

# 铝电解

冯乃祥 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

# 铝电解

冯乃祥 编著



化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心

·北京·

**图书在版编目(CIP)数据**

铝电解/冯乃祥编著. —北京: 化学工业出版社, 2006. 5  
ISBN 7-5025-8629-6

I. 铝… II. 冯… III. 氧化铝电解 IV. TF821.032.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 040804 号

---

**铝电解**

冯乃祥 编著

责任编辑: 窦 臻

责任校对: 战河红

封面设计: 九九设计工作室

\*

化学工业出版社 出版发行  
材料科学与工程出版中心  
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)  
购书咨询: (010)64982530  
(010)64918013  
购书传真: (010)64982630  
[http:// www.cip.com.cn](http://www.cip.com.cn)

\*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 26 字数 520 千字

2006 年 7 月第 1 版 2006 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8629-6

定 价: 49.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

# 前 言

铝是有色金属之首，产量与应用仅次于钢铁。由于其质量轻、导电性能好、抗氧化和加工性能好，而被广泛地应用于电力、运输、建材、机械、包装等领域。改革开放后，我国铝工业发展迅速，“七五”时期年产量不到 70 万吨，而 2004 年产量接近 600 万吨，电解铝厂超过 100 家，成为名副其实的产铝大国。电解铝厂的规模也有了很大的进步，我国已独立自主地开发成功了 300~350kA 的大型预焙阳极电解槽。高能耗、高污染的自焙阳极电解槽已基本被淘汰或被改造成了小型预焙槽。

虽然我国铝电解工业取得了很大的成绩，但也不能忽视我们在铝电解生产、工艺和技术等诸多方面与国外先进技术的差距。我国铝工业的快速发展，使电解铝厂对当代预焙槽炼铝知识与技术的需求也更加迫切，10 年前，就有出版社约笔者写这样的一本书。现在承蒙化学工业出版社出版此书，这要归功于东北大学材料与冶金学院有色金属研究所的领导和老师的鼓励与支持。

在内容方面，本书力图介绍国内外铝电解理论与技术方面的最新研究成果，对不同类型读者所关心的铝电解理论与生产的各个重要方面作了论述，同时也将笔者 35 年从事铝电解理论与技术研究工作的成果和经验融入此书，尽己所能使其成为深受我国铝冶金科技工作者喜欢阅读的一本书，并从中受益。

本书完稿后，彭建平、周祥宇、戚喜全、尤晶和姜艳丽花费了大量时间对文章、图表进行打字和校对，在此表示感谢。

笔者感谢李席孟教授在百忙中对本书的 1~8 章进行了仔细认真的审阅。

除此之外，还要感谢新中国第一任铝厂（抚顺铝厂）厂长，86 岁高龄的韦涵光老前辈，他一直关心中国铝工业的发展和进步，也特别关心此书的写作和出版，并给予大力的支持和鼓励。

最后还要感谢我的老师邱竹贤院士，他的言传身教、严谨治学、一生为中国铝工业的技术进步永不停息的奋斗精神永远是笔者的楷模。

谨以此书献给一向关心和支持笔者的同事和朋友以及科研和生产战线上的广大铝冶金工作者。

由于时间仓促，不当之处在所难免，恳请读者给予批评和指正。

冯乃祥

2006 年 5 月于东北大学

# 目 录

第 1 章 铝冶炼史 .....	1
1.1 铝在地壳中的存在 .....	1
1.2 铝冶炼工艺发展过程 .....	1
1.3 Hall-Héroult 铝电解槽结构的发展 .....	3
第 2 章 电解质熔体结构 .....	8
2.1 冰晶石熔体的成分 .....	8
2.2 冰晶石熔体的离子结构 .....	8
2.3 冰晶石熔体的分解反应 .....	9
2.4 $\text{CaF}_2$ 在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 熔体中的离解反应和离子结构 .....	14
2.5 $\text{LiF}$ 在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 熔体中的离解反应和离子结构 .....	15
2.6 氧化铝与部分添加剂在冰晶石熔体中溶解的热力学及离子结构 .....	16
2.6.1 氧化铝的溶解热 .....	16
2.6.2 $\text{CaF}_2$ 添加剂对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 溶解热的影响 .....	17
2.6.3 $\text{LiF}$ 添加剂对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 溶解热的影响 .....	17
2.6.4 添加 $\text{AlF}_3$ 对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 溶解热焓的影响 .....	18
2.6.5 有铝存在时 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的溶解热焓 .....	18
2.6.6 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相变热 .....	18
2.6.7 氧化铝在冰晶石熔体中的离子结构 .....	19
参考文献 .....	20
第 3 章 电解质的物理化学性质 .....	21
3.1 电解质中各组分的固相结构 .....	21
3.1.1 冰晶石 ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) .....	21
3.1.2 氟化铝 ( $\text{AlF}_3$ ) .....	21
3.1.3 氟化钙 ( $\text{CaF}_2$ ) .....	21
3.1.4 氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) .....	21
3.2 相图与电解质的初晶温度 .....	22
3.2.1 $\text{NaF-AlF}_3$ 二元系 .....	22
3.2.2 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ 二元系 .....	23
3.2.3 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元系 .....	24
3.2.4 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2$ 三元系 .....	26
3.2.5 $\text{Na}_4\text{AlF}_6\text{-CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 四元系 .....	26
3.2.6 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF-MgF}_2$ 六元系 .....	27
3.3 其他各种添加剂对冰晶石电解质初晶温度的影响 .....	27
3.4 各种氧化物杂质对电解质初晶温度的影响 .....	28
3.5 铝的存在对电解质初晶温度的影响 .....	28

3.6	电解质初晶温度的测量方法与偏差	28
3.7	电解质的酸碱度	29
3.8	电导	32
3.8.1	NaF-AlF <sub>3</sub> 二元系熔体的电导	32
3.8.2	各种添加剂对冰晶石电解质熔体电导率的影响	33
3.9	电解质熔体的密度	35
3.9.1	NaF-AlF <sub>3</sub> 二元系熔体密度	35
3.9.2	各种添加剂对冰晶石熔体密度的影响	36
3.9.3	氧化铝浓度和温度对冰晶石电解质熔体密度的影响	37
3.10	黏度	37
3.10.1	电解质熔体的黏度	37
3.10.2	铝液的黏度	38
3.11	表面性质	38
3.11.1	电解质熔体对炭的湿润性	39
3.11.2	熔融铝与熔融电解质之间的界面张力	43
	参考文献	44
<b>第4章</b>	<b>铝电解槽中的电极过程与电极反应</b>	<b>46</b>
4.1	阴极过程与阴极反应	46
4.1.1	铝电解槽阴极上的一次电解产物	46
4.1.2	阴极电解反应	47
4.1.3	阴极过电压	48
4.1.4	阴极过电压的机理	49
4.1.5	阴极表面层电解质的成分	50
4.1.6	阴极表面的电场强度	51
4.1.7	阴极表面导电离子的传质	51
4.2	阳极过程及阳极反应	53
4.2.1	阳极反应	53
4.2.2	阳极一次气体产物	53
4.2.3	阳极过电压	54
4.2.4	阳极过电压的机理	55
	参考文献	56
<b>第5章</b>	<b>槽电压</b>	<b>57</b>
5.1	槽电压的组成和性质	57
5.2	电解质中 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的理论分解电压	57
5.3	阳极反应过电压、阳极浓度扩散过电压和阴极过电压	58
5.4	电解质的电压降	58
5.4.1	阳极侧部的扇形形状及扇形电流分布	58
5.4.2	工业电解槽电解质电阻 R <sub>e</sub> 的计算	58
5.5	阴极电压降	60

5.5.1	由阴极炭块本身的电阻引起的电压降	60
5.5.2	阴极钢棒的电压降	61
5.5.3	阴极炭块与阴极钢棒之间的接触电压降	61
5.6	阳极电压降	62
5.7	电解槽热平衡体系之外的母线电压降	63
5.8	槽电压计算举例	63
5.9	铝电解槽槽电压、阳极过电压、阴极过电压与氧化铝浓度的关系	66
5.10	过电压的实验室测定	68
5.10.1	利用参比电极测量和记录铝电解槽的阳极过电压和阴极过电压	68
5.10.2	利用反电动势的测量数据测量与计算电解槽的阳极过电压	71
5.11	工业电解槽过电压的测定	72
5.12	实验室利用全波脉动直流电压电解进行电解槽反电动势的测定	74
	参考文献	75
<b>第 6 章</b>	<b>阳极效应</b>	<b>76</b>
6.1	阳极效应的特征和现象	76
6.2	阳极效应对电解槽的影响	77
6.2.1	阳极效应的正面影响	77
6.2.2	阳极效应的负面影响	77
6.3	阳极效应的机理	78
6.4	临界电流密度	78
6.5	各种因素对临界电流密度的影响	80
6.5.1	临界电流密度与氧化铝浓度的关系	80
6.5.2	温度对临界电流密度的影响	81
6.5.3	电极材料对临界电流密度的影响	81
6.5.4	分子比大小和添加剂对临界电流密度的影响	82
6.6	工业铝电解槽的效应电压	82
6.7	阳极效应的熄灭	83
6.8	阳极效应对环境的影响	83
	参考文献	86
<b>第 7 章</b>	<b>冰晶石-氧化铝熔盐电解电化学反应的热力学</b>	<b>87</b>
7.1	冰晶石氧化铝熔盐电解的能量消耗	87
7.2	氧化铝的可逆分解电压 $E_{rev}$	88
7.3	氧化铝的活度	89
7.4	铝电解实际能量需求	90
7.5	铝电解的当量电压 $E_{\Delta H^0}$	92
7.6	铝电解槽电压及其电能分配	92
7.7	铝电解槽的热损失和能量平衡	93
7.8	铝电解槽的能量利用率	94
	参考文献	95

<b>第 8 章 铝电解的电流效率</b> .....	96
8.1 熔盐电解中的法拉第定律 .....	96
8.2 铝的电化学当量 .....	96
8.3 铝电解槽电流效率的定义 .....	97
8.4 铝电解槽电流效率降低的原因 .....	98
8.4.1 电解槽漏电或局部极间短路造成电流损失 .....	98
8.4.2 铝的不完全放电引起电流空耗 .....	98
8.4.3 其他离子放电所引起的电流效率损失 .....	99
8.4.4 电子导电 .....	100
8.4.5 阴极上生成金属钠 .....	101
8.4.6 阴极铝的溶解损失 .....	102
8.4.7 关于阴极铝的电化学溶解问题 .....	102
8.4.8 阴极铝溶解损失的本质 .....	103
8.4.9 铝在电解质中的溶解度与铝损失 .....	105
8.4.10 铝溶解度的测定方法 .....	105
8.5 铝溶解损失的机理 .....	107
8.6 铝二次反应的机理 .....	109
8.7 电流效率的数学模型 .....	111
8.8 工艺参数和操作对电流效率的影响 .....	113
8.8.1 温度对电流效率的影响 .....	113
8.8.2 电解质分子比对电流效率的影响 .....	114
8.8.3 氧化铝浓度对电流效率的影响 .....	115
8.8.4 各种添加剂对电流效率的影响 .....	116
8.8.5 极距对电流效率的影响 .....	119
8.8.6 电流密度对电流效率的影响 .....	120
8.8.7 非阳极投影面积之外的阴极铝液面积大小对电流效率的影响 .....	121
8.8.8 阳极电流分布对电流效率的影响 .....	122
8.8.9 阳极换块对电流效率的影响 .....	122
8.8.10 槽膛形状与电流效率 .....	124
8.8.11 铝水平和电解质水平对电流效率的影响 .....	125
8.8.12 电解质过热度对电流效率的影响 .....	125
8.8.13 电解质黏度与电流效率 .....	126
8.8.14 界面张力与电流效率 .....	127
8.8.15 电解槽的稳定性与电流效率 .....	128
8.9 工业铝电解槽上阴极铝的溶解损失 .....	129
8.10 铝电解槽的极限电流效率 .....	129
8.11 工业铝电解槽电流效率的测量与计算 .....	130
8.11.1 工业电解槽电流效率的测定 .....	130
8.11.2 实验室电解槽电流效率的测定 .....	137



8.11.3	工业电解槽瞬时电流效率的测定 .....	138
8.11.4	CO <sub>2</sub> 气体分析法测定电流效率的局限性 .....	139
	参考文献 .....	139
<b>第 9 章</b>	<b>预焙阳极</b> .....	<b>141</b>
9.1	引言 .....	141
9.2	预焙阳极的制造流程 .....	141
9.3	预焙阳极制造所用原料 .....	143
9.3.1	石油焦 .....	143
9.3.2	煤沥青 .....	149
9.3.3	阳极残极 .....	154
9.4	成型 .....	155
9.4.1	配料 .....	155
9.4.2	沥青需求量 .....	156
9.4.3	Blaine 数配料应用实例 .....	158
9.4.4	干料的预热、糊料的混捏和冷却 .....	158
9.4.5	阳极成型 .....	160
9.4.6	成型阳极的冷却 .....	161
9.4.7	阳极焙烧 .....	162
9.4.8	焙烧对阳极质量的影响 .....	164
9.4.9	环式炉焙烧技术的改进 .....	166
9.5	预焙阳极在电解槽上的行为 .....	172
9.5.1	热震(热冲击) .....	172
9.5.2	阳极消耗 .....	174
9.5.3	铝电解生产对阳极的质量要求 .....	180
	参考文献 .....	182
<b>第 10 章</b>	<b>铝电解槽的阴极</b> .....	<b>183</b>
10.1	电解槽的阴极结构 .....	183
10.2	制造电解槽炭阴极内衬的材料 .....	183
10.2.1	无烟煤 .....	184
10.2.2	冶金焦 .....	186
10.2.3	人造石墨 .....	186
10.2.4	石油焦 .....	186
10.3	氮化硅结合的碳化硅绝缘内衬 .....	186
10.4	阴极炭块 .....	187
10.4.1	阴极炭块的分类及使用性能 .....	187
10.4.2	几种阴极炭块的性能比较 .....	188
10.4.3	具有开发和应用前景的两种新型阴极底块 .....	189
10.5	捣固糊 .....	190
10.5.1	捣固糊的分类及质量指标 .....	190

10.5.2	捣固糊在焙烧过程中的膨胀与收缩 .....	192
10.5.3	捣固糊收缩率的测定 .....	193
10.5.4	降低收缩率的方法 .....	193
10.6	糊的捣固性能 .....	193
10.6.1	糊的捣固性能及其试验 .....	193
10.6.2	施工中捣固糊密度的测定 .....	195
10.7	电解过程中钠和电解质熔体在阴极炭块中的渗透 .....	196
10.7.1	试验研究方法 .....	196
10.7.2	钠在电解质熔体中的渗透速度 .....	197
10.7.3	由化学反应所引起的钠的渗透 .....	198
10.7.4	由电化学反应所引起的钠的渗透 .....	199
10.7.5	钠嵌入化合物在阴极中的存在 .....	200
10.7.6	钠的渗透机理 .....	201
10.7.7	电解质熔体在阴极炭块中的渗透 .....	203
10.8	碳化铝在阴极炭块中的生成机理 .....	205
10.9	铝电解过程中阴极上出现的 Rapoport 效应 .....	207
10.10	铝电解生产对阴极炭块的质量要求 .....	209
10.10.1	底块和侧块的标准检测 .....	209
10.10.2	用户(电解工厂)对电解槽底块和侧块的检测 .....	210
10.10.3	底块和侧块的非标准检测 .....	210
10.10.4	捣固糊质量 .....	210
10.11	提高铝电解槽的阴极寿命 .....	210
10.11.1	合理的电解槽设计 .....	211
10.11.2	合理的电解温度 .....	216
10.12	阴极内衬中的耐火材料和保温材料 .....	217
	参考文献 .....	219
<b>第 11 章</b>	<b>电解槽的焙烧、启动与技术管理 .....</b>	<b>221</b>
11.1	焙烧的目的 .....	221
11.2	焙烧方法的选择 .....	221
11.2.1	铝液焙烧 .....	221
11.2.2	外电阻加热焙烧与铝液焙烧相结合的焙烧技术 .....	222
11.2.3	炭粒焙烧 .....	222
11.2.4	铝锭、铝块和铝屑焙烧 .....	225
11.2.5	火焰焙烧 .....	225
11.2.6	焙烧方法的选择 .....	226
11.3	铝电解槽焙烧质量的评价 .....	227
11.3.1	升温速度 .....	227
11.3.2	最终焙烧温度 .....	227
11.3.3	阴极底块中的温度梯度 .....	228

11.3.4	焙烧过程中阴极表面的温度分布 .....	228
11.3.5	阳极电流分布 .....	228
11.3.6	阴极电流分布 .....	228
11.4	铝电解槽的炭粒焙烧 .....	228
11.4.1	炭粒粒度的选择 .....	228
11.4.2	炭粒床厚度和炭粒种类的选择 .....	229
11.4.3	升温速度的控制 .....	229
11.4.4	焙烧过程中电流分布的调节 .....	230
11.5	电解槽的干法启动 .....	231
11.6	电解槽的常规启动 .....	232
11.7	过渡期电解槽的工艺特点与操作要点 .....	234
11.8	铝电解转入正常生产以后的工艺操作与技术管理 .....	236
11.8.1	温度 .....	236
11.8.2	电解质的组成 .....	238
11.8.3	铝水平 .....	242
11.8.4	法国 AP 电解槽设计参数、工艺技术参数和主要技术经济指标 .....	245
	参考文献 .....	245
<b>第 12 章</b>	<b>铝电解槽电流的强化 .....</b>	<b>246</b>
12.1	电流强化的可能性 .....	246
12.2	我国自焙槽强化电流的历史回顾 .....	247
12.3	铝电解槽电流强化的几个技术问题 .....	248
12.3.1	电流强化后的电流效率问题 .....	249
12.3.2	阳极和阴极电压降问题 .....	249
12.3.3	电解质电压降问题 .....	250
12.3.4	电流强化后的热平衡问题 .....	250
12.3.5	进一步提高阳极质量的问题 .....	252
	参考文献 .....	253
<b>第 13 章</b>	<b>TiB<sub>2</sub>/C 阴极电解槽 .....</b>	<b>254</b>
13.1	TiB <sub>2</sub> 的性质及其在铝电解槽阴极上的应用 .....	254
13.2	TiB <sub>2</sub> 的制备 .....	254
13.2.1	元素合成法制取高纯度的 TiB <sub>2</sub> .....	254
13.2.2	熔盐电解法制取 TiB <sub>2</sub> .....	254
13.2.3	金属热还原法制取 TiB <sub>2</sub> .....	255
13.2.4	碳热还原法制取 TiB <sub>2</sub> .....	255
13.3	TiB <sub>2</sub> /C 复合材料在铝电解槽阴极上的应用 .....	256
13.4	TiB <sub>2</sub> /C 阴极在电解过程中的钠膨胀和电解质熔体的渗透 .....	260
13.5	2000A 泄流式 TiB <sub>2</sub> /C 复合材料阴极试验电解槽 .....	261
	参考文献 .....	264
<b>第 14 章</b>	<b>氧化铝及其在电解槽中的行为 .....</b>	<b>265</b>

14.1	氧化铝的生产——粉状氧化铝和沙状氧化铝	265
14.2	铝电解对氧化铝性质的要求	265
14.3	氧化铝的性质	266
14.4	电解槽上部结壳的性质	269
14.5	泥状沉降物的性质	270
14.6	氧化铝的溶解及其机理——律速步骤	271
	参考文献	276
<b>第15章 铝电解生产过程的控制</b>		277
15.1	铝电解过程的诊断与控制	277
15.2	铝电解正常生产过程的控制	278
15.2.1	槽电压的控制	278
15.2.2	槽电压不稳定(摆动)情况的处理	279
15.2.3	氧化铝浓度控制	279
15.2.4	氧化铝下料过程控制对极距的影响	282
15.3	熄灭阳极效应	283
15.4	添加氟化铝	284
15.5	槽电压噪声的控制	285
15.6	电解槽初晶温度和过热度的控制	286
	参考文献	287
<b>第16章 铝电解槽的温度场</b>		288
16.1	传热问题概述	288
16.1.1	传热的3种形式	288
16.1.2	传热问题的边界条件及求解方法	289
16.2	铝电解槽传热过程的物理模型	289
16.3	铝电解槽传热过程二维稳态数学模型	290
16.3.1	电解槽数学模型求解区域的单元划分	290
16.3.2	热交换过程的控制方程及其离散	291
16.3.3	铝电解槽数学模型的边界条件	296
16.4	计算实例	297
16.4.1	计算所需数据的选取	297
16.4.2	计算结果	299
16.5	铝电解槽内结壳与介质换热系数的计算	300
16.5.1	铝电解槽电解质熔体和铝液与槽帮结壳之间传热的基本原理	300
16.5.2	炉帮与电解质熔体和铝液熔体之间的换热系数	303
16.5.3	热流管法计算槽帮与电解质熔体之间的换热系数	304
16.5.4	计算实例	305
16.6	铝电解过程中槽膛形状的变化	308
16.6.1	铝电解过程中铝液水平的变化对槽膛形状的影响	308
16.6.2	选用不同的内衬炭材料对槽膛形状的影响	312

16.7 铝电解槽电压、电流变化对电解槽热平衡的影响 .....	316
16.7.1 计算原理和计算方法 .....	316
16.7.2 计算实例 .....	318
参考文献 .....	321
<b>第 17 章 电解槽磁场 .....</b>	<b>322</b>
17.1 绪论 .....	322
17.1.1 铝电解槽磁场计算及研究的意义 .....	322
17.1.2 电磁场的计算方法概述 .....	322
17.1.3 国内外有关铝电解槽磁场计算研究的现状 .....	323
17.2 铝电解槽内外传导电流产生磁场的计算 .....	329
17.2.1 基本概念 .....	330
17.2.2 母线电流产生磁场的计算 .....	331
17.2.3 阴极炭块、阳极炭块以及铝液和电解质熔体中电流所产生磁场的计算 .....	333
17.3 表面磁荷法计算磁场的原理和步骤 .....	336
17.3.1 表面磁荷法计算磁场的原理 .....	336
17.3.2 应用表面磁荷法计算磁场的公式推导 .....	339
17.3.3 非线性方程组的求解 .....	341
17.3.4 应用表面磁荷法计算磁场的步骤 .....	341
17.3.5 应用表面磁荷法计算磁场的程序框图 .....	343
17.4 铝电解槽磁场的测量与计算程序的验证 .....	343
17.4.1 磁场的测量 .....	343
17.4.2 磁场的计算 .....	346
17.4.3 测量结果与计算结果的比较与讨论 .....	347
17.4.4 误差分析 .....	348
17.5 铝电解槽磁场的测量与计算程序的验证 .....	349
17.5.1 160kA 大型预焙阳极铝电解槽磁场的计算 .....	349
17.5.2 186kA 大型预焙阳极铝电解槽磁场的计算 .....	355
17.5.3 230kA 大型预焙阳极铝电解槽磁场的计算 .....	357
17.6 铝电解槽母线的设计 .....	359
参考文献 .....	362
<b>第 18 章 电解槽内磁场引起铝液的流动 .....</b>	<b>364</b>
18.1 绪论 .....	364
18.1.1 槽内铝液流场计算及研究的意义 .....	364
18.1.2 流体力学研究方法概述 .....	364
18.1.3 紊流问题的数值计算方法概述 .....	365
18.1.4 国内外有关铝电解槽流场研究的现状 .....	370
18.2 铝电解槽流场控制方程的建立及离散 .....	373
18.2.1 基本概念 .....	373
18.2.2 铝电解槽流场的数学描述 .....	374

18.2.3	求解区域的离散化 .....	377
18.2.4	通用控制微分方程 .....	378
18.2.5	离散方程的建立 .....	379
18.2.6	离散方程的求解方法 .....	381
18.3	铝电解槽流场的计算 .....	383
18.3.1	铝电解槽流场计算的边界条件 .....	383
18.3.2	铝电解槽流场的计算 .....	383
18.4	铝液流速的测定 .....	386
18.4.1	铁棒溶解法测定铝液流速 .....	386
18.4.2	用 Alcoa 便携式叶片流量计测铝液流速 .....	387
	参考文献 .....	387
<b>第 19 章</b>	<b>铝电解生产中的氟化盐消耗与烟气治理 .....</b>	<b>389</b>
19.1	铝电解生产过程中的氟化盐消耗 .....	389
19.1.1	铝电解质蒸发 .....	389
19.1.2	电解质的水解所引起的电解质消耗 .....	390
19.1.3	原料中的杂质与电解质的反应引起电解质的消耗 .....	392
19.1.4	电解过程中阴极内衬吸收电解质 .....	392
19.1.5	电解槽开动时的氟化盐消耗 .....	393
19.1.6	阳极效应期间所引起的电解质消耗 .....	393
19.1.7	氟的平衡 .....	395
19.2	电解槽烟气的干法净化 .....	395
19.2.1	电解槽烟气的组成 .....	395
19.2.2	电解槽 F 排放量的环保标准 .....	395
19.2.3	干法净化的理论基础 .....	396
19.2.4	干法净化的工艺过程及设备原理 .....	398
19.3	SO <sub>2</sub> 的净化技术 .....	400
	参考文献 .....	401

# 第1章 铝冶炼史

## 1.1 铝在地壳中的存在

铝在地壳中分布很广，其含量约为地壳量的 7.3%，是仅次于氧和硅的第 3 大元素，而在金属元素中，铝居首位。在地壳中，铝存在于 250 种左右的矿物组成中。其中最主要的矿物组成为硅酸盐化合物，其风化产物为黏土。另外一类非常重要的含铝矿物为水合氧化物类矿物，如铝土矿，它是当今生产金属铝的主要原料。表 1-1 列出了地壳中主要的含铝矿物。

表 1-1 地壳中主要的含铝矿物

名称与化学式	含量·%		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O
刚玉 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100		
一水软铝石 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	85	—	
一水硬铝石 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	85	—	—
三水铝石 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	65.4	—	—
蓝晶石 Al <sub>2</sub> [SiO <sub>3</sub> ]O	63.0	37.0	—
红柱石 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub>	63.0	37.0	—
硅线石 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub>	63.0	37.0	—
霞石 (Na, K) <sub>3</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub>	32.3~36.0	38.0~42.0	19.6~21.0
长石 (Na, K) <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 6SiO <sub>2</sub>	18.4~19.3	65.5~69.3	11.0~11.2
白云母 K <sub>2</sub> O · 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 6SiO <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	38.5	45.2	11.8
绢云母 K <sub>2</sub> O · 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 6SiO <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	38.5	45.2	11.8
白榴石 K <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 4SiO <sub>2</sub>	23.5	55.0	21.5
高岭石 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	39.5	46.4	
明矾石 (Na, K) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 4Al(OH) <sub>3</sub>	37.0	—	11.8
斯钠铝石 Na <sub>2</sub> O · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2CO <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	35.4	—	21.5

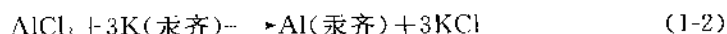
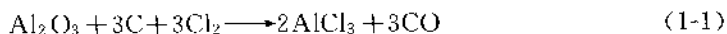
除此之外，天然冰晶石也是一种含铝矿物，其化学组成为 3NaF · AlF<sub>3</sub>，或为 Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>。其熔体为离子化合物，具有很强的溶解 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的能力，故称为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的溶剂，是铝电解槽电解质熔体的主要成分。目前在世界上发现的天然冰晶石矿物产地只有丹麦的格陵兰岛，而工业上应用的冰晶石大多为人造冰晶石。

## 1.2 铝冶炼工艺发展过程

1746 年，Pott 从明矾制取了纯的氧化铝，这种铝的氧化物之所以被命名为 Alumina（氧化铝），是由于这种 Alumina 是从 alum（明矾）中提取出来的，古罗马人称明矾为“Alum”。

从那时起，化学家们开始认识到，氧化铝是一种从未见过的金属化合物，并开始投入精力从氧化铝中分离其中的金属铝。

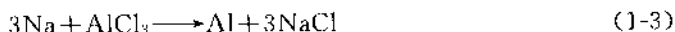
1824年，丹麦化学家 Orsted 将氯气 ( $\text{Cl}_2$ ) 通过一个被加热的氧化铝和炭的混合物，制得了无水氯化铝。1825年 Orsted 将  $\text{AlCl}_3$  与钾汞齐反应，生成铝汞齐。



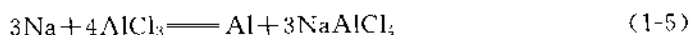
最后，他将制得的铝汞齐在真空条件下蒸馏分离，制得了金属铝，非常遗憾的是 Orsted 将其研究工作发表在丹麦一个非常不出名的杂志上。

1827年德国化学家 Wöhler 加热金属钾与无水氯化铝的混合物，制得了少量灰色粉末状金属铝。1845年 Wöhler 用与 Orsted 相类似的方法将  $\text{AlCl}_3$  蒸气透过熔融的金属 K，制取了较多量的金属铝，并测定了金属铝的密度和部分性质。

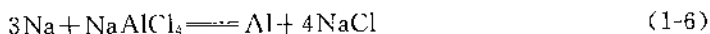
1854年，法国的一位小学教师 Deville 研究出低生产成本的金属钠，代替金属钾还原无水氯化铝制取金属铝，其反应产物氯化钠 ( $\text{NaCl}$ )，它可以与  $\text{AlCl}_3$  生成低熔点的  $\text{NaAlCl}_4$  化合物，这种化合物起到熔剂和汇集反应生成的铝珠的作用。其金属钠还原  $\text{AlCl}_3$  生成金属铝的冶金反应为



其总反应为



或者写成



这一生产金属铝的方法，于1855年被商业化，第1个用这种方法生产金属铝的工厂位于巴黎附近的 Javel (1854年)，此时生产的金属铝并不是很纯，其纯度很少大于92%，主要杂质为 Fe 和 Si。

此后，Deville 又在工艺上进行了某些改进，他先后又将氟化钙 ( $\text{CaF}_2$ ) 和冰晶石 ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) 加入到  $\text{NaAlCl}_4$  熔剂中，并第1次发现，所加入的冰晶石熔剂具有溶解金属铝表面所形成的氧化膜的功能。后来美国的 Castner 又改进了金属钠和  $\text{NaAlCl}_4$  的生产方法，使金属钠和  $\text{NaAlCl}_4$  的生产成本进一步降低。到1889年，在英国伯明翰 (Birmingham) 附近的一个用 Deville-Castner 方法生产金属铝的工厂，其生产规模使金属铝的产量达到了每天500lb。

1854年，法国人 Deville 和德国人 Bunsen 各自独立地使用炭电极在陶瓷容器内用电解  $\text{NaAlCl}_4$  的方法生产出了少量的金属铝，但是这时的直流电机尚未发明出来，因此直到1867年，这些早期用电解生产金属铝的方法才得以实现，但仍是不经济。

1878年 Edison 首先研发了较大型直流电机。1886年美国的 Hall 和法国的 Héroult 几乎同时并各自独立地发现了用电解的方法电解溶解在冰晶石熔体中的



$\text{Al}_2\text{O}_3$  生产金属铝的方法，实际上，这两位科学家的发明都是受到了 Deville 研究工作的启发。1886年2月23日 Hall 用电解冰晶石中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的方法生产出了金属铝，并在美国获得了发明专利，而法国科学家 Héroult 也用类似的方法生产出了金属铝，并在法国获得专利。在不到3年的时间里，两个专利都得到了应用。1888年11月，在美国的匹兹堡的一个工厂第1次用 Hall 的专利技术生产出了金属铝，大约在同一时间，在瑞士的纽豪森 (Neuhausen) 首次用 Héroult 的专利技术生产出了金属铝。

1888年8月，澳大利亚化学家 Bayer (拜尔) 注册了一个德国专利，该专利是一个改进了的从铝土矿中提取氧化铝的方法，几乎在同一时间，低成本的水力发电开始诞生。

Hall 和 Héroult 的专利、Bayer 的专利和低成本电能的同时出现，使得铝电解工业在欧洲和美国快速发展，很快地替代了 Deville-Castner 的炼铝方法。

### 1.3 Hall-Héroult 铝电解槽结构的发展

从1886年到现在，Hall-Héroult 的冰晶石-氧化铝熔盐电解法，已经快有120年的历史了，在此期间 Hall-Héroult 电解炼铝的工艺和方法原理上没有变化，然而实施 Hall-Héroult 冰晶石-氧化铝熔盐电解方法炼铝的主体设备——Hall-Héroult 电解槽的结构发生了很大的变化。铝电解生产由最初的电耗  $40\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg Al}$  [电流效率 75% (1889年 Héroult 槽)] 和电耗  $31\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg Al}$  [电流效率 80% (1892年 Hall 槽)]，降到了现在的电耗  $12.9\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg Al}$  (直流电耗)，电流效率 96% 以上。电解槽的容量 (电流) 由最初的几千安培，增加到了现在的 500kA。电解槽的结构型式也发生了很大的变化。如图 1-1~图 1-8 所示。

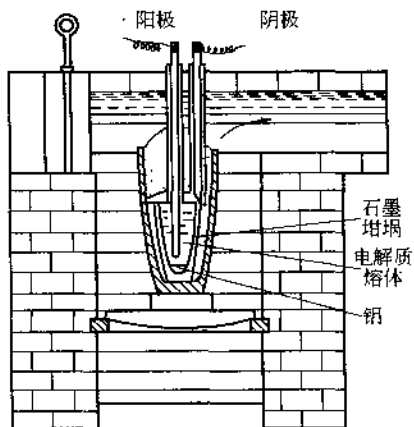


图 1-1 1886 年 Héroult 申请专利的铝电解槽简图 (1886 年 4 月 23 日)

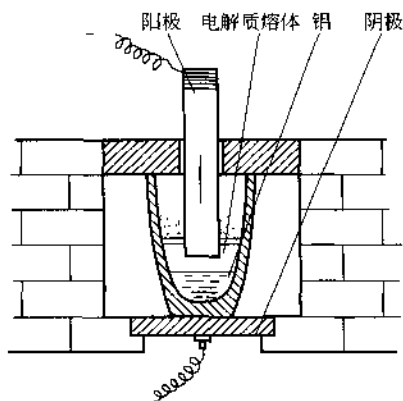


图 1-2 1887 年的 Héroult 专利书附加电解槽简图