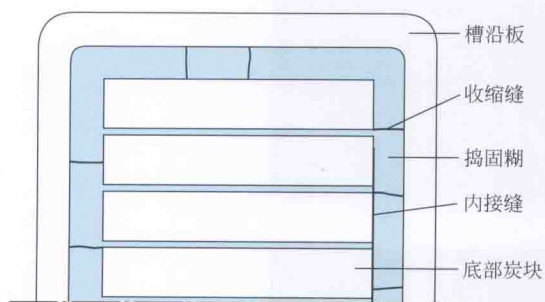
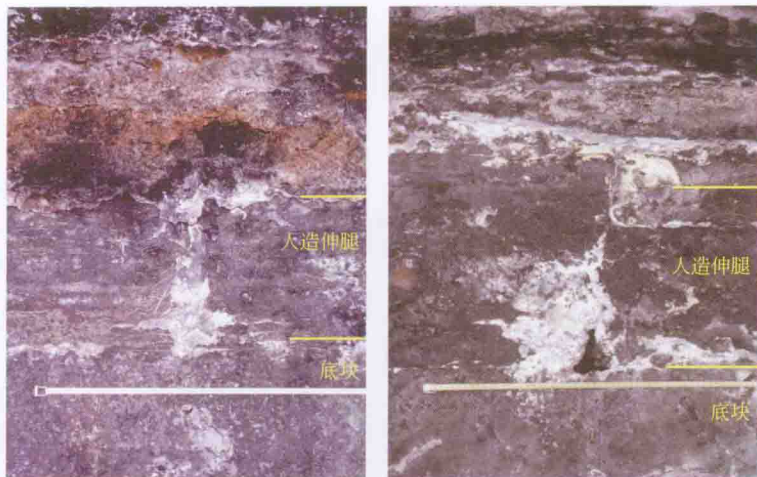


图6-24 早期金属和电解质可以通过边缝中的垂直收缩裂缝或底部炭块和界面处张开的缝隙渗透



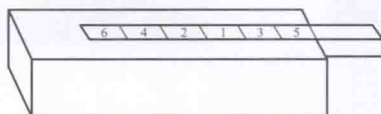
图6-26 在边缝中，大量电解质和金属通过收缩裂缝（表面被冷却的电解质和金属覆盖）渗透，导致阴极的破损
槽寿命5d



(a) 被电解质和金属填充

(b) 裂缝腐蚀出了3个洞导致泄漏

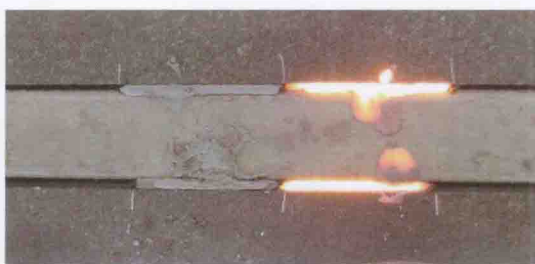
图6-25 边缝中的垂直裂缝
槽寿命350d



(a) 浇注顺序



(b) 现场分段浇注



(c) 浇注完第二段后的情况

图6-28 不需要对钢棒进行额外预热分段浇注铁水固定阴极钢棒的例子 (Caruso等^[19])

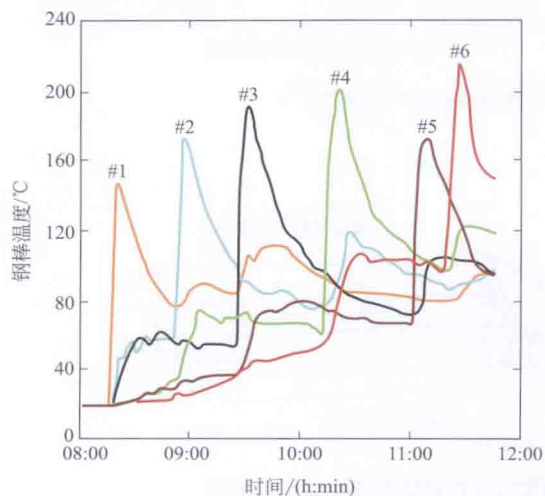


图6-29 分段浇注铸铁过程中钢棒中温度随时间的变化 (红线来自于Caruso等人^[19])

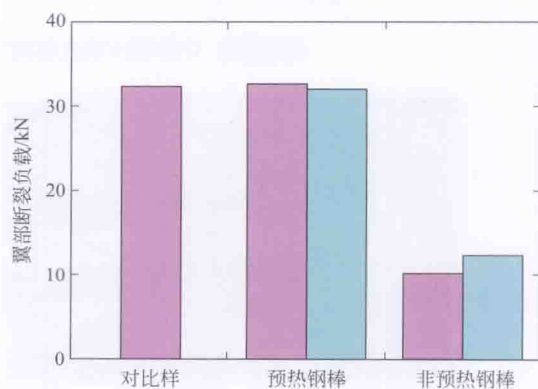


图6-30 通过阴极预热过程模拟, 阴极钢棒经过或不经
过预热直接在底部炭块中分段浇注铁水的破坏性实验结
果表明, 若阴极钢棒不经过预热, 翼部炭块强度降低超
过60% (双钢棒结构^[19])

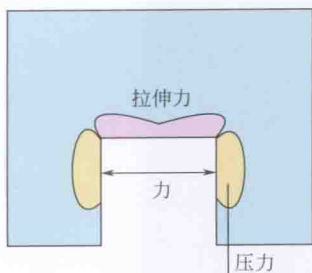


图6-31 钢棒和炭块之间作用产生的压力区 (Larsen和Sørli^[24])

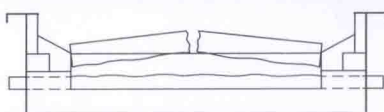


图6-35 由于底部炭块翼部大面积水平剪切力导致大块的底部炭块浮起脱离
槽寿命21d

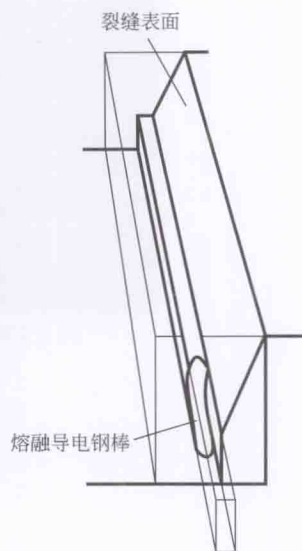
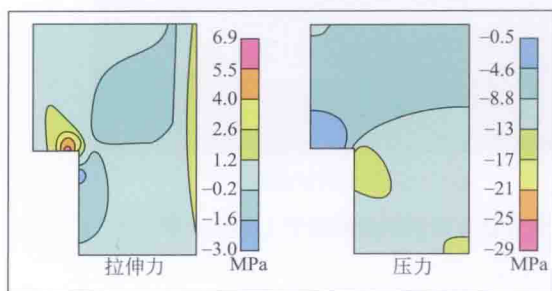
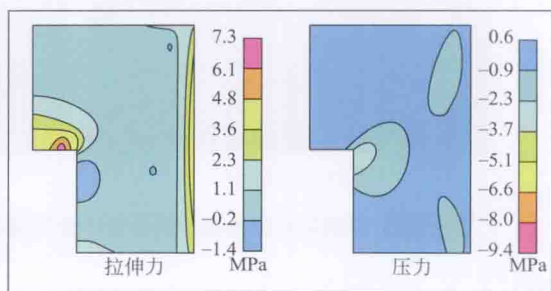


图6-34 底部炭块角部裂缝引起的电解槽破损, 炭块的上部已被移除, 露出了裂缝表面, 钢棒被部分熔化
槽寿命1032d



(a) 禁止水平运动



(b) 水平运动的限制被消除

图6-32 计算得出的底部炭块的压力分布(Larsen和Sørli^[24])

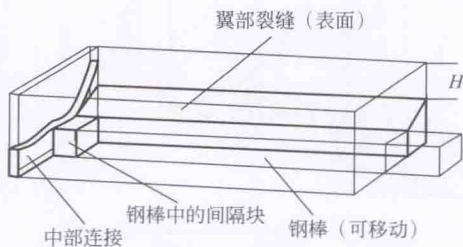
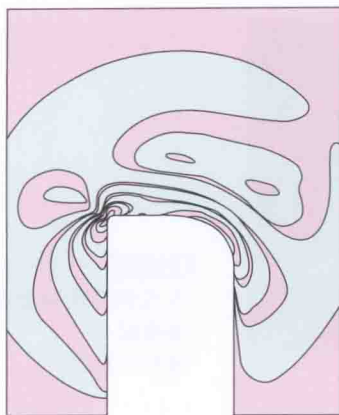
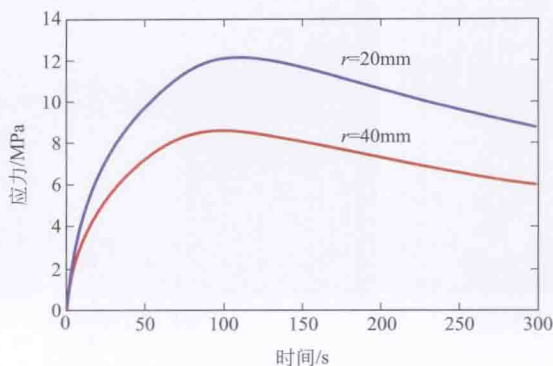


图6-37 阴极表面下面的一条从阴极钢棒槽口开始到捣固连接处结束的倾斜裂缝, 阴极钢棒和底部炭块的上部已被移除
槽寿命595d



(a) 在可塑性模型中，等压区域描述了压力的分布模式，阴极模型中钢棒槽角部半径不同， $r_{右}=42\text{mm}$ （槽宽的一半）， $r_{左}=10\text{mm}$ （红线来自于Hilger和Post^[26]）



(b) 钢棒槽角部半径不同浇注铁水后拉伸应力的发展模型，阴极炭块为无烟煤添加石墨（红线来自于Allard等人^[27]）

图6-40 浇注后钢棒槽角部压力的集中程度取决于角部半径

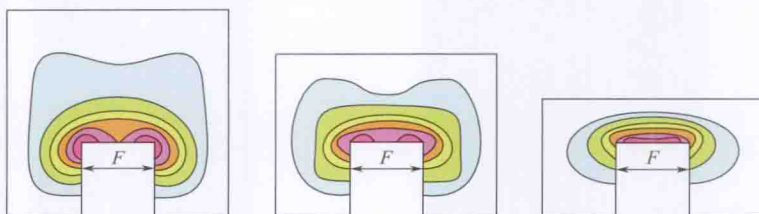


图6-43 由于钢棒槽几何尺寸的变化导致的拉伸应力位移。黑色部分代表压力最高处（Larsen 和 Sørleie^[24]）

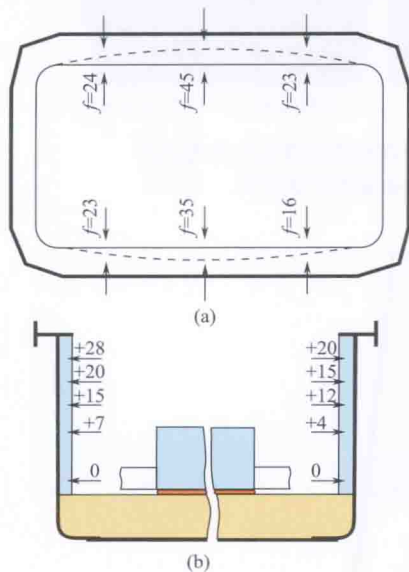


图6-51 典型的槽壳变形

(a) 在电解槽拆除过程中阴极槽沿板的变形；(b) 观察到的中部垂直方向的变形（来自于Concas等人^[21]）

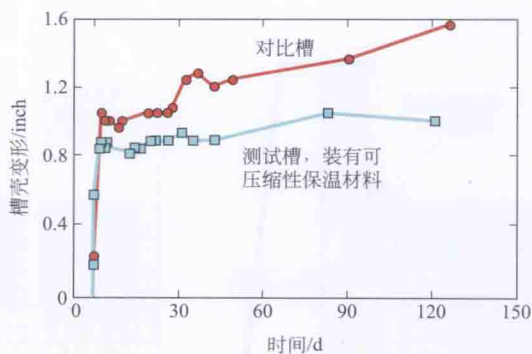


图6-46 在电解槽底块和钢壳之间装有可压缩性保温材料的测试槽和没有可压缩性材料的对比电解槽纵向方向的槽壳隆起情况（Rolf和Peterson^[29]）



(a) 槽尾部



(b) 长度方向的侧部

图6-52 一个十分脆弱的自立式钢壳底部变形伴随着底部隆起
槽寿命 742d



图6-53 应力通过在铁锈覆盖物上产生裂缝来释放，这表明在刚性阴极支撑结构中的应力已经超过了钢梁的屈服强度

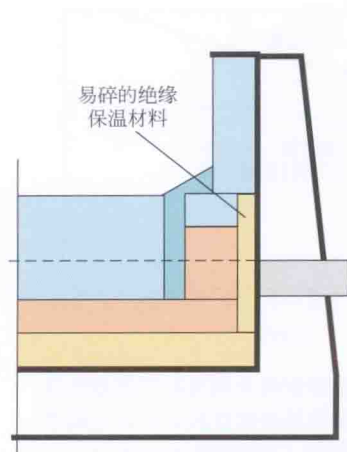


(a) 垫片被挤出出来

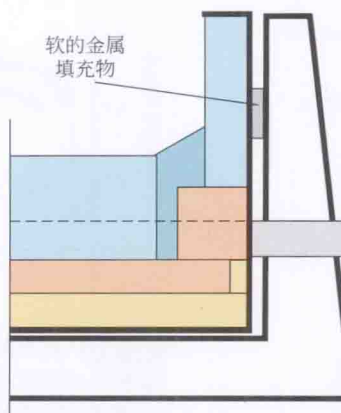


(b) 电解槽拆卸后取出的变形垫片

图6-55 填充在竖直支撑梁和槽壳之间的矩形铝垫片的变形



(a) 易碎的绝缘材料，紧靠在与阴极炭块表面同一水平的槽壳和滑移面上



(b) 在不受约束的槽壳和摇篮架之间垫入一种柔软的金属

图6-54 在阴极中内部和外部设立“膨胀缝”的原理