

钙熔盐电解过程中石墨阳极保护涂层研究

曾桂生,杨大锦,谢刚

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院,云南 昆明 650093)

摘要: 分析了钙熔盐电解过程石墨阳极消耗的两个因素,即主要有氧化消耗和物理破损. 研究了选用涂层原料应考虑的因素,通过实验研制出具有抗氧化性能的涂层,并对涂层的抗氧化性能进行测试,结果表明该涂层对高温抗氧化是有效的.

关键词: 石墨阳极; 抗氧化; 涂层

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2003)04-0031-03

Study on the Protection Coating on Graphite Anode in Calcium Molten Salt Electrolysis

ZENG Gui-sheng, YANG Da-jing, XIE Gang

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The consumption of the graphite anode in the calcium molten salt electrolysis process is analyzed, which includes oxidation consumption and physics damage. Through experiments the coating with oxidation protection is developed. According to the performance test, the results shows that the coating is effective in resisting the oxidation in the high temperature.

Key words: graphite anode; oxidation protection; coating

0 引言

工业上炼钙是用电解熔融氯化物的办法获得,它是以 Cu - Ca 合金为阴极,石墨作阳极. 生产石墨电极的原材料主要是石油焦和煤焦油沥青,必须经过成形、焙烧、浸渍、石墨化、机械加工这几道工序,其中石墨化过程是将焙烧后的碳制品在石墨化电阻炉内,于 2 100 ℃ 以上,使六角碳原子平面网格从二维的无序重迭转变为三维空间的有序重迭具有石墨结构的高温热处理过程^[1],这对电极的使用起着至关重要的作用. 石墨电极具有良好的高温性能,易于加工,抗热冲击性能优良,但是它高温下的突出特点是易氧化. 石墨的氧化从 450 ℃ 开始,超过 750 ℃ 后氧化急剧增加,且随着温度的升高而加剧. 通常电极表面温度极高,同时从炉盖电极孔、炉门等均有大量的空气进入,造成严重的氧化. 电极的消耗主要是尖端消耗、机械折断和侧面氧化. 电极的侧面氧化是由于炉气中的氧气和石墨作用生成 CO 和 CO₂,占总消耗的 50% ~ 70%^[1].

1 石墨阳极的消耗分析

1.1 石墨阳极的氧化

石墨阳极为多孔体,空隙率为 25% 左右,石墨阳极的氧化是其消耗的一个重要因素,即发生如下的化学反应: $C + O_2 = CO_2$ 或 $2C + O_2 = 2CO$. 石墨的氧化过程分几步进行^[2],首先氧原子化学吸附在石墨的表面,即在活性碳的部位[反应(1)],接着活性碳部位化学吸附的氧[C(O)]与活性碳(C_f)反应形成过渡态一

收稿日期:2002-12-02.

第一作者简介:曾桂生(1977~),男,硕士研究生;主要研究方向:冶金物理化学. E-mail: zengguisheng@hotmail.com

氧化碳(CO)[反应(2)],最后,一氧化碳从石墨的表面解吸[反应(3)].



从石墨电极氧化动力学分析来看,气体在孔内的扩散速度和化学反应是影响反应速度的主要因素.而影响电极氧化消耗的主要有两个参数,即温度和炉气中氧气量.

1.2 石墨阳极的物理破损

钙熔盐电解使用的石墨阳极一般为外购石墨,石墨阳极截面典型的SEM如图1所示.

从图中可以看出,石墨系多孔材料,大的孔隙可达200~400 μm,小的也有数微米.石墨阳极中这些孔隙彼此相互连通,形成复杂空间孔隙网.同时石墨阳极中性质不是完全单一,有结合不太紧密的石墨颗粒出现,电极表面和孔隙处与其

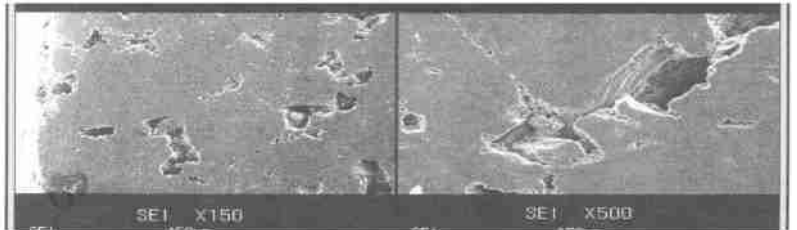


图1 钙熔盐电解石墨阳极的典型SEM图4

他有序排列的碳原子相比,其活性较高,是石墨电极的氧化活性部位.杨大锦^[3]等通过对石墨阳极破损处的孔隙中物质进行电子探针分析,研究表明在钙熔盐电解过程中,孔隙吸附电解质,电解质再由于水解、脱水等过程使其周围的石墨阳极颗粒受应力不平衡而发生破损.

2 实验研究

电极的消耗主要是氧化消耗和孔隙的存在导致的物理破损,而氧化的机理则是电极在较高温度下,氧化性气体与电极中的石墨在表面发生化学反应,因此,可以采用对石墨阳极表面涂层处理的方法,即在石墨阳极表面涂上一层比较薄的涂层材料,以消除石墨阳极中孔隙和活性颗粒与氧、电解质接触的机会.用抗氧化涂层可以把氧化性气体和石墨隔开,阻止氧化的发生.石墨碳本身在700 ℃对氯气和水等具有很强的耐腐蚀能力,它们基本上不会腐蚀石墨碳.所采用的涂层材料一方面要耐氯气和水及盐酸等的腐蚀,同时对钙熔盐电解不产生影响,即在电解质中溶解度比较小,从而在钙电解时在阴极上不容易还原析出影响金属钙的质量,另一方面涂料本身价格低,容易在工业上实施,降低处理费用.同时要求该涂层具有很好的流动性,这样才能渗透进入石墨阳极的空隙中^[3].

在石墨电极涂层的研制中,应考虑到以下几个方面:

1) 在交界面上保护涂层和石墨基体要有化学相容性、机械相容性、CTE(热膨胀系数)匹配性,这一性质对涂层是必不可少的;

2) 成分中含有低熔点的组分,在高温能够有效地随时自愈合涂层中产生的裂纹;

3) 涂层组分具有抗氧化能力,能有效抑制氧的扩散和渗透.

涂层与石墨基体热膨胀系数不匹配和提高界面结合强度是制备涂层要解决的主要问题.

如果热膨胀不匹配程度得不到缓解,涂层在冷却过程中产生的裂纹会扩展到基体而引起基体强度下降,削弱涂层与基体的界面结合,同时使防氧化温度范围缩小^[4].

基于以上理论分析,研制出适合于钙熔盐电解过程中石墨阳极的防氧化涂层.本实验高温抗氧化涂层所选用主要原材料成分是SiO₂、B₂O₃、K₂CO₃,其中SiO₂具有非常低的氧扩散性,这种材料可以用于氧化保护,它为涂层的主要成分,决定涂层的熔点及涂层性能的稳定性,实验所用的SiO₂用普通玻璃供给.B₂O₃在600~1100 ℃之间具有一定的流动性,可弥合涂层中产生的裂纹,冷却后形成高硬度的硬化粘结构,结构相当坚硬,附着性能相当好.但是硼玻璃也有弱点,即对湿度灵敏,可通过加入适量的碱性物质等来降低B₂O₃对周围湿度的灵敏性.原料按一定比例配好,使其软化点为850 ℃左右^[5].然后研磨到200~300目、筛分,均匀混合后,加入一定比例的水玻璃做粘结剂,配成具有一定粘度的油漆状浆料.在30~50 ℃将涂

料涂于试样上,涂敷可采用刷涂或热浸涂。

理论上,根据 Fick 定律,介质渗透达到涂层——基体界面的时间与涂层的厚度平方成正比,与扩散系数成反比,所以涂膜的厚度越大越具有长效性^[6]。但是涂层太厚,要解决内应力增加,受温度影响增加等问题,不易干燥,易开裂、脱落;太薄,有气孔,易漏气,达不到保护电极的目的,所以涂层厚度以1 mm为宜。电极涂敷涂层以后,不得立即使用。因涂层与基体的粘结性能差,机械强度低,所以必须经过烘干。涂层的干燥是电极涂层工艺技术的关键,决定涂层的质量,要求升温较慢,以利于水分蒸发。烘干温度在 80~100 时,涂敷效果最好,因涂料和电极之间产生亲和反应,部分涂料可渗透到较深的毛细管和气孔中去,从而增强了涂层与基体的粘结性能,提高了电极的抗氧化性和抗剥落性。

3 实验结果及分析

为了检验涂层的氧化保护性能,进行了氧化性能对比试验(试样尺寸为 6 cm ×2 cm ×2 cm)。本实验在 4.1 型示差精密热天平上进行,实验条件如下:(1)等速率升温氧化:升温速率为 10 /min,由室温升至 1 000 止。(2)恒定温度氧化:本

实验设定温度为 750 。实验结果如图 2,图 3 所示。图 2 为不同温度(加热时间为 1 h)对石墨试样氧化失重的影响曲线,从图 2 看出,没有涂层的试样,其氧化较为严重,从 750 开始失重急剧增加,而有涂层保护的试样在高温下失重很小,在 850 时失重仅为 5.6 g,这说明该涂层对防止石墨电极在高温环境下的氧化有明显的

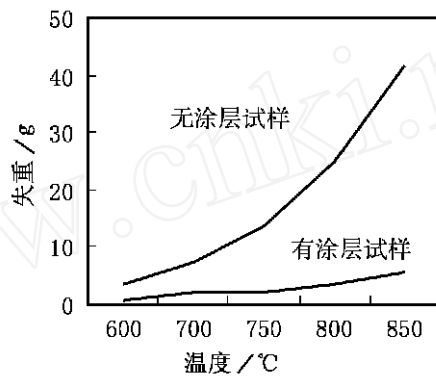


图 2 温度对失重的影响

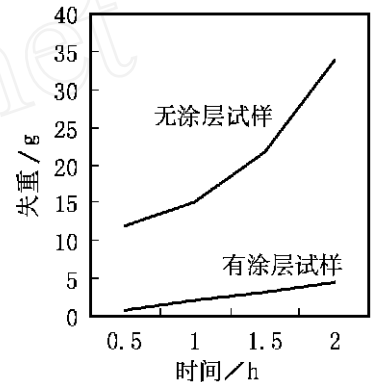


图 3 时间对氧化失重的影响

效果。图 3 为在 750 时,不同加热时间对石墨试样氧化失重的影响曲线,从图 3 可知,有涂层的试样,其失重很小,且失重随时间的增加变化很小,没有涂层的试样,不但失重大,且加热时间超过 1.5 h,失重急剧增加。由试验数据可看出:在钙熔盐电解过程的温度 680~750 范围内,采用本实验研制的涂层能有效地防止石墨层阳极在高温下的氧化。有涂层的电极在塑料薄膜中存放半年以后使用,效果不变,没有发生开裂、脱落现象。

4 结论

通过实验分析,石墨电极在高温环境下受化学破坏、物理破坏严重,在它表面涂一层物质,形成封闭保护膜,使其不透气、抗氧化、抗剥蚀,延长电极的使用寿命,从而减少了石墨电极的消耗。用本法制备出的钙熔盐电解过程的石墨阳极抗氧化涂层,具有附着力强、耐高温、耐磨及耐腐蚀性能优良等特点,且配制容易、实施方便、原料易得,是一种性能价格比优良的石墨电极涂层。

参考文献:

- [1] 王继伟,等.采用抗氧化涂层,降低电极消耗[J].本钢技术,1996,(3):13.
- [2] 吴义权译.难熔氧化物对石墨和无定形碳氧化的影响[J].国外耐火材料,1997,(10):49.
- [3] 杨大锦,等.钙熔盐电解过程石墨阳极破损机理探索[J].有色金属,2003,(1):48~50.
- [4] 成来飞,张立同.高温长寿命 C/C 复合梯度涂层的研究[J].高技术通讯,1996,(5):17.
- [5] 赖琛,唐绍.耐高温防腐涂层的研制[J].电镀与涂饰,2002,(2):30.
- [6] 彭坤,王颺,诸小丽.等离子喷涂陶瓷复合材料的性能和应用及其发展[J].昆明理工大学学报,2001,26(1):41~45.