

铝 电 解 技 术

冶金工业出版社

21.04

铝 电 解 技 术

K. 格里奥特海姆 著
B.J. 韦尔奇

邱竹贤、李德祥 等译

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书译自西德铝业出版公司 (Aluminium-Verlag GmbH) 1980 年出版的 K. 格里奥特海姆 (Grjotheim) 和 B.J. 韦尔奇 (Welch) 所著《Aluminium Smelting Technology (A Pure and Applied Approach)》。

书中概括了近年来铝电解厂的生产技术, 综述了铝电解用的原材料、电解质、电能和电流效率、环保和辅助生产技术等内容。全书分八章, 内容新颖, 可供从事铝电解生产的人员参考使用。

本书由邱竹贤、李德祥、张明杰、狄鸿利、魏庆斌、赵恒先、李源、李金文等翻译, 赵恒先整理了全部译稿, 最后由邱竹贤校阅。

铝 电 解 技 术

K. 格里奥特海姆 著
B.J. 韦尔奇

邱竹贤 李德祥 等译

*

冶金工业出版社出版
(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)
新华书店北京发行所发行
市政水泥制品厂印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张5 字数126千字
1985年8月第一版 1985年8月第一次印刷
印数00,001~4,300册
统一书号: 15062·4241 定价1.05元

中译本序言

我们欣悉东北工学院的邱竹贤教授与其同事们翻译了《Aluminium Smelter Technology—A Pure and Applied Approach》。中华人民共和国是世界上最大的国家，因此此书的翻译将能使我们总结的资料让众多的读者分享。作为作者，我们一向忠实于谋求国际友谊并传播有关铝冶炼上所取得的新进展。这是国际间合作的一个范例。现在世界各地均采用同一种炼铝方法。近一百年内所获致的现代高效率生产技术反映了各国人民在国际间合作方面所作出的贡献。这种国际合作今后将继续增进并迅速发展，因为铝的应用始终会产生一种有益的社会影响。

本书的一个重要特色是它激励了技术上进一步改进的观念，这种改进显然有益于人类。因此我们希望此书的翻译将会促进铝冶炼的技术革新，这对于中国和世界各国都是有益的。顺致敬意。

K. 格里奥特海姆 B.J. 韦尔奇

序 言

虽然自动化方面已有许多进展,但是铝冶炼技术在很大程度上仍旧依靠操作人员的熟练技能。其中许多技能,例如仅用观察火苗的方法就能判断电解槽的温度,误差不过几度,这是从多年生产经验中累积的。然而,操作人员借助铝冶炼化学和工艺学的知识也得到助益。实际上,已经取得的全部进展都可归因于电解厂生产中科学和技术的更新。铝电解已经是发展最迅速的工业之一,在本世纪内平均每年增长8%以上,现在不仅是一种主要的提取冶金方法,而且也是一种最重要的电化学方法。

T. G. 皮尔逊 (Pearson) 所著《铝生产化学》(《The Chemistry of Aluminium Production》)一书(1955年出版)已广泛应用,书中提出了一些很有意义的见解,这些有助于电解厂技术的改进。皮尔逊博士在该书中以1930年当时的资料同1955年实际情况作比较,总结了直到1955年为止的25年内所取得的进展。1930年的资料记载,当时所用的30千安电解槽几乎已经接近电解槽容量的设计极限。这些电解槽的工作电压为5~7伏,生产每公斤铝需要电能22~25千瓦时,碳消耗量为0.6~0.8公斤。皮尔逊以1955年的工业生产情况同它作对比,他指出,电解槽的容量为50~100千安,所需的电压为4.5~5.2伏。这些电解槽生产每公斤铝所需的电能为17~20千瓦时,碳消耗量为0.50~0.55公斤。皮尔逊预测,将来铝工业会把生产每公斤铝所需的电能减少到15千瓦时,碳消耗量减少到0.5公斤以下。现在看来,这些数字早就突破了。现在人们预言,每公斤铝的电能消耗量会低于13千瓦时,碳消耗量约为0.4公斤。现在电解槽的容量超过200千安。

我们在撰写本书时,试图把当今铝提取冶金方面的化工技术作一恰当而切合实际的介绍。本书打算作为从业人员用的铝工业知识入门,还适于用作业余学校的专业教材。我们试图把当前较

为重要的进展同科学和技术两方面的发展结合起来。此外，本书还包括过程控制技术、控制污染物的重要内容，以及工业上所用的分析方法。随着知识领域的迅速扩大，不一致的观点在所难免。我们不是详细讨论这些观点，而是结合生产实际研究它们的科学根据，只要可能，就提出我们认为符合实际情况的最正确见解。只有时间才能检验我们的观点是否正确。

本书不采取引用参考文献的方式，否则不符合本书编写目的。已有一些其他书籍，例如K. 格里奥特海姆等著的《Aluminium Electrolysis. The Chemistry of the Hall-Héroult Process》作了文献的综合评述。因此，本书只提出按年代顺序的文献一览表，供读者参考。

为了撰写这种教科书，要征求工业界许多人士的意见，并得到他们的赞助。没有他们的帮助，将是无能为力的。同时，通过这些交流突出了下列两点情况：第一，这本书是需要的；第二，作者们撰写一种普遍适用的教材十分困难。因为每个工厂和每台电解槽的设计各有特点，必须与一般的流程有所区别，所以这就不可避免地使我们所写的这本普遍适用的教材存在若干不足之处。

挪威工业大学哈佛·柯望德(Halvor Kvande)博士和奥德尔-桑德尔公司(A.S.V.)托蒙德·纳特尔斯塔德(Tormond Nattersstad)博士对本书原稿提出宝贵意见，并帮助准备清稿花了许多时间。美国凯撒公司技术中心(KACC)萨姆·琼斯(Sam Jones)博士、康马尔柯铝业有限公司(Comalco Aluminium Limited)约翰·奥斯本(John Osborne)的评论意见也十分宝贵，谨此致谢。特别要感谢Th.撒拉尔德森(Tharaldsen)准备了所有的图，还要感谢J.劳里茨恩(Lauritzen)给予技术上的帮助。坎波博士(Juan Jose delCampo)在校样中给予指正和帮助，在此一并致谢。

如果没有经济上的支持，出版这样一本销路有限的书是不可能的。挪威皇家科学与工业研究委员会(NTNF)、奥德尔-桑德尔公司(A.S.V.)、A/S Elkem-Spigerverket和A/S Norsk Hydro公司给予经济上的援助。我们在此向他们表示衷心的感谢。

目 录

中译本序言	VI
序言	VII
第一章 铝生产概述	1
内容提要	1
§ 1. 炼铝史	1
§ 2. 铝生产的发展趋势	3
§ 3. 现代生产方法原理	4
§ 4. 其它炼铝方法	10
1. 氯化铝电解法生产铝	11
§ 5. 铝电解中的术语	12
第二章 铝生产所需的材料	16
内容提要	16
§ 1. 铝的商业品种	16
1. 纯铝	16
2. 合金	16
§ 2. 氧化铝的来源	17
§ 3. 拜尔法	19
1. 溶出	21
2. 分解	23
3. 焙烧	24
§ 4. 氟化物	25
1. 冰晶石和氟化钠	25
2. 氟化铝	26
3. 氟化钙	26
4. 氟化镁	26
5. 氟化锂	27
§ 5. 炭素材料	27
第三章 电解质化学与电解质	29
内容提要	29

§ 1. 熔盐结构·····	29
1. NaF-AlF ₃ 系熔液的结构·····	30
2. 冰晶石-氧化铝熔液的结构·····	31
§ 2. 熔融冰晶石中的添加剂·····	35
1. 添加剂的作用·····	35
2. 选择添加剂的原则·····	35
3. 碱金属的氟化物·····	37
4. 碱土金属的氟化物·····	38
5. 氟化铝·····	38
6. 氯化物·····	39
§ 3. 添加剂的结构·····	40
1. 添加剂对于电解质性质的影响·····	41
§ 4. 氧化铝在冰晶石中的溶解特性·····	47
1. 溶解动力学·····	47
2. 金属的溶解·····	48
第四章 铝电解中的阳极与阳极反应·····	49
内容提要·····	49
§ 1. 工业阳极·····	49
1. 电极的制备·····	49
§ 2. 阳极的消耗量·····	53
1. 氧化区·····	53
2. 配料的重要性·····	54
3. 焦炭的作用·····	55
4. 沥青粘结剂的作用·····	56
5. 焙烧条件·····	57
6. 其它参数·····	57
§ 3. 炭的电化学氧化·····	58
1. 可能的阳极反应·····	58
2. 电位测定研究·····	59
3. 阳极气体组成·····	60
4. 阳极极化·····	61
§ 4. 气体与炭的反应·····	65
1. CO ₂ 的氧化作用·····	65

2. 空气的氧化作用·····	66
§ 5. 阳极效应·····	67
1. 工业电解槽的阳极效应·····	68
第五章 阴极和阴极反应·····	69
内容提要·····	69
§ 1. 金属产物·····	69
1. 各种物质的相对稳定性·····	69
§ 2. 阴极反应机理和极化·····	74
1. 直接析出铝的机理·····	74
2. 一次放电机理·····	75
3. 阴极极化·····	75
§ 3. 熔液、铝和炭之间的作用·····	76
1. 熔液和炭的作用·····	77
2. 铝和炭的作用·····	78
3. 钠和炭的作用·····	78
§ 4. 阴极材料和结构·····	79
1. 材料·····	79
2. 预制阴极炭块·····	81
3. 整体阴极·····	82
§ 5. 新电解槽的启动和操作·····	82
1. 焙烧和启动方法·····	82
2. 新电解槽的特点·····	83
§ 6. 阴极破损·····	84
1. 阴极破损的分类·····	85
2. 阴极内发生的化学反应·····	85
§ 7. 阴极破损机理·····	88
第六章 能量和电流效率·····	90
内容提要·····	90
§ 1. 能量需要量·····	90
1. 发展趋势和重要性·····	90
2. 热力学研究·····	91
§ 2. 电流效率·····	93
1. 金属铝的再氧化机理·····	93

2. 铝在电解质中的溶解度	95
3. 工业电解槽的电流效率	97
§ 3. 槽电压	100
1. 分解电压	100
2. 电极极化	100
3. 电阻的影响	101
4. 氧化铝浓度波动的影响	102
§ 4. 热损失与热平衡	104
1. 氧化铝溶解的热效应	104
2. 热绝缘	104
第七章 电解槽的散发物	107
内容提要	107
§ 1. 概述	107
§ 2. 氟化物散发物的生成和组成	108
1. 电解质的蒸发	108
2. 一次生成的氟化氢	111
3. 散发物总量的计算式	112
§ 3. 控制散发物的必要性	113
1. 氟化物对植物的影响	113
2. 氟化物对人体健康和动物的影响	114
3. 氟化物散发物量的门限值	115
§ 4. 气态散发物的处理	116
1. 自焙槽湿式净化(回收部分烟气)	117
2. 干式净化法	118
第八章 铝厂的生产辅助技术	120
内容提要	120
§ 1. 电解质的分析	120
1. 湿式化学法测定分子比	120
2. X-射线法测定分子比	122
3. 湿式化学法测定游离氧化铝	123
4. 电解质的全分析	124
§ 2. 出铝和铝液处理	12
1. 出铝	126

2.金属分析.....	127
3.铝的电解精炼.....	130
§ 3.电解厂房的操作工序.....	132
1.铝液高度及其循环.....	132
2.添加氧化铝和阳极保温.....	133
3.阳极的更换和调整.....	136
4.电解槽的温度测量.....	138
5.过程控制系统.....	139
编写词和主要符号表.....	144
参考文献.....	146

第一章 铝生产概述

内容提要

本章综述铝工业生产的发展史和增长情况。扼要介绍现行方法的原理，并简要评述铝生产的其他方法。

§ 1. 炼 铝 史

现在铝是产量最多的有色金属产品。为了满足未来的需要，铝的生产能力仍在继续扩大。在地壳中，铝居于氧和硅之后，是第三种储量最丰富的元素，占重量 7.3%。铝的化学反应能力很强，自然界中从未发现元素状态的铝，它往往以氧化态存在——最常见的是铝酸盐和硅酸盐形式。在这些化合物中，铝以游离的氧化物(Al_2O_3)形态存在，并同水或其他化合物结合。

历史上最早谈到铝的是公元一世纪时罗马作家长者盖斯·普利涅斯(Gaius Plinius)论文全集。在这部37卷的包罗当时各方面知识的著名百科全书《自然史》(《Historia naturalis》)中，有下面一则故事：“一天，一名罗马金匠把一个用新的金属制造的餐盘给泰比里厄斯(Tiberius)皇帝看。这个盘子很轻，几乎像银子一样光亮。金匠告诉皇帝，他从普通泥土中炼出这种金属。他还向皇帝保证，只有他自己和上帝才知道如何从泥土生产这种金属。皇帝很感兴趣，但他作为一个理财者，对此要有所考虑(泰比里厄斯当时并不知道地壳中大约含有7%(重量)的铝，铝是自然界中最丰富的金属)。然而，皇帝当时意识到，如果人们着手从泥土生产这种光亮的金属，那么他的全部金银财宝就不值钱了。因此，他非但没授给银匠所期待的奖赏，反而下令砍了他的头。”

我们不知道这个故事是否真实。但是，人类重新发现这种金属的制取方法时，已是2000年以后的事情。在1825年，丹麦物理学家H.C.奥尔斯特(Orsted)用钾汞齐加热还原氯化铝，生产出几毫克金属铝。

直到 1854 年，一名法国中学教员特维尔(St. Claire Deville)对上述方法加以改进之后，才有铝的工业生产。他采用熔融的四氯铝钠 NaAlCl_4 热还原法生产铝。当时，这种方法仍然是很昂贵的，特维尔从法国皇帝拿破伦三世那里直接得到政府资助，用来生产此种轻金属。这位皇帝在巴黎世界博览会上观看了金属铝的样品。他被铝的轻质吸引住了，认为这是铠装军队的好材料，于是他给特维尔一份皇家奖赏，以求加快铝的生产。然而在他 1871 年退位之前，所得到的只是一些军用铝头盔、一套铝餐具和一些供皇家宫廷孩子们玩的铝玩具。用特维尔法生产的铝，纯度低于 95(重量)%，经证实，当时铝比黄金还贵。

工业上廉价生产金属铝，开始于 1889 年，此法是在 975°C 左右电解溶解在熔融冰晶石中的氧化铝。这是现代方法的开端。人所共知，氧化铝在大多数溶剂中是完全不溶解的。然而，格陵兰岛的天然矿物冰晶石(六氟铝钠 Na_3AlF_6)，被认为是能够满足铝电解工艺各方面的特殊要求的：

- 冰晶石是氧化铝的一种比较好的溶剂；
- 冰晶石的分解电压比氧化铝的高；
- 冰晶石在熔融状态的导电性好；
- 冰晶石有足够低的熔点；
- 冰晶石与铝和碳并不明显地发生反应；
- 冰晶石形成一种流动性相当好的溶液；
- 冰晶石和铝都处于液态时，其密度小于铝；
- 冰晶石的蒸气压比较小。

1886 年，霍尔和埃鲁几乎同时而又独立地申请了冰晶石-氧化铝熔盐电解法专利。埃鲁在法国申请了这项专利，霍尔在美国也申请了这项专利，仅在细节上有些不同。这些专利是与发电方面的进展相适应的。由于发电技术的进步，电解法才在工业上可行。最初的工业电解槽约为 600 安，近 90 多年以来，其容量增加很多，某些试验槽已达到 300 千安。在此期间，虽有某些不大的改进，但只是技术上的改良，而基本生产方法没有任何改变。

§ 2. 铝生产的发展趋势

1979 年全世界铝产量为 1520 万吨，这个数字与本世纪初的年产量 6000 吨成为鲜明的对比。增长速度和有关的其它发展情况汇总在表 1-1 中。在本世纪的前 50 年间，铝年产量的平均增长率为 9%，近年来约减少 1%。

铝的用途明显扩大，可能主要是由于铝轻。铝的比重为 2.7 克/厘米³，大约是常用结构金属(例如，钢)的三分之一。铝虽然轻，但是与其它一些金属相比，却具有很大的强度。铝与镁或硅等元素配成合金，并经过适当地热处理后，强度尤其大。铝的另一个使人感兴趣的特点，是导电性好。在常用金属中，铝的导电性仅次于银和铜。当以单位重量为基础进行比较时，其导电性超过所有其他金属。由于铝的导电性好，所以在输电线和变压器绕线等方面的应用有所增加。铝的另外一些引人注目的优点是：导热性好；表面能够抛光(制作反光镜)；表面上有一层氧化铝薄膜，这是电化学反应形成的，从而使铝具有较好的耐腐蚀性。此外，如果再用一种所谓阳极氧化方法处理，则可使铝的表面具有更大的耐腐蚀性，同时得到着色。在阳极氧化时，铝的表面上形成一层较厚的氧化膜，此膜可与着色剂结合在一起，因为着色剂可吸附在活性氧化铝上，然后用热处理方法使其表面结构稳定。

显然，随着铝工业规模的扩大，电能的利用效率有所提高。在表 1-1 中看到，能量消耗已减少一半，从本世纪初的 28 千瓦时/公斤铝，减少到目前的 14 千瓦时/公斤铝左右。这种发展是与电解槽容量的增大有关，而电解槽容量的增大，一方面是由于对化学过程的进一步了解，另一方面是由于铝需要量的进一步增加。在其发展过程中，铝的价格不断降低，这也是由于技术的改进和采取效率更高的生产规模所致。最近，技术上的进步跟不上通货膨胀的步伐，因此价格又在上涨。由于石油危机而造成的阳极炭素材料价格上升，对目前的铝价也有重大影响。

表1-1 全世界铝生产的发展趋势

年份	总产量 10 ⁶ 吨/年	价 格		典型电解槽 容量, 千安	典型直流电耗 千瓦时/公斤铝
		美元/公斤	美元/公斤*		
1900	0.006	0.72	5.86	5	28
1930	0.27	0.53	2.59	20	25
1940	0.78	0.41	2.39	30	24
1950	1.50	0.39	1.12	40	20
1960	4.53	0.57	1.42	80	17.6
1965	6.58	0.54	1.31	100	16.5
1970	10.25	0.63	1.35	150	15.5
1975	12.70	0.87	1.18	150	14.5
1979	15.23	1.36	1.36	150	14.5
1980	16.3	—	—	—	—
(预计)					

* 以1979年的美元价格为基准

§ 3. 现代生产方法原理

从天然氧化铝矿石提取出金属铝的现代化生产, 包括两段独立的工业生产过程。从矿石提取纯氧化铝的第一段流程, 将在下一章内介绍。

制取纯铝需要纯度很高的氧化铝和炭素材料, 还需要电能。采用预焙阳极的典型电解厂的全部生产流程图, 示于图 1-1。在现代铝电解厂中, 进来的交流电直接整流成高压直流电(例如 440 或 880 伏), 供给串联的电解槽系列(图 1-2)。因此, 铝生产基本上是以恒定电流进行的, 但是各台电解槽的电压可能不同。近代固体整流系统的发展, 使铝厂在这方面发生惊人的变化, 不仅减少了整流所的占地面积, 而且提高了整流效率, 并减少了有关的费用。

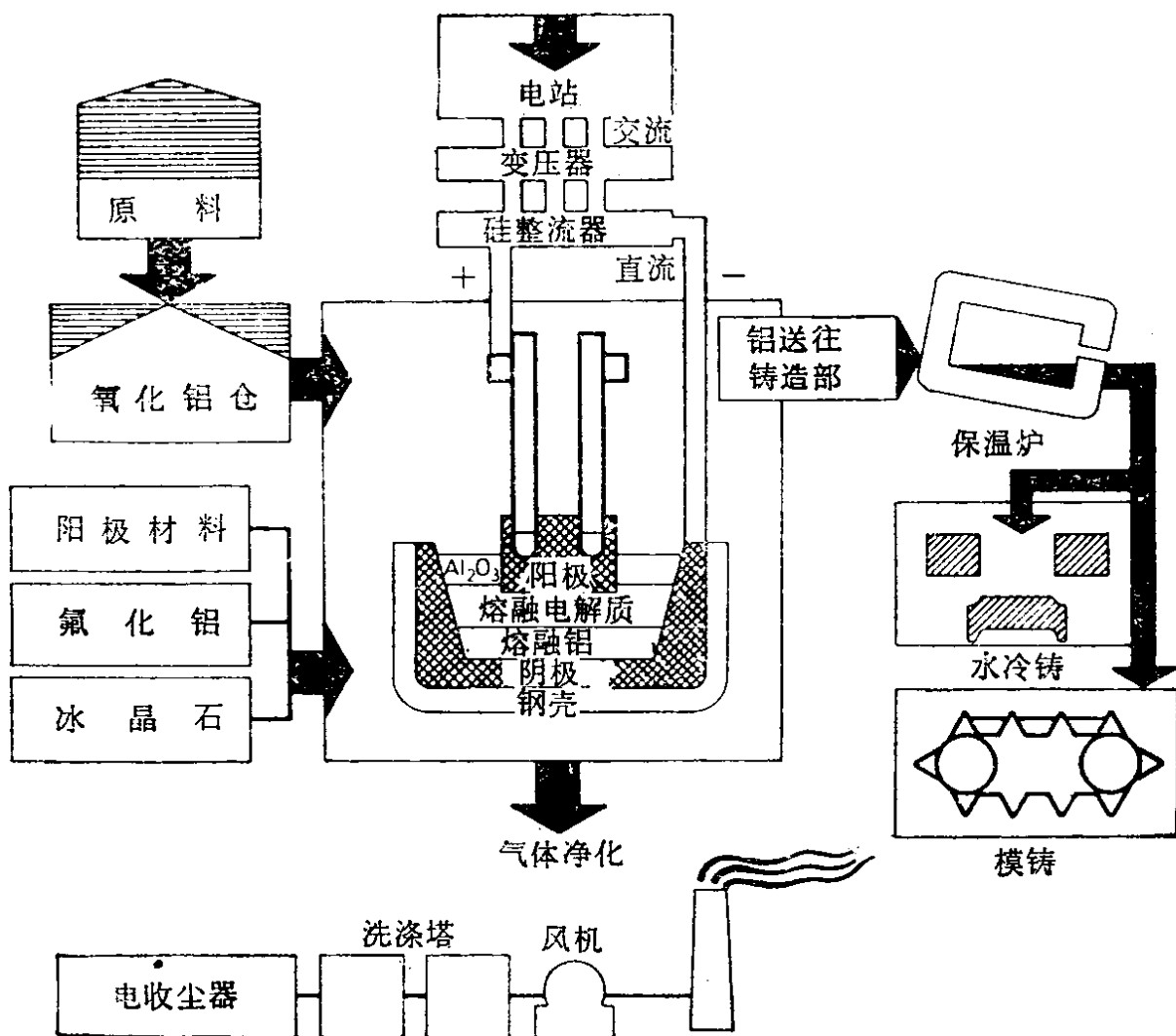


图 1-1 从氧化铝生产铝流程图



图 1-2 电解槽系列的照片

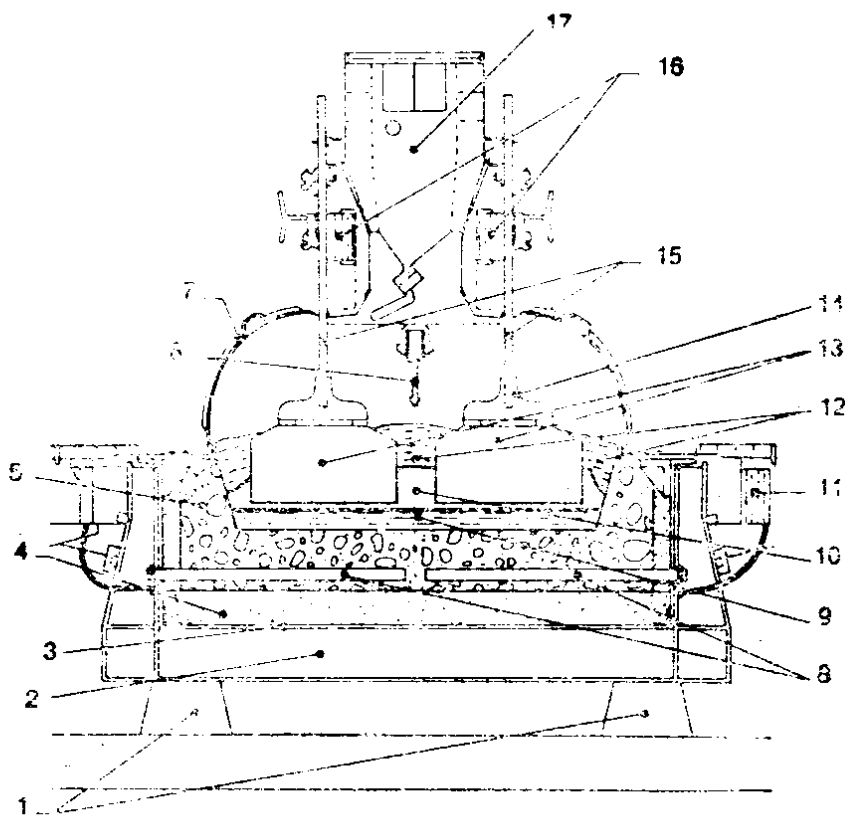


图 1-3 预焙阳极电解槽断面图

1—混凝土基础；2—托架（下面有电的绝缘体）；3—钢壳；4—中间层：阴极绝缘体（热和电的绝缘砖层）；5—槽内衬：阴极炭素材料；6—打壳钢梁；7—烟罩（铝盖）；8—阴极钢棒；9—液体铝层；10—电解质；11—阴极母线；12—凝结的电解质结壳和伸腿；13—阳极炭块；14—钢爪头；15—导杆（铝或钢）；16—阴极母线梁；17—料斗（氧化铝储槽）

电解槽是生产的核心设备。虽然各厂电解槽容量不同，但是目前新建的铝厂中电解槽容量大都超过 150 千安。从汇总在表 1-2 中的生产指标来看，每槽每天的平均金属产量在一吨以上。出铝是一项必须进行的常规作业。每天从槽内吸出一定量的铝进入可搬运的抬包中。然后将液体铝直接送去铸造，或倒入保温炉中。铝按不同的用途，可以同硅、锰、镁和铜等元素配成合金，或者加以精炼。

由表 1-2 可见，氧化铝是一种主要的消耗物料。它也用做保温层，以减少热损失量。氧化铝还用做电解槽气态排出物的吸附剂。氧化铝在加入电解槽之前，先预热并烘干。现代电解槽