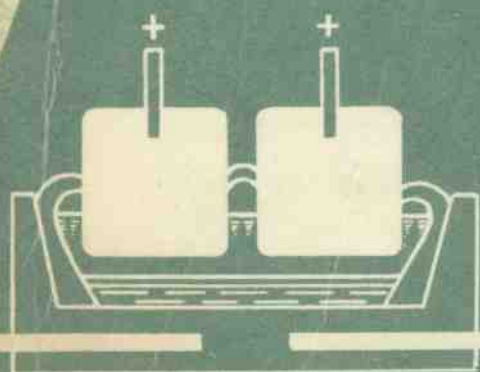


[挪威]

K·格罗泰姆 著
H·克望德
邱竹贤 等译

Hall- Héroult

霍尔-埃鲁法 炼铝的新认识



东北工学院出版社

霍尔-埃鲁法炼铝的新认识

邱竹贤 等译 李席孟 校

[挪威] K·格罗泰姆 (Grjotheim) 著
H·克望德 (Kvande)

东北工学院出版社

内 容 简 介

本书是根据凯·格罗泰姆 (Kai Grietheim) 和哈·克望德 (Halvor Kvande) 所编的“Understanding the Hall-Heroult Process for Production of Aluminium” (联邦德国铝业出版社, 1986) 一书翻译而成。全书由当代挪威铝工业界的七位专家学者协作写成, 分6章, 涉及铝电解的能量平衡, 热化学和理论能量消耗; 磁场影响; 炭素基础和原理; 融盐理论, 电解质性质和添加剂; 电化学原理和电流效率; 铝电解技术进展。内容充实新颖, 是一本总结性的著作。

本书分别由东北工学院的邱竹贤 (第1章)、魏庆斌 (第2、6章)、狄鸿利 (第3、5章) 和冯乃祥 (第4章) 翻译, 最后由李席孟校阅并统一整理。

本书可用作高等学校有色冶金专业的研究生和高年级学生的教材, 也可供炼铝厂及科研、设计单位的工程技术人员和研究人员的参考。

霍尔-埃鲁法炼铝的新认识

邱竹贤 等译 李席孟 校

东北工学院出版社出版
(沈阳·南湖)

东北工学院出版社发行
沈阳市益华印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 7.25 字数: 163千字

1989年8月第1版

1989年8月第1次印刷

印数: 1~1000册

责任编辑: 王秀莲

责任校对: 科志

封面设计: 鄂承宗

ISBN 7-81006-102-X/TB·7 定价: 1.41元

序

本书作者，无论是在铝电解槽生产操作，还是铝电解的研究和开发工作方面，都有丰富的经验。作者试图填补目前存在的有关霍尔-埃鲁法炼铝的基础教材与已发表的文献中科学论文课题之间的脱节之处，目的在于对霍尔-埃鲁法的理论基础作一新的概括。其中涉及热化学、磁学、碳素化学、融盐化学和电化学的基本原理。最后，把这些原理结合近年来铝冶炼方面已经取得的应用性进展加以讨论。

基于这种想法，作者撰写了这本铝电解教材，也许对大学和专科学生以及教冶金和电化学的教师是有益的。本书可当作融盐电化学课程的一本综合性教材。本书只做了一般性的介绍，所以也希望可供铝冶炼方面只有初步认识的人们阅读。此外，从事铝工业的人们在阅读本书之后也能得到裨益。因为它除了提供较为基本的材料之外，还对铝生产的若干重要方面作了评述。所以，本书也可用作铝公司举办的内部理论讲习班的教材。至于如要对有关问题作深入的了解，建议读者阅读下列教材：K·格罗泰姆 (Grjotheim)，C·克罗恩 (Krohn)，M·马林诺夫斯基 (Malinovsky)，K·马其索夫斯基 (Matiasovsky) 和 J·汤斯塔 (Thonstad) 所著的“铝电解——霍尔-埃鲁法基础”，以及 K·格罗泰姆和 B·J·威尔奇 (Welch) 所著的“铝电解厂技术”二书。这两本书都是由联邦德国铝业出版社 (Aluminium-Verlag) 出版的。

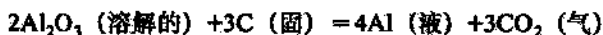
本书作者感谢 Norsk Hydro a.s. 公司和 Ardal—

Sunndal Verk a · s · (ASV) 公司允许在本书中登载他们的有关材料。特别要感谢 K · 克望姆 (Kvam) 的技术帮助, 以及 T · 塔拉尔林 (Tharaldsen) 为本书设计了封面图案。还要感谢挪威皇家科学技术委员会 (NTNF) 所给予的经济援助。

K · 格罗泰姆, H · 克望德
1986 年 9 月, 于奥斯陆

前 言

以发明者姓氏命名的霍尔-埃鲁法，是电解溶解在熔融冰晶石 (Na_3AlF_6) 中的氧化铝 (Al_2O_3) 而得铝的。在熔融的铝阴极上生成铝，并在炭阳极上生成氧。氧与炭起反应并消耗炭，生成二氧化碳。其化学总反应式可写成：



虽然电解过程的机理尚未完全明了，但是一般认为，熔融的冰晶石完全解离成钠离子 (Na^+) 和六氟铝酸离子 (AlF_6^{3-})。后者又部分地解离成四氟铝酸离子 (AlF_4^-) 和氟离子 (F^-)。钠离子在电解液中传送大部分电流，而沉积在阴极上的仍是铝。因此，阴极反应也许有 AlF_6^{3-} 和 AlF_4^- 参与。

氧化铝溶解在熔融的冰晶石中，生成若干种不同的铝-氧-氟离子。这些离子迁移至阳极，并提供氧离子以生成二氧化碳。在阳极气体中也含有来自电解质的氟化物散发物，它在排入大气之前先通过气体净化系统。

人们对所发生的各种化学和电化学过程的进一步了解，提出了若干种电解质组成的方案。在电解液中加入几种少量的氟化物，可降低电解质温度，并提高电解过程的效率。其中，氟化铝 (AlF_3) 是最通常的添加剂，实际上现在所有电解槽都采用了相对于冰晶石的过量氟化铝。此外，电解质中经常含有一定数量的氟化钙 (CaF_2)，它来源于原料氧化铝中的杂质氧化钙 (CaO)，但是在某些情形下，也特意加入氟化钙。

按照法拉第定律，1 法拉第电量 (96.48kC) 理论上应产出 1 克当量铝 (9.0g)。然而实际上只产出 85% 至 90% 的铝量。电流效率的损失主要由于铝被二氧化碳的再氧化，生成了氧化铝和一氧化碳所造成的。

在霍尔-埃鲁法中，槽电压一般为 4~5V，而能量消耗基本上是在 46.8~64.8MJ 之间。因此，此法的能量效率只有 40% 左右，大量的能量输入以热能的形态损失在周围的环境中。从小型的 40kA 自焙阳极电解槽起直到现代大型的接近 300kA 的预焙阳极电解槽，在各个炼铝厂内，槽电流有很大的差异。

现代的氧化铝电解槽有一长方形的钢壳，内部通常砌筑保温用的耐火材料。再以内是预焙的阴极炭块，其中装配有钢质导电棒。保温层是经过调整的，以使电解槽保持良好的热平衡。在侧部炭块的内壁上有一层凝固的电解质保护层，但是在水平的底部炭阴极上不应有此层保护层，因为铝液直接同此炭块接触。

电解槽的消耗性阳极有两种基本形式：自焙阳极和预焙阳极。连续自焙阳极是由石油焦和煤焦油沥青构成的糊形成的。当阳极在长方形的钢套中往下移动时，阳极糊就被电解槽内产生的热量焙烧了。在多数情形下，电流经过垂直的导电棒（它与阳极母线联接）进入自焙阳极中，以前曾经用过①水平的导电棒。预焙阳极也用由同样的物料构成，但是沥青含量低些。阳极糊被压成块子，然后在阳极焙烧炉内加热到 1100~1200℃。用一根金属导杆把阳极吊在电解质内，并且把电流从阳极母线导至阳极炭块。预焙阳极按照规

①这是指挪威铝工业状况而言的。

定的时间进行更换。通常是 22 天左右，每当它们的高度接近于原来高度的四分之一时，就需要更换。由于大多数电解槽大约有 20 块阳极，所以每台电解槽每天至少要换一块阳极。

在自焙阳极电解槽以及某些预焙阳极电解槽上，在打开自形成的凝固电解质结壳时，沿槽侧加入氧化铝。此种结壳把氧化铝托住，让它在下次加入电解液之前进行预热和干燥，此种结壳既是一种保温体，也是电解质中氟化物散发物的吸收剂。在现代预焙阳极电解槽上，氧化铝沿槽的中心线自动加入。此种自动的中部“打壳与下料”装置包括一根钢的打壳棒，它把结壳击穿，同时把面上的氧化铝推入电解液内。然后，从槽上的氧化铝料箱中滴下既定数量的氧化铝，重新形成结壳。最新发明的氧化铝“点式下料”，是大型现代电解槽的一个最重要的特点。点式下料器（棒），在很短的时间间隔周期内，沿着电解槽的中心线，在 2 个，3 个或 4 个位置上，把电解质结壳击穿，形成小洞。这样，就把少量的氧化铝（每隔 1~2min 加入 1~2kg）加入电解液内，接近于形成连续加料系统。最终，每天或每两天一次从电解槽中取出铝液，虹吸入抬包内。在运往铸造部之前，铝液要经过称量。

目 录

序

前言

1. 能量平衡原理, 热化学和理论能量消耗

内容提要	(1)
引言	(1)
1.1 热力学基本原理	(2)
1.1.1 热力学体系	(2)
1.1.2 内能 (U)	(3)
1.1.3 功 (W)	(4)
1.1.4 热 (q)	(5)
1.1.5 功与热	(5)
1.1.6 热的测定	(6)
1.1.7 热力学第一定律	(6)
1.1.8 热焓	(7)
1.1.9 熵	(7)
1.1.10 热力学第二定律	(9)

1.1.11 能量函数	(9)
1.1.12 平衡的判据	(10)
1.1.13 最大功	(11)
1.2 霍尔-埃鲁法的能量需要	(12)
1.2.1 ΔH_{R} 的热力学计算	(13)
1.2.2 可逆分解电压的计算	(17)
1.2.3 电压平衡	(19)
1.2.4 能量平衡	(22)
1.2.5 热平衡	(24)
1.3 节能的途径	(27)
参考文献	(29)
符号表	(31)

2. 磁场的影响

内容提要	(32)
引言	(32)
2.1 定义	(32)
2.1.1 长圆柱形导体	(35)
2.1.2 铝电解槽的磁场	(36)
2.1.3 磁性材料的影响	(38)

2.2 根据阴极槽壳外部电流计算磁场的 近似方法.....	(42)
2.3 精密计算磁性材料对磁场影响时 所宜考虑的问题	(45)
2.4 铝液和电解液中的电磁推动力	(46)
2.5 铝液中的电流分布	(52)
2.6 电解槽中铝液的流动	(55)
2.7 铝液水平的变动与其表面的不稳定性	(58)
2.8 母线设计	(65)
参考文献	(75)
符号表	(76)

3. 炭素: 基础理论与原理

'内容提要	(78)
引言	(78)
3.1 结晶碳的基本结构	(79)
3.1.1 石墨	(79)
3.1.2 金刚石	(83)
3.2 碳的结构变体	(84)

3.2.1	无定形碳	(84)
3.2.2	玻璃碳	(85)
3.2.3	碳纤维	(85)
3.3	碳的来源: 纯度与结构	(86)
3.3.1	概述	(86)
3.3.2	煤	(86)
3.3.3	天然石墨	(87)
3.3.4	高纯碳	(88)
3.4	碳的相变与结晶	(89)
3.5	霍尔-埃鲁法中炭素制品的原料	(91)
3.5.1	阳极原料	(91)
3.5.2	槽内衬原料	(99)
3.6	炭素材料的制造	(102)
3.6.1	概述	(102)
3.6.2	配方	(103)
3.6.3	骨料炭预热	(108)
3.6.4	混捏	(108)
3.6.5	成型	(109)
3.6.6	焙烧	(110)

3.6.7	石墨化.....	(113)
3.6.8	炭素制品的性质.....	(113)
3.7	铝电解槽中炭的用途和作用	(114)
3.7.1	概述.....	(114)
3.7.2	电极反应.....	(117)
3.7.3	阳极消耗.....	(118)
3.7.4	电解槽炭衬.....	(129)
	参考文献	(134)
	符号表	(136)
4.	融盐理论, 电解质性质和添加剂影响	
	内容提要.....	(137)
	引言.....	(137)
4.1	融盐.....	(138)
4.1.1	理想混合熔的计算.....	(138)
4.1.2	融盐体系中应用冰点下降法的理论基础.....	(140)
4.2	电解质的结构	(143)
4.2.1	氧化铝的溶解.....	(147)
4.2.2	阳极反应.....	(148)
4.2.3	阴极反应.....	(149)

4.2.4	金属在电解质中的溶解.....	(150)
4.2.5	CaF_2 , LiF 和 MgF_2 添加剂的使用	(152)
4.2.6	工业电解质组成.....	(153)
4.2.7	电解质的化学稳定性.....	(153)
4.3	添加剂对电解质物理-化学性质的影响 ...	(154)
4.3.1	液相线温度.....	(155)
4.3.2	氧化铝溶解度.....	(156)
4.3.3	氧化铝的溶解速度.....	(157)
4.3.4	电导率.....	(157)
4.3.5	密度.....	(158)
4.3.6	界面张力.....	(160)
4.3.7	粘度.....	(161)
4.3.8	电解质的挥发损失.....	(162)
4.3.9	物理-化学性质与电流效率	(163)
4.3.10	最佳电解质组成	(164)
	参考文献.....	(166)

5. 电化学原理与电流效率

内容提要.....	(169)
引言.....	(169)

5.1 电化学基本原理	(170)
5.1.1 电荷与电流	(170)
5.1.2 电解与电极特性	(171)
5.1.3 电极电位与过电压	(172)
5.1.4 铝电解槽的槽电压	(175)
5.1.5 槽电压的自动控制	(178)
5.1.6 法拉第定律	(179)
5.1.7 电流效率	(180)
5.1.8 霍尔-埃鲁法中的状态参数	(181)
5.2 电流效率降低的因素	(184)
5.2.1 CO_2 与铝液间的二次反应	(185)
5.2.2 设计与操作因素对二次反应速度的影响	(190)
5.2.3 其他形式的电流效率损失	(194)
参考文献	(197)
符号表	(199)
6. 技术进展	
内容提要	(202)
引言	(202)
6.1 化学工艺	(202)

6.1.1 电解质.....	(202)
6.1.2 氧化铝.....	(203)
6.1.3 加料.....	(203)
6.2 自动化与过程控制.....	(204)
6.3 机械化	(204)
6.4 电磁场	(205)
6.5 阴极.....	(205)
6.6 阳极.....	(206)
6.7 热平衡	(207)
6.8 环境保护	(207)
6.9 数学模型	(208)
6.10 增大槽尺寸	(208)
6.11 试验槽	(209)
6.12 电流效率.....	(209)
6.13 能量消耗.....	(210)
6.14 基础研究.....	(210)
6.15 炼铝新方法	(211)
6.16 将来的改进与需要	(211)
参考文献	(214)

1. 能量平衡原理，热化学和理论 能量消耗

K·格罗泰姆，R·胡格伦，H·克望德

内容提要

本章的第一部分，运用热力学第一和第二定律对必需的基本热力学原理加以介绍。在第二部分中，计算了霍尔-埃鲁法的能量需要，并且讨论了铝电解中电压平衡和能量平衡的原理。

引言

由于能源危机，造成了如下事实：铝工业也在加紧致力于节能。因此，近年来人们加强了对铝电解槽能量平衡的研究。由于冶金过程中的热量损失通常是未知数，所以，此种平衡通常称为热平衡。正如其命名所含的意义，此种平衡只不过是铝电解槽为标志的化学体系中发生能量改变时的一种会计方法，可以把它比拟作为银行帐目的检查，而且差不多是一种连续的检查。

让我们把支票户头作为一个“体系”看待。在任何时间下的货币平衡表示此体系的平衡状态，这里，货币就是象能量那样的资金（或者，物料平衡中的物料量）。体系同环境之间的传递，相当于存取货币，而利息、支票费等等则相当于体系内部的产量或消耗量。简单体系的平衡式是