

冶金工业出版社

铝电解原理

LÜ DIANJIE YUANLI

K. 格里奥特海姆 M. 马林诺夫斯基 K. 马其索夫斯基
C. 克罗恩 J. 索恩斯塔 著 邱竹贤 沈时英 郑 宏 译

铝 电 解 原 理

K. 格里奥特海姆

M. 马林诺夫斯基 C. 克罗恩

K. 马其索夫斯基 J. 索恩斯塔 著

邱竹贤 沈时英 郑宏 译

邱竹贤 校

冶 金 工 业 出 版 社

本书系根据西德Aluminium-Verlag GmbH 1977年出版的 K.Grjotheim 等五人所著《Aluminium Electrolysis (The Chemistry of the Hall-Héroult Process)》翻译而成,并将书名改为《铝电解原理》。

本书概括了近20年来铝电解生产和理论上的发展情况,对世界上发表的大量文献进行综合分析和评介,选择了比较可靠的试验数据,在一些理论问题上提出了新论点,比较全面地介绍了生产实践与理论资料,对现有理论上和生产实践上的难题以及一些尚未明确的问题,也作了论述。全书内容分为10章。此书可供从事铝电解生产、科研和教学人员使用。

本书的翻译分工如下:序言、第一、二、四、五、八章由邱竹贤译;第三、六、七章由沈时英译;第九、十章由郑宏译。

铝 电 解 原 理

K.格里奥特海姆

M.马林诺夫斯基 C.克罗恩

K.马其索夫斯基 J.索恩斯塔 著

邱竹贤 沈时英 郑宏 译

邱竹贤 校

责任编辑 曾广诜

*

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 14 1/8 字数 369 千字

1982年3月第一版 1982年3月第一次印刷

印数 00,001~1,850 册

统一书号: 15062·3753 定价1.80元

中译本序言

我谨代表《铝电解原理》一书的作者表示如下的祝愿：本书的翻译有助于铝生产和研究领域内的进一步国际合作。

现代的铝冶炼采用世界通行的方法，类似本书这种技术资料的翻译，显示出我们技术上的共同性。

我们非常感谢邱竹贤教授等将此书译成中文。

K. 格里奥特海姆

1980年12月7日于沈阳

序 言

自从第二次世界大战以来，工业炼铝用的霍尔-埃鲁法已经有了很大的改进。这归功于该法理论和实验基础的进展。本书试图对于铝电解的理论提出综合性的论述，并且对于获得这种理论知识的某些实验方法加以讨论。为此，本书作者还试图把一些过去出版的书中的理论部分加以整理和利用。这些书是富尔达（W. Fulda）和金斯贝格（H. Ginsberg）所著《Das Aluminium》1953年柏林版，以及别略耶夫（А. И. Беляев）、拉波波尔特（М. В. Рапопорт）和费尔散诺娃（Л. А. Фирсанова）所著《Metallurgia des Aluminiums》，（1956年柏林德文版）。

此外，由于缺少一本霍尔-埃鲁法化学的英文教材，我们觉得需要对该学科领域作一全面的概括，即使它也包括那些已经在以前的书刊中提到过的课题。

本书不仅报导了已经获得的各种实验数据，而且对于那些至今仍然存在的理论和实验上的困难以及不确切之处也着重提出。但是无法评价所有文献资料的精确性，因为在大多数情形下，这

只能从实验上求得。

本书不拟对该学科已经发表的每项研究工作都作介绍。许多作者在文献中所报导的结论，经常是矛盾的，特别是以实验室试验结果同工厂生产数据作比较时更加明显。虽然，完整的综合性评论对于研究工作者是很有价值的，但是对于详情还不甚清楚的广大读者来说，这只能造成迷惑不解。所以只要是可能，本书对每一课题都发表了一定的观点，希望这便于在工业上采纳。我们已经仔细地选择了所有我们认为是更加可靠的实验结果，但是我们也同样遇到了每一个试图把任何科学分支的文献材料加以总结的人所经历到的各种困难。

本书的编写开始于1965年，缘当时曾有某一较大的国际出版社约请撰写一本《轻金属提取的化学原理》简明教材。由于各种轻金属的化学原理差别很大，所以此项任务不可能在有限的篇幅内完成。但是鉴于在铝电解方面还缺少一本更加新近的教材，作者便满怀信心地集中注意编写这一本书。

后一步工作开始于1967~1968年，当时本书五位作者都在挪威工业大学(The Technical University of Norway)任职。本书的范围当时曾广泛地确定要涉及有关该学科的所有文献。有两位作者(M.马林诺夫斯基和K.马其索夫斯基)的背景是便于接触东欧的文献，所以在1968~1970年间便顺利地开展了工作。但是自从1968年捷克斯洛伐克发生了政治事件之后，这种合作变得更加不方便了，编写工作就比原先计划的要花更长的时间。至1972年，底稿终于完成了，但是由于出版费急剧增加以及市场销路有限，如果没有额外的经济支援，是不可能出版的。

过了两年多的时间之后，我们终于得到了经济上的资助来出版这份大约只有原稿一半份量的简化本子。同时我们试图采用1974年以来的当代文献，但是在这方面我们只部分地做到，因为在最近二、三年内只能有限地接触到东欧的文献。

挪威皇家科学和工业研究院(The Royal Norwegian Council for Scientific and Industrial Research NTNf) 和 A/S阿

德尔和森德尔公司 (A/S Årdal and Sunndal Verk, ÅSV) 给了我们大部分的经费支援。两位作者 (M. 马林诺夫斯基和 K. 马其索夫斯基), 在他们停留挪威期间, 受到了NTNF团体的资助。NTNF还对出版本书给予了直接的经济贡献。ÅSV还帮助了几位作者, 在研究工作中给予资助, 并且准许在他们的工厂里完成研究计划。该公司也资助了大部分印刷费用, 如果没有这种慷慨支援, 本书原稿的出版将是不可能的。因此, 我们要向NTNF和ÅSV表示我们的感谢。

此外, 我们还要感谢A/S埃尔肯-施皮格尔维克特公司(A/S Elkem-Spigerverket) 和A/S诺斯克水电公司(A/S Norsk Hydro) 对我们的经费支援。

挪威和捷克斯洛伐克研究院的研究工作者和技术人员都曾帮助我们编写这份原稿。对他们的支持我们表示感谢。特别要感谢工程师塔拉尔森 (Th. Tharaldsen), 因为他绘制了所有的图。

1975年7月, 当印刷本书的经济条件最后安排就绪的时候, 只有两人 (K. 格里奥特海姆和C. 克罗恩) 尚留在挪威。在出版者的限定时间内, 由于霍尔沃·科万德博士和托莫德·纳特尔斯塔博士 (Drs Halvor Kvande and Tormod Naterstad) 的广泛的自愿的帮助, 才使得原稿最后如期完成。

目 录

中译本序言

序言

第一章 引言	1
1-1 炼铝简史	1
1-2 新法炼铝远景	6
1-2-1 热还原法	7
1-2-2 低价卤化物歧解法	13
1-2-3 非传统的电解法	15
第二章 相平衡	20
2-1 引言	20
2-1-1 相平衡中的术语	20
2-2 包含 Na_3AlF_6 的二元系和准二元系	22
2-2-1 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 系	22
2-2-2 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系	24
2-2-3 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Na}_2\text{O}$ 系	28
2-2-4 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系	29
2-2-5 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{NaAlO}_2$ 系	29
2-2-6 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{LiF}$ 系	30
2-2-7 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Li}_3\text{AlF}_6$ 系	31
2-2-8 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{KF}$ 系	32
2-2-9 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{K}_3\text{AlF}_6$ 系	33
2-2-10 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{MgF}_2$ 系	33
2-2-11 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{CaF}_2$ 系	36
2-2-12 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{FeF}_2$ 系	37
2-2-13 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{FeF}_3$ 系	37
2-2-14 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{NaCl}$ 系	37
2-2-15 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{KCl}$ 系	38
2-2-16 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{MgCl}_2$ 系	39
2-3 包含 Na_3AlF_6 的三元系	39

2-3-1	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaF-Al}_2\text{O}_3$ 系	39
2-3-2	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaF-CaF}_2$ 系	41
2-3-3	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaF-LiF}$ 系	41
2-3-4	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaF-Li}_3\text{AlF}_6$ 系	41
2-3-5	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaF-KF}$ 系	42
2-3-6	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaF-K}_3\text{AlF}_6$ 系	42
2-3-7	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaF-MgF}_2$ 系	42
2-3-8	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NaF-NaCl}$ 系	42
2-3-9	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系	42
2-3-10	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2$ 系	45
2-3-11	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF}$ 系	45
2-3-12	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ 系	46
2-3-13	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-KF}$ 系	47
2-3-14	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-K}_3\text{AlF}_6$ 系	47
2-3-15	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-MgF}_2$ 系	47
2-3-16	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-NaCl}$ 系	48
2-3-17	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-MgCl}_2$ 系	48
2-3-18	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ 系	48
2-3-19	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ 系	49
2-3-20	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ 系	49
2-3-21	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_3\text{AlF}_6$ 系	50
2-3-22	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgF}_2$ 系	50
2-3-23	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NaCl}$ 系	51
2-3-24	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系	51
2-3-25	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系	51
2-3-26	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-CaF}_2\text{-NaCl}$ 系	52
2-3-27	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-LiF-Li}_3\text{AlF}_6$ 系	52
2-3-28	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-LiF-MgF}_2$ 系	53
2-4	包含 Na_3AlF_6 的三元互换系	53
2-4-1	$(\text{Na}_3\text{AlF}_6)_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(AlF}_3)_4\text{-(Na}_2\text{O)}_3$ 系	53
2-4-2	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-(LiF)}_3\text{-(NaF)}_3\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ 系	53
2-4-3	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-(KF)}_3\text{-(NaF)}_3\text{-K}_3\text{AlF}_6$ 系	53
2-4-4	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-(NaAlO}_2)_3\text{-(NaF)}_6\text{-(Al}_2\text{O}_3)_2$ 系	54

2-4-5	$(\text{Na}_3\text{AlF}_6)_2-(\text{Na}_2\text{O})_3-(\text{NaF})_{12}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系	56
2-5	包含 Na_3AlF_6 的四元系	56
2-5-1	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 系	56
2-5-2	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Li}_3\text{AlF}_6$ 系	57
2-5-3	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NaCl}$ 系	58
2-5-4	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{CaF}_2-\text{MgF}_2$ 系	58
2-5-5	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{LiF}-\text{MgF}_2$ 系	58
2-5-6	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{LiF}-\text{NaCl}$ 系	58
2-5-7	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{NaCl}-\text{Al}_2\text{C}_3$ 系	59
2-5-8	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2-\text{NaCl}$ 系	59
2-6	包含 Na_3AlF_6 的四成分以上混合物	59
2-6-1	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2-\text{MgF}_2$ 系	59
2-6-2	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2-\text{NaCl}$ 系	60
2-6-3	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{LiF}-\text{MgF}_2$ 系	60
2-6-4	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgF}_2-\text{NaCl}$ 系	60
2-6-5	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2-\text{NaCl}-\text{MgF}_2$ 系	61
2-6-6	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2-\text{LiF}-\text{MgF}_2$ 系	61
2-6-7	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2-\text{MgF}_2-\text{NaCl}$ 系	61
2-6-8	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2-\text{LiF}-\text{MgF}_2-\text{NaCl}$ 系	62
2-6-9	$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2-\text{LiF}-\text{MgF}_2-\text{NaCl}$ 系	62
2-7	包括 $\text{NaF}+\text{AlF}_3$ 的三元系	63
2-7-1	$\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系	63
2-7-2	$\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{MgO}$ 系	63
2-7-3	$\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{CaO}$ 系	63
2-7-4	$\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{CaF}_2$ 系	63
2-7-5	$\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{LiF}$ 系	63
2-7-6	$\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Li}_3\text{AlF}_6$ 系	64
2-7-7	$\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{KF}$ 系	64
2-7-8	$\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{K}_3\text{AlF}_6$ 系	64
2-7-9	$\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{MgF}_2$ 系	64
2-7-10	$\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{NaCl}$ 系	64
2-7-11	$(\text{NaF})_6-\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{AlF}_3)_2-(\text{Na}_2\text{O})_3$ 系	65
2-8	有关铝电解的其他体系	65

2-8-1	$\text{NaF}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系	65
2-8-2	$\text{NaF}-\text{NaAlO}_2$ 系	66
2-8-3	$\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系	66
2-8-4	$\text{AlF}_3-\text{CaF}_2$ 系	66
2-8-5	AlF_3-LiF 系	68
2-8-6	$\text{AlF}_3-\text{Li}_3\text{AlF}_6$ 系	68
2-8-7	AlF_3-KF 系	68
2-8-8	$\text{AlF}_3-\text{MgF}_2$ 系	69
2-8-9	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Li}_3\text{AlF}_6$ 系	69
2-8-10	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_3\text{AlF}_6$ 系	70
2-8-11	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NaAlO}_2$ 系	71
2-8-12	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ 系	72
2-8-13	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_4\text{C}_3$ 系	72
2-9	其他相平衡	72
第三章 热力学数据		75
3-1	引言	75
3-2	单元系的热力学数据	76
3-3	一个组分以上的体系的热力学数据	85
3-3-1	混合热函	85
3-3-2	熔融 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 及 $\text{LiF}-\text{AlF}_3$ 混合物中的平衡反应	87
3-3-3	熔融 $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合物中的平衡反应	90
3-4	电解质的活度	92
3-4-1	熔盐中的活度概念	92
3-4-2	活度测定的试验方法	93
3-4-3	冰晶石混合物中的活度	94
3-5	蒸气压数据	106
3-5-1	引言	106
3-5-2	$\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 混合物的蒸气压	107
3-5-3	$\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合物的蒸气压	112
第四章 冰晶石-氧化铝熔液的结构质点		115
4-1	引言	115
4-2	电解质结构模型的发展	116
4-2-1	冰晶石熔液的结构	116

4-2-2 冰晶石-氧化铝混合熔液的结构	120
4-2-3 一般添加剂的影响	124
第五章 物理化学性质	126
5-1 密度	126
5-1-1 引言	126
5-1-2 冰晶石和含冰晶石的熔液的密度	127
5-1-3 添加剂对于基本电解质的密度的影响	130
5-2 表面性质	138
5-2-1 引言	138
5-2-2 冰晶石熔液和含有冰晶石的熔液的表面张力	141
5-2-3 电解质-铝液界面上的界面张力	144
5-2-4 炭素材料被电解质的湿润	147
5-3 电导率	154
5-3-1 引言	154
5-3-2 冰晶石熔液以及含有冰晶石的混合熔液的电导率	155
5-3-3 工业电解质的电导率	167
5-4 粘度	171
5-4-1 引言	171
5-4-2 铝液的粘度	171
5-4-3 冰晶石及熔融冰晶石混合物的粘度	171
5-4-4 添加剂对于电解质粘度的影响	174
5-5 迁移数	179
5-6 铝电解质的扩散系数	182
5-6-1 引言	182
5-6-2 氟化物的扩散系数	184
5-6-3 氧化铝在氟化物熔液中的扩散系数	186
5-6-4 氧化铝溶解动力学的其他方面	188
第六章 电化学性质	192
6-1 原电池及参比电极	192
6-1-1 引言	192
6-1-2 气体电极	193
6-1-3 氧化物电极	200
6-1-4 金属电极	203

6-1-3 利用液体通路的电极	206
6-1-6 固体电解质	207
6-2 电双层	208
第七章 电极过程	214
7-1 阴极过程	214
7-1-1 引言	214
7-1-2 放电电位	214
7-1-3 动力学的观点	217
7-1-4 电位阶段与过电压	219
7-1-5 工业电解槽的阴极过程	224
7-2 阳极过程	225
7-2-1 引言	225
7-2-2 一次阳极产物	226
7-2-3 阳极过电压	232
7-2-4 冰晶石熔液成分的影响	256
7-2-5 阳极的损耗	259
7-2-6 阳极过程的机理	261
7-2-7 其他阳极材料	265
7-3 阳极效应	269
7-3-1 阳极效应的发生	270
7-3-2 阳极效应的机理	283
7-3-3 工业电解槽上的阳极效应	287
第八章 铝同电解质的相互作用	290
8-1 引言	290
8-2 目测法	291
8-3 溶解度的测定	293
8-3-1 淬冷法	293
8-3-2 重量损失法	298
8-4 有铝存在时的蒸气相	300
8-5 电化学性质	305
8-6 已溶金属的本性	308
8-6-1 金属胶体分散物	311
8-6-2 工业槽内金属分散物及其溶解度	313

第九章 电流效率	314
9-1 引言	314
9-2 冰晶石熔液中铝的重量损失	314
9-2-1 各种参数对于重量损失的影响	314
9-2-2 铝损失的机理	323
9-3 CO_2 、 CO 同溶解的铝之间的反应	325
9-4 实验室电解槽的电流效率	333
9-4-1 影响电流效率的若干参数	334
9-5 工业电解槽的电流效率	342
9-5-1 工业电解槽电流效率的测定	344
9-5-2 影响工业电解槽电流效率的若干参数	351
第十章 铝电解生产方面的若干问题	358
10-1 电解质里的杂质以及它们的影响	358
10-1-1 引言	358
10-1-2 杂质在冰晶石和冰晶石-氧化铝熔液中的溶解度	358
10-1-3 杂质对电解质的物理化学和电化学性质的影响	365
10-1-4 按照杂质在电解过程中的行为对其分类	368
10-2 氟化物污染问题	373
10-2-1 工业铝电解槽的氟化物损失数据	373
10-2-2 氟化物对人体的影响	376
10-3 工业铝电解槽里的碳	379
10-3-1 引言	379
10-3-2 阳极中的杂质	380
10-3-3 电解质中的碳	381
10-3-4 添加剂和阳极性质	384
10-3-5 Al_4C_3 的生成	385
10-3-6 炭素内衬的变形与破损	387
10-3-7 几种可能的新的内衬材料	390
10-4 霍尔-埃鲁法的能量需要	391
10-4-1 热力学计算	391
10-4-2 氧化铝溶解热对电解槽温度场的影响	393
10-5 铝电解槽中的对流	395
参考文献	400

第一章 引言

1-1 炼铝简史

由于铝的化学反应能力甚大，所以在自然界中从未发现元素态的铝，而只有氧化态的化合物。因此，尽管铝的丰度仅次于氧和硅，一直到中世纪末对于金属铝毫无所知。地壳中铝的含量高达7.3%（重量），大约有250种矿物。在这许多矿物当中，最重要的族类是硅酸盐以及它们的风化产物粘土。其余的重要化合物包括水合氧化物，例如铝土矿，这是现在炼铝的主要原料。冰晶石属于工业上重要的铝的卤化物之列，它天然产出。

明矾是大家都熟悉的另外一种铝化合物，埃及人、希腊人和罗马人早就知道了明矾，用它做酸洗剂。1746年波特(J.H.Pott)从明矾制取了氧化铝(Al_2O_3)。当时有几位科学家(其中有拉瓦锡A.L.Lavoisier)认为氧化铝是一种远未被识别的金属的氧化物，这种金属对氧的亲合力是如此之强，以致既不能用碳又不能用任何其他已知的还原剂来克服。

戴维(H.Davy)是试图分离这种金属至少部分地获得成功的第一个人。1808年他用电热—电化学法分离出了少量的Al-Fe合金，他称之为铝。

奥尔斯德(H.C.Oersted)于1825年制取了较纯的铝，他把钾汞齐作用在无水氯化铝(AlCl_3)上，然后把汞从产物中蒸馏出来。但当时他不能测定这种新金属的性质，只能说铝具有锡的颜色和光泽。

两年以后，韦勒(F.Wöhler)加热金属钾和无水氯化铝的混合物，制取了少量的灰色粉状铝：



但由于所得的数量少以及产品的物理形态呈粉状，以致无法鉴定

这种金属的性质。

1845年韦勒重新从事研究分离铝的问题。这时候他把 AlCl_3 蒸气通过熔融的钾的表面,结果得到了铝的小珠,每颗重10~15毫克。于是报导了铝的一些性质,例如它的密度以及它的展性和延性。他还发现了铝的熔点比较低。韦勒的成功的试验结束了炼铝史的第一个阶段。

第二阶段即工业炼铝阶段,是1854年由戴维尔(H. Sainte-Claire Deville)开始的。当时技术上的突破是采用钠代替更加昂贵的钾作为还原剂。由于钠的原子量小一些,就生产一公斤铝而言,钠的消耗量大约是3.0~3.4公斤,而钾大约是5.5公斤。

第一个用钠做还原剂的“工厂”开工于1854年,在巴黎附近之察维尔。开始时生产的铝是不纯的,产品中的铝含量很少超过92%,其中主要杂质是硅和铁[1],铝的制造费每公斤大约是3000金法郎。

不久该厂的铝生产转移到卢昂(Rouen)附近的昂美乐维尔(Anfreville-la-Mi-Voie)此时最重要的技术改进是用四氯铝酸钠(NaAlCl_4)代替氯化铝,因为它的吸水性和挥发性比 AlCl_3 小得多。产品的纯度可达到96%,而每公斤铝的净费用减少到1000~1200法郎,产量增至每日2公斤铝。

1856年铝生产场所再度迁移,此时迁至拉格拉西耶尔(La Glacière)。当年年末铝价跌到300法郎(每公斤),亦即只有1854年的十分之一。铝价下降的主要原因是钠生产方面有了重大的技术改进。

南台尔(Nanterre)地方的铝生产是在1857年开始的。在那里又有许多技术改进,其中包括采用氟化钙做熔剂。该厂的产能是每日50公斤铝,铝的纯度大约是96~97%。

1859年铝生产的场所又因故作第四次迁移,这次迁至萨兰德尔(Salindres)。在那里用铝土矿制造四氯铝酸钠,结果铝价跌到每公斤200法郎。

在1872年,萨兰德尔铝厂的年产量增加到1800公斤,只因为

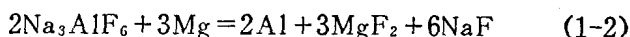
受需要量的限制而仅生产此数量。此时铝的商业价格是每公斤100法郎，而其净生产费用是80法郎。

在1880~1890年间卡斯特纳(Castner)对于制备金属钠和四氯铝酸钠的工艺过程分别做了改进。结果使每公斤铝的价格进一步降低，从1888年的40法郎降低到1890年的20法郎。

虽然化学法炼铝在卡斯特的流程里已经达到了尽可能加以改进的地步，但是铝仍然不能大规模的生产，因为当时市场的销路是很有限的。同时，仍在继续寻找其他的炼铝方法。

1855年英国珀西(Percy)和迪克(Dick)提议用冰晶石作炼铝的原料。同年，德国罗赛(Rosy)独立地创立了一种新的炼铝方法，该法是用冰晶石同钠起反应。

1865年俄国的别克托夫(Бекетов)提议用镁作还原剂来炼铝，其反应式是：



这种想法后来在1887~1890年间被德国铝镁工厂采用了，该厂是在不来梅附近的盖墨林根地方，当时称之为所谓“葛兰采尔专利”法。用该法生产的铝大约含有93% Al，其中主要杂质是硅(5~7%)、铁(1~2%)、镁(0.1~0.3%)。因此，这种金属比钠还原法生产的铝更不纯[2, 3]。

在炼铝的第三阶段即大规模炼铝阶段到来之前，必须拥有大量的廉价电源。幸而在1867年发明了发电机，并在1880年发电机已被改进到可在工业生产上应用的程度。1886年4月23日法国的埃鲁(L.T.Hérault)，以及同年7月9日美国的霍尔(C.M. Hall)，各自独立地申请了在冰晶石熔液中电解氧化铝来炼铝的专利注册。

埃鲁和霍尔虽然被认为是铝电解法的创立者，但是事实并非如此，他们不是用该法炼铝的创始人。四氯铝酸钠电解法早已在1854年由本生(Bunsen)研究过，同时也独立地由戴维尔研究过。当时戴维尔呈献给法国科学院的第一批铝笔便是用此法生产的铝制作的。戴维尔还试验了各种以冰晶石为基础的融盐混合物

电解，并提议过用氧化铝来补充冰晶石电解质里的铝。可是那时候用蓄电池做电源太贵了，因而不能用电解法进行工业生产。埃鲁对于该问题采取的办法是进行大量的试验。自从多次用电解纯冰晶石熔液的办法来炼铝的试图失败之后，埃鲁曾试验添加四氯铝酸钠来降低熔点。后来实验成功了。埃鲁曾观察到炭阳极被氧气侵蚀了。由于化学分析结果指出，在部分地水解了的 NaAlCl_4 中存在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，所以埃鲁立即获得结论，只要把氧化铝加入冰晶石内就能电解出铝。

美国的发明者霍尔则反之，他坚决认为氧化铝是炼铝的适当原料。由于氧化铝的熔点很高，所以他认为唯一的问题是给氧化铝寻找一种适宜的熔剂。于是他开始系统地研究各种为此而用的盐类，这种研究一直进行到用冰晶石试验成功为止。

在炼铝史上还有两个人应当提一下，一个是美国的布莱德赖(S. Bradley)，他的专利已被霍尔利用了；另一个是基里安尼(M. Kiliani)，他的经验对于设在瑞士瑙豪森地方的欧洲第一个铝厂是很有用的。

用电解法生产的铝，1890年大约是40公吨，1895年增至450吨。第一批电解槽采用4000安电流，每公斤铝的电能消耗量是42千瓦小时。即使在这种情形下，铝的价格只有化学法生产的最便宜的铝的一半。随着电解槽结构的改进，铝电解的电能需要量便很快减少了。到1893年那些操作得最好的电解槽，每公斤铝只需要25千瓦小时。

从此以后，铝电解法除了有若干工艺改良之外，基本上还像90年以前那样。

在表1-1上汇集了从1845年至1975年前后130年内全世界铝的年产量数字。其中1854~1935年的数字是引用潘塞里(Panseri)的资料[4]，其中1900年的数字是劳赫(Rauch) [5]校正过的。但朔伊尔(Scheuer) [6]所收集的1854~1925年的数字跟潘塞里的稍有出入。1936~1949年间的数字是引用魏特(Vath)的[7]，而1950~1962年的数字取自爱恩斯特(Ernst) [8]，1963~1975