

铝电解生产

● 中国有色金属工业总公司
教育局 组编

● 中南工业大学出版社

有色金属继续教育丛书



有色金属继续教育丛书

铝 电 解 生 产

黄永忠 王化章
王平甫 干益人 李 劫 编

中南工业大学出版社

[湘]新登字010号

铝电解生产

黄永忠 王化章 编
王平甫 干益人 李 劼

责任编辑：秦瑞卿

中南工业大学出版社出版发行
湘潭市东平印刷厂印装
湖南省新华书店经销

开本：787×1092 1/32 印张：10 字数：221 千字

1994年1月第1版 1994年1月第1次印刷

印数：0001—1000

ISBN 7-81020-491-2/TD·029

定价：6.00元

序

继续教育，是对在职专业技术人员不断进行知识技能补充、更新、拓宽和提高的一种追求教育，这种与科研、生产任务紧密结合的教育形式，对于专业技术人员提高科技水平和创造能力，并使最新的科技成果迅速转化为生产力，具有重要的意义。总公司教育局根据有色金属企事业单位专业技术人员在职学习的特点，组织有关企业、科研院所、高等学校的专家，编写了这一套有色金属继续教育教材，为广大专业技术工作者在职学习提供了方便，这是一件很有意义的工作。

邓小平同志曾经精辟地指出：“科学技术是第一生产力”。我们搞改革、搞开放、搞建设，不抓科学技术这一生产力是没有出路的。有色金属工业的发展也必须重视教育和科学技术。随着有色金属企业经营机制的转换，企业要直接在市场经济的海洋中搏击，没有科学技术这一第一生产力做后盾是不行的。发展科技，最重要的是人才，企业的竞争最终是人才的竞争。当前科学技术发展迅猛，日新月异，仅靠在大学里学到的知识是远远不够的。经济发达国家的教育模式正在从“一次教育”向“终身教育”过渡。

需要指出的是：各单位要积极创造条件，采取有力措施，为广大专业技术工作者学习提供条件，支持他们不断提高水平，同时，从事专业技术工作的同志要勤于学习，学习本专业、本岗位需要的新理论、新技术、新工艺以及新的管理方法。只有勤于学习，才能适应改革开放的新形势，才能为有色金属工业的发展更好地贡献自己的聪明才智。

中国有色金属工业总公司
副 总 经 理

何伯泉

1992年7月24日

前 言

根据中国有色金属工业总公司教育局的部署，为了帮助在职员工更新知识，提高专业科学技术水平，我们分专题编写了轻金属冶炼专业继续工程教育教材。现在先出版氧化铝生产和电解铝生产部分，其余部分今后再继续出版。

本书为铝电解生产部分，有关专题是由中南工业大学有色冶金系黄永忠(1)、王化章(2)、李劼(5)，郑州轻金属研究院王平甫(3)、于益人(4)等专家撰写的。杨重愚教授审阅、修改。对于他们的鼎力支持，谨此致谢。

专业继续工程教育教材的编写，对于我们来说还是第一次，经验缺乏，难免有这样或那样的问题，还恳请各方面的专家和读者大力支持，多多提出宝贵意见。

编 者

1993年3月

目 录

1. 电解炼铝的电极过程.....	黄永志
1.1. 电极电位和电极过程.....	(1)
1.2. 电解炼铝的阴极过程.....	(5)
1.3. 电解炼铝的阳极过程.....	(7)
1.3.1. 基本的阳极反应.....	(7)
1.3.2. 一次阳极气体.....	(8)
1.3.3. 阳极过电压.....	(10)
1.3.4. 阳极效应.....	(13)
1.4. 炭素阳极的电催化作用.....	(16)
1.4.1. 实验室试验和工业槽的测定.....	(17)
1.4.2. 锂盐阳极糊的工业应用.....	(21)
1.4.3. 炭素阳极电催化机理.....	(24)
1.5. 硼化钛阴极.....	(29)
1.5.1. 研究现状.....	(29)
1.5.2. 硼化钛阴极的基本性质.....	(35)
1.5.3. 硼化钛涂层阴极在炼铝电解槽的应用.....	(38)
参考文献.....	(40)

2. 铝电解生产的电流效率·····王化章

- 2.1. 概述····· (43)
- 2.2. 电流效率降低的原因····· (48)
 - 2.2.1. 电流效率和铝的溶解损失····· (49)
 - 2.2.2. 钠的析出和电流效率····· (68)
 - 2.2.3. 电流效率和各种工艺参数间的关系····· (72)
- 2.3. 电流效率的测定方法和电流效率的数学模型····· (80)
 - 2.3.1. 铝电解槽短时电流效率测定的意义和方法
····· (81)
 - 2.3.2. 稀释法测定铝电解槽的短时电流效率····· (82)
 - 2.3.3. 气体分析法测定电流效率····· (86)
 - 2.3.4. 电流效率的数学模型····· (89)
- 2.4. 降低电耗的途径和条件····· (97)
- 参考文献····· (100)

3. 铝电解用炭素材料的质量·····王平甫

- 3.1. 炭素材料质量对铝电解生产经济技术指标的影响
····· (103)
 - 3.1.1. 炭阳极及其对铝电解生产的影响····· (103)
 - 3.1.2. 炭阳极质量对铝电解生产经济技术指标的
影响····· (110)
 - 3.1.3. 炭阴极及其对铝电解生产的影响····· (113)

3.2. 炭素材料质量指标的分析与研究 (127)

3.2.1. 炭素材料质量的常规分析 (128)

3.2.2. 铝用炭素材料质一些新指标分析与研究
..... (131)

3.3. 提高炭阳极和炭阴极质量的途径 (154)

3.3.1. 改进铝用炭素材料的原材质量 (154)

3.3.2. 炭阳极(阳极糊)的技术进展 (163)

3.3.3. 炭阴极的技术进展 (167)

3.3.4. 炭阳极和炭阴极的最佳工作状态 (172)

参考文献 (173)

4. 大型铝电解槽的“三场”问题.....干益人

4.1. 概述..... (175)

4.2. 电、磁场 (178)

4.2.1. 母线及槽内电流分布 (178)

4.2.2. 铝电解格内的磁场 (184)

4.2.3. 磁场对铝电解过程的影响 (193)

4.3. 熔体流动场 (193)

4.3.1. 铝液和电解质的电磁力 (194)

4.3.2. 电解槽中铝液的运动 (196)

4.3.3. 电解质的运动 (204)

4.4. 母线配置方式的选择 (210)

4.4.1. 考虑母线配置方式的主要因素 (210)

4.4.2.	横向排列与纵向排列	(210)
4.4.3.	几种典型的母线设计及其对铝液面形状的影响	(212)
4.4.4.	母线截面的计算	(215)
4.5.	热场	(218)
4.5.1.	铝电解槽的热平衡及保温设计原则	(219)
4.5.2.	热计算的基础	(222)
4.5.3.	热场计算方法及计算结果的应用	(226)
4.6.	槽壳应力分析	(231)
4.6.1.	槽壳应力及变形计算	(232)
4.6.2.	应力分析计算结果举例	(234)
参考文献	(236)

5. 铝电解槽的电子计算机与管理.....李 勃

5.1.	概述	(238)
5.2.	系统的构成与功能	(240)
5.2.1.	系统的控制方式	(240)
5.2.2.	系统的基本硬件配置	(243)
5.2.3.	原料供给系统简介	(245)
5.2.4.	应用程序的构成与运行原理	(246)
5.3.	异常槽的检出与处理 ——传统的槽电阻解析法	(248)

5.3.1.	信号采样	(248)
5.3.2.	阳极效应的检出与处理	(250)
5.3.3.	槽电阻异常的检出与处理	(253)
5.3.4.	阳极效应预报	(256)
5.4.	常态极距调节	(260)
5.5.	原料添加控制	(265)
5.5.1.	传统的定时下料控制	(265)
5.5.2.	现代(准)连续“按需下料”控制	(268)
5.5.3.	AlF ₃ 添加(电解质成份)控制	(281)
5.6.	人工操作工序的辅助管理与监视	(284)
5.6.1.	预焙频的阳极更换	(284)
5.6.2.	出铝	(285)
5.7.	解析记录与报表编制	(288)
5.7.1.	解析记录	(288)
5.7.2.	随机和定期状态报表	(289)
5.7.3.	定期累积极表	(290)
5.7.4.	计划报表	(291)
5.8.	槽况解析及其专家系统	(291)
5.8.1.	槽况信息的获取	(293)
5.8.2.	槽况解析专家系统(原理简述)	(303)
参考文献	(307)

1. 电解炼铝的电极过程

1.1. 电极电位和电极过程

用电解方法可以实现许多物质的工业生产。铝电解是迄今规模最大的熔盐电解工业。实现电解工艺过程的电化学装置称为电解池，它是由外部供给能量在电解质中发生化学反应的装置；发生与电解池逆向反应的装置称为原电池，是能够自发地将电流送到外电路而做功的电化学装置。

对于电解池、或原电池，其电能和化学能的转换公式由(1)式表之。

$$-\Delta G_m = nFE \quad (1)$$

式中： ΔG_m ——吉布斯自由能变化；

n ——参与反应的电子数目；

F ——法拉第常数 96485 C/mol；

E ——可逆原电池电动势 V。

由于电解池的电化学反应与原电池的化学反应在一定条件下可互相转变的可逆反应，故研究原电池过程是揭示电解过程机理的一种准确和简便的实验室研究方法。

根据电化学理论得知，将某种金属M插入含其离子 M^{2+} 的溶液中（水溶液或熔盐）在金属表面部分活化能较大的 M^{2+} 离子，克服表面对它的引力而进入溶液中。随着金属离子的“逸出”，金属表面伴随有能量变化，如图1.1。从图上看到 M^{2+} 自晶格中逸出到溶液中需要克服活化能 W_1 ；与此同时，在溶液

中也有部分能量高的离子克服活化能 W_2 沉积到金属表面上。

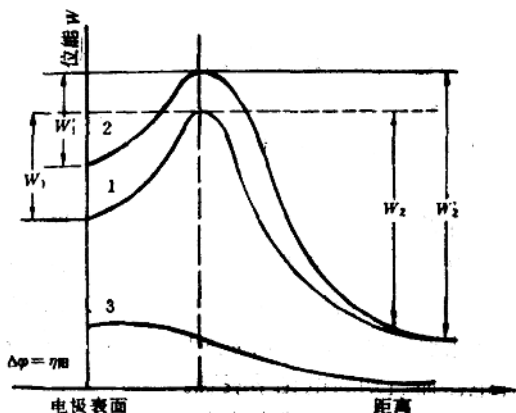


图 1.1 改变电极电势对 M^{2+} 离子势能曲线的影响

图上曲线 1 是反映这种可逆过程的能垒曲线。

金属晶格中的离子，由于热运动等原因，部分动能较大者成为水化离子或配离子进入溶液中，于是溶液中有了过剩的正电荷，金属表面则保留有多余的电子而带负电荷，根据异性电荷互相吸引的原理，这种正、负电荷分别集中于靠近金属表面的溶液层和金属表面上，形成双电层。在双电层中形成电场，电场力阻碍金属离子继续进入溶液，随着进入溶液的离子逐渐减少，溶解过程减慢。与此同时，液相中的离子（水化离子或配离子）一方面受到电极上过剩负电荷的吸引，另一方面由于自身的热运动，动能较大者会沉积到金属晶格上，而且上述的电场力有利于这个沉积过程的进行。当金属溶解和离子沉积的速度相等时，便达到动态平衡，这时在电极和溶液双电层间表现有一种电势存在。这种电势被定义为电极电位。适用不同的金属

放入含有该种金属的溶液（水溶液或熔盐）中，形成双电层的过程是类似的，但达到终点状态即进入动态平衡时双电层的场强是不同的，也就是说，不同的金属的电极在平衡条件下会有不同的电极电位值。

由化合物生成金属的化学反应都伴随着电子的得失。就反应类型来说，是属于氧化还原反应的，例如，电解法生产铝，是原料氧化铝在电能作用下，经电化学分解制取金属铝的过程。

尽管双电层中剩余的电荷量不多，它产生的电势也不大，但由于双电层中异号电荷之间的距离很小，其数量级约为 10^{-10} m，于是外部施加的因素会对电极反应的速度产生很大的影响^[1]。如电势变化1伏特，从以下计算可看出，反应速度将变化 10^{10} 倍。

$$E = \frac{\Delta\phi}{d} = \frac{1}{10^{-10}} = 10^{10} \text{ V/m} \quad (1)$$

式中： $\Delta\phi$ ——电势变化值 V；
 d ——双电层厚度 m；
 E ——电场强度 Vm^{-1} 。

研究表明：

不同的金属因其化学性质不同，金属离子在电极上沉积的速度不同，双电层电场各异而有不同的电极电位值。这种电位差值反映了各种金属离子电解时在电极上获得电子的能力，据此可确定离子在电极上的放电次序。但是目前尚无法测定电极电位的绝对值。通常以藉助于某一种选定的标准比较电极（一般选用的标准比较电极是氢电极），让它同各种金属电极结合成原电池，依次测出原电池在一定条件下的电动势，以求得该

金属电极的电极电位。如果标准电极的电位设定为 0，那么电动势值就分别代表各金属电极的电极电位。它们的数值在物理化学手册中能够查到。显然，这样得到的电极电位是相对的，但并不影响用它来讨论电化学问题。

在熔盐中，迄今尚找不到一种像在水溶液中氢标准电极那样广泛适用的参比电极。长期以来，许多人研制了许多熔盐体系用的比较电极，如氯电极、钠电极、银电极、钨电极以及炭-氧电极等等，由于在熔融盐体系的高温，强腐蚀性，没有某一种无所不在的离子等特性的限制，使得这些比较电极只能在一定范围内适用。表1.1列出了用金属钠作比较电极，各种金属在700℃下在氟化物和氯化物熔体中的电极电位^[2]。

表1.1 在单个的熔融盐中金属的电极电位，
(参比电极 $\varphi_{Na} \approx 0$ ，温度700℃)

电 极	电 极 电 位		电 极	电 极 电 位	
	氟化物	氯化物		氟化物	氯化物
Li, Li ⁺	+0.56	-0.02	Al, Al ³⁺	+1.78	+1.78
Na, Na ⁺	0	0	La, La ³⁺	+0.22	—
K, K ⁺	+0.22	-0.14	Sn, Sn ²⁺	+2.31	+2.22
Mg, Mg ²⁺	+0.56	+0.78	Pb, Pb	+2.27	+2.07
Ca, Ca ²⁺	-0.29	+0.01	Sb, Sb ³⁺	+2.90	+2.56
Ba, Ba ²⁺	-0.47	-0.23	Cu, Cu ²⁺	—	+2.65
Zn, Zn ²⁺	—	+1.96	Ag, Ag ⁺	—	+2.55

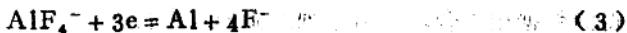
在任一种电极电位次序表中，都是按电位值由大到小地进行排列，电位值越大的元素被看成是正电性愈强、愈容易在电极上获得电子而析出的元素。应当指出：无论由何种参比电极所得到的电位次序都是在平衡状态下测到的。通电后，电极上发生氧化或者还原反应，电子通过外电路传递，电解质内离子

的迁移以及过电压的出现，都会对平衡状态下的电位值有一定的影响，甚至会改变各金属在电位序列中的相对位置。通常把电极表面上以及靠近它的电解液薄层中进行的反应过程，称之为电极过程。

1.2. 电解炼铝阴极过程

对铝电解质的基本组成——冰晶石—氧化铝熔体的研究证明，其中包含多种离子，如 Na^+ ， AlF_4^- ， AlF_6^{3-} ， F^- ， $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ ， AlOF_2^- 等，但是没有发现简单离子 Al^{3+} 。对于单一的熔体电解，电流传送到电极以及在电极上放电可由同一种离子来实现，例如 NaCl 熔盐电解时， Na^+ 向阴极迁移，在阴极上放电析出钠； Cl^- 向阳极迁移，在阳极上放电析出氯。对于复合熔盐电解，各种离子迁移电荷的量由离子半径的大小以及所带电荷数来确定，离子半径小，所带电荷数多的离子迁移的电荷量多。究竟何种阳离子在阴极上放电，何种阴离子在阳极上放电，这就要比较它们的电位，在其它条件相同的情况下，阳离子电位值愈大，它在阴极上放电的可能性愈大，阴离子电位愈小，它在阳极上放电的可能性愈大。实验证明，在铝电解过程中， Na^+ 离子是电流的主要迁移者，它承担了 99% 的电流的传递，但在阴极上的一次反应却是 AlF_4^- 的放电反应。

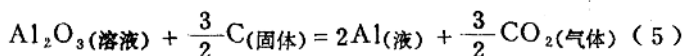
K. A. Bowman [3] 在钨和玻璃碳质电极上，采用循环伏安法，固定固体电极极谱法，差动脉冲极谱法和计时电势分析法进行研究，只发现了在阴极上有可逆的 3 电子迁移过程。他还认为在低分子比的电解质中可能发生的反应是



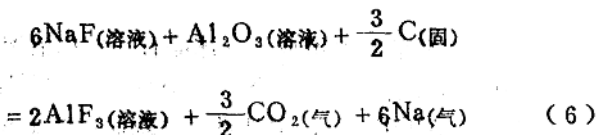
分子比接近3时，可能发生下列反应



也可采用热力学计算。假设在阴极上生成铝的反应式为



生成钠的反应式



在工业槽电解质的组成和温度变化范围内，可按下式进行计算上述两反应的电位差值。

$$\Delta E = E_0 - E_0 = \frac{\Delta G_5^0 - \Delta G_6^0 - RT \ln(a_{\text{Na}}^6 \cdot a_{\text{AlF}_3}^2 / a_{\text{NaF}}^6)}{6F} \quad (7)$$

式中， ΔG_5^0 和 ΔG_6^0 是反应式(5)和(6)中的标准自由能变化， F 是法拉第常数， AlF_3 和 NaF 的活度用文献[4]提供的数据， CO_2 、铝和碳的活度取为1，钠的活度是在操作温度下，根据纯钠的蒸汽压为一大气压力计算的，该电位差值约为0.25V，它随温度升高或熔体冰晶石分子比增大而降低。在工业铝槽上，“热槽少产铝”和采用低冰晶石分子比的电解质时，会获得稍高的电流效率原因也在于此。从实验和热力学计算都可说明，在正常情况下，阴极的产物主要是金属铝。

J. Thonstad 等^[5]测得的工业电解槽的阴极过电压约为0.1V，这与 W. E. Haupin^[6]对美国铝公司工业电解槽测得的数据相符合，它由下列经验公式进行计算

$$\eta_c = \frac{RT(1.375 - 0.125CR)}{1.5F} \ln \frac{i}{0.257} \quad (8)$$

式中： η_c ——阴极过电压，V；

F ——法拉第常数；

CR ——冰晶石分子（或简称冰晶石比）；

i ——阴极电流密度，A/cm²。

1.3. 电解炼铝的阳极过程

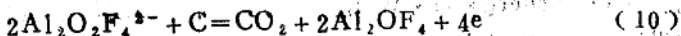
在铝电解工业中，虽然有自焙型和预焙型两类阳极，实质上，它们都是炭质阳极。而且在电解槽上进行着相同的阳极过程。电解炼铝的阳极过程指在冰晶石—氧化铝熔体中炭素阳极上发生的电化学反应，可从以下4个方面来说明。

1.3.1. 基本的阳极反应

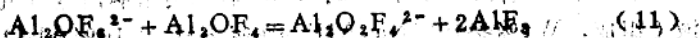
基本的阳极反应可以写成



因为熔体中不存在简单的氧离子 O^{2-} ，它是由配离子 $Al_2OF_6^{2-}$ 和 $Al_2O_2F_4^{2-}$ 离解而来。A. Sterten 根据键能计算过，从 $Al_2O_2F_4^{2-}$ 中离解出第一个氧比离解出第二个氧，或比从 $Al_2OF_6^{2-}$ 中离解出氧要容易得多，因此提出阳极反应是



生成的 Al_2OF_4 和 $Al_2OF_6^{2-}$ 反应又生成 $Al_2O_2F_4^{2-}$



近期，A. J. Calandra^[7]等人用三角波扫描电势法得出了在