

# 铝电解惰性阳极研究现状\*

王淑霞<sup>1</sup>, 秦庆伟<sup>2</sup>, 赵恒勤<sup>2</sup>, 赖延清<sup>2</sup>

(1. 中国长城铝业公司电解厂, 郑州, 450041; 2. 中南大学冶金系, 湖南长沙, 410083)

**摘要:** 介绍了国内外90年代以后铝电解惰性阳极方面的最新进展, 指出了铝电解惰性阳极材料的研究方向和应用前景。

**关键词:** 铝电解; 惰性阳极; 现状

中图分类号: TF111.522 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2001)06-0045-04

## Inert Anodes for Aluminium Electrolysis: an Update

WANG Shu-xia, QIN Qing-wei, ZHAO Heng-qin, et al.

(Smelter of China Great Wall Aluminium Corporation, Zhengzhou 450041, China)

**Abstract:** Recently developed inert (or non-consumable) anodes for the primary aluminium industry are reviewed. Development efforts have concentrated on cermets, metals and ceramic anodes. Inert anode system for aluminium electrolysis is an R&D objective of the highest priority for the 21st century.

**Key words:** aluminium electrolysis; inert anodes; update

现代电解铝工业追求高效率、低能耗、低成本、无严重污染的工艺, 而传统的铝电解槽采用消耗式碳素阳极, 不仅生产成本高(约占原铝成本的5%~20%), 而且污染严重。因此, 目前世界各国都在进行能够取代碳素电极材料的研究。

铝业界致力于惰性阳极的开发已40余载, 仍未成功, 主要障碍是没有合适的电极材料。它要能经受1000℃以上熔融氯化物的浸蚀和生态氧的渗蚀, 具有良好的导电性和抗热震性, 易于加工和价廉<sup>[1]</sup>。1993TMS年会铝电解有关论文<sup>[2,3]</sup>反映, 经10年研究, 在6kA槽上所做的惰性阳极电解试验宣告失败。原因仍是阳极材质问题, 试验阳极开裂, 所得铝含杂质超标(阳极材料腐蚀引

起)。近年来, 随着材料科学取得的巨大成就, 铝业界人士重新对惰性阳极寄予了希望。

1996年初, 美国铝业协会提出: 为了在21世纪继续保持美国铝工业在技术与市场方面的领导地位和铝在材料行业的竞争地位, 要求与政府以及国家实验室和大学结成伙伴关系。美国能源部积极响应, 并与铝协签定协议, 邀请了37位专家研究起草, 次年出版了《铝工业技术指南》, 以引导和推动铝工业的技术创新。研究主要集中在惰性阳极和可湿润性阴极的新材料开发、材料的加工方法和材料选择的试验设计。1999年美国机械工程师协会发表了《惰性阳极技术现状报告》, 该报告在广泛评估公开发表的专利文献基础上, 从技术、环境和经济的角度讨论了

\* 收稿日期: 2001-09-03 基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(编号: G1999064900-3)  
作者简介: 王淑霞(1973-)女, 河南省虞城县人, 助理工程师, 工学士。

惰性阳极和相关阴极系统、槽设计及其它相关先进铝电解技术的机会、障碍等问题。由此可见,惰性阳极技术较早受到美国政府、产业界和科技界的重视,作了相应的研究和开发规划,并认真予以实施。

## 1 碳素阳极与惰性阳极

### 1.1 碳素阳极的缺点

现代铝电解技术一百多年来虽然取得了巨大成就,但是电能消耗高(14000~15000kWh/t-Al),优质碳消耗大(500~600kg/t-Al),环境污染严重(排放温室气体CO<sub>2</sub>2t/t-Al以及大量致癌性的碳氟化物等),成本高,生产不稳定等。另外,我国大型铝电解槽的寿命普遍偏低,平均寿命在1000d左右,有的甚至不到500d,与工业发达国家的差距较大(平均2500d),是我国铝工业急需解决的课题。

### 1.2 惰性阳极的优点<sup>[4]</sup>

惰性阳极是不消耗性电极,不需要周期性地更换阳极而使生产稳定,消除了阳极效应,并且阳极产生的是有价值的副产品—氧,不释放CO<sub>2</sub>和碳氟化物,环境大为改善,投资也显著减少。如果惰性阳极与可湿润性阴极联合使用,可以减少能耗20%~30%,原铝成本大幅度下降。

## 2 铝电解研究与开发回顾

自1886年铝电解工业化生产以来,铝业界一直试图进行改进,探索过许多炼铝新方法。例如碳热法(后称“高炉炼铝”法),至少有三家公司曾耗资数千万美元,但未取得成功。还有氯化铝电解法,美国铝业公司从60~80年代,总耗资一亿美元以上。虽然双极性电解槽取得成功,但因原料问题和有害产物无法解决、运转费用高、难以维护而告失败。经多年努力,如今认为只有惰性阳极+可湿润性阴极构成的新型电解系统有望革新现有的生产方法,达到节能和环保的要求。

自1945~1985年的40年中,围绕这两项技术发表的专利近300条。借鉴当今材料科学与工程方面取得的重大进步,适时提出创新的槽设计与新材料的生产方法,可能为惰性阳极和可湿润性阴极的成功奠定基础。

## 3 对惰性阳极的要求<sup>[1]</sup>

用于铝电解的惰性阳极应具备以下主要物理—化学性质(1)良好的化学惰性,即不溶于含有溶解的铝的氟化物熔体中,能抵抗氧化作用(2)优良的电化学稳定性,即不发生阳极溶解,能经受电化学氧化及抵抗阳极析出生态氧的作用(3)电阻率低,即具有良好的电子导电性,并要求电极与金属导体的接触电阻低,高温下(1000℃左右)的电阻率低于碳素阳极(4)抗热震性好(5)对含氧离子反应及其放电的超电压低,对含氟离子放电的超电压高,并具有加速阳极反应的电催化活性。

在所研究的惰性阳极材料中,除若干氧化物陶瓷阳极外,很少能经受住高温下腐蚀性极强的冰晶石—氧化铝熔体的长期作用。另外,对于电解铝生产而言,原材料应易于获得,电极易于制造和加工成型,成本不高。

## 4 惰性阳极材料

1981年,K. Billehaug和H. A. Φye<sup>[5]</sup>将80年代以前的惰性阳极按材料分为四类,即耐火硬质合金阳极(Refractory hard metal anodes)、气体燃料阳极(Gaseous fuel anodes)、金属阳极(Metal anodes)、氧化物阳极(Oxide anodes)。而80年代特别是90年代以后,惰性阳极材料的研究则主要集中在金属陶瓷、合金和金属氧化物(陶瓷)上,本文则以此为主,介绍惰性阳极材料的最新进展。

### 4.1 金属陶瓷

金属陶瓷它兼有陶瓷(抗腐蚀和氧化)和金属(良好的导电性和抗热震性)的优点,该材料中的氧化物能形成铜基金属相的抗腐蚀

网,当阳极极化时,金属相能生成一保护层,使电极免于电解质的腐蚀。但是金属陶瓷制备困难,在加工过程中必须防止金属微粒的氧化,采用粉末冶金技术生产惰性阳极仍是较为有效的方法。

在同美国能源部(DOE)1980~1985年期间合作的基础上,Alcoa<sup>[6]</sup>1986年发表了惰性阳极材料的相关论文。研究目的是开发、制备和评估不同的惰性阳极材料。研究发现,成分Cu17%、NiO42.91%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>40.09%的惰性阳极电导为-90,电解30h之后,电极形状基本无变化,在小试中显示出良好的抗蚀性和导电性。还发现,金属陶瓷的导电性随铜含量的增加而增加,导电率与铜的粒径和分布有关。1991年,Reynolds在6kA槽上进行了工业试验,经过25d的持续电解,暴露的主要问题是尺寸阳极的抗热震性差、电极开裂、导电杆损坏严重等,而且阳极电流分布差,槽底因形成氧化铝沉淀而导致阴极电压升高。后来,Reynolds<sup>[7,8]</sup>研究了EL-TECH阳极,与上面提到的阳极相比,它增加了CeO<sub>2</sub>涂层。这种电极的导电性大大增强,腐蚀率更小,但腐蚀性能的好坏与涂层中CeO<sub>2</sub>的含量密切相关。经过长时间的电解后,涂有CeO<sub>2</sub>层的惰性阳极仍有裂纹出现。另外,产出铝中较高的铈也是一个问题。

最近Alcoa<sup>[9]</sup>的惰性阳极专利披露,陶瓷相含铁酸盐(如NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>或ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)和金属氧化物(如NiO或ZnO),尖晶石结构的陶瓷相和Cu-Ag合金相构成惰性阳极。在早些的专利<sup>[10]</sup>中,陶瓷相由镍和铁的氧化物构成。材料的混合、焙烧、研磨、干燥、粘结、压实和烧结对阳极的性能影响很大,事实上,选择恰当的粘结剂种类和含量,在含10~350ppm氧的氩气中进行烧结能够得到较好的结果<sup>[11]</sup>。金属陶瓷通过过度区与Ni或Ni-Cr棒相连。

## 4.2 合金

一般成分比较保密,据推测为含Cu-

Ag-Al合金。这种金属电极的强度高、不脆裂、导电性好、抗热震性强,它的抗蚀性主要靠表面上生成的氧化物膜。膜的生成有两种方案:一是电解质中某种添加物能沉积在阳极表面,例如生成CeO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>保护膜;另外一种方案是阳极本身的合金成分在电解过程中,由于发生了阳极氧化而产生了该种金属的氧化物膜,靠膜的不断更新而达到抗蚀的目的。

在1999TMS年会上,J. N. Hryn和M. J. Pellier<sup>[12]</sup>提出了铝电解决动态金属阳极的概念。该阳极包括一个杯形合金容器,容器内为含溶解铝的熔盐。一种可能的合金成分是Cu与5%~15%Al。在氧存在的情况下,外表面形成的氧化铝膜厚度足以保证电极免于腐蚀和维持导电性。膜的再生通过熔盐中铝的扩散来实现,周期性添加铝来保证熔盐中铝的活度,而产出的铝远大于添加的铝。

合金电极的构想方案是比较优越的,关键是生成的膜如何达到动态平衡,即溶解、生成、扩散间的平衡。这显然不是短期内能够解决的。目前,在美国Argonne等国家实验室的参与下,有可能3年内完成实验室工作,5年后达到工业应用的水平。显然,合金材料惰性阳极成功后,它的优越性会远远超过金属陶瓷阳极。

## 4.3 金属氧化物(陶瓷)

金属氧化物由于化学惰性而受到关注,但较差的导电性和抗热震性限制了它们的应用,在金属陶瓷中碰到的不少问题在氧化物中也同样存在<sup>[13]</sup>。金属氧化物(除了SnO<sub>2</sub>)的电阻都很大,SnO<sub>2</sub>电极把过多Sn的带入铝,而铝中Sn的允许含量很低。

制造SnO<sub>2</sub>半导体材料时使用了不同的掺杂物,除CuO、Cu<sub>2</sub>O和Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>外,其它掺杂物如Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>和Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>也以不同含量加入SnO<sub>2</sub>中。以96%SnO<sub>2</sub>+2%Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2%CuO结果最好,SnO<sub>2</sub>与Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形成固熔体,而CuO和SnO<sub>2</sub>形成共

晶体,氧化物陶瓷的机械性能和导电性随其均匀程度和烧结时间、温度而改进。其电阻在较高电流密度时随温度和电流密度呈线性变化,电解试验的结果较好<sup>[14]</sup>。氧化锡阳极的电流效率比碳阳极的高(分别为 90% 和 85%),腐蚀率为 15~20mg/h。计算表明,SnO<sub>2</sub> 的腐蚀率比目标(腐蚀率不大于 1~3cm/a)要高一个数量级。

值得一提的是,1993 年,中南大学的杨建红、刘业翔<sup>[1]</sup>等研究了以 SnO<sub>2</sub> 为基体,上面涂有 CeO<sub>2</sub> 的惰性阳极。研究发现,涂有 CeO<sub>2</sub> 层的惰性阳极的室温电导率增大,同时 SnO<sub>2</sub> 基惰性阳极的抗蚀能力增强,而且,带有 CeO<sub>2</sub> 涂层的 SnO<sub>2</sub> 基惰性阳极与电解质之间的浸润性较好。

## 5 惰性阳极的低温电解

据估计<sup>[11]</sup>,电解温度降低 100℃,仅降低槽体热损一项就能节能 1.5kWh/kg-Al。而且高的槽温能加速钠的浸渗和钠铝氧化物的生成,降低槽寿命,因此,力争通过改良电解质而使电解槽操作温度降至 900℃ 以下。虽然加入适当的添加剂,如 LiF、CaF<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、AlCl<sub>3</sub> 和控制 NaF/AlF<sub>3</sub> 能显著降低电解质温度,但 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的溶解、电解质的结壳、铝的悬浮、产出铝的纯度等问题值得重视。

低温电解能降低热损,减少金属陶瓷阳极中金属相的腐蚀和陶瓷相的碎裂,使惰性阳极电解槽容易启动。这些优点在小试中已得到证实,优化电解质组成和惰性阳极配置的专利文献<sup>[15]</sup>已有发表。

## 6 结语

铝电解惰性阳极系统的应用前景十分诱人,对惰性阳极材料的研究和革新,将大大推动铝工业的进一步发展和繁荣。

### 参考文献:

[1] 刘业翔. 功能电极材料及其应用[M]. 长沙: 中

南大学出版社, 1996. 137-141.

- [2] T. R. Alcom, et. al. Operational Results of Pilot Cell Test with Cermet "Inert" Anodes[J]. Light Metals, 1993: 433-443.
- [3] C. F. Windisch, et. al. Materials Characterization of Cermet Anodes Tested in a Pilot Cell[J]. Light Metals, 1993: 445-454.
- [4] 刘业翔. 铝电解惰性阳极与可湿润性阴极的研究与开发进展[J]. 轻金属, 2001(5): 26-29.
- [5] K. Billehaug and H. A. Øye, Inert Cathodes and Anodes for Aluminium Electrolysis[J]. Aluminium - Verlag, Düsseldorf, 1981: 15-19.
- [6] S. P. Ray. INERT ANODES FOR HALL CELLS [J]. Light Metals, 1986: 287-298.
- [7] J. S. Gregg, et. al. Testing of Cerium Oxide Coated Cermet Anodes in a Laboratory Cell[J]. Light Metals, 1993: 455-464.
- [8] J. S. Gregg, et. al. Pilot Cell Demonstration of Cerium Oxide Coated Anodes[J]. Light Metals, 1993: 465-473.
- [9] S. P. Ray, et al. Inert Anode Containing Metal Oxides, Copper and Nobel Metal[P]. U. S. Patent 6,126,799 2000-10-03.
- [10] R. K. Dawless, et al. Reduced Temperature Aluminium Production in an Electrolytic Cell Having an Inert Anode[P]. U. S. Patent 6,030,518, 2000-02-29.
- [11] Joseph C. Benedyk. Status Report on Inert Anode Technology For Primary Aluminum[J]. LIGHT METAL AGE 2001(2): 36-37.
- [12] J. N. Hryn, and M. J. Pellin. A DYNAMIC INERT METAL ANODE[J]. Light Metals, 1999: 377-381.
- [13] Report of the American Society of Mechanical Engineer' Technical Working Group on Inert Anode Technologies: under contract # DE-FC07-98ID13652 to The U. S. Department of Energy[R]. Office of Industrial Technologies, 1999. 40-43.
- [14] Rudolf P. Pawlek. INERT ANODES FOR THE PRIMARY ALUMINIUM INDUSTRY: AN UPDATE[J]. Light Metals, 1996: 243-248.
- [15] Craig W. Brown. Laboratory Experiments with Low-Temperature Slurry-Electrolyte Alumina Reduction Cells[J]. Light Metals, 2000: 391-396.