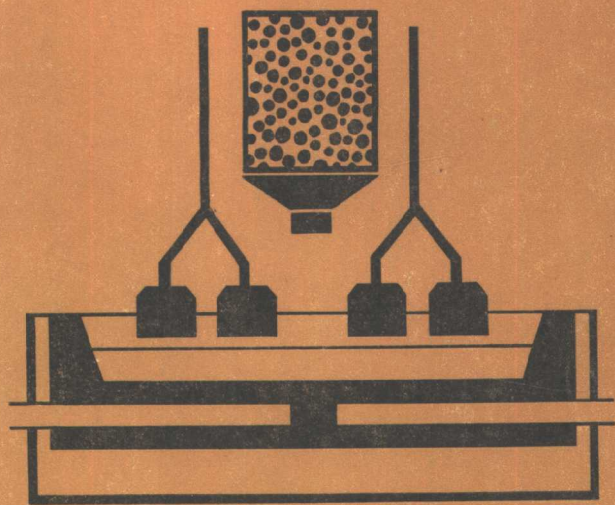


预焙槽炼铝

YUBEICAO LIANLÜ



竹 贤 编

冶金工业出版社

预焙槽炼铝

邱竹贤 编

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书详细阐述了现代预焙阳极电解槽炼铝技术。全书共分十五章,论述了铝生产的发展概况和现状,铝电解槽构造,铝电解厂规模,电解生产技术,生产过程的机械化和自动化,气体净化和综合利用,预焙阳极制造等,并以相当的篇幅介绍了铝电解的基本理论。此外,还讨论了铝电解的电流效率和电能消耗问题等。书中较广泛地收入了近年来国外的有关资料。

本书可供铝厂工程技术人员、科研和设计工作者以及有关院校的师生参考。

预 焙 槽 炼 铝

邱 竹 贤 编

责任编辑 曾广诒

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 12 1/8 字数320千字

1980年6月第一版 1980年6月第一次印刷

印数 00,001~2,500 册

统一书号: 15062·3550 定价1.60元

目 录

第一章 绪论

§ 1. 炼铝发展概况	1
§ 2. 世界铝工业概况	3
§ 3. 炼铝新方法述评	5
§ 4. 铝的性质和用途	8

第二章 铝电解用的原料

§ 1. 生产流程概述	12
§ 2. 原料——氧化铝	13
§ 3. 熔剂——冰晶石和氟化铝	15

第三章 铝电解槽

§ 1. 铝电解槽的发展	20
§ 2. 预焙阳极电解槽的构造	28
§ 3. 铝电解槽结构改进的展望	45

第四章 铝电解厂

§ 1. 铝电解厂规模	48
§ 2. 铝电解槽系列	49
§ 3. 铝电解厂的能源	52
§ 4. 铝电解厂实例	53

第五章 预焙槽的生产

§ 1. 焙烧阶段	61
§ 2. 开动阶段	62
§ 3. 正常生产阶段	62
§ 4. 预焙槽的常规作业	63
§ 5. 正常生产的技术参数	67
§ 6. 预焙槽生产的基本要素	75
§ 7. 生产指标	76

§ 8. 铝液的净化与铸锭·····	78
§ 9. 原铝生产成本·····	87
第六章 铝电解质体系	
§ 1. $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 二元系相图·····	92
§ 2. $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元系相图·····	97
§ 3. $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系相图 ·····	99
§ 4. 添加 CaF_2 、 MgF_2 、 LiF 或 NaCl 的 多元系相图·····	103
第七章 铝电解质的物理-化学性质	
§ 1. 密度·····	113
§ 2. 导电度·····	118
§ 3. 粘度·····	131
§ 4. 迁移数·····	134
§ 5. 表面性质·····	137
§ 6. 蒸气压·····	148
§ 7. 铝电解质的热化学数据·····	155
第八章 冰晶石-氧化铝熔液的平衡反应	
§ 1. 冰晶石的热分解反应·····	161
§ 2. 冰晶石熔液的活度·····	169
§ 3. 氧化铝在冰晶石熔液中的溶解反应·····	176
§ 4. 冰晶石-氧化铝熔液的活度·····	182
第九章 铝电解的机构	
§ 1. 冰晶石熔液的离子结构·····	185
§ 2. 冰晶石-氧化铝熔液的离子结构·····	188
§ 3. 阴极过程·····	194
§ 4. 阳极过程·····	197
§ 5. 阳极效应·····	204
第十章 铝电解的电流效率	
§ 1. 概说·····	214
§ 2. 铝的溶解和损失·····	216

§ 3.	铝的电化学氧化·····	222
§ 4.	影响电流效率的因素·····	226
§ 5.	电流效率的测定·····	238
第十一章	铝电解的能量消耗	
§ 1.	理论电耗率·····	252
§ 2.	理论电耗率与电流效率的关系·····	254
§ 3.	氧化铝的分解电压·····	256
§ 4.	预焙槽的电压平衡·····	261
§ 5.	铝电解槽能量平衡的基本概念·····	287
§ 6.	预焙槽能量平衡计算举例·····	291
§ 7.	减少电解槽热损失量的途径·····	303
第十二章	铝电解生产的机械化和自动化	
§ 1.	半连续下料·····	307
§ 2.	铝电解的计算机控制·····	317
第十三章	气体净化与综合利用	
§ 1.	铝电解槽的污染物·····	323
§ 2.	污染物的起源和氟平衡·····	324
§ 3.	烟气收集系统·····	326
§ 4.	烟气净化系统·····	328
§ 5.	气体净化过程中的杂质循环·····	331
§ 6.	气体净化实例之一·····	334
§ 7.	气体净化实例之二·····	339
§ 8.	气体净化实例之三·····	340
§ 9.	废旧内衬的回收利用·····	342
第十四章	预焙阳极的制造	
§ 1.	炭阳极消耗量·····	343
§ 2.	对预焙阳极特性的要求·····	345
§ 3.	预焙阳极的制造·····	347
第十五章	延长阴极内衬的使用期	
§ 1.	铝电解对阴极炭块的要求·····	361

§ 2. 阴极炭块的制造.....	362
§ 3. 阴极的变异和破损.....	365
§ 4. 怎样延长阴极内衬的使用期.....	371
附录 国外原铝生产能力.....	374

第一章 绪 论

§ 1. 炼铝发展概况

铝在自然界中分布极广，地壳中铝的含量约为7.35%（重量），仅次于氧和硅，居第三位。铝的化学性质十分活泼，所以自然界中从未发现元素状态的铝，只有铝化合物，约有250多种矿物，其中最常见的是硅酸盐族，以及它们的风化产物粘土，其余的重要化合物有水合氧化物，例如铝土矿，这是现在的主要炼铝原料，此外还有明矾石等。尽管自然界中铝的分布是如此广泛而丰富，但是一直到中世纪末，对于金属铝却毫无所知。

炼铝的历史可划分为两个阶段：化学法炼铝阶段；电解法炼铝阶段。

1. 化学法阶段

1825年丹麦厄尔施泰（H.C.Oersted）用钾汞还原无水氯化铝（ $AlCl_3$ ），得到一种灰色的金属粉末，在研磨时呈现银色光泽，但当时未能加以鉴定。1827年德国韦勒（Wöhler）用钾代替钾汞还原无水氯化铝，也得到了铝灰色粉末。1845年他把氯化铝蒸气通过熔融钾的表面，结果得到了金属铝珠，每个重10~15毫克。后来法国的特维耳（Deville）用钠代替钾来还原 $NaCl \cdot AlCl_3$ 络合盐，制取出金属铝。1854年在法国巴黎附近建立了钠还原法炼铝的小工厂。钠和钾同为一价碱金属，但钠的原子量比钾小，制取一公斤铝需消耗钠的量大约是3.0~3.4公斤，而用钾则大约需要5.5公斤，故用钠经济些。当时称铝为“泥土中的银子”。1855年特维耳在巴黎世界博览会上展出了12块小铝锭，其总重量约为1000克。1865年俄国别克托夫（Бекетов）提议用镁还原冰晶石来生产铝，这种方案后来在德国盖墨林根铝镁工厂里采用了。

后来在1887~1888年间，电解法炼铝工厂开始投入生产，化学法便渐渐停止了。在整个化学法炼铝阶段里大约总共生产了200吨铝。

2. 电解法炼铝

1807年英国戴维 (Davy) 曾试验电解法炼铝，但未成功。1854年德国本生 (Bunsen) 和法国特维耳分别研究了 $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$ 的电解，制得金属铝。特维耳还试验了各种以冰晶石为基础的混合熔盐电解，曾提出要用氧化铝来补充冰晶石电解质里的铝。但是，在那时候用蓄电池做电源是太贵了，而且不能获得较大的电流，因而不能进行电解法的工业试验。后来在1867年发明了发电机，并在1880年加以改进，才使之可用于工业生产。

1883年美国布雷德利 (Bradley) 提出了利用氧化铝易溶于熔融冰晶石的特性来电解冰晶石-氧化铝融盐的方案。三年之后即1886年美国霍尔 (C.M. Hall) 和法国埃鲁 (P.L.T. Héroult) 不约而同地申请了冰晶石-氧化铝融盐电解法的专利并得到批准，这就是历来称呼的霍尔-埃鲁法，其实他们并不是真正的发明人。

霍耳认为氧化铝是生产铝的适当原料，唯一的问题是寻找一种适宜的熔剂，因为氧化铝的熔点很高。所以他开始系统研究各种为此而用的熔剂。这种试验一直进行到用冰晶石成功为止。埃鲁则反之，自从多次成功地电解纯冰晶石溶液得到铝之后，曾试验用添加 $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$ 的办法来降低电解质熔点，虽然成功了，但是 $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$ 易于水解，故后来改用氧化铝。

1888年在美国匹兹堡电解厂内建造了两台预焙阳极铝电解槽。槽壳用铸铁构成，长61厘米，宽40厘米，深51厘米，内部铺砌7.6厘米厚的预焙炭块。用6~12个预焙阳极，阳极直径为7.6厘米，长度为38厘米，用0.95厘米直径的铜条作导杆，悬挂在上方的铜母线上。每台电解槽大约盛置90~130公斤的熔融冰晶石-氧化铝电解质。这两台槽串联，电流为1700~1800安培，电压为16伏，每日产铝23公斤。

1887~1888年间，瑞士冶炼公司利用来因河上水力发电站的

电力, 采用冰晶石-氧化铝电解法炼铝。

以后其他各国相继采用该法炼铝。法国始于1889年, 英国始于1890年, 德国始于1898年, 奥地利始于1899年, 挪威始于1906年, 意大利始于1907年, 西班牙始于1927年, 苏联始于1931年^[1,2]。

§ 2. 世界铝工业概况

自从冰晶石-氧化铝电解法发明以来, 全世界的原铝产量在这九十多年中有了很大的发展。1890年正是铝工业的萌芽时代, 铝产量只有 180 吨, 至1970年已经超过了1000万吨, 1977年接近

表 1-1 1976和1977年一些国家原铝产量 (万吨) ⁽⁴⁾

国(地区)名	1976年	1977年	国(地区)名	1976年	1977年
加 拿 大	63.5	96.4	法 国	38.5	39.0
美 国	386.5	412.7	西 德	69.8	74.4
墨 西 哥	4.3	4.3	意 大 利	20.8	26.0
阿 根 廷	4.4	4.1	荷 兰	25.6	24.2
巴 西	13.9	16.8	英 国	33.6	35.0
苏 里 南	4.5	5.8	奥 地 利	8.9	9.2
委内瑞拉	4.6	4.7	冰 岛	6.5	7.5
巴 林	12.3	12.2	挪 威	59.8	63.0
印 度	21.3	18.5	瑞 典	8.3	8.2
伊 朗	3.0	2.0	瑞 士	7.8	8.0
日 本	92.0	119.0	捷 克	4.0	4.0
土 耳 其	3.7	3.2	东 德	5.9	5.9
喀 麦 隆	5.8	5.5	希 腊	13.5	18.2
埃 及	5.9	8.9	匈 牙 利	7.0	7.2
加 纳	14.7	15.4	波 兰	10.4	10.4
南 非	7.8	7.8	罗马尼亚	20.8	21.0
澳大利亚	23.3	24.8	西 班 牙	21.0	21.0
新 西 兰	14.0	14.5	苏 联	160.0	165.0
			南斯拉夫	19.8	19.8

注: 本表系根据《Facts about Alcoa》Oct.1978所载的世界原铝产量表(从短吨换算成公吨)。

1400万吨。1977年共有39个产铝国家(或地区)^[3,4](见表1-1)。历年铝产量列在表1-2上并绘示在图1-1上。

表 1-2 全世界历年铝产量

年 份	产 量	年 份	产 量	年 份	产 量
1854	0.02吨	1910	44000吨	1965	658.6万吨
1859	0.96吨	1915	82000吨	1970	1025.7万吨
1865	1.10吨	1920	127100吨	1971	1093.6万吨
1869	1.5吨	1925	181200吨	1972	1164.9万吨
1872	1.8吨	1930	269700吨	1973	1270.7万吨
1878	2.0吨	1935	259600吨	1974	1381.0万吨
1885	14.0吨	1940	780000吨	1975	1269.3万吨
1890	180吨	1945	823000吨	1976	1305.0万吨
1895	1430吨	1950	150.7万吨	1977	1422.1万吨
1900	6690吨	1955	310万吨	1978	1464.3万吨
1905	11500吨	1960	453.7万吨	1979	~1500万吨

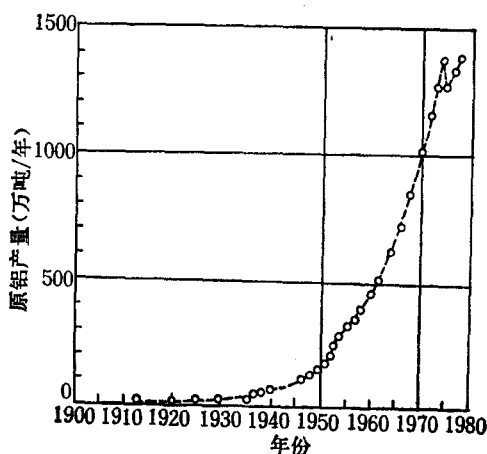


图 1-1 历年全世界原铝产量增长曲线

§ 3. 炼铝新方法述评

虽然冰晶石-氧化铝融盐电解法从本世纪以来一直是唯一的炼铝方法，但是在最近数十年内不断的研究了新的方法，企图代替前者。这是因为冰晶石-氧化铝电解法本身有缺点，首先它的能量利用率是相当低的，只有50%左右。其次是制造氧化铝需要高品位的铝土矿，而高品位铝土矿的供应是有限的，因此需要研究节省电能并利用那些低品位的铝土矿（例如粘土）做原料的方法。

迄今为止，已经提出的许多种类的炼铝新方法，其中在工业规模上或半工业规模上进行试验而有成效或者有潜在的应用可能性者计有下列几种方法^[5,2]：①电热法，这包括从铝矿熔炼铝硅粗合金，从铝硅粗合金提取共晶铝硅（Al 87~88%，Si 12~13%），或者从铝硅粗合金提取纯铝；②矿石直接炼铝法；③锰还原法；④氯化铝电解法；⑤高炉炼铝法。在这几种新方法当中，从铝矿直接熔炼铝硅合金，然后提取共晶铝硅，已经在工业上成功，可用来代替一部分纯铝。氯化铝电解法虽然是一种古老的方法，但由于采用了现代技术，已进入工业性试验阶段，氯化铝电解槽如图 1-2 所示。下面拟对该法作适当的介绍。

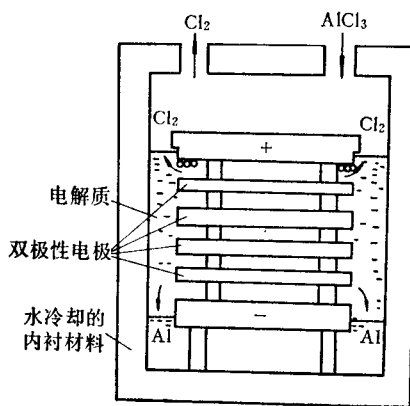


图 1-2 氯化铝电解槽

氯化铝电解法

1973年1月美国铝业公司（Alcoa）曾宣布研究成功一种新的铝电解法，该法是经过15年的试验研究（约花费2500万美元）

发展而成的。在该法中， AlCl_3 溶解在碱金属氯化物熔液中或者溶解在碱土金属氯化物熔液中进行电解。已在美国得克萨斯州的派力斯坦 (Palestine) 地方建立了一座新法炼铝试验工厂，于1976年开始投入试验，计划年产铝15000吨，可能扩大到30000吨。显然，已经解决了先前电解氯化铝所遇到的若干困难问题。该法的主要优点是减少电能消耗量($\cong 30\%$)，减少污染，阳极不消耗[6]。

该法的第一步是用拜耳法生产一种很纯的氧化铝，第二步是把氧化铝进行氯化，第三步是把氯化铝进行电解(见图1-3)。

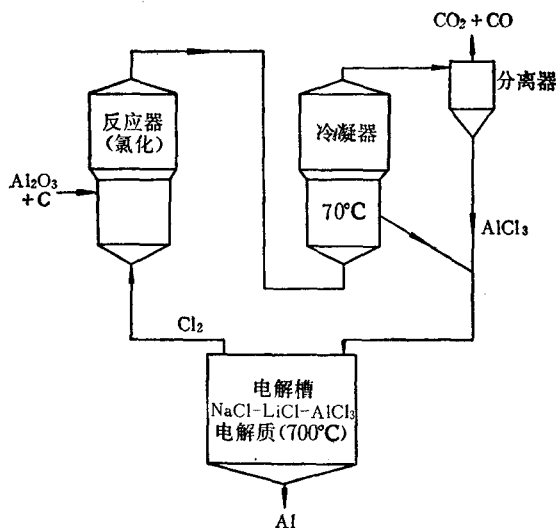


图 1-3 AlCl_3 电解法流程图

在氯化过程中，先把氧化铝跟炭均匀混合，然后在 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 下通入 Cl_2 进行氯化。由此生成的 AlCl_3 加以提纯，其办法是把它通过特殊的过滤器，然后在惰性气氛中重行升华，最终以结晶状态储存在罐中。要求氯化铝中氧化物的浓度 (以 O_2 表示) 低于 0.25% (重量)，最好是低于 0.03% ，以免在电解槽内生成沉淀，或者因氧离子放电而使阳极消耗。电解质的其他成分在加入

电解槽之前也要经过净化和过滤。电解槽产出的氯气中含有电解质蒸气，分离掉电解质蒸气之后，氯气返回氯化器用于氯化，而分离出来的电解质则返回电解槽内。

电解槽外部有钢壳，内部衬砌着一种用水冷却的、非导电性的耐火材料，它不受电解质的侵蚀。槽内留有储存铝液的空间，上部为用耐火材料衬砌的盖子。经过盖子的孔洞，供入电解质并排出电解产物氯气和铝液（见图1-2）。

电解槽内有若干个双极性电极，上下地配置着，极距大约是1厘米。电极都浸没在电解质里。电解槽的工作温度是 $700 \pm 30^{\circ}\text{C}$ ，典型的电解质成分是：

AlCl_3	$5 \pm 2\%$ （重量）
NaCl	53%（重量）
LiCl	42%（重量）

例如， AlCl_3 5%， NaCl 53%， LiCl 40%， MgCl_2 0.5%， KCl 0.5%， CaCl_2 1%。

当阳极上析出来的氯气从槽内上升时，引起电解质运动，有助于把铝从阴极上清扫掉。氯气的抽力也使电解质发生循环作用，把供入的新电解质带到各个电解室内。

由于阳极上析出来的氯气跟阳极不发生反应，并由于电解质经过严格脱水以及原料中氧浓度极低，故炭阳极不消耗。

在电解过程中，宜严格控制 AlCl_3 浓度，不使它低于某一限度，以免碱金属离子在阴极上放电，因碱金属离子放电时会在炭阴极的晶格内生成炭钠化合物或炭锂化合物，引起石墨晶格的破损。此外，由于电解液的蒸发速度随其中 AlCl_3 含量增多而加快，所以必须规定 AlCl_3 浓度的上限。

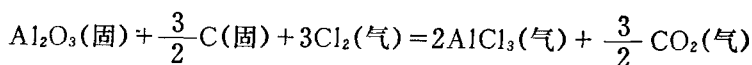
此种电解质的导电率大约是 $4.0 \text{ 欧姆}^{-1} \cdot \text{厘米}^{-1}$ ，而一般冰晶石-氧化铝电解质大约是 $2.5 \text{ 欧姆}^{-1} \cdot \text{厘米}^{-1}$ ，亦即前者好于后者。

AlCl_3 的分解电压是1.8伏左右。据报导，适宜的电流密度是 $0.8 \sim 2.3 \text{ 安/厘米}^2$ 。典型的单槽电压是2.7伏，阳极过电压是0.37

伏，故电解质的欧姆电压降大约是 0.5 伏。此外，在第一类导体中还有些电压降。由于阴极上的铝液连续地流下来而且阳极不消耗，所以极距可保持恒定。传闻，一种带有 9 个双极性电极亦即 10 个电解室的电解槽，其电流强度是 120000 安培，每昼夜可产铝 10 吨。

该法的电能消耗量大约是 9~10 千瓦时/公斤铝。应予指出，氯化过程中消耗的能量并不包括在内。

该法的总反应式是：



在 800°C 下，该反应的吉布斯自由能是 -64.5 千卡/分子，而相应的热焓改变值是 -50 千卡/分子。该法的经济性在很大程度上取决于氯化过程中生产 AlCl_3 的费用和能量消耗，最终还要看工业试验的结果，是否能够解决工程上的各种主要问题。据估计，该法也许能够在八十年代里试验成功，并在工业上正式采用。

§ 4. 铝的性质和用途

具有美丽的银白色光泽的铝，在工业上被 称 誉 为 万能的金属，它的主要特性如下所述。

- ① 铝很轻，它的比重只有钢铁的三分之一。
- ② 某些铝合金的机械强度甚至超过结构钢。铝在低温下的强度特性也引人注目，它的强度随温度降低而增大，即使温度降低到 -198°C。在这样低的温度下，铝并不变脆。因此，铝具有很大的强度-重量比。

③ 铝具有良好的防腐性能。铝表面在空气中生成一层光滑的、像金刚石一样硬的氧化铝薄膜，它像玻璃一样透明，但是紧紧地粘附在铝上，这是铝的天然保护膜，其厚度大约是 2×10^{-5} 厘米。此外，还可以用阳极氧化或电镀的办法，在铝材或铝制品的表面上涂上色彩鲜艳的氧化膜，所以铝是一种经久耐用的金属材料，在建筑方面获得广泛的应用。

④ 铝是一种优良的导电材料。以重量对重量而论，铝比其他任何金属都能更好地导电。按照传导等量电流计算，铝的导电截面积大约是铜的1.6倍，然而铝的重量只有铜的50%。所以用铝做导电材料，可以节省投资费。

⑤ 铝具有良好的导热、反光性能。铝的导热性能差不多是不锈钢的10倍。因此它是制造机器活塞、热交换器、冷却翅板、饭锅、电烫斗等的理想材料。此外，由于铝具有良好的反射光和热的能力，所以铝可用来制造反光镜，又可用作保温材料。实际上铝可反射出多至95%的热线。

⑥ 铝没有毒性，因而不会影响用它来包装的食品的味道和质量。

⑦ 铝没有磁性。铝不会产生附加磁场，所以在精密仪器中不会起干扰作用。

⑧ 铝易于加工。可用一般的方法把铝切割、锯、焊或钻孔。铝锭易于压延或拉丝。

⑨ 铝的再利用率很高，现在西德四分之一的铝是从废铝回收而得，而其他许多金属望尘莫及。废铝再熔时所用的能量只有生产原铝的5%。

铝的主要物理性质列在表1-3上。

现在工业国家中铝的用途分配^[7]情况大致如下：建筑工业占25%，交通运输工业占20%，电力工业占15%，食品工业占15%，日用品工业占10%，机械工业占10%，其他占5%。在建筑工业方面，包括用铝合金来做建筑材料，用铝制造太阳能收集器等。在交通运输方面包括飞机和汽车制造等。现在每辆汽车上平均用铝量约为50公斤，而西德1978年新的波尔舍牌汽车上用铝达236公斤。由于车身重量减轻，可节省大量汽油，这比制造这些铝所费的能源省得多。今后车辆上用铝量有明显增加的趋势。船舶和火车车厢部件也用铝制作。在电力输配方面，铝的应用早已占首位，现在美国90%以上的高压导线用铝制作。在食品包装方面，从仓库储槽到罐头食品盒子，以至于饮料罐，都可用铝制造。铝

表 1-3 铝的主要物理性质

原子序数	1354
相对原子量	26.98154
外层电子构型	$3S^2, 3p^1$
晶 系	面心立方
原子半径 (Å)	1.43
离子半径 (Å)	0.86
密度 (克/厘米 ³)	20℃ (固态) —2.699
	660℃ (液态) —2.3
比热 (卡/克)	25℃ (固态) —0.215
熔点 (℃)	659
沸点 (℃)	2467℃
熔化热 (卡/克)	94.9
蒸发热 (卡/克)	2595
燃烧热 (卡/克原子)	133
导热系数 (卡/厘米·秒·℃)	20℃, 约0.50
平均线膨胀系数 ($10^{-6}/℃$)	20~100℃, 24.0
导电系数 (欧姆 ⁻¹ ·厘米 ⁻¹)	20℃, $(36\sim37) \times 10^{-4}$
电化学常数 (克/安培小时)	0.3356
(安培小时/克)	2.980

箔在包装方面已有广泛的用途。由于铝能够很好地把强度高、抵抗腐蚀和重量轻结合起来,所以在设计、制造和使用方面不仅节省费用而且还节省能源。

各国铝的用途,由于国情不同而有差异。美国以建筑业消耗的铝量为最多,西德则以运输工业居首位。下面举例列出这两个国家的铝的用途分配。

美国 (1974年总消费量494.2万吨)

① 建筑业	121.1万吨	占24.5%
② 运输工业	95.8万吨	占19.4%
③ 电气工业	72.2万吨	占14.6%
④ 食品工业	89.4万吨	占18.1%
⑤ 日用品工业	45.4万吨	占9.2%
⑥ 机械工业	40.9万吨	占8.3%
⑦ 其 它	29.2万吨	占5.9%
总 计	494.0万吨	100.0%