

鉛

電

5
w
P

高等学校教学用书

铝 电 解

东北工学院 邱竹贤 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

铝 电 解

东北工学院 邱竹贤 主编

*

冶金工业出版社出版

(北京市灯市口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 11 字数 288 千字
1982年6月第一版 1982年6月第一次印刷
印数 00,001~3,000 册
统一书号: 15062·3845 定价**1.40元**

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

1981.6.

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
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 炭阳极.....	13
第三章 铝电解槽	21
第一节 铝电解槽的发展.....	21
第二节 工业铝电解槽的构造.....	24
第三节 铝电解槽系列.....	34
第四章 铝电解质体系及其性质	36
第一节 NaF-AlF ₃ 系相图.....	36
第二节 NaF-AlF ₃ 系的性质.....	40
第三节 Na ₃ AlF ₆ -Al ₂ O ₃ 系相图.....	50
第四节 Na ₃ AlF ₆ -Al ₂ O ₃ 系的性质.....	52
第五节 Na ₃ AlF ₆ -AlF ₃ -Al ₂ O ₃ 系相图.....	57
第六节 Na ₃ AlF ₆ -AlF ₃ -Al ₂ O ₃ 系的性质.....	59
第七节 各种添加剂对铝电解质物理化学性质的影响.....	61
第五章 铝电解质的分解电压	71
第一节 基本概念.....	71
第二节 Al ₂ O ₃ 分解电压的实验测定.....	71
第三节 Al ₂ O ₃ 分解电压的理论计算（惰性阳极）.....	73
第四节 Al ₂ O ₃ 分解电压的理论计算（活性阳极）.....	78
第五节 电解质其他组份的分解电压.....	79

第六章	铝电解机构	81
第一节	电解质各组份的基本热力学数据.....	81
第二节	电解质中各成分的活度.....	86
第三节	冰晶石-氧化铝熔液结构.....	91
第四节	两极上的放电反应.....	98
第七章	两极副反应	99
第一节	阴极副反应.....	99
第二节	阳极副反应.....	117
第三节	阳极效应.....	127
第八章	铝电解的电流效率	140
第一节	电流效率的基本概念.....	140
第二节	电流效率降低的原因.....	143
第三节	电流效率与各种因素的关系.....	145
第四节	工业铝电解槽短时间电流效率的测定.....	157
第五节	电流效率的数学表达式.....	162
第九章	铝电解的电能效率	166
第一节	基本概念.....	166
第二节	理论电耗量.....	167
第三节	工业铝电解槽上的电耗分配.....	169
第四节	平均电压和电流效率在降低电耗率中的作用.....	172
第十章	铝电解的生产技术	174
第一节	正常生产的技术条件.....	175
第二节	铝电解槽的常规作业.....	179
第三节	增加铝产量.....	185
第四节	节省电能.....	189
第五节	提高原铝质量.....	198
第六节	节省原材料.....	202
第七节	调整电解质的 $\frac{\text{NaF}}{\text{AlF}_3}$ 分子比.....	204
第八节	降低原铝生产成本.....	207

第十一章	铝电解槽的磁场	210
第一节	磁场和电磁力的基本概念.....	210
第二节	磁场对铝电解生产的影响.....	211
第三节	减轻磁场的影响.....	217
第十二章	铝电解生产过程的机械化和自动化	219
第一节	铝电解生产的机械化.....	219
第二节	铝电解生产的自动化.....	225
第十三章	铝电解槽的破损和维护	229
第一节	阴极内衬的破损.....	229
第二节	延长电解槽的寿命.....	233
第十四章	铸锭	236
第一节	原铝的质量和等级.....	236
第二节	铝液净化.....	237
第三节	铸锭.....	240
第四节	质量调配.....	242
第十五章	烟气净化和综合利用	245
第一节	铝电解槽的污染物.....	245
第二节	污染物的来源和氟平衡.....	246
第三节	烟气收集系统.....	247
第四节	烟气净化系统.....	249
第五节	烟气净化实例.....	251
第十六章	铝电解槽设计与计算基础	257
第一节	铝电解槽电参数的选择.....	257
第二节	铝电解槽结构参数的选择.....	263
第三节	铝电解槽各导电部件合理尺寸的确定.....	266
第四节	铝电解槽的母线计算.....	273
第五节	铝电解槽的能量平衡.....	280
第十七章	铝精炼	303
第一节	概述.....	303
第二节	三层液电解精炼.....	303

第三节	区域熔炼	316
第十八章	炼铝新方法	321
第一节	概述	321
第二节	电热法熔炼铝硅合金	321
第三节	从铝硅粗合金中提取共晶 Al-Si	331
第四节	从铝硅粗合金中提取纯铝	334
第五节	氯化铝电解法炼铝	336

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。
稀有轻金属

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，只有铝的化合物。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、山东、山西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〔1,2〕。

一、化学法炼铝阶段

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200吨铝。

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 (Heroult) 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-氧化铝电解法发明九十多年以来, 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180吨左右。1970年达到1000万吨, 1980年1625万吨。表1-1是全世界历年铝产量的统计表, 表1-2是国外一些产铝国家的铝产量统计表, 其中有的是估计数字。

表 1-1 全世界历年铝产量表

年 份	产量 (万吨)	年 份	产量 (万吨)	年 份	产量 (万吨)
1890	0.018	1940	78.04	1976	1304.97
1900	0.669	1950	150.69	1977	~1400
1910	4.4	1960	453.72	1978	1469.9
1920	12.71	1970	1025.7	1979	1501.5
1930	26.97	1975	1269.32	1980	1625

表 1-2 1980年国外一些产铝国家的铝产量

国 家	产量 (万吨)	国 家	产量 (万吨)	国 家	产量 (万吨)
美 国	467.2	西 德	73.5	西班牙	36.0
苏 联	约200	挪 威	67.0	委内瑞拉	34.5
加 拿 大	108	法 国	42.0		
日 本	105	英 国	36.5		

目前炼铝的方法仍然以氧化铝电解法为主。但是, 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。前者已在工业上采用，后者正进行工业性试验。在今后二十年内，氧化铝电解法仍将是主要的炼铝方法。

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（1977年）26.98154，外层电子构型为 $3s^2 3p^1$ ，原子半径 1.43 \AA ，离子半径 0.57 \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（94.9卡/克，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 2×10^{-5} 厘米。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，铝即燃烧并产生眩目的亮光，生成氧化铝。每克分子 Al_2O_3 的生成热为400千卡。

在铝的卤化物当中，氟化铝（ AlF_3 ）具有高沸点（ 1276°C ）。氟化铝和碱金属氟化物（ MF_2 ）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°C ）。气态氯化铝在其升华点附近为双聚分子（ Al_2Cl_6 ），但到 800°C 时全部分解成单

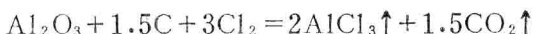
表 1-3 铝的物理性质^[3]

性 质	纯 铝 99.5%	精 铝 99.99%
空间点阵		面心立方
晶格距离 (Å)		4.0413
密度 (克/厘米 ³)	2.70 (20℃)	2.6989 (20℃) 2.38 (700℃)
体积增长率 (%)	6.5	
压缩性 (10 ⁶ ·厘米 ² /公斤)	1.45 (20℃) 1.70 (200℃)	
平均线膨胀系数(10 ⁶ ·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〔固体 (650~20℃), %〕	1.7~1.8	
比热 (卡/克K)	0.214 (20℃) 0.245 (300℃) 0.27 (658℃) 0.25 (700℃)	
熔点 (℃)	658	660.24
熔化热焓 (卡/克)	92.4	94.9
(卡/克原子)	2490	2555
蒸气压 (毫米汞柱)	1 (1540℃) 10 (1780℃) 40 (1853℃) 100 (2080℃) 400 (2320℃) 760 (2467℃)	
蒸发热焓 (卡/克)	2700	
(卡/克原子)	72925	
燃烧热焓 (千卡/克原子)	133	
导热率 (卡/厘米·秒·K)	0.50 (0℃) 0.52 (200℃)	
导电率 (10 ⁻⁴ ·欧姆 ⁻¹ ·厘米 ⁻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 (克/安·时)	0.3356	
(安·时/克)	2.980	

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 :

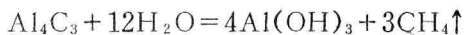


生成的 HCl 溶解在空气中的水蒸气内, 呈发烟现象。现在, 氯化铝也是炼铝的一种原料, 工业上是由氧化铝和碳在高温 ($700 \sim 800^\circ\text{C}$) 下与氯气起作用而制取:



铝和硫在温度 1000°C 以上时, 反应生成硫化铝 (Al_2S_3), 其熔点为 1100°C 。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)。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。

表 1-4 铝原子的电离势值

生成的离子	失去的电子	电离势 (千卡/克原子)
Al^+	$3p$	137.3
Al^{2+}	$3p, 3s^1$	430.6
Al^{3+}	$3p, 3s^1, 3s^2$	652.1

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。

铝的用途很多。它的应用有两种形式，一种是纯铝，另一种是铝合金。

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%，Mg 2.5%，Cu1%，Al其余）的机械强度接近软钢，故广泛用作结构合金材料。铸造铝合金（例如Si16~19%，Cu4~5%，Fe 0.6~1.1%，MgO 0.45~0.85%，Ti 0.2%，Mn 0.1%，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，故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50公斤，今后还要不断增多。

现在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）、碱金属和碱土金属（如锂、钙、锶、钡）。纯铝或铝硅粗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。

现在全世界铝的用途分配如下〔4〕：

建筑业	25%
交通运输工业	20%
电力工业	15%
食品、化学工业	15%
机器制造业	10%
日用品等	10%
其他	5%

100%

参 考 文 献

- [1] H. Ginsberg, «Aluminium und Magnesium», 1971
[2] K. Grjotheim, «Aluminium Electrolysis», 1977.
[3] Winnacker—Küchler, «Chemische Technologie», Band 6, 1973, 164~165.
[4] «Light Metal Age», 1978, №3~4.

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。阳极气体中还含有少量有害的氟化物和沥青烟气，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。

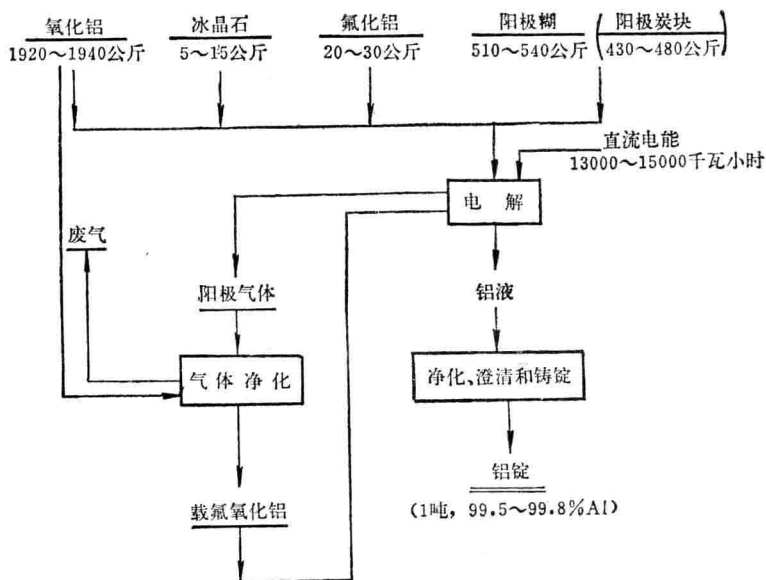


图 2-1 铝电解生产流程简图

铝电解槽的生产指标，最重要的是生产率和电耗率两项。生产率通常按日产铝量计算（我国铝厂称之为槽昼夜产量）：

$$P = 0.3356 \times I \times \gamma \times 24 \times 10^{-3} \\ = 8.054 I \gamma \times 10^{-3}, \text{ 公斤/日}$$

电耗率是单位铝产量所需的电能：

$$w = \frac{V_{\text{平均}}}{0.3356 \gamma} = 2.98 \frac{V_{\text{平均}}}{\gamma} \text{ (千瓦·时/公斤铝)}$$

式中 \bar{I} —— 平均电流强度 (安培)；

γ —— 电流效率 (小数)；

$V_{\text{平均}}$ —— 平均电压 (伏)；

0.3356 —— 铝的电化学当量 (克/安·时)。

第二节 铝电解的原料——氧化铝

炼铝的原料是氧化铝。氧化铝是一种白色粉末，熔点为2050°C，真比重3.5~3.6克/厘米³，容积比重为1克/厘米³。工业氧化铝中通常含有Al₂O₃99%左右。

工业氧化铝中通常含有少量的SiO₂、Fe₂O₃、TiO₂、Na₂O、CaO和H₂O。在电解过程中，那些电位正于铝的元素氧化物杂质，如SiO₂和Fe₂O₃，都会被铝还原，还原出来的Si和Fe进入铝内，从而使铝的品位降低；而那些电位负于铝的元素氧化物杂质，如Na₂O和CaO，会分解冰晶石，使电解质成分发生改变并增加氟盐消耗量。水分会分解冰晶石，还会增加铝液中的氢含量。P₂O₅则会降低电流效率。所以铝工业对于氧化铝的纯度提出了严格的要求。

工业氧化铝的物理性能，对于保证电解过程正常进行和提高气体净化的效率，关系甚大。一般要求它具有较小的吸水性，能够较多较快地溶解在熔融冰晶石里，使加料时的飞扬损失少，并且能够严密地覆盖在阳极炭块上，防止它在空气中氧化。当氧化铝覆盖在电解质结壳上时，可起良好的保温作用。在气体净化中，要求它具有较好的活性和足够的比表面积，从而能够有效地吸收