

高等学校教学用书

铝 电 解

(第 2 版)

GAODENG

XUEXIAO

JIAOXUE

YONGSHU

冶金工业出版社

高等学~~校~~教~~学~~用~~书~~

铝 电 解

(第二版)

东北大学 邱竹贤 主编

冶金工业出版社

(京)新登字 036 号

图书在版编目(CIP)数据

铝电解 / 邱竹贤主编. — 2 版. — 北京: 冶金工业出版社, 1995
高等学校教学用书

ISBN 7-5024-1608-0

I. 铝… II. 邱… III. 氧化铝电解—高等学校—教材
IV. TF111.52

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 13213 号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

怀柔县东茶坞印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1995 年 5 月第 1 版, 1995 年 5 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 12.25 印张; 320 千字; 379 页;

1-1000 册 8.70 元

第二版前言

本书第一版自1982年6月问世，已经有十多年。因铝工业发展迅速，其内容不能满足客观的需要，现根据有色金属冶金专业《铝电解》课程现行的教学大纲进行修订。修订本的主要内容包括：铝电解的基本理论；铝电解生产的工艺技术；铝电解槽的设计与计算基础；烟气净化与综合利用以及铝的精炼等。全书共分十七章，分别由东北大学邱竹贤（一、二、三、四、九、十、十一、十二、十三章）和沈时英（五、六、七、八、十五章）及中南工业大学蔡祺风（十四、十六、十七章）编写。沈阳黄金学院高子忠、东北大学路忠胜参加了审稿工作。全书由邱竹贤主编。

本书除作教学用书外，亦可供从事铝冶金的科研、设计与工业生产部门有关人员参考。

编 者

1993年10月

前 言

本书是根据一九七七年冶金工业部高等院校教材工作会议制定的教学计划和有色金属冶炼课程教学大纲编写的，为有色冶炼专业教学用书。其主要内容包括铝电解的基本理论；铝电解生产的工艺技术；铝电解槽的设计与计算基础；烟气净化与综合利用以及铝的精炼等。全书共分十八章，分别由东北工学院邱竹贤（一、二、三、四、五、十、十一、十二、十三、十四章）和沈时英（六、七、八、九、十六章）及中南矿冶学院蔡祺风（十五、十七、十八章）编写。东北工学院赵恒先参加了全书的整理和校阅工作。全书由邱竹贤主编。

本书除作教学用书外，亦可供从事铝冶金的科研、设计与工业生产部门有关人员参考。

编 者

1981年6月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 炼铝简史和现状	(1)
第二节 铝的性质和用途	(3)
思考题	(7)
第二章 铝电解的原料和材料	(8)
第一节 铝电解生产流程概述	(8)
第二节 铝电解的原料——氧化铝	(9)
第三节 铝电解的熔剂——氟盐	(11)
第四节 铝电解的阳极材料	(14)
思考题	(21)
第三章 铝电解槽	(22)
第一节 铝电解槽的发展	(22)
第二节 工业铝电解槽的构造	(24)
第三节 新型铝电解槽	(37)
第四节 铝电解槽系列	(43)
思考题	(45)
第四章 铝电解质体系及其性质	(46)
第一节 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 系相图	(46)
第二节 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 系性质	(51)
第三节 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系相图	(61)
第四节 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系性质	(63)
第五节 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系相图	(68)
第六节 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系性质	(71)
第七节 工业铝电解质及其添加剂	(73)
第八节 铝电解质各组份的分解电压	(82)
思考题	(92)
第五章 铝电解机构	(93)

第一节	电解质各组分的的基本热力学数据	(93)
第二节	电解质各组分的活度	(97)
第三节	冰晶石-氧化铝熔体结构	(101)
第四节	两极上的放电反应	(109)
思考题		(110)
第六章	两极副反应	(111)
第一节	阴极副反应	(111)
第二节	阳极副反应	(128)
第三节	阳极效应	(138)
思考题		(150)
第七章	铝电解的电流效率	(151)
第一节	电流效率的基本概念	(151)
第二节	电流效率降低的原因	(155)
第三节	电流效率与各种因素的关系	(156)
第四节	工业铝电解槽短时间电流效率的测定 ..	(168)
第五节	电流效率的数学表达式	(175)
思考题		(178)
第八章	铝电解的电效率	(179)
第一节	基本概念	(179)
第二节	理论电耗	(180)
第三节	平均电压和电流效率在电耗率中的 作用	(182)
思考题		(184)
第九章	铝电解的生产技术	(185)
第一节	铝电解槽的焙烧	(185)
第二节	铝电解槽的启动	(189)
第三节	铝电解槽的启动后期	(191)
第四节	铝电解槽正常生产的技术特征	(193)
第五节	铝电解槽的常规作业	(201)
第六节	增加铝产量	(209)

第七节	节省电能	(213)
第八节	提高原铝质量	(222)
第九节	节省原材料——物料平衡	(226)
第十节	调整电解质的酸碱度	(228)
第十一节	病槽治理	(232)
第十二节	降低原铝生产成本	(234)
思考题		(236)
第十章	铝电解槽的磁场、温度场和气体流动场	(237)
第一节	磁场和电磁力的基本概念	(237)
第二节	导电母线的配置方案与铝液镜面 形状	(239)
第三节	磁场对铝电解槽生产的影响	(243)
第四节	铝电解槽的温度场	(245)
第五节	铝电解槽的气体流动场	(247)
思考题		(248)
第十一章	铝电解生产过程的机械化和自动化	(249)
第一节	铝电解生产的机械化	(249)
第二节	铝电解生产的计算机控制	(250)
第三节	氧化铝浓度的自动控制	(251)
思考题		(255)
第十二章	铸锭	(256)
第一节	原铝的质量和等级	(256)
第二节	铝液净化	(258)
第三节	铸锭	(260)
第四节	质量调配	(263)
思考题		(264)
第十三章	铝电解槽的破损与维护	(265)
第一节	阴极内衬的破损	(265)
第二节	延长电解槽的使用期	(269)
思考题		(270)

第十四章 烟气净化与回收利用	(271)
第一节 铝电解槽的污染物及其产生	(271)
第二节 氟化物散发量计算与氟平衡	(274)
第三节 烟气收集	(275)
第四节 烟气净化与回收利用	(278)
思考题	(286)
第十五章 铝电解槽设计与计算基础	(287)
第一节 铝电解槽电参数的选择	(287)
第二节 铝电解槽结构参数的选择	(292)
第三节 铝电解槽各导电部件合理尺寸的 确定	(295)
第四节 铝电解槽的电压分配	(303)
第五节 铝电解槽的能量平衡	(318)
第六节 铝电解槽的电耗分配与电压分配的 关系	(337)
思考题	(338)
第十六章 铝精炼	(339)
第一节 概述	(339)
第二节 三层液电解法制取精铝	(340)
第三节 凝固提纯法制取精铝	(351)
第四节 高纯铝的制取	(353)
思考题	(355)
第十七章 炼铝新方法	(356)
第一节 电热法熔炼铝硅合金	(356)
第二节 从铝硅粗合金中提取共晶铝硅和 纯铝	(364)
第三节 氯化铝电解法炼铝	(367)
思考题	(373)
参考文献	(374)

第一章 绪 论

第一节 炼铝简史和现状

铝是一种轻金属。轻金属和重金属通常依比重来划分。比重小于 5.0 者称为轻金属。轻金属当中，除铝 (Al) 以外，还有镁 (Mg)、铍 (Be)、钙 (Ca)、锶 (Sr)、钡 (Ba)、锂 (Li)、钾 (K)、钠 (Na)、铷 (Rb)、铯 (Cs)、钛 (Ti) 等十多种金属。

铝的化合物在自然界中分布极广。地壳中铝的含量约为 8% (重量)，仅次于氧和硅，居第三位。在各种金属当中，铝居首位。铝的化学性质十分活泼，所以很少发现自然铝。自然界中共计有 250 多种含铝矿物，其中最常见的是铝硅酸盐族，以及他们的风化产物粘土。其余的重要化合物是水合氧化物，例如铝土矿。铝土矿是现代铝工业上的主要炼铝原料。我国河南、贵州、广西、山西、山东等省都蕴藏着丰富的铝土矿，浙江、安徽等省有丰富的明矾石矿。

炼铝的历史可划分两个阶段：化学法炼铝和电解法炼铝阶段⁽¹⁾。

一、化学法炼铝阶段

1825 年丹麦厄尔斯塔 (Ørsted) 首先用钾还原氯化铝得铝。1845 年德国韦勒 (Wöhler) 把氯化铝蒸气通过钾熔液表面，得到金属铝珠。法国特维耳 (Deville) 用钠还原 $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$ 的络合盐也得到金属铝。法国用钠还原法建立了小厂。当时称铝为“泥土中的银子”。1865 年俄国别凯托夫提议用镁还原冰晶石来炼铝。这一方案后来在德国盖墨林根铝镁工厂里采用。

自从 1887~1888 年间开始用电解法炼铝之后，化学法炼铝便渐渐停顿。在整个化学法炼铝阶段里大约总共生产了 200t 铝。

二、电解法炼铝阶段

1854年德国本生(Bunsen)电解 $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$ 熔盐得到金属铝。当时,用蓄电池做电源,由于价格太贵而且不能获得大电流,因而不能进行工业性电解试验。1867年发明了发电机并在1880年加以改进,这种电源才可用于工业生产。1883年美国布雷德莱(Bradley)提出了冰晶石-氧化铝熔盐电解方案。三年之后即1886年,美国霍尔(Hall)和法国埃鲁(Hérault)不约而同地通过实验申请了冰晶石-氧化铝熔盐电解法的专利。这就是历来称呼的霍尔-埃鲁法。

冰晶石-氧化铝电解法发明一百多年以来,全世界的铝产量已有很大的增长。1890年是化学法和电解法的交替时代,铝的年产量只有180t左右。1970年达到1000万t,1980年1625万t,1994年约2000万t。表1-1是全世界历年铝产量的统计表,表1-2是世界主要产铝国家的铝产量统计表,其中有的是估计数字。以上均指原铝产量。

表 1-1 全世界历年铝产量表

年份	产量(万 t)	年份	产量(万 t)	年份	产量(万 t)
1890	0.018	1940	78.04	1980	1800
1900	0.669	1950	150.69	1985	1800
1910	4.4	1960	453.72	1990	1900
1920	12.71	1970	1025.7	1992	1950
1930	26.97	1975	1269.32	1994	约 2000

表 1-2 1992 年世界主要产铝国的铝产量

国家	产量(万 t)	国家	产量(万 t)	国家	产量(万 t)
美国	405	澳大利亚	125	挪威	86
前苏联	350	巴西	110	德国	60
加拿大	190	中国	100		

目前炼铝的方法仍然以氧化铝电解法为主。多年以来,为了探讨新的炼铝方法,曾经试验了多种炼铝新方法,其中有成效的是铝矿直接还原熔炼铝硅合金,以及氯化铝电解法。我国正在大力发展铝工业,1992年原铝产量超过100万t,是世界上一个主要产铝国家。

第二节 铝的性质和用途

铝是一种银白色的金属,它以轻而兼备其他各种特性著称。铝的原子序数为13,原子量(1987年)26.981539,外层电子构型为 $3s^23p^1$,原子半径 $1.43\text{\AA}$,离子半径 $0.57\text{\AA}$ 。表1-3上列举出99.5%铝和99.99%铝的各种主要物理性质。

在室温下,铝的导热系数大约是铜的1.5倍。铝线的导电系数大约是铜线的60%。铝的比热比其他金属大得多,是铁的2倍,是铜和锌的2.5倍。铝的熔化热也很大(396.8J/g ,99.99%铝)。铝具有良好的延性和展性,因此可以拉成铝线,压成铝板和铝箔。

铝在空气中生成一层致密的氧化铝薄膜,其厚度约为 $2\times 10^{-5}\text{cm}$ 。这层薄膜可防止铝继续被氧化,从而提高了铝的抗腐蚀能力。

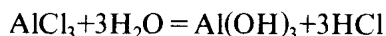
铝可溶于盐酸、硫酸和碱液。但冷硝酸不论稀、浓对铝都不起作用。硝酸加热之后,与铝发生强烈反应。

在空气中强烈加热铝粉或铝箔,铝即燃烧并产生炫目的亮光,生成氧化铝。每摩尔 Al_2O_3 的生成热为 1672kJ 。

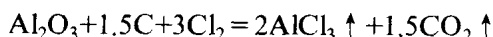
在铝的卤化物当中,氟化铝(AlF_3)在常压下不熔化,在 1260°C 时升华。氟化铝和碱金属氟化物(MF_x)生成铝氟酸盐,已知有三种型式: MAlF_4 、 M_2AlF_5 、 M_3AlF_6 。后者是冰晶石型化合物,有钠冰晶石($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$)、锂冰晶石($3\text{LiF}\cdot\text{AlF}_3$)和钾冰晶石($3\text{KF}\cdot\text{AlF}_3$)等几种。在氧化铝电解中用作熔剂的是钠冰晶石,它通常简称为冰晶石。

铝和氯在高温下起反应,生成氯化铝。氯化铝在 180°C 升

华，因此，仅能在加压情形下测得其熔点（192.6℃）。气态氯化铝在其升华点附近为双聚分子（ Al_2Cl_6 ），但到 800℃ 时全部分解成单分子（ AlCl_3 ）。氯化铝吸水性很强，易于水解。在水解时生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 HCl ：

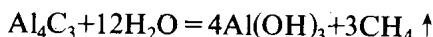


生成的 HCl 溶解在空气中的水蒸气内，呈发烟现象。工业上氯化铝是由氧化铝和碳在高温（700~800℃）下与氯气起作用而制取：



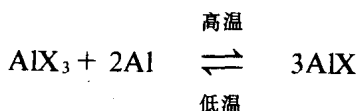
铝和硫在温度 1000℃ 以上时，反应生成硫化铝（ Al_2S_3 ），其熔点为 1100℃。硫化铝遇水分解，生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 H_2S 。也可从熔融的硫化铝中电解出铝。

铝和碳在高温下反应生成碳化铝（ Al_4C_3 ）冰晶石可以催化此反应。碳化铝呈黄色，遇水即分解，生成氢氧化铝和甲烷：



铝有多种低价化合物（如 AlF 、 AlCl 、 Al_2S 、 Al_2O 等）。如上所述，铝原子的外层电子构型是 $3s^2 3p^1$ 。如果失去 $3p$ 轨道上的一个电子，则生成一价铝离子 Al^+ ，如果同时失去 $3p$ 轨道上的一个电子和 $3s$ 轨道上的一个电子，则生成二价铝离子 Al^{2+} ，如果同时失去 $3p$ 轨道上的一个电子和 $3s$ 轨道上的二个电子，则生成三价铝离子 Al^{3+} 。表 1-4 为铝原子的电离势值。

一级电离势与二级电离势之间的差值很大，表明在铝原子中 $3p$ 电子跟核心的结合力较弱，因此容易生成一价铝化合物。一价铝化合物通常是由铝同铝的三价化合物（ AlCl_3 或 AlF_3 ）在高温下起反应而生成。它在高温下稳定，但在低温下歧解成铝和铝的三价化合物：



应用这个原理，可从不纯的铝中提取纯铝⁽³⁾。

表 1-3 铝的物理性质⁽²⁾

性 质	纯铝 99.5%	精铝 99.99%
空间点阵		面心立方
晶格距离 ($\times 10^{-8}\text{cm}$)		4.0413
密度 (g/cm^3)	2.70 (20℃)	2.6989 (20℃)
体积增长率 (%)	6.5	2.38 (700℃)
压缩性 ($10^6 \cdot \text{cm}^2/\text{kg}$)	1.45 (20℃) 1.70 (200℃)	
平均线膨胀系数 ($10^6 \cdot \text{K}^{-1}$)	24.0 (20~100℃) 25.8 (20~300℃) 27.9 (20~500℃) 28.5 (20~600℃)	23.86 (20~100℃) 25.45 (20~300℃) 27.68 (20~500℃)
线收缩率 (%)	1.7~1.8 (650~20℃)	
比热 ($\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$)	0.894 (20℃) 1.024 (300℃) 1.128 (658℃) 1.045 (700℃)	
熔点 (℃)	658	660.24
熔化热焓 (J/g)	386.2	396.6
($\text{J}/(\text{g} \cdot \text{mol})$)	10428	10680
蒸气压 (Pa)	133.3 (1540℃) 1333 (1780℃) 5332.8 (1853℃) 13332 (2080℃) 53328 (2320℃) 101325 (2467℃)	
蒸发热焓 (J/g)	11286	
($\text{J}/(\text{g} \cdot \text{mol})$)	304826	
燃烧热焓 ($\text{kJ}/(\text{g} \cdot \text{mol})$)	556	
导热率 ($\text{J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$)	2.09 (0℃) 2.17 (200℃)	
导电率 ($10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	26~26.5 (20℃) 在 300℃ 下软化退火 34~35 (20℃) 在 500℃ 下软化退火 33 (20℃) 铸造	
电化当量 ($\text{g}/(\text{A} \cdot \text{h})$)	0.3356	
($(\text{A} \cdot \text{h})/\text{g}$)	2.980	

表 1-4 铝原子的电离势值

生成的离子	失去的电子	电离势 (kJ / (g · mol))
Al ⁺	3b	573.9
Al ²⁺	3b, 3s ¹	1800.0
Al ³⁺	3b, 3s ¹ , 3s ²	2725.8

铝的用途很多。它的应用有三种形式，纯铝、高纯铝和铝合金。

铝合金与钢相比，具有较大的强度-重量比率，故在工业上广泛应用。压延铝合金（例如硬铝合金，其组成是：Zn5%，Mg2.5%，Cu1%，Al 其余）的机械强度接近软钢，广泛用作结构合金材料。铸造铝合金（例如 Si16~19%，Cu4~5%，Fe0.6~1.1%，Mg0.45~0.85%，Ti0.2%，Mn0.1%，Al 其余）具有良好的机械强度，浇铸时流动性好，凝固时收缩率小，可用来制造汽车发动机。

在电气工业上用纯铝制造高压电线、电缆壳、导电板以及各种电工制品。

在交通运输方面，用铝合金制造汽车部件。现在每辆汽车的用铝量平均约为 80kg，今后还要不断增多。

铝合金在建筑上的应用愈来愈广，素色的或染色的铝合金可应用在建造工业或民用房屋、桥梁、船舶等。

在轻工业上用纯铝和铝合金制造各种生活用品和家具。铝可用来包装食品和饮料。

在冶金工业上可用纯铝还原高熔点金属（如铬、钨）和碱土金属（如钙、锶、钡）。纯铝或铝硅铁合金可用作炼钢脱氧剂或发热剂。

高纯铝具有特殊良好的性能，广泛应用在低温电工技术和其他重要领域。

铝是一种战略金属。在军工上用铝合金制造飞机、舰艇、装甲车和坦克的部件。以超音速喷气式飞机为例，其中铝合金用量

占总重量的 30%。导弹、人造卫星和宇宙飞船也都用大量的铝和铝合金。

近年来,铝在太阳能收集器的制造上得到广泛应用。铝的用途正在日益扩大^{〔3〕}。

1990 年美国铝的用途分配如下 (百万 t)^{〔4〕}

建筑业	1.21
交通运输工业	1.32
电力工业	0.59
容器和包装	2.17
机器制造工业	0.45
日用品等	0.50
其他	0.26
合计	6.50

思考题

1. 从炼铝的发展历史, 我们有何启发?
2. 铝的用途还可能有哪些新发展?

第二章 铝电解的原料和材料

第一节 铝电解生产流程概述

现代铝工业生产，主要采取冰晶石-氧化铝融盐电解法。直流电流通入电解槽，在阴极和阳极上起电化学反应。电解产物，阴极上是铝液，阳极上是 CO_2 和 CO 气体。铝液用真空抬包抽出，经过净化和澄清之后，浇铸成商品铝锭，其质量达到 99.5~99.8% Al。阳极气体中大约含有 70~80% CO_2 和 20~30% CO ，还含有少量氟化物和沥青烟气，经过净化之后，废气排入大气，收回的氟化物返回电解槽。图 2-1 是铝电解生产流程简图。

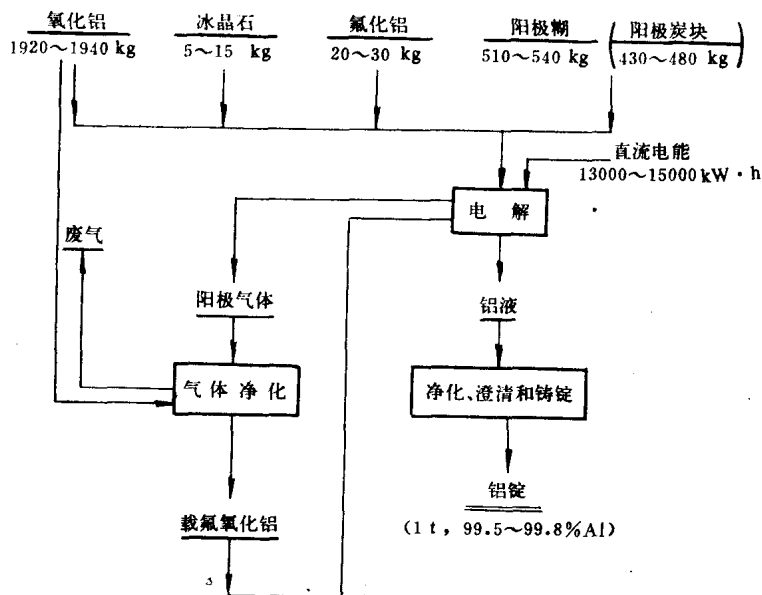


图 2-1 铝电解生产流程简图