

## 泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阴极铝电解槽试验研究

### 摘要

我国铝电解的发展，应该基于降低能耗、提高效率、增长槽寿命和完善自动化控制等手段来实现降低铝成本、增强在国际市场的竞争力的目的。泄流式电解槽作为一种新型槽，可以实现上述目标，但在我国电解铝厂还没有出现，主要是由于国内缺乏这方面的研究。

为了使我国铝工业能更早地开发成功新型的泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阴极电解槽炼铝技术，并为此奠定理论基础和提供电解槽结构设计的依据，本文这几方面的工作：泄流式铝电解槽阴极复合碳块所需的 TiB<sub>2</sub> 的制备方法与技术研究；泄流式槽阴极周围耐火材料的制备及其抗电解质腐蚀性能的研究；利用以前研制成功的用振动成型法技术制取 TiB<sub>2</sub>/C 阴极；对 1350A 泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阴极电解槽的进行连续 100 小时电解试验及研究。

通过这些研究，得到如下研究成果与结论：得出碳热还原 TiO<sub>2</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成 TiB<sub>2</sub> 反应的吉布斯与温度直线关系  $\Delta G_f^\circ = 1250300 - 791.7T(J)$ ，以及理论开始反应温度 1580K；在石墨化炉里用碳热还原法制取了 TiB<sub>2</sub>，并用化学分析法对制得的 TiB<sub>2</sub> 进行了定量分析，分析结果 TiB<sub>2</sub> 纯度为 88%，产品中杂质仅为石墨炭；自制的泄流式铝电解槽阴极碳块侧下部周围的耐火混凝土材料，与目前工业电解槽上所用的耐火材料相比，具有较高的热膨胀系数和较好的抗电解质熔体腐蚀的性能，使用这种耐火材料有利于减少与阴极碳块之间的缝隙，防止侧部漏铝、渗铝和渗漏电解质，有利于提高电解槽的寿命；相比现今国内铝厂工业电解槽，TiB<sub>2</sub>/C 阴极泄流式电解槽槽电压和工作状态稳定，基本无噪音，并可以获得较高的电流效率，试验槽达到 86%；TiB<sub>2</sub>/C 阴极表面 TiB<sub>2</sub> 的腐蚀速度为  $1.0 \text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ；铝电解槽使用 TiB<sub>2</sub>/C 阴极，可以使阴极表面大的脱落可能性降低，可以延长碳阴极与电解槽寿命。

**关键词：** 泄流式铝电解槽 TiB<sub>2</sub>/C 阴极 耐火材料 膨胀率 槽寿命

## Study on drained TiB<sub>2</sub>/C cathode aluminum reduction Cell

### ABSTRACT

To reduce the cost and strengthen competitiveness in international market, our aluminum industry should be focused on reducing energy consumption, raising the efficiency, increasing cell-life, and perfecting automation. Drained cathode aluminum reduction cell, one new-type cell, can be used to realize that goal. However, drained cathode aluminum reduction cell hasn't been appeared yet in China due to lack of study on it.

In order to succeed in studying and developing technology of drained TiB<sub>2</sub>/C cathode aluminum cell earlier, establish theoretical foundation and offer conclusion of structural design for this cell, some works has been done in this paper. The preparation method and technology of TiB<sub>2</sub> have been discussed and studied. Then the refractory concrete, which is used around the drained cathode, has been prepared, and its properties have been studied, such as corrosion resistance against electrolyte corrosion, expansion rate and so on. Finally electrolysis experiences and tests have been done on 1350A drained TiB<sub>2</sub>/C cathode aluminum cell for about 100 hours successively.

Through these researches some important results have been gained. The reaction, from which TiB<sub>2</sub> is produced from TiO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> through carbothermic process, will begin at 1580K in theory, and the linear relationship between Gibbs and temperature can be expressed as  $\Delta G_r = 1250300 - 791.7T(J)$ . The products, which are prepared in graphitizing furnace, are 88% TiB<sub>2</sub> in purity and the impurity is only graphite charcoal by quantitative chemical analysis. Compared with refractory material that is being used around the cathode at present, refractory concrete that is made in this work has higher coefficient of thermal expansion and better corrosion resistance against electrolyte. If this refractory concrete is used, cell-life can be prolonged because the gap between it and cathode can be reduced, so the leakage of aluminum and electrolyte through the gap can be avoided. As compared with traditional cell in China, this 1350A drained TiB<sub>2</sub>/C cathode aluminum cell is steadier in voltage and working state. And current efficiency

of the test cell is 86%. The corrosion speed of cathode surface  $TiB_2/C$  is  $1.0g \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ . In the meantime, it is possible to largely reduce the peeling of carbon grain from the  $TiB_2$  coated cathode surface. So it can prolong the life of cathode and cell.

**Key words** Drained aluminum reduction cell,  $TiB_2/C$  cathode, Refractory concrete, Expansion rate, Cell life

## 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是在导师的指导下完成的。论文中取得的研究成果除加以标注和致谢的地方外，不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包括本人为获得其他学位而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：

日期：05年3月2日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者和指导教师完全了解东北大学有关保留、使用学位论文的规定：即学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权东北大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索、交流。

(如作者和导师同意网上交流，请在下方签名；否则视为不同意。)

学位论文作者签名：

导师签名：

签字日期：

签字日期：

# 第一章 前 言

## 1.1 铝电解概述

熔盐电解法是目前世界上生产金属铝的主要方法。铝电解的生产，主要是以冰晶石—氧化铝熔液做电解质，炭素材料为阴极和阳极，直流电从阳极导入，经过电解液和铝液层后从阴极棒导出，氧化铝进行电化学反应，结果在阳极上生成二氧化碳气体，在阴极上析出液态金属铝的过程<sup>[1-3]</sup>。

铝电解槽是炼铝的主要设备。自采用电解法生产金属铝以来，电解槽的形式有很大的改进和发展，现代铝工业上使用的电解槽主要类型有三种，分别为旁插棒式自焙阳极电解槽、上插棒式自焙阳极电解槽和预焙阳极电解槽。在这三种电解槽中，阳极装置有很大的不同，但阴极装置却大同小异。电解槽的槽底结构均由阴极碳块、阴极钢棒，耐火材料、保温材料，氧化铝粉等部分组成<sup>[4]</sup>。

我国最早的电解铝生产起源于 20 世纪 30 年代，当时有抚顺铝厂和高雄铝厂，两厂均采用 24000A 侧插自焙铝电解槽生产。后因战争等原因，两厂均停产或损毁。我国的铝电解工业在建国后得到了很大发展，现在已经达到了近 300 万吨的年生产能力。近二十年来，我国电解铝工业高速发展，已在基础理论研究、现代大型预焙槽如 140kA、160kA、230kA、280kA 和 320kA 电解槽设计和生产管理上取得了很大进步。70 年代末，抚顺铝厂、沈阳铝镁设计研究院、东北大学和郑州轻金属研究院联合攻关，独立自主地开发了当时具有国际先进水平的 135kA 大型预焙阳极铝电解槽。之后又从日本引进 160kA 大型预焙阳极铝电解槽技术，在此基础上，为了进一步增加铝产量和降低能耗，我国铝行业科技工作者通过长期的辛勤工作，在贵州铝厂、郑州轻金属研究院和平果铝厂相继开发了 186kA、280kA 和 320kA 大型预焙阳极铝电解槽，使我国电解铝工业实现了电解槽设计从仿照设计到根据电解厂实际情况优化设计的飞跃，取得了电解铝电流效率从 87% 提高到 95%，直流电耗从 14500kWh/T·Al 降到 13200kWh/T·Al 左右，接近于世界先进水平<sup>[5]</sup>，同时电解操作的机械化和劳动生产率也日益提高<sup>[4, 6, 7]</sup>。2003 年底，国内有 141 家电解铝厂，产能达到 730 万吨<sup>[8]</sup>。鉴于我国铝电解现状，将来如何进行可持续发展，可谓仁者见仁，智者见智<sup>[9-19]</sup>，无论如何，都是基于降低能耗、提高效率、增长槽寿命和完善自动化控制等手段来实现降低铝成本、增强在国际市场的竞争力的目的。

## 1.2 未来国际铝工业的发展趋势及技术动态

当代科学技术的发展速度是非常快的，铝冶金工业也不例外。围绕着降低铝电解生产的成本，提高国际竞争能力，各国铝工业都在进行不断的探索和研究，新技术、新的研究成果不断出现。1997年美国政府委托国家能源部与全美铝业协会，组织37位铝业专家编制了一个“美国原铝工业未来技术发展战略”。除此之外，近几年来TMS轻金属委员会每次年会都组织国际著名铝冶金专家、学者以及各大铝公司的技术负责人讨论未来铝工业的发展战略<sup>[20-26]</sup>，综合这些信息和资料可以得出，未来国际铝工业的发展趋势和技术动态主要有以下几个方面：

(1) 进一步提高电解槽的电流效率和降低极距，使电解槽的电流效率达到97%以上，电耗降低到13000kWh/T·Al以下。

提高电效率的意义不仅在于使电流效率提高1%，而且可使电解铝厂吨铝投资降低1%，而且使产量增加1%，电耗降低150kWh/T·Al，生产成本降低1%以上。目前电解槽电解质分子比为2.0~2.2，CaF<sub>2</sub>:~5%，大容量和电流密度较高的电解槽添加3%左右的LiF，电流效率95.5%左右。未来电解铝厂要想把电流效率进一步提高到96%以上，靠改变电解质成份可能是比较困难的了，主要应该要靠良好的电解槽热设计和母线磁场设计，及先进的铝电解槽控制技术，通过提高电解槽内阴极铝液面的稳定性和电解槽工艺操作的稳定性来实现。电解槽铝液面稳定性的提高，也有助于电解槽有效极距的降低，这是进一步降低铝电解电能消耗必不可少的技术条件。有人预言，未来电解槽的极距，通过良好的电解槽热设计，母线设计和有效的电解槽控制技术有可能降低到3.0cm，从而达到实现降低电耗到10000~12000kWh/T·Al的目的。极距降低到3.5cm，电耗降低到13000kWh/T·Al以下是完全有可能的。电解槽的控制主要包括三部分内容：①氧化铝加料控制，这其中包括阳极效应的预报和控制；②槽电压噪音控制；③电解槽的热平衡控制。这三个控制技术再加上优良的母线设计和槽结构设计是实现电解槽高效率、低极距、低电耗的必要条件。

(2) 电解槽容量(电流强度)进一步增大，实现投资和成本的进一步降低。

根据文献资料<sup>[9]</sup>介绍的对电解铝厂投资的分析，目前一个新建电解铝厂其电解槽系列的投资约占总投资的50%，20%的投资是电解槽之外的结构和建筑，10%的投资为烟气处理，20%的投资用于其它的设备。铝电解槽电流强度提高1%，可使电解铝厂的投资降低约0.25%。按照国外一位知名的专家和学者的话说：“高电流强度电解槽是铝电解工业的未来，因为它会给电解铝厂带来更大的效益和降低投资。”目前法国彼施涅公司最新开发的电解槽其最大电流强度已经达到了500kA。

这样的电解槽一个等于现在的 2.5 个 200kA 的大型电解槽, 该电解槽具有更大的热稳定性和流体动力学的稳定性。据文献资料报道 (Light Metals 2001), 该电解槽已经取得了较好的技术经济指标: 电流效率 95%, 投资降低了 10%。将来的电解槽电流强度会不会比这更大, 能不能达到 1000kA? 现在还不能断定。

(3) 改进阳极质量, 进一步提高铝电解槽的电流密度, 提高生产率, 降低成本。

提高电解槽的阳极电流密度, 可以大大提高电解槽的生产率。目前我国大型预焙阳极电解槽的电流密度一般在  $0.7\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  左右, 而国外同级别的电解槽的阳极电流密度一般在  $0.8\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  左右, 个别的 200kA 大型电解槽的阳极电流密度达到了  $0.92\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 而且电流效率还很高, 在 95%以上, 直流电耗为  $13400\text{kWh/T}\cdot\text{Al}$ 。如果电解槽的阳极电流密度从  $0.7\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  提高到  $0.9\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 则相当于电解槽的生产率将提高 28.6%。可想而知, 这将会大大降低铝电解的生产成本, 给电解铝厂带来巨大的经济效益。因此国外几乎所有电解铝厂都在此方面取得了进步, 电解槽的电流强度在原设计的基础上都得到了强化。新建电解铝厂的电解槽的设计阳极电流密度都较高, 未来更高电流密度电解槽也是会出现的。也有人预计未来电解槽的阳极电流密度可以达到  $1.1\sim1.2\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这就意味着, 同样大的电解槽在成功实现这一阳极电流密度后, 其电解槽的生产率将提高 57~72%。这一技术的成功实现是有可能的, 高电流密度电解槽的成功实现要依赖于电解槽的热设计, 母线磁场补偿设计和电解槽阳极质量的改进。电解的热设计包括: 电解槽使用导热性能良好和抗腐蚀性能良好的碳化硅耐火材料内衬, 缩小加工面; 使用导热性良好、可使炉底电压降降低, 又能抗腐蚀的阴极碳块; 增加阴极钢棒和阳极钢爪导电体截面尺寸以及使用 LiF 添加剂提高电解质的导电性能等技术措施。这其中导电、导热性好的阴极碳块有半石墨质碳块、半石墨化碳块和完全石墨化碳块。它们的导热系数分别是目前广为使用的电煅无烟煤碳块导热系数的 8~10 倍与 20 倍左右, 但这些碳块的抗铝水的冲刷和腐蚀性能远不如由电煅无烟煤制成的碳块, 因此这是一个很大的矛盾。目前国际上出现了一种兼有二者优点的新型电解槽阴极碳块, 这种阴极碳块上半部为无烟煤基炭体, 下部为石墨质炭体。相信这种碳块对改进电解槽的热设计, 降低炉底电压降, 强化电流和延长电解槽的寿命会起到重大的作用。

对于在现有基础上进一步改进和提高电解槽的阳极质量, 主要是提高阳极的导热、导电性能和抗氧化性能, 这需要靠提高阳极的密度, 提高煅后焦的真比重、导电率, 改进粘结剂沥青的粘结、炭化性能和提高阳极的焙烧温度来实现。除此之外, 在阳极的配料和配方方面仍可以做一些有益的工作。这其中, 提高煅后焦

的性能，主要的也是靠提高煅烧温度来实现的。

(4) 泄流式  $TiB_2$ /石墨复合材料惰性阴极电解槽炼铝是一种新型的电解槽炼铝技术，有可能在未来的铝冶金工业上与现行电解槽炼铝技术一争高低。

### 1.3 泄流式 $TiB_2/C$ 阴极铝电解槽

应该说，铝电解槽使用  $TiB_2$  作为惰性阴极和阳极材料的研究早在上个世纪的 50 年代就已经开始。从其研发历史和研发过程来看，铝电解槽使用  $TiB_2$  作为可湿润性阴极的电解炼铝技术有如下几种技术路线和技术特点<sup>[27-34]</sup>：

以  $TiB_2$  为基添加  $TiC$ ，用粉末冶金技术制成具有一定机械强度的柱状或蘑菇状阴极。这种阴极在 30 年以前被广泛研究并在工业电解槽上进行试验，但没有取得成功。原因是，这种阴极材料抗热冲击性能很差，在电解槽中短时间就碎裂。长期研究表明：以纯  $TiB_2$  或以  $TiB_2$  为基的添加其它陶瓷材料制成的阴极材料，包括用等离子喷涂法喷涂的  $TiB_2$  层，都不能抵抗电解槽高温电解质熔体，特别是当发生阳极效应时，电解质局部温度突然升高所引起的热冲击。

以  $TiB_2$  和石墨为原料，用粉末冶金技术制成的很致密的  $TiB_2/C$ （由  $TiB_2$  和石墨组成）复合材料。这种  $TiB_2/C$  复合材料被作成蘑菇状，安放在阴极炭块的基体上， $TiB_2/C$  中  $TiB_2$  含量在 30~40% 左右。美国凯撒铝业公司，制成两个 70kA 这种阴极的电解槽进行试验，试验槽的极距为 2~2.5cm。试验结果表明，这种  $TiB_2/C$  惰性阴极的抗热冲击性能也比较差。在不到 5 个月的时间内，两台试验槽的所有  $TiB_2/C$  阴极全部坏裂，为此试验也没有取得成功。

以  $TiB_2$  为原料，胶状氧化铝为粘结剂制成糊状物，涂抹在炭基体上，然后在高温下使其烧结在炭基体上。这种  $TiB_2-Al_2O_3$  复合材料阴极，只有实验室的研究报道。这种方法制成厚度较大且抗震性较好的  $TiB_2$  惰性阴极要达到在工业电解槽上使用 4.5 年以上的寿命是困难的。

用熔盐电解法在炭阴极表面“镀”上一定厚度的  $TiB_2$ ，这种方法由我国的一些专家和学者很早便提出了，目前仍在实验室研究阶段。

用等离子喷涂技术在炭阴极表面喷涂  $TiB_2$ ，这种方法的缺点是，喷涂层很薄，抗热冲击性能差；喷涂层很难加厚，因而寿命短。

以  $TiB_2$  和炭（或石墨）为原料，用热固性树脂作为粘合剂，制成糊状物涂在电解槽底部阴极炭块表面上，然后缓慢隔离空气焙烧，使其固化。用该方法在电解槽阴极炭块表面制成的  $TiB_2/C$ （由  $TiB_2$  和 C 组成的复合材料）层，虽有较好的抗热冲击性能，但  $TiB_2/C$  的致密度较小。其粘结和焙烧时的技术条件需严格控制，否则  $TiB_2/C$  层容易剥落，涂层越厚越容易剥落。10 年前，我国的高等院校和科研

的性能，主要的也是靠提高煅烧温度来实现的。

(4) 泄流式  $TiB_2$ /石墨复合材料惰性阴极电解槽炼铝是一种新型的电解槽炼铝技术，有可能在未来的铝冶金工业上与现行电解槽炼铝技术一争高低。

### 1.3 泄流式 $TiB_2/C$ 阴极铝电解槽

应该说，铝电解槽使用  $TiB_2$  作为惰性阴极和阴极材料的研究早在上个世纪的 50 年代就已经开始。从其研发历史和研发过程来看，铝电解槽使用  $TiB_2$  作为可湿润性阴极的电解炼铝技术有如下几种技术路线和技术特点<sup>[27-34]</sup>：

以  $TiB_2$  为基添加  $TiC$ ，用粉末冶金技术制成具有一定机械强度的柱状或蘑菇状阴极。这种阴极在 30 年以前被广泛研究并在工业电解槽上进行试验，但没有取得成功。原因是，这种阴极材料抗热冲击性能很差，在电解槽中短时间就碎裂。长期研究表明：以纯  $TiB_2$  或以  $TiB_2$  为基的添加其它陶瓷材料制成的阴极材料，包括用等离子喷涂法喷涂的  $TiB_2$  层，都不能抵抗电解槽高温电解质熔体，特别是当发生阳极效应时，电解质局部温度突然升高所引起的热冲击。

以  $TiB_2$  和石墨为原料，用粉末冶金技术制成的很致密的  $TiB_2/C$ （由  $TiB_2$  和石墨组成）复合材料。这种  $TiB_2/C$  复合材料被作成蘑菇状，安放在阴极炭块的基体上， $TiB_2/C$  中  $TiB_2$  含量在 30~40% 左右。美国凯撒铝业公司，制成两个 70kA 这种阴极的电解槽进行试验，试验槽的极距为 2~2.5cm。试验结果表明，这种  $TiB_2/C$  惰性阴极的抗热冲击性能也比较差。在不到 5 个月的时间内，两台试验槽的所有  $TiB_2/C$  阴极全部坏裂，为此试验也没有取得成功。

以  $TiB_2$  为原料，胶状氧化铝为粘结剂制成糊状物，涂抹在炭基体上，然后在高温下使其烧结在炭基体上。这种  $TiB_2-Al_2O_3$  复合材料阴极，只有实验室的研究报道。这种方法制得厚度较大且抗震性较好的  $TiB_2$  惰性阴极要达到在工业电解槽上使用 4.5 年以上的寿命是困难的。

用熔盐电解法在炭阴极表面“镀”上一定厚度的  $TiB_2$ ，这种方法由我国的一些专家和学者很早便提出了，目前仍在实验室研究阶段。

用等离子喷涂技术在炭阴极表面喷涂  $TiB_2$ ，这种方法的缺点是，喷涂层很薄，抗热冲击性能差；喷涂层很难加厚，因而寿命短。

以  $TiB_2$  和炭（或石墨）为原料，用热固性树脂作为粘合剂，制成糊状物涂在电解槽底部阴极炭块表面上，然后缓慢隔离空气焙烧，使其固化。用该方法在电解槽阴极炭块表面制成的  $TiB_2/C$ （由  $TiB_2$  和 C 组成的复合材料）层，虽有较好的抗热冲击性能，但  $TiB_2/C$  的致密度较小。其粘结和焙烧时的技术条件需严格控制，否则  $TiB_2/C$  层容易剥落，涂层越厚越容易剥落。10 年前，我国的高等院校和科研机构  $TiB_2/C$  层容易剥落，涂层越厚越容易剥落。10 年前，我国的高等院校和科研

院所与电解铝厂合作，曾在多个铝厂的电解槽上进行用树脂为粘结剂涂敷  $TiB_2$  层的试验。 $TiB_2$  层的厚度在 3~5mm 左右，涂层是成功的。在电解槽的长期运行过程中，没有发现有  $TiB_2/C$  脱落和剥落现象出现。由于  $TiB_2/C$  对铝的湿润性好，有使槽底干净的优点，据说还可使槽底压降降低 50mV 左右。但是由于电解槽的结构特别是阴极结构在设计上没有改变， $TiB_2/C$  阴极上面仍保留着传统电解槽的铝液水平，其节电、减少电解质的渗透和延长电解槽寿命的效果并不明显，因此这项技术未在工业电解槽上得到推广。

1989~1990 年冯乃祥与太原第二炭素厂和山西灵石晋阳电碳厂合作，以  $TiB_2$  和炭（或石墨）为原料，以沥青为粘合剂，用振动成型法，在传统阴极炭块振动成型的炭块生坯基体上再振动成型一层由  $TiB_2$ 、炭和粘结剂组成的混捏料，然后经高温烧结而制成一种带有  $TiB_2/C$  复合材料层的阴极炭块， $TiB_2/C$  层的厚度可达到 10~50mm。这种带有  $TiB_2/C$  复合材料层的阴极炭块已在国内几个铝厂的 60kA 电解槽上进行了抗热冲击性能的试验，试验表明这些  $TiB_2/C$  阴极具有非常好的抗热冲击性能并与炭块结合得非常牢固。在整个电解槽的服务期间内， $TiB_2/C$  层没有有碎裂、脱落和断层的现象发生。在这种  $TiB_2/C$  阴极中， $TiB_2$  的成分占 30~50% 左右。与上述试验研究结果一样，由于试验电解槽的结构与传统电解槽一样，阴极仍保留了原来的铝水平，因此，除了阴极底部的沉淀减少、槽底比较干净外，也没有发现  $TiB_2/C$  阴极还有什么其它优点。由此可以看出， $TiB_2/C$  复合材料阴极只有在发挥  $TiB_2/C$  阴极对铝液具有良好湿润性的优点，采用阴极上面不留铝水的泄流式  $TiB_2/C$  阴极结构电解槽时，才能取得节电和增产的效果。

1998 年底澳大利亚第六届国际铝电解技术讨论会爆出了一个令国际铝工业非常注目的信息，Comalco 铝业公司在 92kA 的电解槽上进行泄流式  $TiB_2/C$  惰性阴极电解槽的试验。阴极电流密度  $0.99A\cdot cm^{-2}$ ，700 天的试验结果，电耗为 12800kWh/T·Al。并认为当电解槽的阴极电流密度提高到  $1.2A\cdot cm^{-2}$ ，并保持电解槽热平衡不变时，电解槽的产量可增加 50%。这种结构的  $TiB_2/C$  阴极电解槽及其所取得的初步工业或半工业的试验结果不仅引起国外铝工业，而且也引起国内铝工业和铝冶金工作者的极大关注。几乎一致地认为 Comalco 的泄流式  $TiB_2/C$  阴极电解槽在阴极材料和电解槽的结构设计上取得了重大的研究进展，并已经接近了工业化应用阶段。泄流式  $TiB_2/C$  阴极电解槽的成功将是对传统铝电解生产技术的重大革命，为此泄流式  $TiB_2/C$  阴极电解槽的阴极以及新型电解槽反应器中的诸多冶金反应工程学问题也就成了当前铝工业最为前沿性的重大研究课题。我国的许多铝工业专家和学者也看到了这一点，也正准备从事这方面的研究。

Comalco 公司的泄流式电解槽可湿润性阴极（惰性阴极）是以  $TiB_2$  粉和炭为原料制成的，制成过程中使用了树脂作粘结剂。出于技术保密原因，文献上并没有报道过 Comalco 公司的这种可湿润性  $TiB_2/C$  复合阴极材料是如何结合到炭块基体上的。图 1.1 是 Comalco 泄流式  $TiB_2/C$  阴极电解槽示意图。

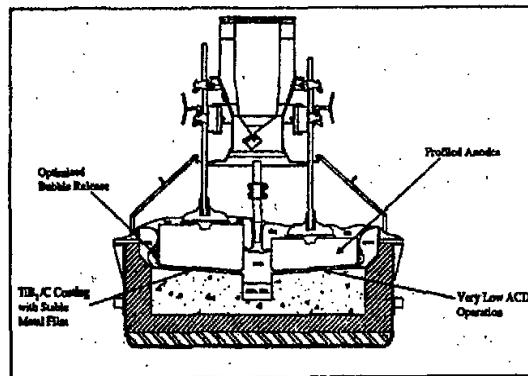


图 1.1 Comalco 公司泄流式阴极电解槽剖面图

Fig.1.1 Cross section of drained cell in Comalco

由图 1.1 可以看出，与传统电解槽相比这种电解槽有如下特点和优点：

电解槽的阴极被作成具有一定坡度。阴极上表面的一定厚度是由  $TiB_2/C$  制成的。阳极的工作表面与阴极表面平行，阳极气体沿阳极工作表面上逸出。阴极电解出来的铝液顺着倾斜的阴极表面流到中间沟槽内。除此之外，其结构和操作与传统电解槽一样。

泄流式  $TiB_2/C$  阴极上的铝液层很薄、不存在母线的磁场补偿问题。

薄薄的铝液层不存在铝液摆动问题，不仅可减少铝的溶解损失，使电解槽的电流效率提高，而且可使极距降低到 2cm 左右。

按现行电解槽的操作经验，在现行电解槽电流密度范围内，当极距降低到 2cm 时，电解质熔体的电压约降低 50%，电解质电阻产生的热量减少二分之一，此时维持电解槽正常生产的热平衡可能是困难的，因此就必须增加电解槽的电流密度。这使得电解槽用提高电流强度办法大幅度提高电解槽生产率成为可能。

应该说，图 1.1 所示的泄流式  $TiB_2$ -石墨惰性阴极电解槽代表了当今国外的泄流式惰性阴极电解槽炼铝技术，并取得了专利权。但是加以认真分析后，我们也可以看到，这种泄流式惰性阴极电解槽也有两个重大的缺点：

- (1) 泄流式  $TiB_2$ -石墨阴极电解槽的阴极并不是不渗透电解质的， $TiB_2$ -石墨复合材料在其阴极表面只是一薄层，也有相当大的孔隙度，在阴极表面也有化学反应和电化学反应生成的金属钠，并通过这些孔隙向阴极碳块内部渗透，

以及随之而后的电解质的渗透。长期的电解槽生产过程中，槽底也会慢慢隆起，这样，阴极表面的倾斜度就会逐渐减小，从而使阴极上生成的铝液在阴极表面以及随后的沿两排阳极中间导铝沟的流动受到影响。

(2) 在电解槽中间下料时，在槽中间堆积的氧化铝沉淀容易阻挡电解槽阴极生成的金属的泄流。

为了克服 Comalco 泄流式惰性阴极电解槽的上述缺点，冯乃祥申报了一个不同于 Comalco 泄流式  $TiB_2$ -石墨惰性阴极电解槽的专利技术。图 1.2 是该专利的泄流式  $TiB_2$ -石墨惰性阴极电解槽的结构示意图<sup>[35]</sup>。

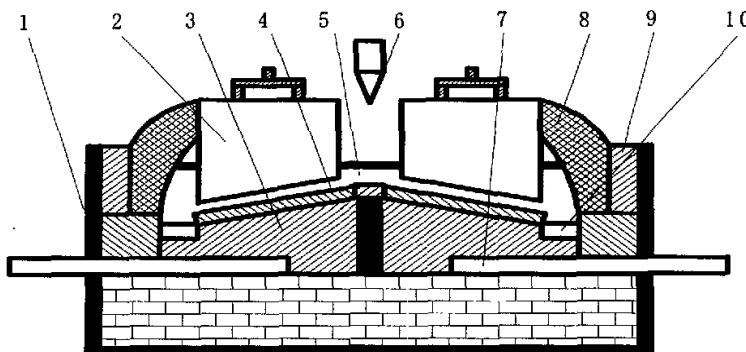


图 1.2 泄流式  $TiB_2/C$  阴极电解槽的结构示意图

Fig.1.2 Cross section of drained cell in China patent

- 1.钢制槽壳；2.炭阳极；3.表面有  $TiB_2/C$  复合材料层的阴极碳块；
- 4.炭阴极表面的  $TiB_2/C$  复合材料层；5.电解质熔体；6.中间打壳下料装置；
- 7.阴极导电钢棒；8.电解质结壳；9.边部内衬；10.铝水.

该电解槽的技术特点是电解槽的泄流式  $TiB_2$ -石墨阴极不是中间低、边高式的倾斜，而是中间高、边低式的倾斜。这种泄流式惰性阴极电解槽在中部打壳下料时，堆积成的氧化铝沉淀不会对阳极和阴极之间的电解过程造成影响，而且阳极气体逸出形成的电解质流动有利于氧化铝的溶解。长时间电解过程中，这种阴极也会中部慢慢隆起，但这种隆起并不会像 Comalco 的电解槽那样对阴极铝液的泄流过程造成影响，也不会对阳极的电解过程造成很大的影响。当阴极隆起时，每个单块阳极被更换到电解槽上时，有可能会使这块阳极下面的极距不一样，但随着电流密度的自动调节，就像现在的预焙阳极电解槽那样，很快会达到与其它阳极下面一样的极距高度。

泄流式  $TiB_2/C$  阴极电解槽让人们最为关注和感兴趣的是最后一点，即泄流式  $TiB_2/C$  阴极电解槽的极距离只有 2.0cm。这意味着它比传统电解槽的极距减少一

半，从而可以大大节省电能。但是，如果电解槽的电流密度不变，只将极距降低到2.0cm，电解槽内部的欧姆电阻热将不能保证电解槽正常生产的热平衡。因此，对于泄流式 $TiB_2/C$ 阴极电解槽来说，应具有比传统电解槽较高的电流密度是必然的。但是当泄流式电解槽的电流密度较高时，这又给电解生产的工艺技术和操作，以及电解槽反应器的设计带来一系列的新问题。这其中包括在高电流密度下电解槽的寿命问题。

## 1.4 本试验研究的内容

为了使我国铝工业能更早地开发成功新型的泄流式 $TiB_2/C$ 阴极电解槽炼铝技术，并为此奠定理论基础和提供电解槽结构设计的依据，本论文的中，将对以下几方面内容进行研究：

泄流式铝电解槽阴极复合碳块所需的 $TiB_2$ 的制备方法与技术研究。

泄流式铝电解槽阴极周围耐火材料的制备及其抗电解质腐蚀性能的研究。

利用以前研制成功的用振动成型法制取 $TiB_2/C$ 阴极的技术，制取泄流式 $TiB_2/C$ 阴极电解槽的 $TiB_2/C$ 阴极。

1350A 泄流式 $TiB_2/C$ 阴极电解槽的电解试验研究。

## 第二章 碳热还原法制备 TiB<sub>2</sub>

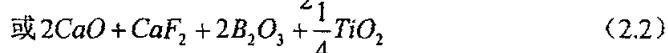
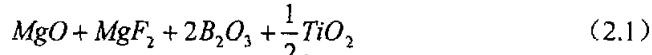
### 2.1 前言

二硼化钛的熔点大约在 2980℃，其导电性能也好，在室温时比电阻率为  $14.4 \mu\Omega \cdot cm$ <sup>[36,37]</sup>，当其密度大于  $4.0 g \cdot cm^{-3}$  时，其导电性能好于金属钛本身的导电性能，由于 TiB<sub>2</sub> 的电阻温度系数为正值，因此 TiB<sub>2</sub> 的导电性能类似于金属的导电性能，为电子导电体。

二硼化钛的高温抗氧化性能并不好，但是在高温的熔融的冰晶石熔体，以及在高温铝熔体中，都具有很好的化学稳定性和抗腐蚀性能。除此之外，铝对 TiB<sub>2</sub> 具有很好的湿润性能。这些特点使得 TiB<sub>2</sub> 非常适合作为铝电解槽可湿润性阴极的材料。目前，TiB<sub>2</sub> 的制作方法有如下几种：

(1) 金属钛与硼粉直接反应合成，这种方法很容易制得化学计量的 TiB<sub>2</sub>，但成本很高。

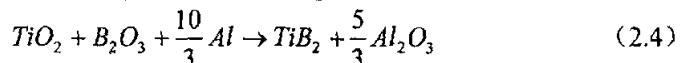
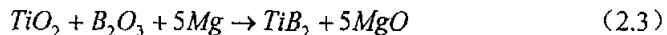
(2) 熔盐电解法<sup>[38]</sup>。熔盐电解法所用的电解质组成为：



本文也曾尝试过使用这种电解质成份进行电解试验，发现用这种方法也能得到 TiB<sub>2</sub>，但电流效率非常低，不足 30%，且产品从电解质中分离出来也很困难，成本高。

(3) 金属还原法。

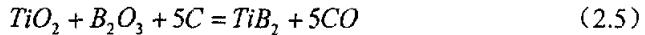
所用还原剂为 Mg 或 Al，其还原反应方程式如下：



上述两个反应是放热反应，因此可用自蔓延技术<sup>[39]</sup>，实现上述两个反应。

(4) 碳热还原法。

碳热还原法所用的还原剂为炭，其化学反应方程式为：



从上述几个制作 TiB<sub>2</sub> 的方法看，最可能实现规模化生产，且成本较低的方法应该是后两种方法。这两种方法又各有优缺点：

(1) 第三种方法能耗最低（理论上不消耗），但还原剂价格贵，成本高，若以 Mg 为还原剂，虽然产品容易分离，但从理论上生产 1 公斤 TiB<sub>2</sub> 需要还原剂镁粉 1.7 公斤，实际生产中，由于反应过程中还原剂可能挥发损失，所需 Mg 用量要高于此值。

(2) 对于第四种方法，优点是原料便宜，且产品不需要处理，只要是配料量合理，可一次性得到纯的 TiB<sub>2</sub>。

在本文研究中，采用第四种方法，试制和生产 TiB<sub>2</sub>。为了降低成本，本文将在电极石墨化炉中，利用电极石墨化炉石墨电极上方高温区的温度制取 TiB<sub>2</sub>。

## 2.2 碳热还原法制取 TiB<sub>2</sub> 的反应温度的计算

碳热还原法制取 TiB<sub>2</sub> 在什么温度下进行反应，首先应对反应 (2.5) 进行热力学计算。主要根据以下热力学函数<sup>[40]</sup>:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT + \sum \Delta H_{t,i} \quad (2.6)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p d \ln T + \sum \Delta S_{t,i} \quad (2.7)$$

$$C_p = a + b \times 10^{-3} T + c \times 10^5 T^{-2} + d \times 10^{-6} T^2 \quad (2.8)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \bullet \Delta S_T \quad (2.9)$$

上面式(2.6)、(2.7)、(2.8)、(2.9)中：

$\Delta H_{298}$  — 298K 时生成物的焓减去反应物的焓；

$\Delta H_{t,i}$  — 物质在温度 t 的相变自由焓；

$\Delta S_{298}$  — 298K 时生成物的熵减去反应物的熵；

$\Delta S_{t,i}$  — 物质在温度 t 的相变熵；

$C_p$  — 物质热容；

T — 反应温度；

$\Delta G_T$  — 反应吉布斯自由能变化。

查得 TiO<sub>2</sub> (rutile, 金红石)、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、C、TiB<sub>2</sub> 和 CO 的热力学数据<sup>[41]</sup>如下表 2.1 所示。

表 2.1 碳热还原法制取 TiB<sub>2</sub> 的反应物和生成物的热力学数据

Table 2.1 Thermodynamic data of interactant and resultant with carbothermic process

	$H_{298,i}$ kJ•mol <sup>-1</sup>	$S_{298,i}$ J•K <sup>-1</sup> •mol <sup>-1</sup>	a J•K <sup>-1</sup> •mol <sup>-1</sup>	b J•K <sup>-2</sup> •mol <sup>-1</sup>	c J•K <sup>-1</sup> •mol <sup>-1</sup>	d J•K <sup>-3</sup> •mol <sup>-1</sup>	温度范围 K
TiO <sub>2</sub>	-944.75	50.33	62.856	11.36	-9.958	0	298-2143
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1270.043	53.85	102.776	-84.902	-24.376	145.331	298-723
			245.814	-145.511	-171.167	48.166	723-1400
			127.779	0	0	0	1400-2316
C	0	5.74	0.109	38.940	-1.481	-17.385	298-1100
			24.439	0.435	-31.627	0	1100-4073
TiB <sub>2</sub>	-323.84	28.49	56.379	25.857	-17.464	-3.347	298-3193
CO	-110.54	197.55	28.409	4.1	-0.46	0	298-2500

并查得只有 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 723K 时有相变自由焓  $\Delta H_{723,B_2O_3} = 22.010 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 此时相变熵  $\Delta S_{723,B_2O_3} = 30.44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

根据表 2.1 数据, 将计算温度划为 298~723K、723~1100K、1100~1400K、1400~T K( $T < 2143$ )四个区间, 把数据代入式(2.6)、(2.7)、(2.8)和(2.9)中, 得出  $\Delta G_T$  和  $T$  的关系:

$$\begin{aligned}\Delta G_T = & 1.404 \times 10^6 - 1.704 \times 10^3 T - 1.641 \times 10^{-2} T^2 + 5.578 \times 10^{-7} T^3 \\ & - 7.416 \times 10^6 T^{-1} + 2.634 \times 10^2 T \lg(T) (\text{J}) \quad (1400 \sim 2143 \text{ K})\end{aligned}\quad (2.10)$$

在 1400~1800K, 温度每相差 10K 计算出相对应的  $\Delta G_T$  值, 然后根据这组数据, 拟合成  $\Delta G_T = A + BT$  形式为:

$$\Delta G_T' = 1249700 - 791.1T (\text{J}) \quad (1400 \sim 1800 \text{ K}) \quad (2.11)$$

拟合直线中  $\Delta G_T'$  与式(2.10)计算的  $\Delta G_T$  绝对误差小于 500J。

计算出温度约在 1580K 时, 吉布斯自由能为 0, 图 2.1 为 1570~1590K 时由式(2.10)画出的  $\Delta G_T$  与温度  $T$  关系图。

在 1570~1590K 拟合成  $\Delta G_T = A + BT$  形式为:

$$\Delta G_T'' = 1250300 - 791.7T (\text{J}) \quad (1570 \sim 1590 \text{ K}) \quad (2.12)$$

拟合直线中  $\Delta G_T''$  与按式(2.10)计算的  $\Delta G_T$  绝对误差小于 3J。根据式(2.12)计算出当温度 1579.3K 时  $\Delta G_T'' = 0$ , 超过 1579.3K, 温度越高,  $\Delta G_T''$  越负。从理论上, 反应(2.5)开始的温度是 1580K。

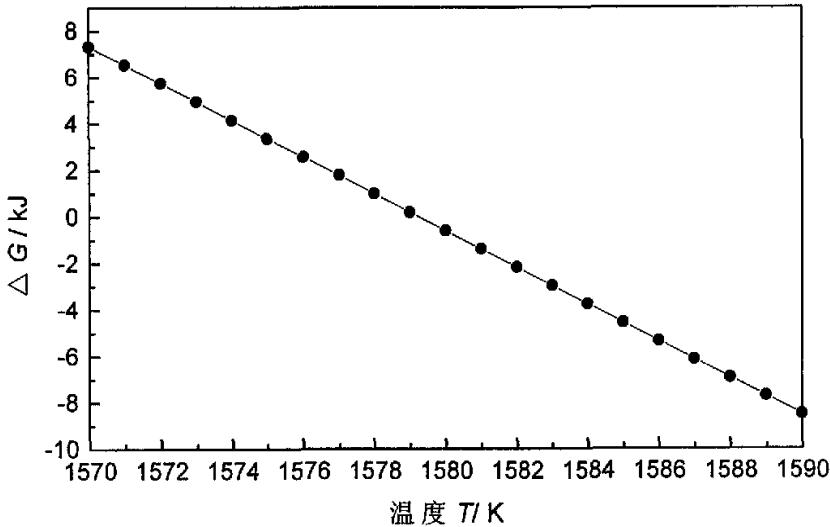
图 2.1 碳热还原法制取 TiB<sub>2</sub> 的  $\Delta G_f - T$  关系图

Fig.2.1 Linear relationship between Gibbs and temperature of the reaction

## 2.3 碳热还原法制取 TiB<sub>2</sub> 的试验研究

### 2.3.1 原料与配料

在本文中，用碳热还原法制取二硼化钛所用原料及其配料如表 2.2 所示。

表 2.2 碳热还原法制取 TiB<sub>2</sub> 的原料及其配比

Table 2.2 Proportions of input materials

原料	TiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C
规格	工业一级钛白粉	工业纯	煅后石油焦 (-200 目)
配比	80	140	80

由表 2.2 以炭为还原剂，以 TiO<sub>2</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为原料制取 TiB<sub>2</sub> 的配料中，TiO<sub>2</sub> 和 C 都是按化学反应式 (2.5) 的化学剂量配料的，而这是因为考虑到 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在高温情况挥发损失较大，所以 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的配料剂超过了理论剂量的 1 倍。

### 2.3.2 在石墨化炉炉芯上部的高温区制取 TiB<sub>2</sub> 的方法和装置

在石墨化炉内炉芯电极处的温度在 2500~3000℃，而炉芯电极周围的温度在 2000℃左右。其中炉芯电极上面的温度可能更高一些，这是因为炉芯石墨化电极

上部的保温层较厚，且炉内热气往上传得多，故此电极上部温度可能在 2300~2500℃之间，这正是利用石墨化炉用碳热还原法制取 TiB<sub>2</sub>的最佳温度区<sup>[42]</sup>。

装炉前，将 TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 C 按表 2.2 的配比经过充分混合，装入一带盖的石墨坩埚(内径 Φ200mm、高 200mm)内，然后在电极石墨化炉装炉时将此坩埚放置于炉芯石墨电极上部的保温炉料中，如图 2.2 所示。其石墨化电炉的电力制度和升温制度如图 2.3 所示。

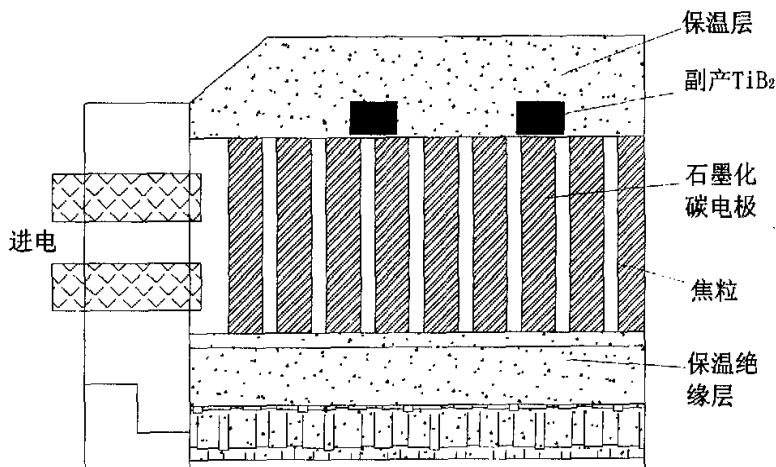


图 2.2 利用石墨化炉制取 TiB<sub>2</sub> 的方法和装置示意图

Fig.2.2 Diagram of graphitizing furnace

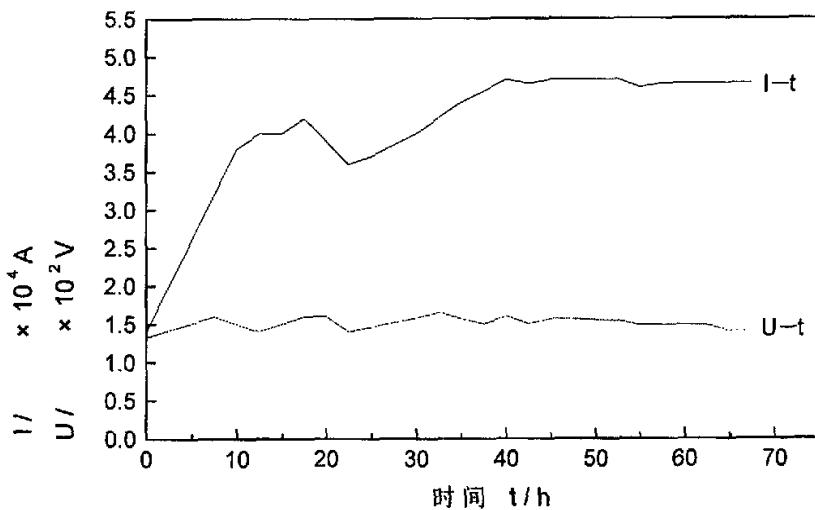


图 2.3 石墨化炉的电力制度和升温制度

Fig.2.3 Electrical control of graphitizing furnace

### 2.3.3 实验结果

#### 2.3.3.1 TiB<sub>2</sub>产品的外观形态

待石墨化炉完全冷却后，从炉中取出石墨坩埚，发现石墨坩埚内的产品容易剥离下来的呈黑色具有金属光泽，类似云母片状，如图 2.4 所示。



图 2.4 高温碳热还原法生产的 TiB<sub>2</sub>产品外观形态

Fig.2.4 Appearance of products prepared by carbothermic process

#### 2.3.3.2 产品的物相分析

将上述云母形态产物进行 X 光衍射物相分析，其分析结果如图 2.5 所示。

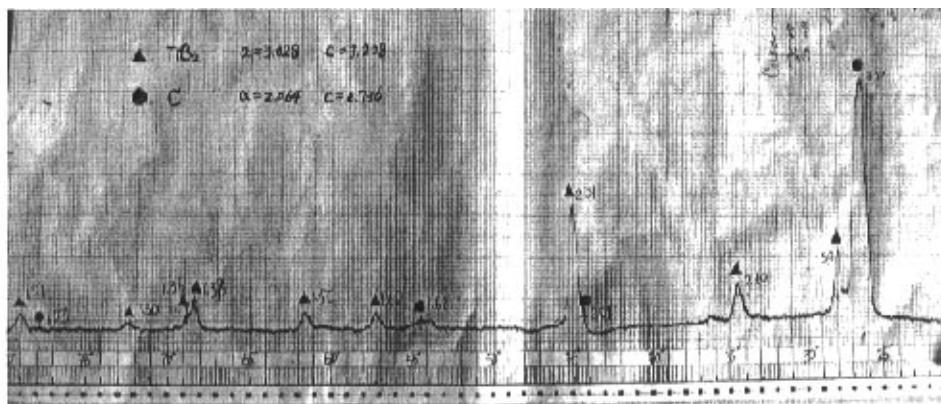


图 2.5 高温碳热还原法生产的 TiB<sub>2</sub>产品物相分析 X 衍射图

Fig.2.5 XRD pattern of products

### 2.3.3.3 产品的分析结果及讨论

由图 2.5 的 X 衍射对 TiB<sub>2</sub>产品的物相分析结果可以看出：

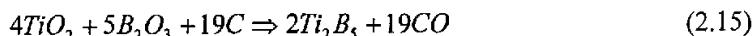
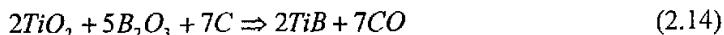
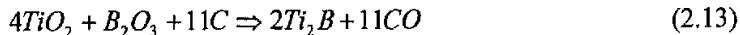
此 TiB<sub>2</sub>产品中存在石墨形态的炭，由产品的形态看，此种炭是熔入到 TiB<sub>2</sub> 中去的炭。X 衍射的分析结果表明，TiB<sub>2</sub> 产品的晶体结构是属于六方晶系型。

### 2.3.4 泄流式铝电解槽 TiB<sub>2</sub>/C 阴极对 TiB<sub>2</sub> 材料的质量要求

泄流式铝电解槽 TiB<sub>2</sub>/C 复合材料阴极是由 TiB<sub>2</sub> 和炭两种材料复合而成的，因此当用这种 TiB<sub>2</sub> 阴极材料对 TiB<sub>2</sub> 原料中的炭没有质量上的要求，也没有必要制定这样的标准。但是当 TiB<sub>2</sub> 中的炭含量较大时，应对 TiB<sub>2</sub> 中的炭要有定量的分析，以便于在配料时能有一个数量上的概念。

### 2.3.5 产品 TiB<sub>2</sub> 中 TiB<sub>2</sub> 与组份定量分析

根据文献<sup>[43]</sup>，以炭为还原剂，以 TiO<sub>2</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为原料的碳热还原法制取 TiB<sub>2</sub> 时，Ti<sub>2</sub>B、TiB、Ti<sub>2</sub>B<sub>5</sub> 都是有可能生成的，其化学反应是：



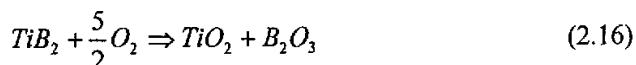
但是在碳存在的情况下，这些化合物并不稳定，比较稳定的化合物只有 TiB<sub>2</sub>，在本文的 TiB<sub>2</sub> 的准备方法中，所用的容器是石墨坩埚，且在配料中，碳的量相对还原 TiO<sub>2</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所用的碳是不足的，但由于 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在高温下的大量挥发，因此，碳的还是相对过量的，X 衍射分析表明，产品中有炭存在。因此在用本方法制备的 TiB<sub>2</sub> 中不可能其他杂质的存在，实验结果也表明，在产品的 X 衍射中，只有 TiB<sub>2</sub> 和炭，实验结果与理论分析很一致。

根据 X 衍射分析，产品中只有 TiB<sub>2</sub> 和炭两种成份，基于这一点，本文建立了如下化学分析方法，以便对产品中的 TiB<sub>2</sub> 和炭进行定量分析。

分析方法如下：

(1) 称量已经研磨到-160 目的产品 G 克；

(2) 将重量为 G 的上述产品置于已知瓷皿中，一起送入箱式电阻炉中，升温到 1000℃，并在此温度下，让其全部氧化，直到产品全部变成白色为止，TiB<sub>2</sub> 被氧化的反应为：



(3) 将氧化残留物连同瓷皿置入烧杯中，加水，煮沸，取出瓷皿，在烧杯上方

用热水冲洗，使冲洗液流回到烧杯中，然后对烧杯中的煮沸液进行过滤，再用热水滤洗，除去其中的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，过滤残留物放入烘箱烘干，称其重量，去掉过滤试纸的量，即得 TiO<sub>2</sub> 的量 G<sub>1</sub>；

(4) 根据 TiO<sub>2</sub> 的重量 G<sub>1</sub> 的大小，按照化学反应式 (2.16)，即可计算得出 TiB<sub>2</sub> 的量 G<sub>TiB2</sub>。

$$G_{TiB2} = \frac{G_1 \times 69.52}{79.9} = 0.87G_1 \quad (2.17)$$

(5) 从原试样的重量 G 中减去 G<sub>TiB2</sub>，即得

产品中 C 的重量 G<sub>C</sub>：

$$G_C = G - G_{TiB2} \quad (2.18)$$

由式 G<sub>TiB2</sub> 和 G<sub>C</sub> 即可以计算出产品中 TiB<sub>2</sub> 和 C 的百分含量为：

$$G_{TiB2} = \frac{0.87G_1}{G} \times 100\% \quad (2.19)$$

产品中 C 的百分含量为：

$$G_C (\%) = \frac{G - 0.87G_1}{G} \times 100\% \quad (2.20)$$

### 2.3.6 产品中 TiB<sub>2</sub> 和 C 的化学分析结果

按照上述产品中 TiB<sub>2</sub> 和 C 组份的分析方法，对本文中用碳热还原法。在石墨化炉中得到的产品 TiB<sub>2</sub> 进行了分析，分析结果为：TiB<sub>2</sub> 为 88%，石墨 C 为 12%。在本文后面的研究中，用于制作泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阴极的 TiB<sub>2</sub> 原料为该碳热还原法生产的纯度为 88% 的 TiB<sub>2</sub>。

## 2.4 本章小结

本章对泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阴极铝电解槽所需的 TiB<sub>2</sub> 的四种制备方法进行了综述和比较，并对以 TiO<sub>2</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为原料的碳热还原法制取 TiB<sub>2</sub> 进行了热力学计算，计算得出碳热还原 TiO<sub>2</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的反应在 1570~1590K 的吉布斯与温度直线关系是  $\Delta G_f'' = 1250300 - 791.7T$  (J)，其理论还原温度为 1580K。

利用石墨化炉炉芯电极上部的高温带置入石墨坩埚，石墨坩埚内放入 TiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 C 的反应物，用碳热还原法制取了 TiB<sub>2</sub>。制取出外观如云母片状，六方晶系的 TiB<sub>2</sub>，产品中含有石墨炭。

还对碳热还原法所制得的上述 TiB<sub>2</sub> 产品用化学分析法进行了定量分析，得出 TiB<sub>2</sub> 纯度为 88%。

## 第三章 泄流式铝电解槽阴极抗腐蚀耐火材料的研究

### 3.1 阴极周围抗腐蚀耐火材料对电解槽寿命的重要性

我们知道，电解槽是在高温熔融状态下进行生产的设备，电解槽的内衬材料不可避免的受到钠、电解质和铝液的侵蚀，同时还受到侵蚀过程中所产生的应力的作用而发生槽体变形和内衬的破损。当电解槽内衬破坏停止生产后，不得不花大量的人力、物力、财力去修理。即使电解槽并没有到停止生产的地步，但是由于内衬的破坏，铝液沿破损处漏下去，熔化阴极钢棒，使铝液中的铁含量升高，影响了铝的质量，造成一定的经济损失。

据统计，目前我国铝电解槽的平均寿命是4~5年，而国外同类型的电解槽的平均寿命一般在7~8年。粗略估计，如果我国铝厂的电解槽的平均寿命达到国外先进指标，那么全国一年电解槽的大修费用可以节省7000万元以上<sup>[44]</sup>。因此延长铝电解槽的寿命是很有必要的，有着极其重要的意义。

在电解槽侧部，即阴极炭块外、处于钢棒外侧端部、侧部炭块下部，采用的是传统的耐火混凝土。这种耐火混凝土用水量大，防渗性能差，耐久性差。电解槽启动后，混凝土破裂、渗铝、熔化钢棒，造成短命槽<sup>[45, 46]</sup>。因此，选用高质量的耐火材料对于延长电解槽的寿命有着重要意义。据报道，保持好电解槽的热平衡不仅对电解槽的操作有利，而且对于SiC侧壁的保护也是十分有利<sup>[47]</sup>，这样可以延长电解槽的寿命。

与传统铝电解槽一样，泄流式TiB<sub>2</sub>/C阴极电解槽的阴极周围耐火混凝土的质量（抗腐蚀性等方面）直接影响到槽的寿命，为了在这个方面来保证泄流式电解槽的槽寿命，我们对泄流式铝电解槽阴极碳块侧下部将使用的耐火混凝土材料进行了以下几个方面的内容研究：

- (1) 通过不同的配比制作不同的耐火材料试样；
- (2) 对制品密度、热膨胀性和抗腐蚀性进行研究；
- (3) 将自制试样与抚顺铝厂的试样进行对比分析与研究。

### 3.2 搞固耐火混凝土材料的制备

#### 3.2.1 原料

1号料：经高温煅烧，耐火度约为1700℃的粉状料；

2号料：经高温煅烧，耐火度约为1700℃的粒状料；

3号料：一种化学成份由 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ 组成的高温结合剂。

### 3.2.2 制备方法

将1号、2号、3号原料按照各自的比例称量好后混匀，然后加入适量的水，均匀搅拌，将搅拌好的料一起放入模具内手工捣实。24小时后打开模具，让其自然干燥。其原料的配比见表3.1，其中5#是取自抚顺铝厂的重质耐火混凝土。

表3.1 捣固耐火混凝土制品成份配比

Table 3.1 Proportions of ramming refractory cement

制品 编号	1号原料			2号原料			3号原料		水占干料质量 的百分数 (%)
	-180目	+180目	0-1mm	1-3mm	3-5mm	5-15mm			
1#	1	4	2	4	4	15	5	9.3	
2#	2	8	20	5	5	20	10	9.3	
3#	1	4	2	4	4	15	3	9.1	
4#	2	8	20	5	5	20	6	9.1	
5#		1		4		3	2	50	

### 3.3 制品理化性质的测定

#### 3.3.1 密度

新型抗腐蚀捣固耐火混凝土的密度是根据制品的质量和体积计算出来的，为了便于比较，本制品与取自抚顺铝厂的浇铸耐火混凝土试样的密度进行对比。由表3.2中密度的数据可以看出，本研究制成的新型高抗腐蚀捣固耐火混凝土比目前铝厂用的浇铸型混凝土材料具有更高的密度。需要说明的是，这些制品包括从抚顺铝厂取来的制品，尚未进行高温焙烧，如果高温焙烧去除水分，则本制品比抚顺铝厂的传统制品的密度更高。

表3.2 试样体积密度

Table 3.2 Sample densities

1#	2#	3#	4#	5#
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.37	2.43	2.36	2.39

### 3.3.2 耐火混凝土含水和失重的测试

#### 3.3.2.1 耐火材料含水情况测定

将一定重量的各种配比的干料在一轻质容器中混合好称量干料净重为  $W_1$ ，然后加水混匀，放置若干天，当其重量不在变化时称量记为  $W_2$ ，则  $W_2-W_1$  为该种配比的耐火材料的含水情况。各种耐火材料的含水情况见表 3.3。

表 3.3 耐火材料含水情况

Table 3.3 Result of containing water test

代号	干料质量 $W_1/g$	成砖质量 $W_2/g$	含水质量/g	水占成砖百分率/%
1#	140	144.44	4.44	3.07
2#	280	291.09	11.09	3.81
3#	280	288.54	8.54	2.96
4#	280	289.28	9.28	3.21

从上表中我们明显可以看出，当小颗粒和水泥的比例增大时，其需要的水分也相应的增加。

#### 3.3.2.2 耐火材料失重情况测定

将制备好的试样切割好后，准确称出其重量，然后放入炉子中加热，在不同的温度下保持一定时间，取出称重。然后继续加热，保温，取出称量，直至质量变化小于 0.3%。由于试样的尺寸较小，所以保温的时间不是很长，实验中，保温的时间为 20-30 分钟。各种耐火材料在不同温度下的失重后质量如表 3.4 所示，失重百分比如表 3.5 所示。

表 3.4 不同温度下耐火材料的失重

Table 3.4 Weight loss changing of refractory material with temperature

代号	原来质量/g	各 温 度 下 质 量/g						
		100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
1#	82.55	81.30	80.56	79.79	79.5	79.33	79.20	-
2#	66.86	66.21	65.35	64.70	64.44	64.31	64.22	-
3#	96.55	95.87	94.93	94.18	93.87	93.73	93.60	-
4#	112.95	112.09	110.99	110.00	109.70	109.49	109.34	-
5#	72.98	71.46	70.02	68.77	68.43	68.19	68.00	67.81

表 3.5 不同温度下耐火材料失重的百分比

Table 3.5 Weight loss percentage of refractory material at different temperature

代号	100℃	200℃	300℃	400℃	500℃	600℃	700℃
1 <sup>#</sup>	1.51	2.41	3.34	3.69	3.90	4.06	-
2 <sup>#</sup>	0.97	2.26	3.23	3.62	3.81	3.95	-
3 <sup>#</sup>	0.70	1.68	2.45	2.78	2.92	3.06	-
4 <sup>#</sup>	0.76	1.74	2.61	2.88	3.06	3.20	-
5 <sup>#</sup>	2.08	4.06	5.77	6.23	6.56	6.82	7.08

从表 3.4 和表 3.5 我们比较可以得出：

- (1) 2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup>试样在 100℃时失重都小于 1%，其失重也是主要发生在 100~300℃之间。其中 2<sup>#</sup>试样 600℃时失重将近 4%，而 3<sup>#</sup>和 4<sup>#</sup>确刚刚超过 3%。
- (2) 1<sup>#</sup>试样虽然 100℃时失重超过了 1%，但是 400℃以后失重缓慢，到 600℃时失重为 4.05%。
- (3) 通过含水量(占总质量百分比)与失重量比较，我们看出 1<sup>#</sup>试样失重超出含水测试的 1%左右，这说明其中含有将近 1%的结晶水。而 2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>试样的失重和含水量基本持平，3<sup>#</sup>试样和 1<sup>#</sup>试样的配比上只是水泥的含量少些，2<sup>#</sup>和 4<sup>#</sup>试样与 1<sup>#</sup>试样的配比上差别是小颗粒增多，大颗粒减少，同时水泥含量上也有些变化。由此可以判断，结晶水主要含在大颗粒中。
- (4) 5<sup>#</sup>（抚顺铝厂重质耐火混凝土）在 100℃时的失重也超过了 2%，当温度到 400℃时，其失重变化比较缓慢，其失重主要是在 100~300℃之间。当升到 700℃时，其失重达到 7.08%。

### 3.3.3 新型高抗腐蚀捣固耐火混凝土热膨胀性的测定

#### 3.3.3.1 测定方法与测定装置

本实验通过差动变压器式位移传感器来测定耐火材料的热膨胀率。整个实验装置如图 3.1 所示。

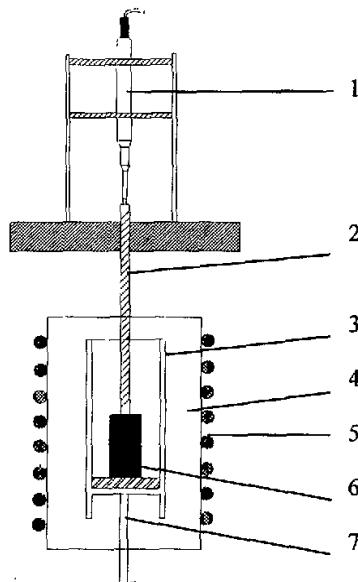


图 3.1 热膨胀率测试装置图

Fig. 3.1 Diagram of heat expansion test device

1.传感器；2.钢棒；3.石墨坩埚；4.电阻炉；5.电热体；6.被测试样；7.下部钢棒

将一个  $\Phi 70 \times 120\text{mm}$  的石墨坩埚固定在一个钢棒上面，该钢棒的另一端固定在炉子底部的法兰盘上面。坩埚内的试样上端有一根钢棒，该钢棒的另一端伸向炉外，与外面的传感器相接。随着炉温的升高，耐火材料发生膨胀时，上面的钢棒伴随其一起运动，使顶部的传感器受力而发生位移，并且输出一个电压信号。将这个电压信号输入到函数记录仪中，通过图像来分析耐火材料的线膨胀的膨胀量，这样可以通过计算得到被测试样的膨胀率。

通过测量不同试样在不同温度条件下的膨胀量，计算出各自的膨胀率就可以比较出各不同试样的膨胀特性。

本实验研究的试样是分别在  $100^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 、 $500^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$  的条件下测定的。为了尽量使试样受热均匀，尽量将试样切得细薄一些，每个测定温度的保温时间为  $20\sim 30$  分钟。

对于本实验用的钢棒为不锈钢，这种钢棒本身的膨胀率就比较大<sup>[48]</sup>，而且其长度还是被测试样长度的 10 倍左右。上面的钢棒有一部分露在外面与传感器相连，这样就使钢棒上部的温度分布不均匀，膨胀也就不均匀。为此在本文的实验中，在测定之前首先用一个长度和大小与试样一样且膨胀系数已知的试样，进行空白实验。从这个实验的结果中，计算出试样上部钢棒的热膨胀率随温度的变化，以

此来对本实验试样膨胀实验数据进行修正，从而得出试样本身的膨胀率。

### 3.3.3.2 测定结果及讨论

各种不同配料与配方制成的槽侧部耐火混凝土的试样，在不同温度下的膨胀率测定结果示于表 3.6，并对实验数据进行修正，画出各试样的膨胀率线如图 3.2 所示。

表 3.6 不同温度下各试样的膨胀量/mm

Table 3.6 Swell increment of test samples at different temperature

试样	100℃	200℃	300℃	400℃	500℃	600℃	700℃	800℃	900℃
1#	0.0767	0.0990	0.1288	0.1431	0.1506	0.2179	0.3543	0.4330	0.5457
2#	0.1176	0.1677	0.1851	0.2303	0.2458	0.2544	0.3489	0.4000	0.6457
3#	0.0512	0.0937	0.1256	0.1439	0.1536	0.1652	0.2917	0.3932	0.5100
4#	0.0855	0.1190	0.1514	0.1632	0.2016	0.3785	0.4110	0.5683	0.6509
5#	0.0211	0.0558	0.1042	0.1342	0.1389	0.1478	0.1580	0.2390	0.3071

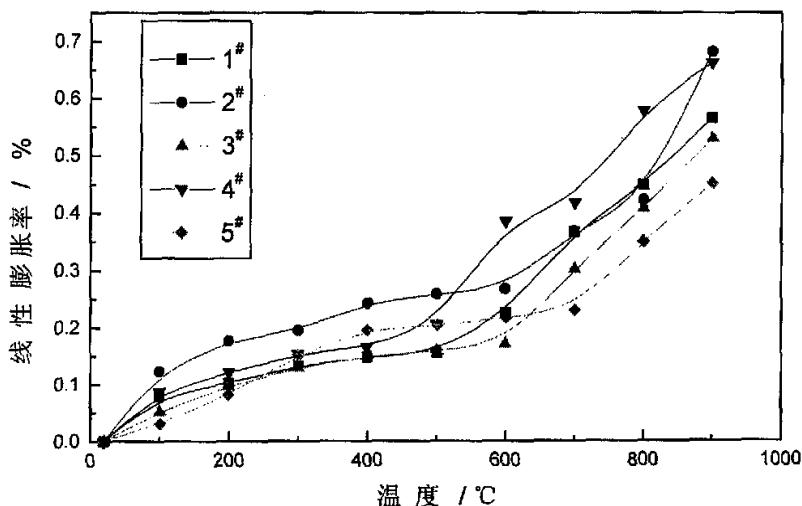


图 3.2 修正后各试样的膨胀率曲线

Fig. 3.2 Expansion rates of samples vs temperature

由表 3.6 数据和图 3.2 分析：

从最终的测试温度 900℃分析，5#重质耐火混凝土的线膨胀率最小，为 0.45%，2#和 4#试样的线膨胀率比较大，900℃时都超过 0.66%，是重质耐火混凝土的 1.5 倍左右，1#和 3#试样差不多，都在 0.55%左右。1#和 4#试样主要膨胀温度是 500℃

以上；2#和3#试样主要膨胀温度是600℃以上；重质耐火混凝土试样主要膨胀温度是700℃以上。其中3#相比1#试样少加40%的水泥，4#相比2#试样少加40%的水泥，但从最后的900℃的膨胀情况看，添加水泥多少对其膨胀的影响并不是很明显。3#试样的膨胀率一直比1#试样的膨胀率要小一些，但4#试样在520℃以后的区域膨胀率一直高于2#试样直到将近900℃才首次小于2#试样的膨胀率。从前面表3.2各个试样的密度的角度上分析，试样的密度大，其线性膨胀率也大。2#试样的密度最大为 $2.43\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，其膨胀率也最大。5#重质试样的密度最小 $2.00\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，其膨胀率也最小，所以控制好耐火材料的密度，对控制其线性膨胀也是很有好处。

### 3.3.3.3 结论

本实验研究制成的泄流式 $\text{TiB}_2/\text{C}$ 阴极侧部耐火混凝土制品比现行工业铝电解槽上用的槽侧部耐火混凝土制品相比具有较高一些的热膨胀系数。在700~900℃的条件下，前者比后者的热膨胀率高30%左右。在800~900℃条件下，其热膨胀约在0.4~0.7%之间。众所周知，铝电解槽阴极碳块周围、侧部炉衬材料（耐火材料和炭素捣固糊材料）具有适当高的膨胀率对减少其与阴极碳块之间的缝隙，防止侧部漏铝、渗铝和渗漏电解质，提高电解槽的寿命是有益的。如按在900℃时，0.45~0.7%的膨胀率和阴极碳块周围捣固混凝土材料的厚度300mm计算，在电解槽正常的工作条件下其在水平方向的膨胀为1.35~2.1mm，而比目前工业电解槽上使用的传统混凝土材料的膨胀值大0.3~0.7mm。而使用1#和2#配方的耐火混凝土材料，则在800~900℃的温度条件下，其膨胀值要比目前工业电解槽的耐火混凝土材料的膨胀值大0.3~0.4mm。

### 3.3.4 抗腐蚀性能试验

铝电解槽阴极碳块侧下部周围的耐火材料，其上部为捣固糊，在电解槽的焙烧过程中和高温电解工艺条件下有较大的收缩率，不可避免地产生周围向上的断裂裂纹，且与阴极碳块之间也有很大的缝隙，因此，在电解过程中，特别是对使用干法启动的电解槽来说，此处熔融电解质的渗漏不可避免，所以其下部的耐火材料必须具有较好的抗电解质腐蚀性能。

#### 3.3.4.1 实验方法与实验装置

关于铝电解槽耐火材料抗电解质腐蚀的测试方法有多种，在这些测试研究方法中，较为常用且简单的是R. P. Pawlek和Sierre等人的VAW测试法<sup>[49]</sup>，本文用的就是这种测试方法。其方法如下：将耐火材料切成大约 $25\times25\times30\text{ mm}^3$ 大小的试样。将试样放入Φ70×85mm的石墨坩埚中，并加入50g电解质，把石墨坩埚放入

一个稍大的铁坩埚内，在920~950℃的条件下恒温0.5~4个小时。实验装置如图3.3所示。当达到保温时间后，迅速取出试样，以免由于温度下降快，使试样上粘连更多的电解质。电解质中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量10%，添加剂 $\text{CaF}_2$ 含量为5%，电解质分子比为2.30~2.55。

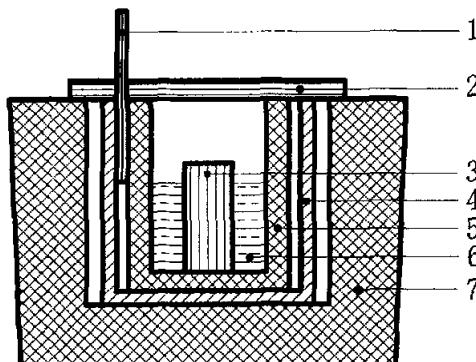


图 3.3 抗熔融电解质腐蚀实验装置

Fig. 3.3 Diagram of corrosion resistant test device

- 1.热电偶； 2.耐火砖； 3.耐火粘土试样； 4.铁坩埚；  
5.石墨坩埚； 6.电解质； 7.坩埚炉

### 3.3.4.2 实验结果

各试样的加热温度，保温时间，电解质分子比和剩余电解质情况见表3.7。

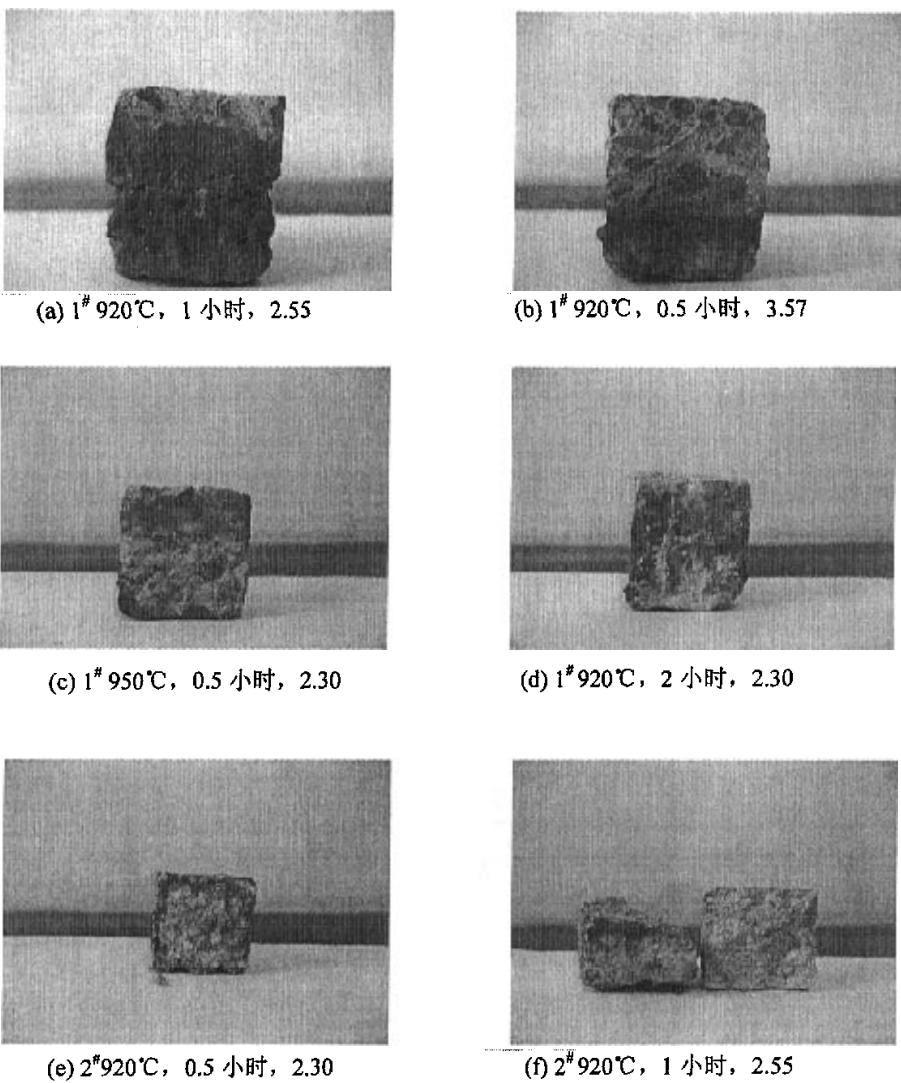
表 3.7 耐火材料抗腐蚀测试

Table 3.7 Corrosion resistant test of refractory materials

代号	加热温度/℃	保温时间/h	分子比	剩余电解质质量/g
1#	920	0.5	3.57	42.95
	920	0.5	2.30	44.92
	950	0.5	2.30	44.66
	920	1	2.30	44.67
	920	1	2.55	43.12
	920	2	2.30	43.99
2#	920	0.5	2.30	44.40
	920	1	2.30	45.56
	920	1	2.55	43.95
	920	2	2.30	43.64

3 <sup>#</sup>	920	0.5	2.30	44.06
	920	1	2.30	43.74
	920	2	2.30	41.79
	920	4	2.30	42.21
5 <sup>#</sup>	920	1	2.30	45.94
	920	2	2.30	45.08

本文研制的用捣固方法制得的耐火混凝土槽侧部内衬试样在不同的条件下的受腐蚀后的宏观形貌图的实验结果示于图 3.4。



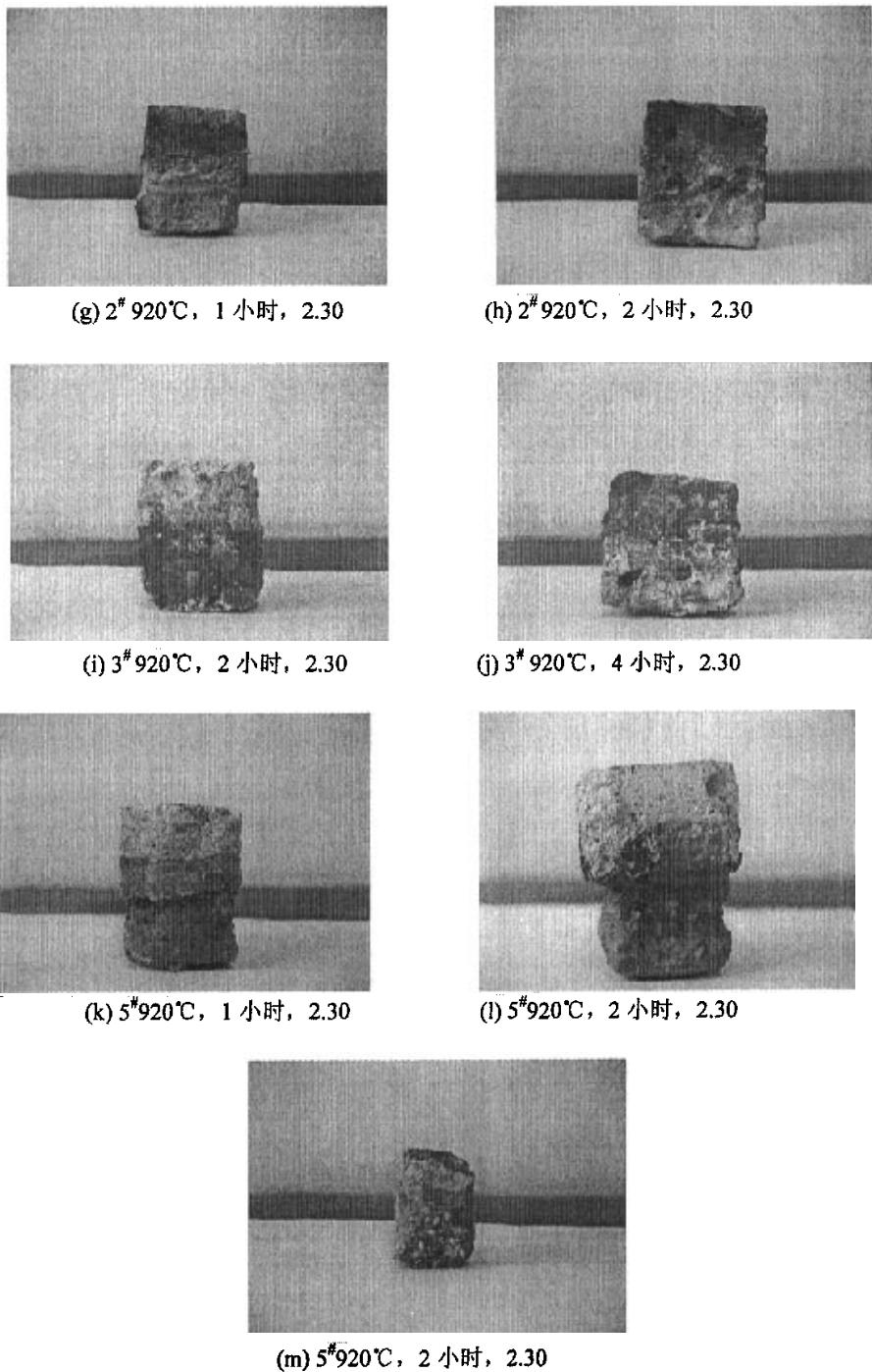


图 3.4 腐蚀测试后各个试样的宏观形貌图

Fig. 3.4 Patterns of corroded samples

### 3.3.4.3 实验结果分析讨论

通过表 3.7 比较我们可以看出: 1#、2#、3#试样测试后电解质的剩余量在 43g-45g 之间。其中 3#加热 4 小时后, 其剩余电解质仍含 42.21g。其中 1#试样还分别在分子比为 3.57、2.55 和 2.30 的电解质中测试, 发现在分子比低的情况下测试其对电解质的吸收比较少。2#试样经过分子比为 2.30 和 2.55 的测试后也有类似的结果。说明该耐火材料对于酸性电解质的抗侵蚀情况要好于抗碱性电解质的侵蚀。

5#重质耐火混凝土的测试虽然剩余电解质量多, 主要是由于其受到的腐蚀情况比较严重, 部分耐火材料溶解到电解质中。而 1#、2#、3#试样受到腐蚀的情况通过外观看不出体积、边缘有特别大的变化。重质混凝土经过抗腐蚀测试后, 其外观有则明显的变化。

通过对图 3.4 各个试样腐蚀测试后的宏观形貌比较我们可以看出:

- (3) 5#重质耐火混凝土的抗电解质腐蚀性能最差, 其经过在 920℃, 分子比为 2.30 的电解质中加热 2 小时的测试后, 其浸入部分的周围有约 1.5mm 的材料被腐蚀掉, 见图 3.4(l)。其经过 1 小时的测试也有约 1mm 的边缘部分被侵蚀掉, 见图 3.4(k)。重质耐火混凝土对电解质的湿润性较好。
- (4) 2#试样经过在 920℃, 分子比为 2.55 的电解质中保温 2 小时的测试后, 其外观腐蚀不明显, 只有部分地方有斑驳的腐蚀痕迹, 但经过若干天后, 其自然迸裂。见图 3.4(f), 左侧为侵蚀部分, 右侧为断口形貌。
- (5) 3#试样经过 4 小时的抗电解质腐蚀测试, 其抗腐蚀情况依然表现良好, 和 2 小时的测试外观没有什么区别。
- (6) 1#、2#和 3#试样经分子比为 2.30 电解质腐蚀后, 其外表有约 1mm 的变质层, 颜色呈暗紫色, 而重质混凝土则没有。见图 3.4(e)和(m)所示。

由图中的实验结果可以看出, 由本文研制的用捣固法制成的泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阴极铝电解槽侧部耐火混凝土材料与目前工业铝电解槽上所用的铝电解槽侧部耐火混凝土材料相比, 具有较好的抗冰晶石—氧化铝电解质融体腐蚀的性能。

### 3.3.4.4 泄流式铝电解槽阴极抗腐蚀耐火材料试样的电镜分析

在电镜测试前必须先对泄流式铝电解槽阴极抗腐蚀耐火材料试样进行处理, 步骤如下<sup>[50,51]</sup>。

#### (1) 研磨

先用石材切割机将试样切割成合适大小。然后研磨, 研磨断口表面时, 由于研磨过程中磨料的压力大大超过了材料的弹性极限, 并且研磨过程中摩擦产生热量, 这就使断口表面之下形成变质层。为了随研磨过程的进行逐渐使变质层减薄,

就必须遵循一定的粒度级序逐次地进行研磨，即磨料粒度由开始的粗粒级逐渐转为细粒级。可借助机动磨盘及金钢砂(碳化硅)的水砂来完成粗磨。先用磨盘把观察面磨的比较平，然后在研磨第一阶段用 240 号碳化硅砂，在第二阶段用 600 号碳化硅砂，在第三阶段用 800 号碳化硅砂，在第四阶段用 1000 号碳化硅砂，在第五阶段用 1500 号碳化硅砂。

### (2) 抛光

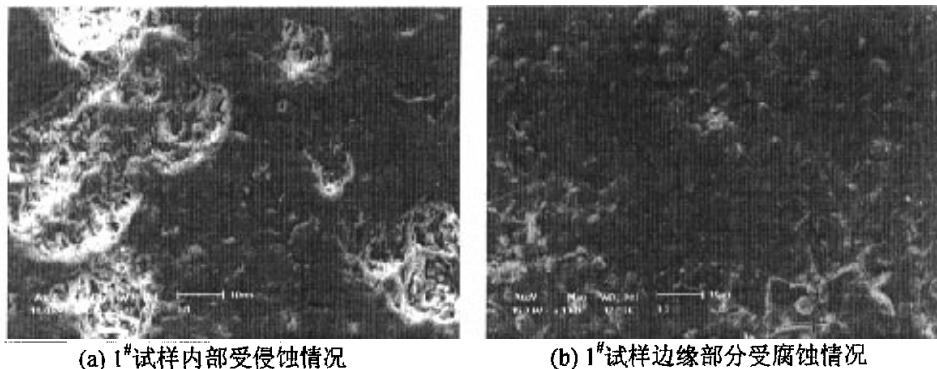
抛光为了消除研磨过程中残留下来的变质层，使试样产生一个平洁的光面。本实验用氧化铝粉末做抛光料，在尼龙布上抛光。

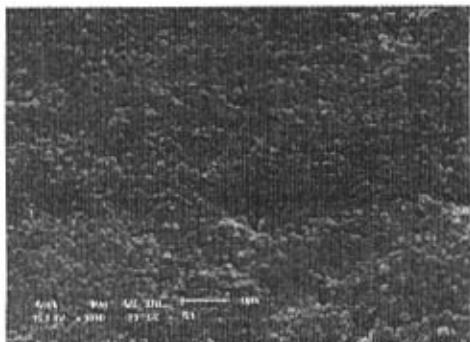
### (3) 浸蚀

样品由于抛光所产生的热量和机械的刻划等作用，常常在抛光面上形成一层非晶质薄膜，材料显微结构的各细节，如晶体生长纹、晶界、微裂纹、气孔等，可能被这种极薄的非晶质层所充填、所覆盖，使不同晶体的界限等分辨不清，故要对样品进行浸蚀。本实验选用氢氟酸(HF)腐蚀剂浸蚀试样。

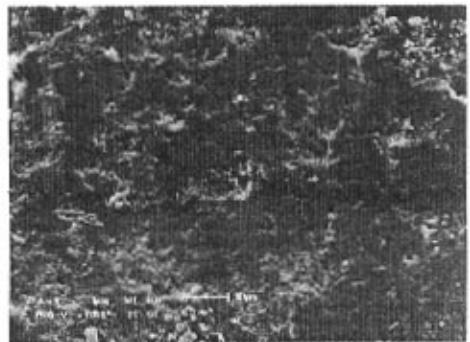
在制备试样时，由于试样存在孔隙，而且用氧化铝做抛光料，用氢氟酸(HF)腐蚀剂浸蚀试样，所以在电镜分析成分时可能导致试样空隙中夹杂了氧化铝和氢氟酸，在分析成份时氧化铝和氟的含量略高。

取在 920℃、分子比 2.30 的电解质熔体里试验 2 小时后的 1#、2#、3# 和 5# 耐火材料试样的电镜分析微观形貌如图 3.5 所示。

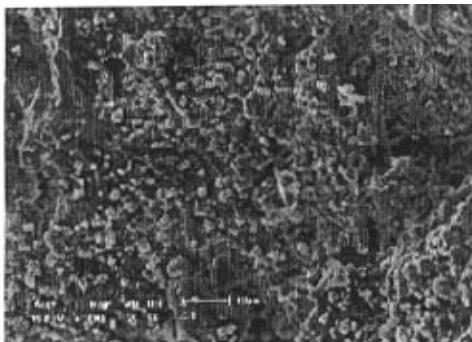




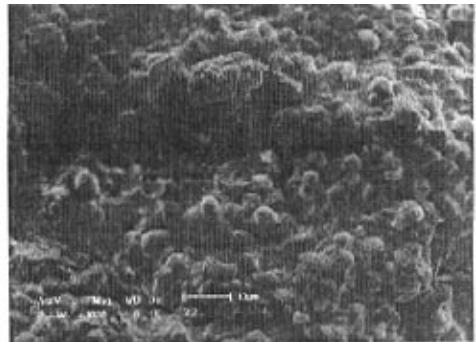
(c) 1#试样中间填充的小颗粒



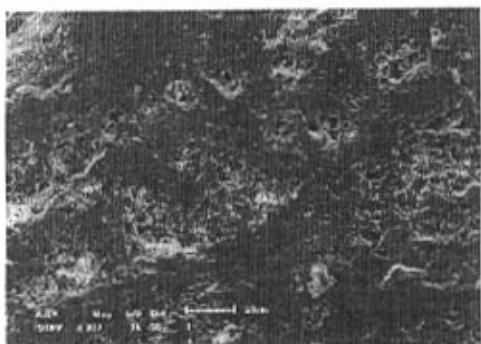
(d) 1#试样内部的大颗粒



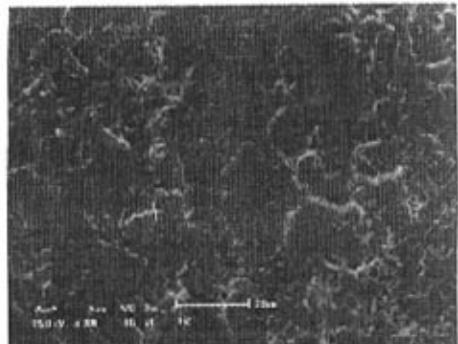
(e) 2#试样内部受侵蚀情况



(f) 2#试样边缘部分受侵蚀



(g) 3#试样内部受侵蚀情况



(h) 3#试样边缘部分受侵蚀情况

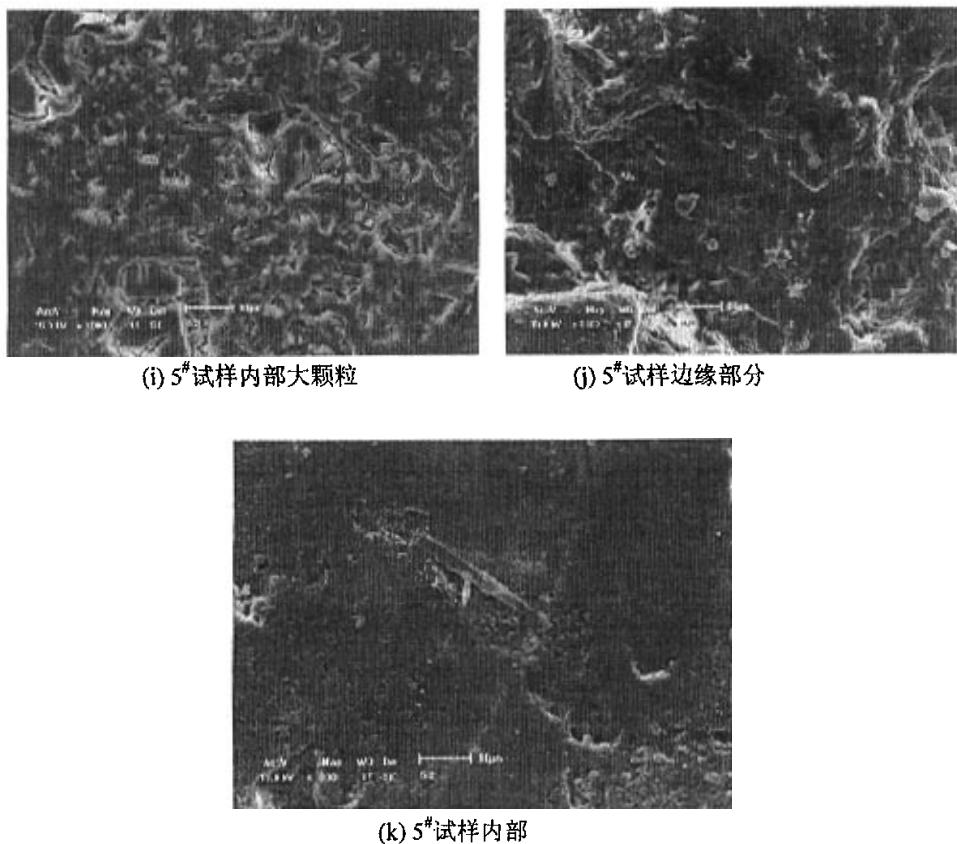


图 3.5 耐火材料试样电镜微观形貌图

Fig. 3.5 SEM images of test samples

各试样的电镜形貌图对应的元素分析结果如表 3.8 所示。

表 3.8 耐火材料各个试样电镜分析元素的含量 / %

Table 3.8 Elementary compositions of test samples

试样	O	F	Na	Al	Si	Ca	Fe	Mg	Ti	K
1#	a	47.728	5.950	-	37.433	8.889	-	-	-	-
	b	35.798	39.411	1.089	21.687	1.158	0.857	-	-	-
	c	42.805	24.211	-	30.886	0.464	0.429	1.205	-	-
	d	50.135	-	-	45.518	1.608	1.998	-	0.741	-
2#	e	39.423	15.894	1.571	29.735	8.958	1.004	2.228	-	-
	f	34.633	30.180	2.027	29.440	2.763	0.956	-	-	1.187

3#	g	41.485	12.648	0.640	34.245	10.982	-	-	-	-	-
	h	20.346	35.080	9.201	30.301	1.559	3.513	-	-	-	-
5#	i	39.266	10.288	-	30.529	19.917	-	-	-	-	-
	J	39.056	18.128	-	24.373	14.055	1.591	-	0.919	1.878	-
	k	41.101	9.388	-	30.091	17.034	-	-	0.940	1.446	-

对电镜微观图 3.5 和元素含量表 3.8 比较分析，我们可以得出：

- (1) 各个试样经过电解质侵蚀后其边缘部分明显有电解质的痕迹，主要表现是呈现板块状结构，类似干涸的河床状的结块。颗粒间被熔融物质填充，表现致密，无空隙。
- (2) 从元素分析上也可以看出其中的电解质成份含量边缘比内部的高出许多。其中 3#试样侵蚀后，内部的 F 含量是边缘的 3 倍左右，Na 的含量也增加了 10 倍以上。
- (3) 2#试样边缘 F、Na 含量比 3#试样低，但是内部的 F、Na 含量高。这可能是由于 2#试样配比的小颗粒成份比较多，试样的密度比较大，小颗粒过多导致了其中的颗粒间的结合不够紧密，使电解质更容易向内部渗透。
- (4) 1#试样内部的 Na 含量比边缘部分含量高，1#试样对 Na 的抗渗透性能不是很好。
- (5) 1#试样中间填充小颗粒的成份分析中含有 F，而该试样是没有经过抗腐蚀测试的，说明在电镜观察试样制备过程中的侵蚀时用的氢氟酸(HF)没有冲洗干净，才导致了这样的分析结果。
- (6) 5#重质耐火混凝土中还含有少量的 Ti 和 Mg。从其中 F 含量情况看其对电解质抗渗透情况比较好。

### 3.4 小结

选用具有较高的耐火度和较好化学稳定性的耐火原料，用捣制法制成了泄流式铝电解槽阴极碳块侧下部周围的耐火混凝土材料，并取样对不同温度下的膨胀系数和抗冰晶石熔体的腐蚀性能进行测定与实验，测定与实验研究结果表明：

- (1) 自制的耐火材料对于电解质的抗腐蚀性能明显高于重质耐火混凝土，从宏观比较可以看出，经过相同条件(920℃，2 小时，分子比 2.30)，重质耐火材料四周明显缩小 1.5mm 左右。自制的耐火材料则四周几乎没有被腐蚀缩小的情况。
- (2) 材料的密度对于其线性膨胀率影响比较大，其中 5#重质耐火材料的密度最小，它的线性膨胀率也相对最小。3#、4#试样密度相对较大，其膨胀率也比较大。

水泥当中的 Ca 含量比较多, Ca 比较容易引起膨胀, 但本实验通过对 2# 和 4# 试样, 1# 和 3# 试样两组比较发现, 水泥对膨胀的影响并不十分明显。本次实验加入的水泥含量小于 15%, 由此会导致少加部分水泥对膨胀率的影响不大。

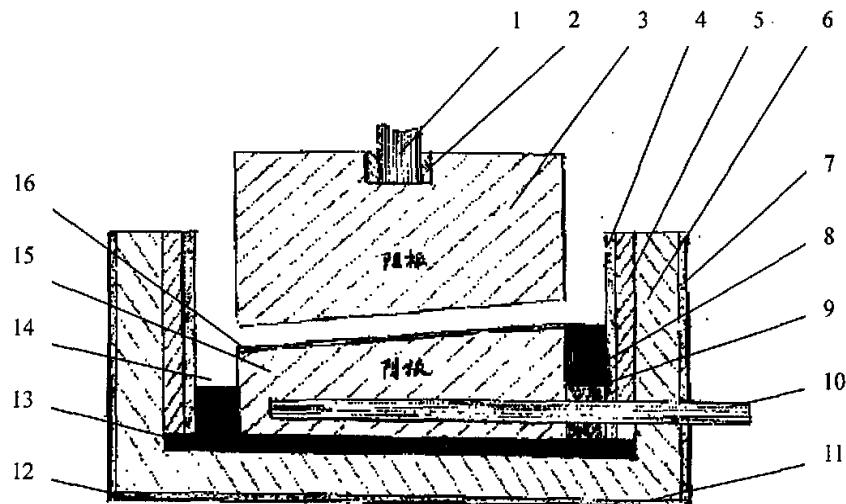
(3) 材料中如果小颗粒含量过多, 加热后其强度有明显降低。而且产生的空隙加大了电解质渗透的可能性。

由本研究制成的泄流式铝电解槽阴极碳块侧下部周围的耐火混凝土材料比现行工业铝电解槽上使用的耐火混凝土材料具有较高的热膨胀系数和较好的抗电解质熔体腐蚀的性能, 铝电解槽特别是以  $TiB_2/C$  为阴极的泄流式电解槽使用这种材料有利于提高电解槽的寿命。

## 第四章 半工业试验规模 TiB<sub>2</sub>/C 阴极泄流式铝电解槽的电解试验

### 4.1 电解槽的结构设计与制作<sup>[52-55]</sup>

在本研究中为了能更好地与阳极电流密度为  $1.2\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  左右泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阴极工业电解槽的实际情况接近，在实验室设计了能够靠自热能实现电解槽热平衡的泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阴极电解槽，其电解槽的结构简图如图 4.1 所示。



1-阳极钢爪；2-浇铸磷铁；3-阳极；4-氟化硅结合的碳化硅板；  
5-粘土耐火砖；6-氧化铝泡沫保温砖；7-石棉板；8-阴极冷捣糊；  
9-自制阴极抗腐蚀耐火材料；10-阴极钢棒；11-石棉板；12-钢壳；  
13-炭素底糊；14-集铝沟；15-阴极炭部分；16-阴极 TiB<sub>2</sub> 层

图 4.1 泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阴极试验电解槽结构简图

Fig. 4.1 Structures of drained TiB<sub>2</sub>/C cathode cell

由图 4.1 可以看出，该电解槽的 TiB<sub>2</sub>/C 阴极是向一面倾斜的，电解槽的阴极钢棒从一个侧面插入阴极碳块中，而阴极集铝沟在电解槽的另一个侧面，其优点是便于电解槽母线的布置与排列，减少母线用量，降低投资成本；另一方面由于在集铝沟这一面的底部没有阴极钢棒，可减少阴极钢棒被铝腐蚀的机会。因此，有利于电解槽寿命的提高。因此该电解槽阴极表面是一层 TiB<sub>2</sub> 含量为 75% 的 TiB<sub>2</sub>/C 复合材料，其厚度为 5mm 左右。阴极基体是以石墨碎为骨料的阴极碳块，

阴极表面的倾斜角为 10°，它是根据戚喜全和冯乃祥按照电解槽电热场分析和计算得出的最佳倾斜角度。电解槽的其它结构设计参数如表 4.1 所示。

**表 4.1 半工业试验规模 1500A 泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阴极电解槽的结构参数**

Table 4.1 Design and process parameters of 1500A drained TiB<sub>2</sub>/C cathode aluminum reduction cell

项 目	结 构 参 数
电流强度 /A	1500
阳极尺寸 /mm	250×240×680 (h)
阳极数量/块	2
阳极电流密度/A·cm <sup>-2</sup>	1.2
阳极钢爪尺寸/mm	Φ60×480
阴极钢棒尺寸/mm	Φ60×750
槽膛/mm	590×390×450
槽壳外形尺寸/mm	1060×790×760
槽壳内部尺寸/mm	1050×780×750
槽内衬	氮化硅结合的碳化硅板，厚 30mm
槽底保温和耐火材料	5mm 厚石棉板 2 层；65mm 厚轻质保温砖 2 层；40mm 厚炭素底糊 1 层
槽侧部保温和耐火材料	5mm 厚石棉板 4 层；114mm 厚保温砖 1 层；65mm 厚耐火砖 1 层

## 4.2 阳极制作

在电解过程中，炭阳极参与电化学反应而连续消耗，为了尽量不让其多消耗，所以对预焙阳极质量要求就要高，例如要求阳极有好的抗氧化性能、好的导热性能、较低的电阻率等。在本文的试验中，我们选用的是抚顺铝厂的预焙阳极炭块，将其进行加工，使其底部斜面倾角为 10°，与电解槽阴极倾角一致，阳极上部的导电钢棒直径  $\Phi=60\text{mm}$ ，阳极钢棒与炭阳极之间用磷铁浇铸，使二者之间得到很好的连接，此阳极炭块的质量指标列于表 4.2。加工后的阳极炭块形状如图 4.2 所示。

表 4.2 泄流式铝电解槽阳极主要指标

Table 4.2 Quality requirement of anode

项目	灰分/%	电阻率/ $\mu\Omega\cdot\text{m}$	真密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	体积密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
指标	0.5	7	2.0	1.6

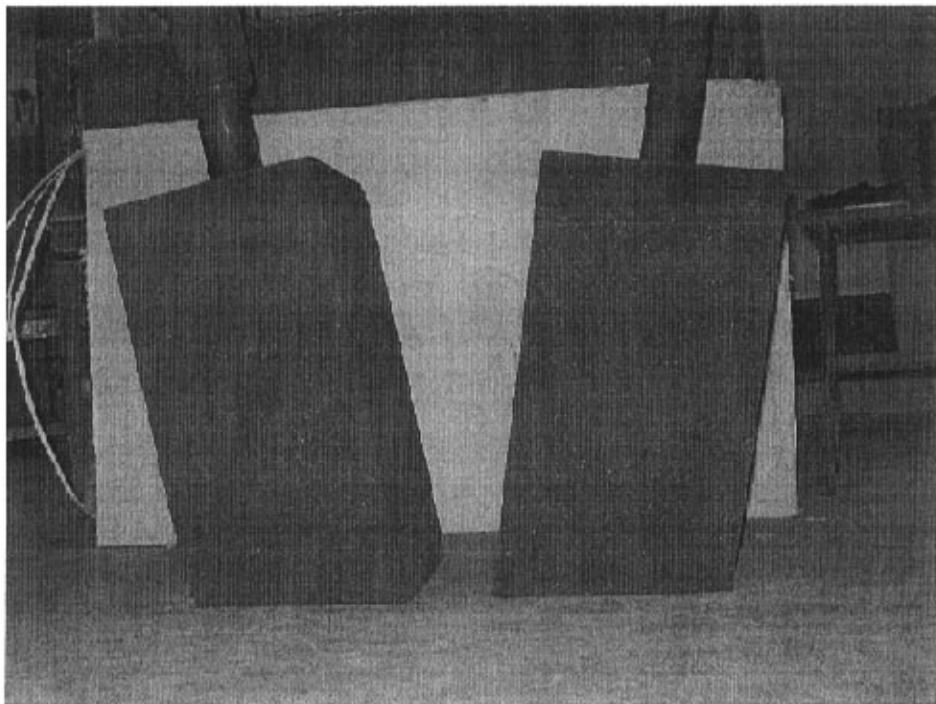


图 4.2 泄流式铝电解槽所用阳极

Fig. 4.2 Anodes

### 4.3 阴极的制作

#### 4.3.1 TiB<sub>2</sub>/C 阴极碳块的技术特征

铝电解生产是在 950℃左右的温度下和在含有冰晶石氧化铝熔体的电解槽中，用电解的方法生产的。用于电解槽的碳阴极是由单块或几个碳块砌筑而成的。通常这种阴极碳块有如下几种：

- (1) 以煅烧后的无烟煤为主要骨料成份的无定型碳质碳块。
- (2) 以碎石墨为主要骨料成份，以沥青为粘结剂，成型后，经焙烧而成的碳块，

称为半石墨质碳块。

- (3) 以煅后石油焦为主要原料(骨料)与沥青混捏成型后,先焙烧成半制品,然后在石墨化炉中热处理到2300~2500℃而制成的碳块,称之为半石墨化碳块。
- (4) 以煅后石油焦为主要原料(骨料)与沥青混捏成型后,先焙烧成半制品,然后在石墨化炉中热处理到2700~3000℃而制成的碳块,称之为石墨化碳块。

在铝电解槽中上述各种阴极碳块各有优缺点。

- (1) 无定型碳质碳块,机械强度大,抗铝液的冲蚀性能好,且原料便宜,生产成本低,价格便宜。缺点是电阻大,抗钠和电解质的腐蚀性能差。使用在铝电解槽上,炉底电压降高。
- (2) 半石墨化和半石墨质碳块的性能相似,它们的抗钠和抗电解质的腐蚀性,导电特性都大大好于无定型碳质碳块。其缺点是抗压强度低于无定型碳质碳块,抗铝液的冲蚀性能也不如无定型碳质碳块。
- (3) 石墨化碳块具有比半石墨化和半石墨质碳块更好的导电、抗钠和电解质渗透性能。但抗压强度太低,抗铝液的冲蚀性能太差,且价格太高,除了电解槽强化生产时,很少被铝厂选用。

本试验泄流式TiB<sub>2</sub>/C阴极铝电解槽所用的阴极具有如下特点:

- (1) 碳块的基本部分的骨料为人造石墨,其密度为1.51 g·cm<sup>-3</sup>,电阻率在25Ω·m左右;
- (2) 其上表面为一层厚度为5mm的TiB<sub>2</sub>/C复合材料层,在这层TiB<sub>2</sub>/C复合材料中,TiB<sub>2</sub>含量为75%;
- (3) 在TiB<sub>2</sub>/C上表面层和基本碳块之间为TiB<sub>2</sub>含量较低的TiB<sub>2</sub>/C过渡层,其中TiB<sub>2</sub>的含量在0~75%;
- (4) 具有TiB<sub>2</sub>/C复合材料的表面为泄流式铝电解槽的阴极表面,与水平面的倾斜角为10°。

### 4.3.2 泄流式TiB<sub>2</sub>/C复合材料阴极的制作方法

泄流式TiB<sub>2</sub>/C复合材料阴极碳块的制作方法包括配料、成型、焙烧<sup>[57]</sup>、加工、阴极表面的再涂层等步骤。

#### 4.3.2.1 配料

按上文所述泄流式TiB<sub>2</sub>/C复合材料阴极碳块的特征,制作本泄流式TiB<sub>2</sub>/C复

合材料阴极碳块的原料有两组：

(7) 上表面 TiB<sub>2</sub>/C 复合材料层：TiB<sub>2</sub>、石墨粉、热固性酚醛树脂。

(8) 阴极碳块基体：人造石墨碎、沥青。

这两组原料的配比及质量标准如表 4.3 所示。

**表 4.3 阴极表面 TiB<sub>2</sub>/C 复合材料层和阴极碳块基体配料**

Table 4.3 Mixture ratio of surface composite bed and cathode base

	TiB <sub>2</sub> /C (-150 目)	石墨粉 (-200 目)	石墨碎	沥青	热固性酚醛树脂
阴极表面 TiB <sub>2</sub> /C	50%	35%	-	-	15%
阴极碳块基体	-	-	82%	18%	-

#### 4.3.2.2 成型

泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阴极生坯是在辽阳炭素厂在用振动成型的方法振动成型的<sup>[56]</sup>。

首先按上述配料比例配好的石墨碎与沥青混合料放入混捏锅中混捏成糊状，然后倒入振动成型机的模中，稍加振动后，提起上压重锤，再对其进行表面粗糙化处理。之后将在小混捏锅中混捏好的 TiB<sub>2</sub>、石墨粉与沥青的混合物糊料铺平在粗糙后的上述基体的表面，放下重锤，再按振动成型电解槽阴极碳块的方法，使其振动成型在一起。此后便制成了上表面有一层 TiB<sub>2</sub>/C 的阴极碳块的生坯，其表面的 TiB<sub>2</sub>/C 糊层厚度为 5mm。

#### 4.3.2.3 焙烧

待上述振动成型好的具有一层 TiB<sub>2</sub>/C 糊料的阴极碳块生坯冷却后放入环式焙烧窑中焙烧，其焙烧升温制度如表 4.4 所示。图 4.3 是按照表 4.4 给出的阴极碳块焙烧曲线。

**表 4.4 表面具有一层 TiB<sub>2</sub>/C 复合材料的泄流式铝电解槽阴极碳块的焙烧升温制度**

Table 4.4 Roasting temperature control of TiB<sub>2</sub>/C cathode

阶段	升温范围 /℃	操作时间 /h	升温速度 /℃•h <sup>-1</sup>
1	常温-120	150	0.8
2	120-250	130	1.0
3	250-500	166	1.5
4	500-600	50	2.0
5	600-700	40	2.5

6	700-800	20	5.0
7	800-1000	20	10.0
8	1000	20	0

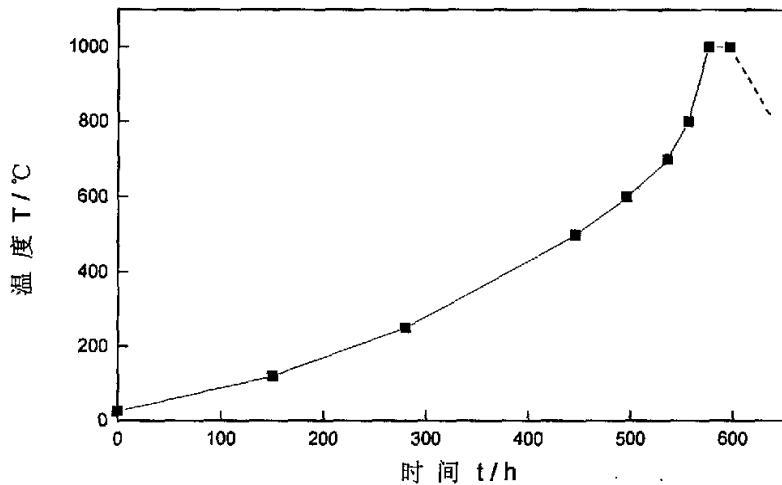
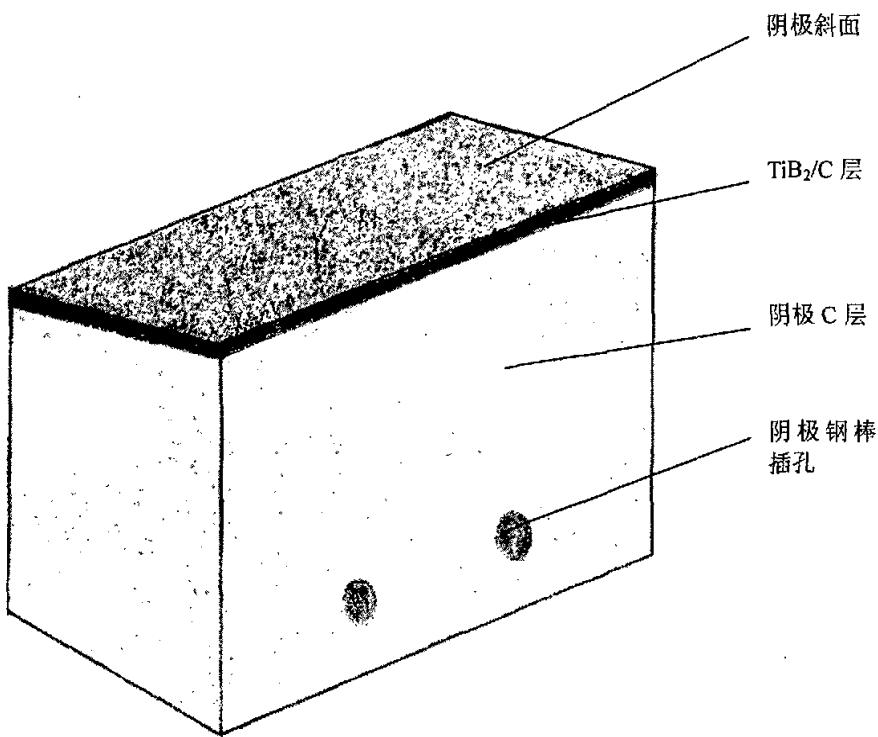


图 4.3 TiB<sub>2</sub>/C 阴极碳块的焙烧曲线  
Fig. 4.3 Roasting temperature curve of TiB<sub>2</sub>/C cathode

#### 4.3.2.4 培烧品的加工

待炉温冷却后，取出焙烧品，用金刚石刀具和铝锯加工成如图 4.4 所示的表面是一层 TiB<sub>2</sub>/C 复合材料，并具有一定的斜度，在底下部有两个阴极钢棒孔的阴极碳块。

图 4.4 TiB<sub>2</sub>/C 阴极碳块示意图Fig. 4.4 TiB<sub>2</sub>/C cathode

#### 4.3.2.5 阴极表面的再涂层

上述加工好的表面具有 5mm 厚 TiB<sub>2</sub>/C 阴极碳块，其表面在焙烧后不平整，为此需用 50% TiB<sub>2</sub> (-150 目)、32% 石墨粉 (-200 目) 和 18% 热固性树脂相混合搅拌成的糊，对其表面涂抹再处理，使其表面微裂纹和缺陷之处得以填补和平整。之后加热到 100~200℃ 使其固化。

#### 4.3.2.6 阴极钢棒的安装

首先将 -200 目的石墨粉与热固性树脂混成糊状后，置入事先已经加工好的阴极钢棒的棒孔中，然后将 Φ60mm 的两跟阴极钢棒直立地插入孔中，再把阴极碳块放在地面的钢板上，之后将两根阴极钢棒作一极，钢板作一极，通入低电压，大电流的直流电进行电加热，缓慢升温到 550~600℃，使阴极钢棒与阴极碳块之间烧结在一起，其烧结方法和焙烧装置如图 4.5 所示。

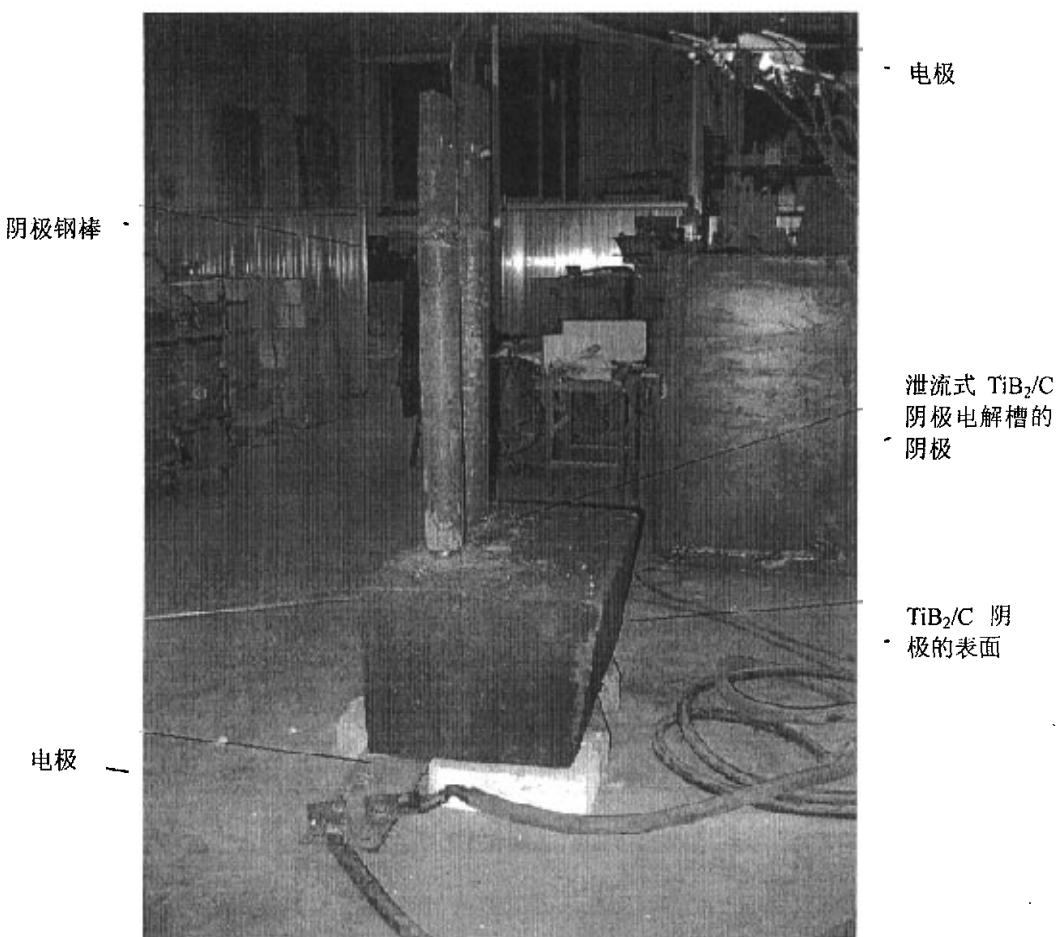


图 4.5 阴极碳块与阴极钢棒之间的烧结方法与装置

Fig. 4.5 Sintering method and device of bonding bar with cathode

附：制作热固性树脂的原料及配制方法

①热固性树脂的原料配比如表 4.5 所示。

表 4.5 热固性树脂的原料与配比

原料	糠醇（呋喃甲醇）	酚醛（-35 目）	固化剂（六次甲基四胺）	石腊油
配比	64.5%	29.0%	2.9%	3.6%

②热固性树脂的配制方法：把酚醛树脂磨成-35 目以下，按表 4.5 中配比用电子天

平（量程 500g，精度：0.01g）准确称量糠醇、固化剂、酚醛树脂和石腊油，将称好的固化剂倒入盛有糠醇的烧杯，搅拌，待完全溶解后，慢慢加入酚醛，加入过程中不断搅拌，以避免酚醛成团，待加入的酚醛完全溶解后，向混合剂中倒入称量好的石腊油，均匀搅拌。这样热固性树脂就配好了，然后倒入试剂瓶封存。

#### 4.4 泄流式电解槽的砌筑

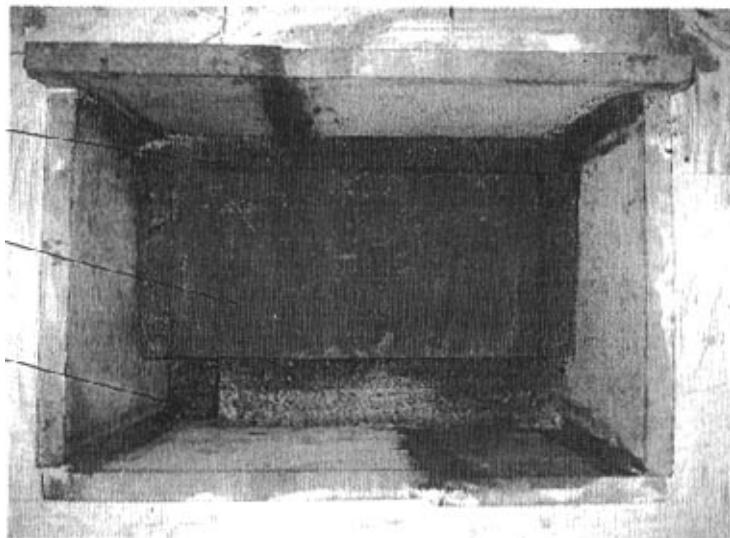
按照本文对电解槽内衬结构的设计，从下至上：5mm 厚规格的石棉板 2 层，65mm 厚规格的氧化铝泡沫型保温砖 2 层，40mm 厚的炭素底糊 1 层。水平纵向设计：电解槽内衬为氮化硅结合的碳化硅板，其厚度为 30mm；紧靠碳化硅板的外边是粘土耐火砖，集铝沟和阴极钢棒侧粘土耐火砖厚度均为 30mm；然后是氧化铝泡沫型耐火保温砖，集铝沟和阴极钢棒侧厚度为 114mm；最外层是石棉板，厚度为 20mm，该石棉板紧贴在钢制槽壳内壁。其横向设计为：氮化硅结合的碳化硅板筑成槽膛，碳化硅板厚 30mm，往外分别是 65mm 厚粘土耐火砖，114mm 厚的氧化铝泡沫型保温砖，总厚度 20mm 的石棉板。结构可以参看图 4.1。

电解槽采用干砌的砌筑方法，碳化硅板与耐火砖之间，耐火砖与保温砖之间，保温砖与石棉板之间，以及砖与砖之间的所有缝隙都用氧化铝填充。而电解槽内衬的碳化硅板之间用取自辽阳炭素厂的专用炭素糊粘结。阴极碳块与碳化硅内衬之间以及集铝沟都用电解槽专用阴极冷捣糊捣制，电解槽的槽膛尺寸为：长 590mm，宽 390mm，深 450mm（中间位置）。电解槽的槽膛内形如图 4.6 所示。

自制耐火材料和捣固糊

TiB<sub>2</sub>/C 阴极

集铝槽



氮化硅结合的碳化硅板

集铝沟

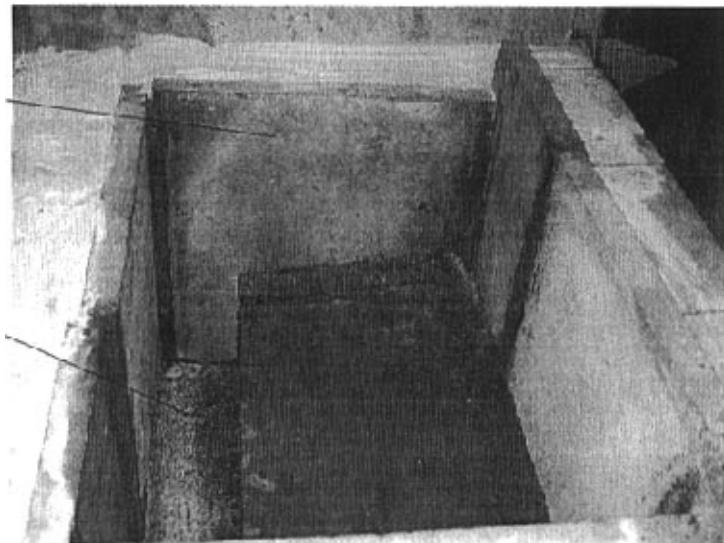


图 4.6 泄流式铝电解槽槽腔

Fig. 4.6 Cavity of drained cathode cell

## 4.5 泄流式电解槽的供电

就本文的近 1500A 泄流式电解槽电解试验而言，是靠电解电流通过电解槽产生的焦耳热维持电解槽的热平衡的，就其电流强度的大小而言，已接近泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阴极电解槽的半工业规模电解试验，为了能顺利地完成这个电解试验，并在电解试验过程中对电解槽的电流、电压和电解槽的初晶温度能够实现稳定的调整和控制，为能很好地完成电解槽在很大电流范围内对电解槽阳极和阴极电极过程动力学参数的测定，为此本试验在供电方面采取了具有较大的电压调整范围和较大的电流调整范围的供电方法，此电力制度为：

将三相交流电源，引入到功率为 100KVA 的感应式调压器，调压器输出端的相电压在 0~500V 之间连续可调。感应调压器可调输出电压，通过三相电缆，连接到三相盐浴炉调压变压器上，该盐浴炉调压变压器的功率为 60KVA，在一次调压变压器的电力参数如表 4.6 所示。

表 4.6 盐浴炉调压变压器参数

Table 4.6 Parameters of salt-bath furnace voltage regulator

档次	一次连接法	容量 /KVA	一次电压 /V	一次电流 /A	二次电压 /V	二次电流 /A
1	Y	31.4	380	47.7	6.48	2800
2	Y	39.6	380	60.3	7.34	3120
3	Y	45.6	380	69.5	8.46	3120
5	Δ	60.5	380	92	11.2	3120
6	Δ	68.5	380	104	12.7	3120
7	Δ	78.7	380	119.8	14.6	3120
8	Δ	89.7	380	136.5	17.3	3000

从盐浴炉调压变压器输出的电流为低电压三相交流电流，此三相交流电流通过一个三相全波整流器，转变成单相直流电流，通过铜制母线输入到电解槽上，即为电解槽的电解电流。

## 4.6 电解槽的焙烧

### 4.6.1 铝电解槽的焙烧方法的选择

目前工业铝电解槽的焙烧方法主要有三种：铝液焙烧法、炭粉（或焦粒）焙烧法、火焰焙烧法。铝液焙烧通过向电解槽内注入适量铝液，利用直流电对铝液、阳极和阴极（作为电阻）进行电加热，产生的热量对电解槽焙烧。而炭粉（或焦粒）焙烧是在电解槽炉底铺上一层炭粉（或焦粒），对其通电，利用炭粉（或焦粒）、阳极和阴极产生焦耳热对电解槽进行加热焙烧。火焰焙烧与前两种电阻加热方式有很大差异，该方法利用燃料燃烧所产生的热量对电解槽进行加热焙烧，所用的燃料通常为煤气、天然气或燃料油等。

上述三种焙烧方法中，炭粉（或焦粒）因为其电阻比铝液电阻大，所以焙烧时温度上升快，火焰焙烧的好处是焙烧温度均匀，且容易控制，缺点是电解槽内衬容易被氧化。为此，本试验泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 复合材料阴极电解槽选用焦粉（粒）焙烧，这是因为焦粉（粒）焙烧不仅升温快，而且可防止 TiB<sub>2</sub>/C 阴极表面被氧化而导致早期破损、漏炉等情况。

### 4.6.2 焙烧前的准备

在泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阴极斜坡表面上固定一个内框大小为  $220 \times 470 \times 30\text{mm}^3$  的木框。在木框内均匀铺满粒度为 2mm 的冶金焦，考虑到所填冶金焦的松紧程度将直接影响到电阻的大小和均匀度，所以填充过程中一定尽量使冶金焦均匀铺在阴极表面上，否则电阻不均匀将会导致电流从电阻较小（填得较实的冶金焦）处通过，该处产生的热量也将相对较多，使得焙烧温度不均匀。

把冶金焦均匀铺成 33mm 厚，然后把阳极小心地放地在冶金焦上。为了保证阳极的所有重力都由冶金焦支撑，使焦粉（粒）受力均匀，在焙烧时候不把阳极安装在阳极升降装置上。而是实施软连接，将阳极母线直接连到阳极的钢棒上。

在焙烧前先检查是否会有漏电、短路情况。必须保证阴极钢棒与槽体绝缘，保证阳极母线、阴极母线与槽体绝缘。

上述工作准备好后，向集铝沟里添加铝块，所加的铝量是按照集铝沟容量的大小计算的，即所加入的铝在电解温度下的体积能正好与集铝沟的体积一致，这样可以使我们在电解过程中用出铝的方法，使槽中铝在集铝沟中保持不变的铝水平，从而可定量地根据出铝多少计算电流效率，另外也是为了保护集铝沟处的碳阴极表面不被电解质熔体腐蚀。

集铝沟的体积为：

$$V = 100 \times 100 \times 150 + 490 \times 100 \times 50 = 3950000 \text{ mm}^3 = 3.95 \text{ dm}^3$$

故要填入铝锭的质量为：

$$m = 2.3 \times 3.95 = 9.09 \text{ kg}$$

通电焙烧前，在阳极与槽内衬之间加入粒度在 2~20mm 的固体电解质块。

### 4.6.3 电解槽的通电焙烧

打开整流装置的水冷却系统，并确认调压器、变压器和整流器各部分连接无误后，合上总电源开关，开始通电焙烧。记录其焙烧过程中的槽电压、电流情况如表 4.7 所示。图 4.7 是电解槽焙烧过程中功率变化曲线。

表 4.7 焙烧过程中的电压、电流

Table 4.7 Datum of voltage and current during roasting process

t /min	I <sub>1</sub> /A	I <sub>2</sub> /A	I <sub>3</sub> /A	I /A	U /V	Q /W
0	50	70	90	210	5.20	1092
30	70	80	110	260	4.86	1264
60	70	90	120	280	4.85	1358
90	110	110	150	370	4.41	1632
120	115	115	150	380	4.41	1676
135	120	120	155	395	4.50	1778
185	230	200	270	700	5.00	3500
215	240	210	280	730	4.80	3504
300	240	200	280	720	4.50	3240
330	230	200	280	710	4.50	3195
360	230	200	280	710	4.50	3195
390	230	195	260	685	4.50	3083
430	220	195	260	675	4.40	2970
460	220	195	260	675	4.40	2970
510	270	250	320	840	5.00	4200
540	290	260	350	900	5.00	4500
550	310	270	380	960	5.10	4896
580	320	290	400	1010	5.00	5050
620	330	320	420	1070	4.67	4997

660	340	340	440	1120	4.58	5130
700	350	350	440	1140	4.51	5141
730	350	360	440	1150	4.50	5175
760	370	380	460	1210	4.58	5542
790	380	395	470	1245	4.48	5578
820	390	400	480	1270	4.38	5563
850	400	405	495	1300	4.30	5590
880	400	410	500	1310	4.28	5607
920	400	420	500	1320	4.20	5544

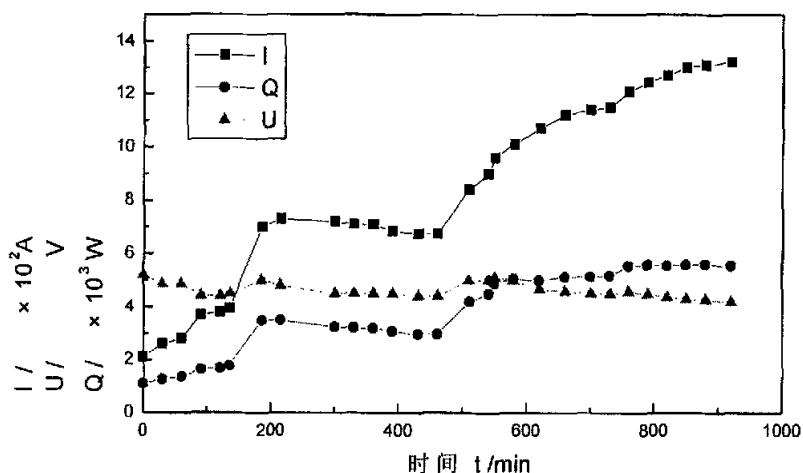


图 4.7 泄流式铝电解槽焙烧过程的电力制度

Fig. 4.7 Power system during roasting process

## 4.7 泄流式电解槽的启动

### 4.7.1 铝电解槽启动方法的选择

电解槽焙烧结束后即可启动，电解槽启动是进入正常生产阶段的关键步骤，直接影响到电解槽的生产状态和使用寿命。目前电解槽的启动方法有干法启动、和湿法启动。

效应启动法，是在启动期利用升高电压使电解槽发生阳极效应，靠阳极效应产生的热量来熔化冰晶石等物料，使电解槽内达到一定的电解质水平，从而达到启动的目的。

湿法启动是利用电解槽母槽产生的液体电解质注入到待启动电解槽，使槽内电解质达到一定的水平，并提高槽电压一边电解一边提高电解质水平，待槽内电解质水平达到一定高度时降阳极，使槽电压逐步下降到正常槽电压值。

湿法启动比较适合于老厂预焙电解槽的启动，相比干法效应启动效果更好。因为，其内衬中热量的积聚是逐步进行的，其升温速度也比较缓慢，对内衬热冲击小，不会在内衬中产生过大的温度梯度。

干法启动会在短时间内产生过多的热量，使内衬中产生过大的温度梯度。但是干法启动也有一定的优点，即产生的电解质可以填补阴极碳块表面的裂纹，而不使铝漏入槽底，提高槽寿命，干法启动适合于新建电解铝厂电解槽启动。

对于本试验研究的 2000A 泄流式铝电解槽来说，没有一次性在槽外熔化大量电解质的条件和设备，因此只能进行干法启动。另外本试验中使用焦粉焙烧也非常适用干法启动。

#### 4.7.2 泄流式铝电解槽的干法启动

启动前将阳极升降装置与阳极挂接，然后利用阳极升降装置缓慢提高阳极，用这种方法提高槽电压并提高电解槽的电流强度，使槽内物料逐渐熔化，并使电解质温度升到 980℃左右，电解质水平达到 25~30cm，保持这个温度一段时间后，逐渐降低槽电压，使电解槽进入正常生产条件下的电解温度。

### 4.8 泄流式电解槽的正常电解时的技术条件与工艺操作

电解槽按上述方法启动转入正常电解阶段，正常电解时电解槽的工艺技术条件如表 4.8 所示。

电解过程中，原料氧化铝是从集铝沟对面的加工面加入的，每一个小时加入一次，每次按照法拉第定律的理论量的 85%（电流效率）加入，而出铝是借助一个铁制的焊有铁棒的杯型容器从集铝沟中取出的。电解过程中所用的电解质为抚顺铝厂从工业电解槽中取出的电解质，调整电解质分子比所用的氟化铝也是从抚顺铝厂氟化盐分厂购入的。

表 4.8 泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阴极电解槽正常电解时的工艺技术条件

Table 4.8 Electrolysis parameters of the test cell

项 目	参数指标
平均电流强度 /A	1350
平均槽电压 /V	9.2
电解温度 /°C	953
阳极电流密度 /A·cm <sup>-2</sup>	0.8~1.2
分子比	2.5~2.6
极距 /cm	5~6
加料端平均电解质水平 /cm	14

在电解过程中，需对电解槽的温度、槽电压和槽电流的变化经常作调整，使其稳定在给定的值，它是依靠阳极的升降装置对极距的增减，并配合供电系统的电压和电流调整来实现的。电解槽及其所属的配电和供电装置如图 4.8 所示。

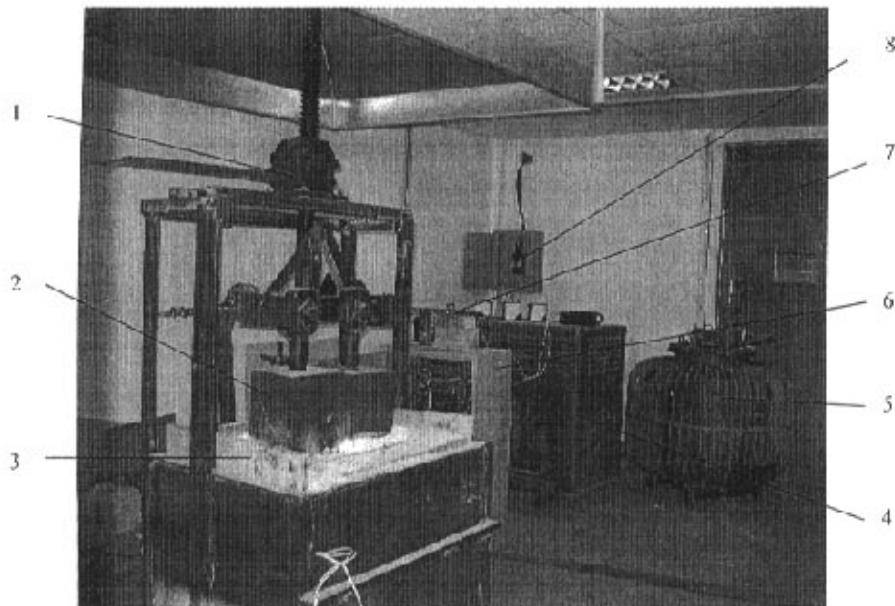


图 4.8 正常电解时电解槽及配电整套装置图

Fig. 4.8 Power supply system

1. 阳极升降装置；2. 阳极；3. 内衬；4. 盐浴炉调压变压器；
5. 调压器；6. 整流装置；7. 分流器；8. 电源

## 4.9 电解试验结果及讨论

对本试验来说，在实验室准备这么长时间进行这么大的电流强度的泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阴极电解槽的电解试验，就是为了考查电解槽电解的稳定性，电解的电流效率和 TiB<sub>2</sub>/C 层在较长时间的抗腐蚀情况，即 TiB<sub>2</sub>/C 的寿命，以便为今后工业规模的泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阴极电解槽的设计和工艺操作提供可参考的数据。

### 4.9.1 试验电解槽的电流效率

对本试验来说，电解时间如从电解质水平达到 20cm，电解槽转入正常生产开始，一共进行了 100 小时，较为准确的计算本电解试验的电流效率是困难的。这是因为，本试验采用焦粒焙烧，干法启动技术，这两个过程实际上是连续进行的，很难判断是什么时间产生电解质的，是什么时间熔化电解质达到足够的量将阳极和阴极之间的焦粒漂离出去的，电解是从什么时候开始的。不过对本试验电解槽来说，电解运行是非常稳定的。在整个电解进行的过程中，电解质的温度、电压和电流都是稳定的。试验电解槽的运行情况与现在电解铝厂工业电解槽的运行情况没有两样，电解质的沸腾情况，阳极气体从表面的逸出情况，火眼冒出来的火焰的喷射情况，都与现在电解铝厂的工业电解槽一样，没有差别，只是槽子的大小不同而已，因此按经验估计本试验电解槽的电流效率不会太低。如果从电解槽电解质的水平达到 20cm 时作为电解的起始时间算起，并根据这一阶段的正常出铝量（在出铝计算电流效率期间，保持集铝沟中的铝水平不变），算得本试验电解槽在电解期间的电流效率为 86%。

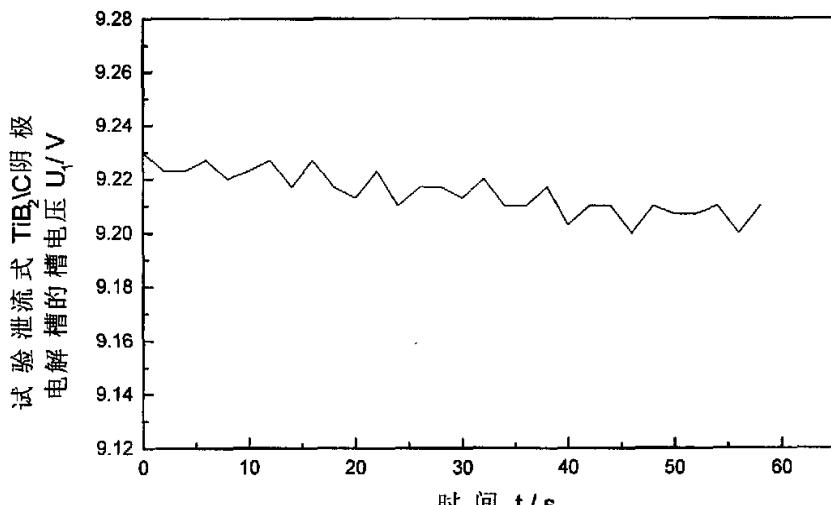
### 4.9.2 槽电压噪音

所谓电解槽槽电压的噪声，是指目前电解铝厂工业电解槽槽电压的振动或波动。一般认为它是由于铝电解槽铝液波动引起的，也有的认为电解槽阳极气体的形成，长大和逸出的过程也会引起槽电压的噪声。本文在电解过程中，借助于计算机，记录了本变化情况，并将与目前在贵州铝厂 230kA 电解槽上测得的槽电压随时间的变化进行了对比，对比结果如图 4.9 所示。

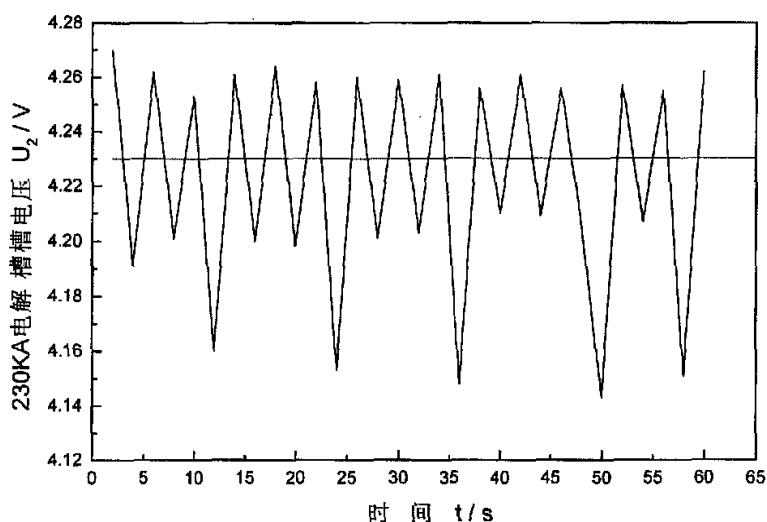
标准偏差的意义为实际槽电压  $V_i$  偏离目标控制电压  $V_0$  的平方和，用数学公式表示如下：

$$DS = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=0}^m (V_i - V_0)^2} \quad (4.1)$$

对于本试验泄流式电解槽所记录的槽电压标准偏差为 0.0094V；贵州铝厂 230kA 电解槽槽电压标准偏差为 0.058V。



(a) 1350A 泄流式  $TiB_2/C$  阴极电解槽槽电压变化



(b) 贵州铝厂 230kA 电解槽槽电压变化

图 4.9 泄流式试验电解槽与贵州铝厂 230kA 电解槽的槽电压变化比较

Fig. 4.9 Comparison between cell noise of the test drained cell  
and 230kA aluminum reduction cell in Guizhou Smelter

由两种电解槽槽电压标准差以及结合图 4.9 可以得出，泄流式  $TiB_2/C$  阴极电

解槽，没有出现像目前工业电解槽的那种剧烈的槽电压波动，这也可以间接地说明，目前的工业铝电解槽槽电压噪音是由于电解槽内阴极铝液的波动引起的。泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阴极电解槽由于阴极表面只有电解生成的薄薄一层铝液，没有铝液的波动，因此槽电压是比较稳定的。

#### 4.9.3 TiB<sub>2</sub>/C 阴极的寿命

我们这里所说的泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阴极的寿命是指 TiB<sub>2</sub>/C 阴极稳定性，即在电解过程中抗铝液和熔融电解质腐蚀的能力。有了这个数据，我们就可以根据这些数据，并按照对电解槽寿命的要求，设计和确定泄流式电解槽要求 TiB<sub>2</sub>/C 阴极表面层的厚度。因此它对泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阴极电解槽来说是非常重要的。TiB<sub>2</sub>/C 阴极抗铝和电解质腐蚀的情况，即 TiB<sub>2</sub>/C 的稳定性，可以通过铝中 Ti、B 浓度增加和 TiB<sub>2</sub>/C 阴极表面的微观观察来判断。表 4.9 是本文在电解试验中，不同时间阶段从电解槽中取出的铝中 Ti 含量的分析结果。分析是在郑州轻金属研究院用全谱直读等离子体光谱仪 ICP 方法测定的。铝中钛浓度的改变可以判断 TiB<sub>2</sub>/C 阴极表面的腐蚀速度。

表 4.9 试验泄流式电解槽与抚顺铝厂电解槽生产出的铝中钛的含量分析结果

Table 4.9 Titanium content of aluminum product

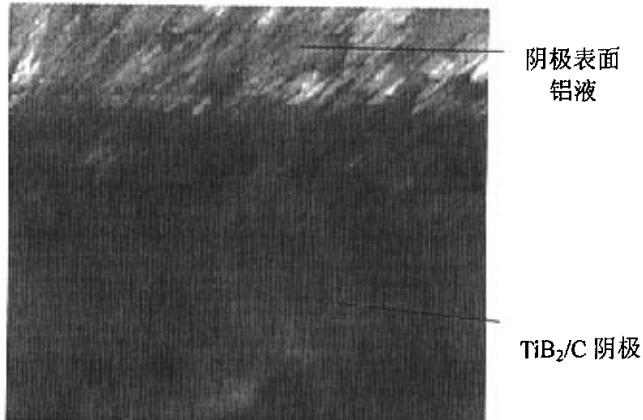
试 样	Ti /%
试验电解槽电解出的铝	0.0190
抚顺铝厂 200kA 电解槽生产出的铝	0.0021

为了能定量地评判 TiB<sub>2</sub>/C 阴极表面的腐蚀程度，本文还对使用相同电解质、氧化铝原料和相同阳极、碳阴极的抚顺铝厂 200kA 电解槽中生产出来的原铝中的 Ti、B 元素进行了对比分析，二者分析结果的差值即可认为完全是来自泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阳极铝电解槽 TiB<sub>2</sub>/C 表面 TiB<sub>2</sub> 的腐蚀。

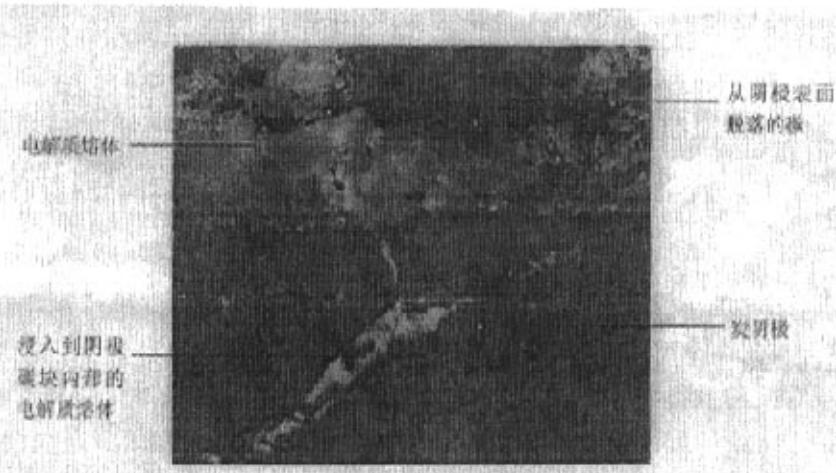
由表 4.9 的分析结果可以近似计算，在电解前加入 9.09Kg 铝，经过 100 个小时的电解后铝中 Ti 的浓度由 0.0021% 增加到 0.0190%，根据这个数据以及电解槽中的铝量和出铝的铝量，可以算出整个电解期间，铝中总的 Ti 增加量是 8.93g，此值相当于 13.0g 的 TiB<sub>2</sub> 的腐蚀量，并由此算得 TiB<sub>2</sub>/C 阴极表面 TiB<sub>2</sub> 的腐蚀速度为：1.0g•h<sup>-1</sup>•m<sup>-2</sup>。

#### 4.9.4 在电解过程中 $TiB_2/C$ 阴极表面的微观观察

为了对比在电解过程中泄流式电解槽  $TiB_2/C$  阴极表面与目前的工业铝电解槽碳阴极表面之间有什么差别，特对电解后的两种阴极断面取样，抛光，作了电子显微镜观察，结果示于图 4.10。



(a) 泄流式电解槽电解后炭阴极断面微观图



(b) 工业电解槽电解后炭阴极断面微观图

图 4.10 泄流式试验槽与工业电解槽电解后炭阴极断面微观图之比较

Fig. 4.10 Microstructure of cathode after electrolysis

由图 4.10 可以看出，铝电解槽使用  $TiB_2/C$  阴极，至少使阴极表面大的脱落可能性大大降低了。

## 4.10 小结

本章进行的内容有：对抚顺铝厂的预焙阳极炭块加工成底部斜面倾角为 10°；制作 TiB<sub>2</sub>/C 复合材料阴极以及安装阴极钢棒；对 1350A 泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 阴极铝电解槽进行槽筑炉、焦粒焙烧和干法启动，以及连续 100 小时的正常电解试验。

经过试验发现：相比现今国内铝厂工业电解槽，使用 TiB<sub>2</sub>/C 复合材料碳阴极的泄流式电解槽槽电压和槽子工作状态稳定，基本无噪音，并可以获得较高的电流效率，试验槽达到 86%；TiB<sub>2</sub>/C 阴极表面 TiB<sub>2</sub> 的腐蚀速度为  $1.0\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ；铝电解槽使用 TiB<sub>2</sub>/C 阴极，可以使阴极表面大的脱落可能性降低，因此延长阴极和电解槽的寿命。

## 第五章 结 论

### 5.1 结论

本论文首先通过热力学计算得出碳热还原  $TiO_2$  和  $B_2O_3$  生成  $TiB_2$  反应的吉布斯与温度直线关系  $\Delta G_f^\circ = 1250300 - 791.7T$  (J)，以及理论开始反应温度 1580K；在石墨化炉里用碳热还原法制取了  $TiB_2$ ，并用化学分析法对制得的  $TiB_2$  进行了定量分析，分析结果  $TiB_2$  纯度为 88%，产品中杂质仅为石墨炭。

在泄流式铝电解槽阴极碳块侧下部周围的耐火混凝土材料研究中，本文采用四种不同配方的试样与现行工业铝电解槽上使用的耐火混凝土材料进行了性质研究与比较，发现自制试样具有较高的热膨胀系数和较好的抗电解质熔体腐蚀的性能，铝电解槽特别是以  $TiB_2/C$  为阴极的泄流式电解槽使用这种材料，可以减少其与阴极碳块之间的缝隙，防止侧部漏铝、渗铝和渗漏电解质，有利于提高电解槽的寿命。

相比现今国内铝厂工业电解槽，本试验使用  $TiB_2/C$  复合材料碳阴极的泄流式电解槽在 100 小时的连续电解试验中，电解槽槽电压和槽子工作状态稳定，基本无噪音，并可以获得较高的电流效率，试验槽达到 86%； $TiB_2/C$  阴极表面  $TiB_2$  的腐蚀速度为  $1.0g\cdot h^{-1}\cdot m^{-2}$ ；铝电解槽使用  $TiB_2/C$  阴极，可以使阴极表面大的脱落可能性降低，可以延长碳阴极与电解槽寿命。

### 5.2 本研究的主要创新点

本研究的主要创新点有：研究了一种新的借助于电极石墨化炉保温层的高温区辅产  $TiB_2$  的方法，用这种方法生产出了符合制作  $TiB_2/C$  复合材料阴极的  $TiB_2$ ；用上述方法制得的  $TiB_2$ ，利用铝电解槽阴极碳块振动成型的技术和生产过程，制得表面具有  $TiB_2/C$  复合材料层的铝电解槽阴极碳块；成功地进行了 1350 安培，阳极电流密度为  $1.2A\cdot cm^{-2}$  的电解试验，电解槽没有外加电热源，靠电解槽自热实现电解槽热平衡，试验电解槽运行稳定，连续 100 个小时电解试验的平均电流效率达到 86%。

### 5.3 展望与建议

由于低能耗、高效率、长寿命是铝电解发展的目标，新型泄流式电解槽相比传统电解槽有减少极距优势，使用  $TiB_2/C$  可以延长阴极寿命，用新型耐火材料可

以提高电解槽寿命，所以泄流式  $TiB_2/C$  阴极电解槽是很有发展潜力和竞争优势的。

本论文所做的工作仅仅是泄流式电解槽基础试验研究的部分内容，取得了一些成果。对于泄流式  $TiB_2/C$  阴极电解槽要达到明显的高效长寿低成本效果，还必须有最优化的槽结构设计，包括电场、热平衡、磁场与应力场数字模拟和阴极斜坡的大小设计，有较好的电解槽电解温度、过热度的控制，较高的焙烧与启动质量，研制出能承受高电流密度的阳极等，只有各方面都相互协调和最优化时，才能体现泄流式电解槽的优势，同时这能使我国铝电解整体水平得到提高，在国际市场中取得竞争优势。

## 参考文献

1. 邱竹贤. 铝电解[M], 北京: 冶金工业出版社, 1982
2. 姚宏博, 郑万平编. 电解铝生产实践[M], 北京: 冶金工业出版社, 1984
3. K. 格里奥特海姆等著. 邱竹贤, 沈时英, 郑宏译. 铝电解原理[M], 北京: 冶金工业出版社, 1982
4. 青铝人编著. 现代大型预焙槽生产技术[M], 沈阳: 东北大学出版社, 1994
5. 何允平. 铝电解三十年的技术进展[J], 轻金属, 1984, (10): 14-16
6. 凯. 格罗泰姆, 哈. 克望德, 邱竹贤. 霍尔-埃鲁法在最近五十年内的重要进展[J], 轻金属, 1995, (11): 23-28
7. Barry J. Welch. 郑宏译. 铝电解技术进入第二个世纪[J], 轻金属, 1989, (11): 34—40
8. 卢宇飞. 国内外电解铝工业发展的现状和趋势[J], 云南冶金, 2004, 33 (6): 58-63
9. 冯乃祥等. 我国铝工业现状和与国外先进技术水平的差距[J], 轻金属, 2000, (7): 29-33
10. 冯乃祥, 孙阳. 关于铝电解槽破损机理及延长槽寿命若干问题的认识和讨论[J], 第四届铝电解专业委员会 2001 年年会暨国际学术交流会论文集 (2001 年 5 月, 昆明): 61-66
11. 陆钦芳, 金秀岩. 关于我国铝电解工业技术发展路线的建议[J], 世界有色金属, 2001, (5): 10-13
12. 冷正旭, 代军, 冯乃祥. 铝电解槽破损机理及槽寿命若干问题的探讨[J], 矿冶, 2002, 11 (1): 62-66
13. 谢青松, 冯乃祥. 中国铝电解工业加入 WTO 后面临的风险及其风险电价[J], 有色矿冶, 2003, 19 (2): 32-35
14. 潘家柱. 中国铝工业现状与未来发展[J], 有色金属再生与利用, 2003, (12): 14-16
15. 牛新国, 卫立道, 郝逸云. 对我国电解铝工业发展的思考[J], 世界有色金属, 2004, (9): 14-16
16. 冯乃祥, 彭建平. 再谈我国铝电解技术与国际先进水平的差别兼论铝电解生产中的新技术[J], 第四届铝电解专业委员会 2004 年年会暨国际学术交流会论文集 (2004 年 9 月, 焦作): 13-17
17. 冯乃祥, 彭建平, 戚喜全. 高效长寿电解槽的技术问题[J], 中国有色金属学会会议 (2004 年 10 月, 伊川)
18. 荀护生, 左良. 我国铝工业发展的方针、目标及建设重点[J], 轻金属, 2004, (7): 3-5

19. 沈贤春. 现代铝工业现状与发展趋势[J], 有色金属再生与利用, 2004, (8): 29-31
20. H. S. Kenchington et al. A Technology Roadmap for the U. S. Aluminum Industry [J], JOM. August, 1997: 18
21. J. Robinson. DOE Roadmap toward Innovations in the Aluminium Industry [J], JOM, 1998 May: 33
22. H. Kvande. The 6th Australasian Aluminum Smelting technology Conference and Workshop [J], Light Metal Age, 1999, (2): 69
23. H. A. Φye, et al. Aluminium: Approaching the New Millennium [J], Metals. February, 1999: 29
24. B. J. Welch. Aluminium Production Paths in the New Millennium [J], JOM. May, 1999: 24
25. Alton Tabereaux et al. The Operational Performance of 70kA Prebake Cells Retrofitted with TiB<sub>2</sub>-C Cathode Elements [J], Light Metals. AIME, 1998: 257
26. R. Shekhar. Modeling Studies of Electrolyte Flow and Bubble Behavior in Advanced Hall Cells [J], Light Metals. AIME, 1990: 243
27. B. Welch. Advancing the Hall-Heroult Electrolytic Process [J], Light Metals. AIME, 2000: 17
28. T. R. Alcorn et al. Pilot Reduction Cell Operation Using TiB<sub>2</sub>-C Cathode [J], Light Metals. AIME, 1990: 413
29. G. D. Browne et al. TiB<sub>2</sub>/C Coated Aluminium Reduction Cells, Status and Future Direction of Coated Cell in Comalco [J], Proc. 6th Aust. Al Smelting Tech. Workshop. RACI, Queenstown, N. Z. Nov. 1998: 499
30. X. A. Liao and Y. X. Liu. Some Important Performance of TiB<sub>2</sub> Coated Cathode Carbon Block [J], Light. Metals AIME, 1990: 409
31. J. A. Sekhar et al. A Porous TiB<sub>2</sub> Composite Cathode Coating for Hall-Heroult Cells [J], Metallurgical and materials transactions B. February, 1998, 29B:59
32. 冯乃祥, 姜东涛. 铝电解槽TiB<sub>2</sub>/C阴极材料的研究[J], 炭素技术, 1992, (6):18
33. H. A. Φye and J. Thonstad. Propties of Colloidal Alumina-Bonded TiB<sub>2</sub> Coating on Carbon Cathode Materials [J], Light Metals. AIME, 1997: 279
34. F. Hiltmann and K. Seitz. Titanium Diboride Plasma Coating of Carbon Cathode Materials [J], Light Metals 1998: 397
35. 冯乃祥. 泄流式 TiB<sub>2</sub>/C 复合材料阴极电解槽, 中国专利局:01248353. 2
36. r. B. 萨姆索诺夫著, 冶金工业部科学技术情报产品标准研究所书刊编辑室译. 难熔化合物手册[M], 北京: 中国工业出版社, 1965
37. r. B. 萨姆索诺夫等著, 黄静华等译. 难熔化合物分析[M], 上海: 上海

- 科学技术出版社, 1965
38. I. E. 坎伯尔编, 高杨等译. 高温技术[M], 北京: 科学技术出版社, 1964, 128
39. 王为民等. 自蔓延高温还原合成法制备 TiB<sub>2</sub> 陶瓷粉末[J], 硅酸盐学报, 1996, (1): 53-57
40. 梁英教. 物理化学[M], 北京: 冶金工业出版社, 1995, 75-83
41. 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M], 沈阳: 东北大学出版社, 1993, 64-382
42. 戴兴福, 谭亚菊, 冯乃祥. 在石墨化炉上附产 TiB<sub>2</sub> 的试验与研究[J], 轻金属, 1997, (12): 41-44
43. 刘希诚, 孙阳, 冯乃祥. 电弧炉碳热还原制取二硼化钛[J], 广东有色金属学报, 1999, (1): 30-34
44. 冯乃祥, 谭亚菊. 铝电解槽阴极碳块钠侵蚀膨胀测定与研究[J], 轻金属, 1997, (6): 37-40
45. 冯乃祥, 梁芳慧, 孙阳. 铝电解过程中金属钠在阴极炭块中的渗透[J], 炭素技术, 1999, (2): 5-11
46. Alton T. Tabereaux. Refractory Materials in the Aluminium Industry [J]. Light Metal Age, 1994, 52 (1-2): 62-67
47. 肖亚明, 曹新乐. 铝电解槽侧部新型耐火浇铸料的应用[J], 轻金属, 2001, (5): 34-35
48. 方昆凡. 工程材料手册—黑色金属材料卷[M]. 北京: 北京出版社, 2001
49. R. P. Pawlek and Sierre. Methods to Test Refractories against Bath Attack in Aluminium Electrolysis Pots [J]. Aluminium, 1994, 70(9): 555-559
50. 褚祥治. 粘土质耐火材料显微结构及组成的电镜分析[J]. 河北陶瓷, 1999, (2): 16-18.
51. 张国栋. 材料研究与测试方法[M], 北京: 冶金工业出版社, 2002, 221-222.
52. 《有色冶金炉设计手册》编委会. 有色冶金炉设计手册[M], 北京: 冶金工业出版社, 2000, 921-945
53. 冶金部《筑炉工手册》编写小组. 筑炉工手册[M], 北京: 中国工业出版社, 1969, 561-60
54. 江尧忠. 工业电炉[M], 北京: 清华大学出版社, 1993, 19-45
55. 梅炽. 有色冶金炉[M], 北京: 冶金工业出版社, 1997, 178-200
56. 《有色金属冶炼设备》编委会. 有色金属冶炼设备第三卷—电解及物料输送设备[M], 北京: 冶金工业出版社, 1994, 303-327
57. 李圣华. 石墨电极生产[M], 北京: 冶金工业出版社, 1997, 39-378

## 致 谢

作者感谢国家自然科学基金委员会提供项目：50274031。

本文是在冯乃祥导师的亲切关怀和悉心指导下完成的。导师那严谨的科学态度和渊博的知识使作者受益非浅。在整个研究期间，导师严格要求，悉心指教，既注重培养，又密切联系生产实际。在生活中，导师给予了无微不至的关怀和帮助。在此谨向导师致以衷心的谢意！

作者感谢轻冶教研室各位老师在各方面给予的大力支持和帮助！

作者感谢戚喜全博士和何冲同学在论文期间的帮助！

作者特别感谢家人给予的理解、关心和支持！

作者向所有给予支持的人致敬！