

文章编号:1673-9981(2015)04-0270-05

掺杂添加剂预焙阳极的制备及其在铝电解槽中的应用研究

姜海涛, 周平, 汤昌廷, 田冬冬

南山铝业股份有限公司, 山东烟台 265713

摘要:介绍了掺杂含铝添加剂预焙阳极的制备方法及工业应用试验. 结果表明, 添加剂 S1 是一种较理想的阳极添加剂, 当 S1 添加质量分数为 0.6% 时, 能有效改善阳极性能, 提高阳极的两性反应能力. 工业应用试验表明, 改性阳极的氧化现象明显减轻, 氟化铝消耗降低. 残极高度少消耗约 3 cm, 铝电解生产过程更趋平稳, 原铝质量有所提高.

关键词: 添加剂; 预焙阳极; 铝电解; 抗氧化性

中图分类号: TQ317

文献标识码: A

炭素阳极在铝电解槽生产过程中起着十分重要的作用, 它作为导体将直流电导入电解槽, 并作为电解槽阳极材料参与阳极反应过程. 在原铝的生产成本中, 电能和炭素阳极的消耗是除 Al_2O_3 外的最主要部分, 具有很大的节能、节炭、降低生产成本的潜力^[1-2]. 理论上, 每生产一吨原铝要消耗 500 kg 左右的炭素阳极, 但在实际生产过程中, 由于反应①、②和③等副反应的发生以及炭渣的脱落, 导致阳极炭块的实际消耗量远大于理论炭耗^[3]. 当阳极在电解槽中过多的与空气和 CO_2 反应时, 就会给铝电解正常生产带来许多危害, 如增加电解槽和阳极的温度, 增加炭耗, 引起炭渣脱落而导致电解电流效率下降等问题.



阳极改性的目的就是要改善阳极的物理化学性能和电化学性能, 以期达到降低阳极炭耗和电耗、维护电解操作的稳定和提高铝电解电流效率的目的. 改性阳极的一个很重要的方法就是向阳极中掺杂某种或几种物质, 该物质的加入能使得阳极在工作过

程中减缓其与空气和 CO_2 的反应, 达到降低阳极炭耗的目的, 或者能改善阳极的电化学性能, 达到降低阳极在生产中的过电压的效果^[4-5]. 为此, 在原料来源和生产工艺制度均难以作较大调整的情况下, 通过对阳极改性来提高阳极整体性能, 是一种较好的方法. 本文重点探讨了掺杂添加剂对阳极整体质量的影响及在电解槽上的应用效果.

1 试验部分

1.1 改性阳极的制备过程

本实验中采用热压模成型的方法制备改性阳极. 其制备工艺过程为: 先将煨后焦原料的颗粒料和粉料分别进行筛分分级, 以获取特定粒径的骨料和粉料. 将干料(骨料和粉料)按配方配料、手工混合 5 min, 置入 200 °C 烘箱中进行 24 h 干燥和预热, 然后取出干料、倒入 180 °C 的混捏锅内干混 5 min, 再把一定量的常温固态沥青破碎颗粒倒入混捏锅中湿混 15 min, 将混好的糊料按一定质量装入容器中, 置入 145 °C 干燥箱内保温 30 min, 最后分批将糊料装入保温模具进行压制. 操作流程如图 1 所示.

收稿日期: 2015-10-12

作者简介: 姜海涛(1985-), 男, 山东烟台人, 工程师 硕士.

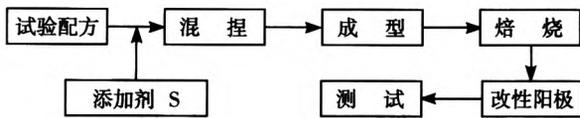


图 1 预焙阳极的制备工艺流程

Fig. 1 Preparation process of pre-baked anode

1.2 实验配方

本实验所采用的配方同成型车间生产配方保持一致,通过对煅后焦进行筛分,按照不同的粒径进行配比,具体的干混配方列于表 1.

表 1 实验室预焙阳极的干混配方

Table 1 Dry mixed formulation of laboratory pre-baked anode

配方组分	粒径/mm	质量分数/%
煅后焦粗颗粒	6~3	25
煅后焦中颗粒	3~1	24
煅后焦细颗粒	1~0.3	21
煅后焦球磨粉料	-0.074	29
添加剂	细分	0.3~1.2

1.3 添加剂的优选

根据铝电解的反应原理,结合国内外这方面的研究成果,在查阅了大量文献^[6-10]及试验的基础上,优选出合适的物质作为阳极炭素材料的添加剂,优选的添加剂均为含铝添加剂,简称 S1,S2,S3,S4.

1.4 成型与焙烧实验

先把煅后焦和沥青按一定比例配好放入混捏锅内混匀、加热,再将添加剂均匀地加入混捏锅中(能溶解的用去少量离子水溶解后加入锅中)混捏 15 min,置入 145 °C 干燥箱内保温 30 min,然后将糊料分批逐次装入模具中,采用万能试验机热压模成型,230g/批,模压 60 MPa,保压时间 1 min. 每压制一个阳极,模具需回到 150 °C 烘箱中重新加热 10 min.

在石油焦掩埋保护下,将生坯在程序控温箱式电阻炉中按一定升温制度焙烧(见图 3). 为保证阳极试样制备条件相同,每一种添加剂的试验阳极(包括对比阳极)都是同一次焙烧所得. 将焙烧后的阳极机械加工成中 $\Phi 50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的阳极试样,然后进行基本物理性能测试及空气/ CO_2 反应活性测试.

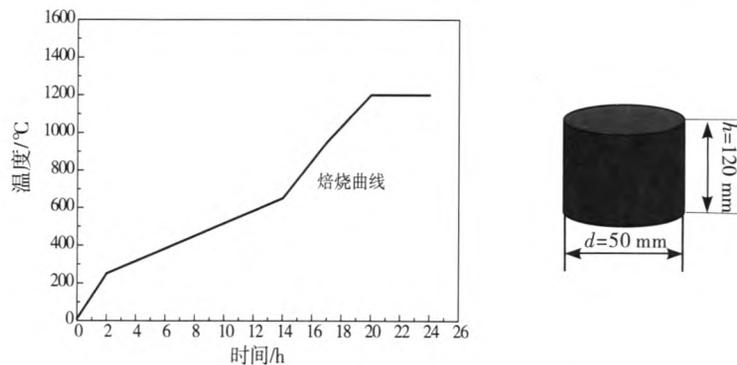


图 2 试验阳极的焙烧曲线及焙烧后阳极熟块的示意图

Fig. 2 A schematic diagram of the anode baking curve of the test anode baking curve and calcined

2 结果与讨论

2.1 添加剂对阳极空气反应活性的影响

在 450 °C 条件下,测试了含铝添加剂种类及其用量对掺杂阳极空气反应活性的影响,结果如图 3 所示. 由图 3 可知,S1 添加剂的空气反应活性最好,其次是 S2. 随添加剂用量增加,阳极的空气反应残余率提高,但提高到一定程度开始降低. 当 S1 添加剂的质量分数为 0.6% 时,空气反应残余率最高,为

81.2%. 因此,选择合适的添加剂为 S1,其合适的质量分数为 0.6%.

2.2 添加剂对阳极 CO_2 反应活性的影响

在 970 °C 条件下,对不同添加剂及其含量的阳极试样进行 CO_2 反应活性试验,试验结果如图 4 所示. 由图 4 可知,随添加剂含量增加,阳极的 CO_2 反应残余率提高,但提高到一定程度开始降低;在这 4 种添加剂中 S1 添加剂的 CO_2 反应活性最好. 该试验结果与 450 °C 下空气反应活性的试验结果相同. 当 S1 添加剂质量分数为 0.6% 时, CO_2 反应残余率

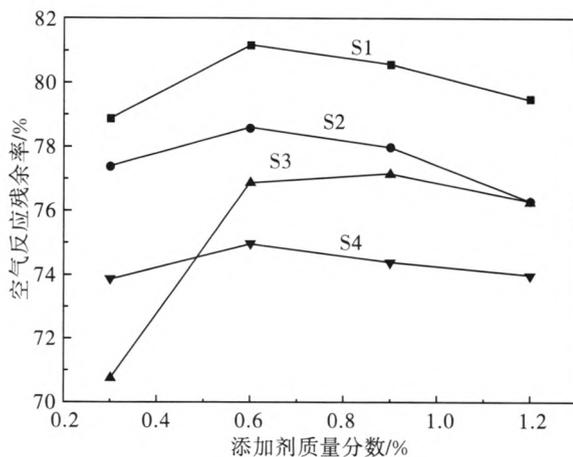


图3 不同添加剂及其用量对空气反应残余率的影响
Fig. 3 Effect of different additives and content on the residual rate of air reaction

最高,达到 90.9%。

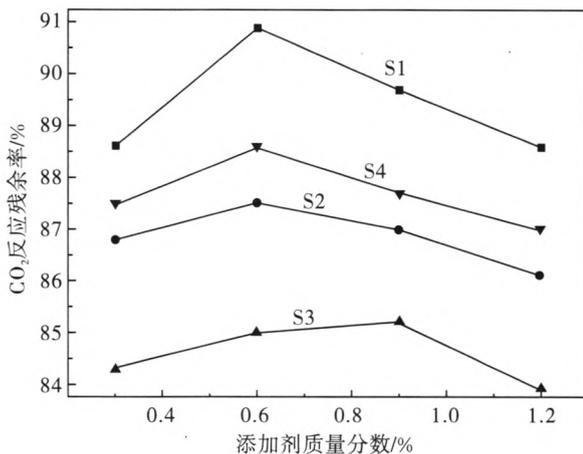


图4 不同添加剂及其含量对CO₂反应残余率的影响
Fig. 4 Effect of different additives and contents on the residual rate of CO₂ reaction

2.3 车间放大实验

通过对比 450 °C 下空气反应活性和 970 °C 下 CO₂ 反应活性的试验结果,选用添加剂 S1 且添加质量分数为 0.6% 时进行车间放大实验.放大实验过程为:将计量好的添加剂加入到细碎和生碎中,通过集合螺旋均匀混合,干混捏 20 min 后再湿混,置入 145 °C 干燥箱内保温 30 min,然后按照成型工艺分批逐次放入模具中振动成型、模压、保压之后制成阳极炭块.本试验每一锅加入 18 kg 添加剂 S1,每锅产生阳极 4 块,共试验 10 锅,总共 40 块.同时,在相同条件下(同批次干料、同批次沥青)未加入添加剂的炭块作为试验对比组(空白组).最后转到焙烧车间的阳极炭块在填充料掩埋保护下按一定升温制度进行焙烧.

将焙烧后的试验组及空白组阳极炭块机械加工成 Φ50 mm×50 mm 阳极试样,然后进行基本物理性能测试及空气反应活性与 CO₂ 反应活性测试,测试结果列于表 2.

由表 2 可知,掺杂含铝添加剂 S1 的预焙阳极的常规理化指标均满足国家一级品的要求,空气反应活性和 CO₂ 反应活性分别为 86.9% 和 92.5%,均好于未掺杂的阳极.

2.4 电解槽应用实验

2.4.1 技术工艺参数对比

为确保试验槽能够真正反映阳极的质量情况,选择对比槽进行对比试验,并对其工艺参数进行对比,详见表 3.由表 3 可知,试验槽与对比槽在出铝量、铝水平、分子比、槽温等方面无明显区别,但试验槽的氟盐消耗较少,其消耗量对比槽少 8 kg.

表 2 空白组及试验组理化指标对比

Table 2 Comparison of physical and chemical index of blank group and test group

试样	表观密度/ (g·cm ⁻³)	真密度/ (g·cm ⁻³)	耐压强度 /MPa	电阻率 /μΩ·m	灰分 /%	空气反应 性/%	CO ₂ 反应 性/%
空白组	1.57	2.06	38.8	57	0.3	67.6	81.7
试验组	1.58	2.07	40.1	56	0.4	86.9	92.5
YS/T285-2012 标准	1.55	2.04	35.0	57	0.5	—	83.0
一/二级品	1.52	2.02	32.0	62	0.8	—	73.0

表3 试验槽与对比槽的技术工艺参数

Table 3 Technology parameters of test cell and contrast cell

项次	槽号	槽龄/天	出铝量/kg	铝水平/cm	分子比(NaF/AlF ₃)	槽温/℃	氟盐量/kg
试验槽	1075号	152	3062	25.77	2.43	954.3	10
对比槽	1073号	190	3056	25.57	2.40	955.8	18

2.4.2 残极质量方面

掺杂阳极和未掺杂阳极在电解槽内运行一个周期后,对残极尺寸进行测量,结果列于表4。由表4可知,试验槽残极的宽度和高度均优于对比槽,其中高度高出3.3 cm。同时发现掺杂阳极更加规整,表面氧化较轻。1075号试验槽的炭渣量比1073号对比槽的炭渣量少4.1 kg,进一步说明改性阳极的抗CO₂反应活性提高。试验中还发现,掺杂阳极试验槽的生产过程更趋平稳,原铝中Si含量有所下降,有利于提高原铝质量。

表4 试验槽与对比槽的阳极尺寸及炭渣量比较

Table 4 Comparison of anode size and carbon residue in test cell and contrast cell

项次	槽号	残极平均尺寸/cm			炭渣量/kg
		长	宽	高	
试验槽	1075号	1622	638	54.5	6.8
对比槽	1073号	1622	634	51.2	10.9

3 结论

(1)在实验室经过混捏、成型、焙烧制备的阳极炭块,最佳添加剂为S1铝添加剂,其合适的质量分数为0.6%。

(2)车间放大实验表明,掺杂含铝添加剂S1预焙阳极的常规理化指标均满足预焙阳极一级品要求,且空气反应活性和CO₂反应活性指标优于对比阳极,分别为86.9%和92.5%。

(3)掺杂添加剂S1阳极的工业应用试验表明,阳极氧化现象明显减轻,电解质中氟化铝的消耗降低。残极高度少消耗约3 cm,且铝电解生产过程更

趋平稳,原铝质量有所提高。

参考文献:

- [1] WELCH B J. Aluminium production paths in the new millennium[J]. JoM, 1999, 51(5): 24-28.
- [2] LIU Y X, XIAO H M. The influence of anode additive in aluminium electrolysis [J]. Light Metals, 1990 (10): 275-280.
- [3] 刘业翔,李劫. 现代铝电解[M]. 北京:冶金工业出版社, 2008.
- [4] 刘业翔. 功能电极材料[M]. 长沙:中南工业大学出版社, 1997: 137-138.
- [5] 刘凤琴,王平甫. 阳极添加剂的研究[J]. 轻金属, 1989 (12): 21-23.
- [6] YANG Jian-hong, LAI Yan-qing, XIAO Jin, et al. Measurement of anodic overvoltage by a modified current interruption method in cryolite-alumina melts [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9 (1): 121127.
- [7] COSTER B, SCHNEIDER J P. Influence of coke real density in anode reactivity consequence on anode baking [M]//GORDON M B. Light Metals. Warrendale Pennsylvania; TMS, 1994: 583589.
- [8] BRAUNWORTH V A, BROWN J A, HOLLINGSHEAD E A. The addition of aluminium fluoride to sodberg paste [M]//RENTSCH R. Light Metals. New York: The Metallurgical Society of AIME, 1975: 325360.
- [9] JAREK S, THONSTAD J. Wetted surface area and polarization potential of carbon anodes in cryolite-alumina melts [M]//ZABREZNIK R D. Light Metals. Warrendale Pennsylvania; TMS, 1987: 399405.
- [10] 赖延清. 铝电解节能节碳的深层研究-炭素阳极电化学活性和空气/CO₂反应活性的研究[D]. 长沙:中南大学, 2001.

Study for the preparation of prebaked anode with additive and effects on aluminum electrolytic cell

JIANG Haitao, ZHOU Ping, TANG Changting, Tian Dongdong
Nanshan aluminum Share Co. Ltd., Yantai 265713, China

Abstract: This paper introduces with aluminum additives of prebaked anodes preparation methods and industrial application tests. The results show that the additive S1 was a kind of ideal anode additive, which can effectively improve the anode performance and enhance the effect of CO₂ and Air reactivity when S1 is added to 0.6%. The results show that the anodic oxidation is obviously reduced, and the consumption of aluminum fluoride is reduced also. Residual anode thickness increased by about 3cm compared to conventional method, aluminum electrolysis production process is more stable, and the quality of raw aluminum has increased.

Key words: additive; prebaked anode; aluminium electrolysis; antioxydizing

(上接第 269 页)

microscopy (SEM), 3 d profilometer were used to characterize the constituent phases and microstructure. Microhardness tester, Rockwell apparatus, CSM Nanoindenter, ball on disk friction-abrasion testing machine were used to characterize the mechanical properties. The results show that hydrogen can be effective to increase the surface active point density in the process of nitriding because of its reducibility. After nitriding, the surface resistance to plastic deformation ability is enhanced, and the surface resistance to plastic deformation ability of the compound layer is better than that without compound layer. Under 10N loading, the wear mechanism of the nitrided steel is mainly adhesive wear and oxidation wear, accompanied by a slight abrasivewear. The wear resistance of the die steel has been improved by 12-14 times after low temperature nitriding.

Key words: low temperature ion nitriding; microstructure; mechanical properties