

预焙槽炼铝

(修订版)

TP821.4
1=2
3

预焙槽炼铝

(修订版)

邱竹贤 编著

冶金工业出版社



B 557527

内 容 提 要

本书详细阐述了现代预焙阳极电解槽炼铝技术。全书共分十五章,论述了铝生产的发展概况和现状,铝电解槽构造,铝电解厂规模,电解生产技术,生产过程的机械化和自动化,气体净化和综合利用,预焙阳极制造等,并以相当的篇幅介绍了铝电解的基础理论。此外,还讨论了铝电解的电流效率和电耗消耗等问题。

本书可供铝厂工程技术人员、科研和设计工作人员以及有关院校的师生参考。

预 焙 槽 炼 铝

(修订版)

邱竹贤 编著

责任编辑 曹广胜

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街高碑店路15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18 1/4 字数430千字

1980年6月第一版 1980年6月第一次印刷

1988年8月第二版 1988年8月第二次印刷

平装印数00,001~2,500册

精装印数00,001~1,500册

ISBN7-5024-0025-7

TF·7 定价6.25元

修 订 版 序 言

《预焙槽炼铝》初版脱稿于1978年，至今已有八年。近数年来，全世界铝工业取得了重大的技术进展：第一，电解槽的容量大幅度增大，系列电流强度达到28万安培；第二，电解的电流效率突破90%，少数超过92%；第三，各国竞相研制新型电极材料，电解槽的型式将要发生重大的变革。其目的是为增产和节电。鉴于我国有丰富的铝矿资源和能源，铝工业的发展正方兴未艾，因此重新修订此书。修订时在电流效率，节省电能以及电极新材料等方面做了较多补充，其余各章节也作了适当的修改。作者希望此书能为发展我国铝工业贡献绵薄。书中阙失疏漏之处，敬祈读者不吝指正为幸。

编著者

一九八五年

目 录

第一章 绪 论	1
§ 1. 炼铝的历史	1
§ 2. 世界铝工业概况	2
§ 3. 炼铝新方法述评	6
§ 4. 铝的性质和用途	9
第二章 铝电解用的原料	13
§ 1. 生产流程概述	13
§ 2. 原料—氧化铝	14
§ 3. 熔剂—冰晶石和氟化铝	18
第三章 铝电解槽	23
§ 1. 铝电解槽的发展	23
§ 2. 预焙阳极电解槽的构造	31
§ 3. 铝电解槽结构改进的展望	51
第四章 铝电解厂	52
§ 1. 铝电解厂规模	52
§ 2. 铝电解槽系列	53
§ 3. 铝电解厂的能源	56
§ 4. 铝电解厂实例	58
第五章 预焙槽生产技术	68
§ 1. 铝电解槽的焙烧	68
§ 2. 铝电解槽的启动	71
§ 3. 铝电解槽的常规作业	75
§ 4. 正常生产的技术参数	80
§ 5. 铝电解槽的生产指标	86
§ 6. 铝液的净化与铸锭	89
§ 7. 原铝生产成本	97
第六章 铝电解质基础体系及其性质	104
§ 1. $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 二元系相图	104
§ 2. $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元系相图	109
§ 3. $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系相图	111

2 目 录

§ 4. 铝电解质的性质	115
§ 5. 铝电解质的酸度	147
第七章 铝电解质的改善	152
§ 1. 添加氟化钙	153
§ 2. 添加氟化镁	154
§ 3. 添加氟化锂	159
§ 4. 各种添加剂性能的比较	162
第八章 冰晶石-氧化铝熔液的平衡反应	178
§ 1. 冰晶石的热分解反应	178
§ 2. $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 二元系熔液的热分解率	180
§ 3. 未分解冰晶石的“理想”熔点	189
§ 4. 冰晶石熔液的活度	190
§ 5. 氧化铝在冰晶石熔液中的溶解反应	193
§ 6. 冰晶石-氧化铝熔液的活度	199
§ 7. 工业电解槽内氧化铝的溶解行为	202
第九章 铝电解的机构	207
§ 1. 冰晶石熔液的离子结构	207
§ 2. 冰晶石-氧化铝熔液的离子结构	210
§ 3. 阴极过程	218
§ 4. 阳极过程	221
§ 5. 阳极效应	228
§ 6. 阳极效应预报	237
第十章 铝电解的电流效率	244
§ 1. 概说	244
§ 2. 铝的溶解和损失	246
§ 3. 工业电解槽内铝损失的律速步骤	255
§ 4. 高价-低价离子循环转换	264
§ 5. 电流效率回归方程	269
§ 6. 影响电流效率的因素	273
§ 7. 电流效率的测定	294
第十一章 铝电解的能量消耗	310
§ 1. 理论电耗率	310
§ 2. 氧化铝的分解电压	314

§ 3. 预焙槽的电压平衡	322
§ 4. 铝电解槽能量平衡的基本概念	345
§ 5. 铝电解槽的能量分配	349
§ 6. 预焙槽能量平衡计算举例	351
§ 7. 预焙槽热损失量的比较	371
§ 8. 减少电解槽热损失量的途径	374
§ 9. 低温电解的可行性	376
第十二章 新技术的应用	380
§ 1. 半连续下料	380
§ 2. 铝电解的计算机控制	389
§ 3. 惰性阴极	393
§ 4. 惰性阳极	398
§ 5. 绝缘侧壁	401
§ 6. 多室槽	405
第十三章 气体净化与综合利用	408
§ 1. 铝电解槽的污染物	408
§ 2. 污染物的起源和氟平衡	409
§ 3. 烟气收集系统	411
§ 4. 烟气净化系统	413
§ 5. 气体净化过程中的杂质循环	416
§ 6. 烟气净化实例之一	419
§ 7. 烟气净化实例之二	424
§ 8. 烟气净化实例之三	425
§ 9. 烟气净化实例之四	427
§ 10. 烟气净化实例之五	428
§ 11. 废旧内衬的回收利用	431
第十四章 预焙阳极	436
§ 1. 炭阳极消耗量	436
§ 2. 对预焙阳极特性的要求	438
§ 3. 预焙阳极质量的检测	440
§ 4. 预焙阳极的制造	449
第十五章 铝电解槽的破损与维护	468
§ 1. 铝电解槽的破损现象	468

4 目 录

§ 2. 阴极炭块的变异	470
§ 3. 钠的渗透	473
§ 4. 电解质的渗透	481
§ 5. 阴极导电棒的变异	487
§ 6. 保温层的变异	490
§ 7. 冲蚀坑的形成	492
§ 8. 生成氟化物	493
§ 9. 阴极炭块的改进	495
§ 10. 延长阴极内衬的使用期	497
附录 (一) 国外原铝生产能力	500
附录 (二) 预焙槽能量平衡计算举例	508

第一章 绪 论

§ 1. 炼铝的历史

铝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。铝的化学性质十分活泼，所以自然界中很少发现元素状态的铝（据新近报导，苏联科学家在调查西伯利亚和乌拉尔石英矿脉时发现了天然铝^[1]）。已知的含铝矿物有250多种，其中最常见的是硅酸盐族。在铝工业中通用的炼铝原料是铝土矿。

金属铝最早是用化学法制取的。1825年丹麦化学家奥斯特（H.C.Oersted）用钾汞齐还原无水氯化铝，得到一种灰色的金属粉末，在研磨时呈现银色的光泽，但当时未能加以鉴定。1827年德国维勒（F.Wöhler）用钾代替钾汞齐还原无水氯化铝，也得到少量金属粉末。1854年他用氯化铝气体通过熔融钾的表面，得到了金属铝珠，每颗重约10~15毫克，因而能够初步测定铝的密度和延展性，测定指出铝的熔点不高。后来，法国德维尔（S.C.Deville）用钠代替钾还原氯化铝-氧化钠络盐，制得金属铝；1854年在法国巴黎附近建立了一座小型炼铝厂。

钠和钾同为一价碱金属，但钠的原子量（22.98977）比钾（39.098₃）小，制取一公斤铝需消耗钠3.0~3.4公斤，用钾则要5公斤左右，故用钠经济些。当时称铝为“泥土中的银子”。1865年俄国别克托夫（H.H.Бекетов）提议用镁来置换冰晶石中的铝，这一方案为德国盖墨林根铝镁工厂所采用。后来，由于电解法兴起，化学法便渐渐被淘汰。在整个化学法炼铝阶段大约总共生产了200吨铝。

电解法炼铝起源于1854年。当时德国本生（Bunsen）和法国德维尔（Deville）分别电解氯化铝-氯化钠络盐，得到金属铝。但那时候所用的电源是蓄电池，不能获得较大的电流，故无

2 第一章 绪 论

法做扩大规模的试验。

1883年美国布莱德利 (Bradley) 申请了电解冰晶石的专利。1886年美国的霍尔 (Hall) 和法国的埃鲁 (Heroult) 分别申请了冰晶石-氧化铝融盐电解法的专利。他们的方法便是铝工业将近一百年来的唯一的炼铝方法, 统称为霍尔-埃鲁法^[2]。

在1887~1888年间美国匹兹堡电解厂兴建了两台预焙阳极铝电解槽, 其电流为1700~1800安培, 采用冰晶石-氧化铝融盐电解法炼铝, 日产铝23公斤。瑞士冶炼公司利用来因河上水力发电站的电力, 采用同一方法炼铝。

以后其他各国相继采用该法炼铝。截至1985年, 全世界共有41个生产铝的国家。1985年全世界的铝产量据统计约有1500万吨。现在铝的产量居各种有色金属之首位。

§ 2. 世界铝工业概况

全世界最近一百年来的原铝产量汇总在表1-1和图1-1上。

表 1-1 全世界历年原铝产量⁽²⁾

年 份	产 量(吨)	年 份	产 量(吨)
1854	0.02	1965	658.6×10^4
1882	2.2	1970	1025.7×10^4
1890	180	1975	1269.3×10^4
1900	6690	1976	1305.0×10^4
1910	4.4×10^4	1977	1422.1×10^4
1920	12.7×10^4	1978	1464.3×10^4
1930	26.9×10^4	1979	1519.1×10^4
1940	78×10^4	1980	1605.7×10^4
1950	150.7×10^4	1981	1569.4×10^4
1960	453.7×10^4	1985	1500.0×10^4

注: 本书中所有重量, 除了特别注明者以外, 均按公制计算。

1985年全世界总共有27个国家开采铝土矿, 26个国家生产氧化铝, 41个国家生产原铝。铝土矿的开采量为7590万吨, 氧化铝

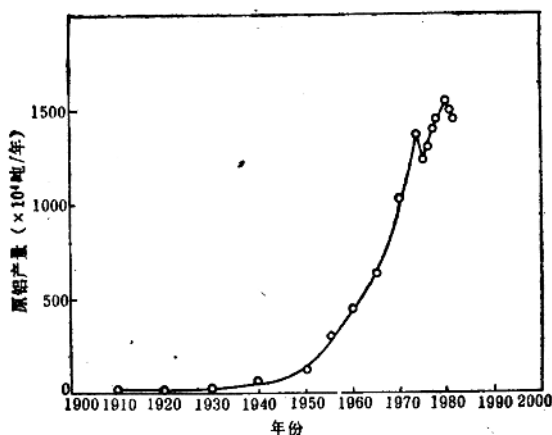


图 1-1 历年全世界原铝产量增长曲线

表 1-2 全世界铝土矿储量和开采量⁽³⁾

	开采量(×10⁴吨)		储 量 (×10⁴吨)
	1981年	1982年	
美 国	154	80	4000
澳大利亚	2564	2310	460000
巴 西	527	545	230000
希 腊	327	336	65000
几 内 亚	1209	1018	600000
圭 亚 那	173	155	70000
印 度	209	227	120000
牙 买 加	1173	800	200000
苏 里 南	370	300	60000
匈 牙 利	300	300	30000
苏 联	460	460	30000
南斯拉夫	330	330	40000
其 他	800	760	340000
总 计	8600	7600	2240000

4 第一章 绪 论

产量为2050万吨，原铝产量为1500万吨，详见表1-2，表1-3和表1-4。

表 1-3 全世界氧化铝产量⁽³⁾

	电解级($\times 10^4$ 吨)		总 计($\times 10^4$ 吨)	
	1981年	1982年	1981年	1982年
非洲(几内亚)	68	56	68	56
北美洲(加拿大, 美国等)	636	480	718	540
拉丁美洲(巴西, 圭亚那, 牙买加, 苏里南)	440	350	450	355
东亚(日本, 中国)	116	70	166	124
南亚(印度, 土耳其)	60	58	62	57
欧洲(法国, 西德, 希腊, 意大利, 英国)	420	380	496	460
澳大利亚	710	660	710	663
总 计	2450	2054	2670	2255

最近一百年内，原铝产量的年平均增长率为26%。但是，在最近二十年内年平均增长率减少到4.0%，最近十年内则减少到1.6%。特别是最近五年内竟减少到-1.3%。近年来原铝减产的原因是电力和原材料价格上涨，造成铝价提高，库存量积压，引起美国和日本等主要产铝国的若干铝厂停产。

从图1-1看出，在最近十年全世界原铝产量曲线上出现两个高峰，1974年是1395万吨，1980年是1605万吨。在这两个高峰之后，铝产量均有所衰减，随后又逐渐回升。就总的趋势而言，原铝产量仍在增加。

近年来二次铝的产量明显增多。

以美国而论，1982年回收废铝所得的二次铝达到180万吨，其中铝罐回收量45万吨。这种二次铝耗能量少，约为从铝矿制取原铝总过程中所耗能量的5%。其他各国亦加紧回收废铝，在表1-5上列出世界上几个主要产铝国的废铝回收量。仅就上述五个国家的统计，1982年回收的废铝量为365万吨，约占原铝世界总产量的24%。

表 1-4 1980、1982和1985年世界各国原铝
产量一览表(万吨)

国(地区)名	1980年	1982年	1985年	国(地区)名	1980年	1982年	1985年
奥地利	9.4	9.4	9.4	土耳其	3.4	4.0	9.0
法国	43.2	39.0	39.0	印度	18.5	22.0	30.0
西德	73.1	72.3	77.0	印度尼西亚	—	3.2	3.2
希腊	14.6	13.4	13.6	伊朗	1.6	4.5	12.0
冰岛	7.5	7.7	7.7	日本	109.2	35.1	22.7
意大利	27.1	23.3	35.0	南朝鲜	1.8	1.5	3.0
荷兰	25.8	24.8	25.0	阿拉伯 联合酋长国	3.5	14.7	15.0
挪威	66.2	64.5	72.0	喀麦隆	4.3	7.9	7.9
西班牙	38.6	36.6	36.0	埃及	12.0	12.0	17.0
瑞典	8.2	7.9	8.2	加纳	18.8	17.4	17.4
瑞士	8.6	7.5	7.6	南非 (阿扎尼亚)	8.7	10.7	17.0
英国	37.4	24.1	30.0	加拿大	107.4	107.0	120.0
南斯拉夫	16.1	21.8	32.0	美国	465.4	327.4	350.0
捷克斯克 德意志 民主共和国	6.2	6.2	6.2	阿根廷	13.3	14.1	13.5
匈牙利	7.4	7.4	7.4	巴西	26.1	29.8	40.0
波兰	9.5	6.6	6.6	墨西哥	4.2	4.3	7.0
罗马尼亚	24.1	23.0	23.0	苏里南	5.5	5.1	6.0
苏联	242.0	240.0	240.0	委内瑞拉	32.5	26.2	40.0
巴林	12.6	17.1	17.0	澳大利亚	30.4	38.1	70.0
				新西兰	15.6	16.6	24.0
总 计					1805.7	1398.5	1515.1

表 1-5 几个产铝国家的二次铝回收量

	1970年 ($\times 10^4$ 吨)	1980年 ($\times 10^4$ 吨)	1982年 ($\times 10^4$ 吨)
美国	94	154	180
日本	32	79	85
西德	26	41	50
法国	9	17	20
意大利	15	26	30

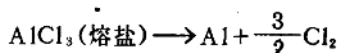
§ 3. 炼铝新方法述评

现在全世界所有炼铝厂普遍采用冰晶石-氧化铝熔融盐电解法。鉴于此法有不少缺点，所以一直在试图研究新的炼铝方法，以谋弥补。

冰晶石-氧化铝熔融盐电解法的主要缺点是：每台设备（电解槽）的生产率（吨铝/槽-日）甚小，以现代的280000安大型预焙阳极电解槽而论，每台槽的日产铝量不过2000公斤。此外，电解槽的电能利用率甚低（不过45~50%），每吨铝的电能消耗量高达15000千瓦时（交流电）。因此，铝生产的成本甚高。1985年9月份伦敦金属交易所牌价，99.7%原铝价格为1793美元/吨^[4]。

近年来，已经受到广泛重视的其他炼铝方法计有：氯化铝电解法和直接还原法等几种。

氯化铝电解法是早有的。1962年美国铝业公司重新研究该法，并于1976年在得克萨斯州的安德森地方建立一座15000吨的试验工厂；采用密闭型的多室电解槽，并以石墨作阳极、阴极和双极性电极；用无水氯化铝为原料，电解出铝和氯气：

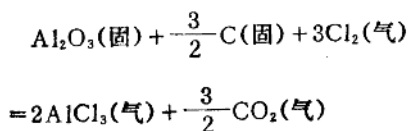


所用的电解质的组成为：

AlCl_3	5±2%（重量）
NaCl	53%（重量）
LiCl	42%（重量）

电解温度为700℃左右。由于阳极上析出的氯气跟炭不起反应，并由于电解质经过严格脱水以及原料中氧浓度极低，故炭阳极并不消耗。 AlCl_3 的分解电压是1.8伏左右。在电流密度0.8~2.3安/厘米²下，单室的槽电压为2.7伏，阳极过电压为0.37伏，电解质的电压降为0.5伏。带有9个双极性电极亦即10个电解室的电解槽，当电流强度为120000安之时，每台槽每昼夜的铝产量为10吨。电耗率为9.5千瓦时/公斤铝^[5]。

应予指出, 上述的电耗率中并不包括氧化铝氯化过程中所消耗的能量。氯化铝电解法在经济可行性在很大程度上取决于氯化过程中生产 AlCl_3 的费用和能量消耗。氧化铝氯化的总反应式是



在 800°C 下, 该反应的吉布斯自由能是 -64.5 千卡/分子[●], 相应的热焓改变值是 -50 千卡/分子。当然, 最终还要看工业试验的结果, 是否能够解决工程上遇到的各种主要问题。

1982年7月美国铝业公司宣布暂停此项工业性试验, 但是对该法的研究工作仍在继续进行^[3]。

自1977年以来, 美国能源部(DOE)与美国铝业公司签订合同, 进行炭热法还原铝硅酸盐原料以制取铝和铝-硅合金的研究。拟订三种方案: (1) 用小高炉, (2) 高炉-电弧炉联合, (3) 用闭弧电炉。

日本的铝工业现在之所以不能在国际市场上竞争, 是因为国内电价甚高。1974年日本的铝产量为182万吨, 1982年减少到35万吨。1982年日本电价每千瓦时高达6美分, 因此每吨铝的成本中电费占900美元。为解决此问题, 日本研究了直接还原法。其目标是要在近年内建立容量为1~2吨/日的小试验厂, 利用日本国内的粘土作原料, 在燃料燃烧与电弧加热相结合的反应器内把铝矿与焦炭组成的团块炉料还原成Al-Si-Fe-Ti合金, 然后用铅萃取合金中的铝, 并用真空蒸馏法分离铝中的铅。不言而喻, 日本直接还原法是难以在工业上应用的。

硫化铝电解法最早是由布赫尔(Bucherer)于1892年提出的。他建议, 把 $\text{Al}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}$ 化合物溶解在碱金属和碱土金属氟化物(或氯化物)中进行熔盐电解以制取纯铝。三十年代, 德国和

●热量单位仍沿用卡或千卡, 1卡=4.1868焦耳。

苏联科学家重新研究硫化铝电解。近年来, 美国阿尔岗纳国立研究所 (Argonne National Laboratory) 把 Al_2S_3 溶解在 $MgCl_2-NaCl-KCl$ 熔液中进行电解制得金属铝^[6]。熔液中 Al_2S_3 的浓度为 1~3%。在 1023K (750°C) 下, Al_2S_3 的分解电压为 1 伏, 在 200 毫安/厘米² 的电流密度下, 电流效率超过 80%, 电极上还得到硫。迄今为止, 所有研究工作都是实验室规模的。由于自然界中缺少天然的硫化铝, 不得不用合成的方法去制造, 这就有经济上的问题。

除了试验新的炼铝方法之外, 目前国际上竞相研究在冰晶石-氧化铝熔盐电解中采用新的电解槽型式。其关键问题是采用新型电极材料, 即惰性阳极、惰性阴极与惰性侧壁材料, 并建立多室电解槽。

凯撒铝公司研究可湿性的阴极材料 TiB_2 , 并使炭阳极与 TiB_2 阴极之间的距离缩短。法国使希温公司的一项专利^[7]声称, 在采用 TiB_2 阴极的 63000 安电解槽上, 阴阳网极之间的距离从 50 毫米缩短到 20 毫米, 槽电压就从 4.2 伏降低到 3.2~3.4 伏, 电耗率从 13.4~13.6 减少到 9.9 千瓦时/公斤铝。在此项专利中采用 TiB_2 颗粒覆盖在阴极炭块上。雷诺公司于 1982 年申请了两项应用高熔点硬质合金 (RHM) 粘结在炭阴极上的专利^[8,9]。

美国铝业公司则制订了五年计划, 要在铝电解中使用永久性阳极, 在此阳极上析出氧气。

当前最富有现实意义的莫过于改善现有的电解方法。在最近二十年来, 冰晶石-氧化铝熔盐电解法有了许多重要的改进。这包括: 建造大型的预焙阳极电解槽, 其电流强度达到 280000 安; 改善电解质的组成, 降低电解温度; 用计算机控制电解槽的生产; 此外, 改善电解槽的设计, 控制磁场影响, 延长槽寿命, 减轻对环境的污染。目前先进电解槽的直流电耗量约为 13200 千瓦时/吨铝。但是, 进一步改进的可能性依然存在。

铝电解中研制采用冰晶石-氧化铝熔盐电解法 (而非氯化铝电解法) 的多室槽, 从长远来看是非常有意义的。这是因为此种

型式电解槽能够大幅度的节电，增加单槽的铝产量，并且节省投资。

§ 4. 铝的性质和用途

具有美丽的银白色光泽的铝，在工业上被称誉为万能的金属，它的主要特性如下所述。

① 铝很轻，它的比重只有钢铁的三分之一。

② 某些铝合金的机械强度甚至超过结构钢。铝在低温下的强度特性也引人注目，它的强度随温度降低而增大，即使温度降低到 -198°C 。在这样低的温度下，铝并不变脆。因此，铝具有很大的强度-重量比。

③ 铝具有良好的防腐性能。铝表面在空气中生成一层光滑的、像金刚石一样硬的氧化铝薄膜，它像玻璃一样透明，但是紧紧地粘附在铝上，这是铝的天然保护膜，其厚度大约是 2×10^{-5} 厘米。此外，还可以用阳极氧化或电镀的办法，在铝材或铝制品的表面上涂上色彩鲜艳的氧化膜，所以铝是一种经久耐用的金属材料，在建筑方面获得广泛的应用。

④ 铝是一种优良的导电材料。以重量对重量而论，铝比其他任何金属都能更好地导电。按照传导等量电流计算，铝的导电截面积大约是铜的1.6倍，然而铝的重量只有铜的50%。所以用铝做导电材料，可以节省投资费。

⑤ 铝具有良好的导热、反光性能。铝的导热性能差不多是不锈钢的10倍。因此它是制造机器活塞、热交换器、冷却翅板、饭锅、电烫斗等的理想材料。此外，由于铝具有良好的反射光和热的能力，所以铝可用来制造反光镜，又可用作保温材料。实际上铝可反射出多至95%的热线。

⑥ 铝没有毒性，因而不会影响用它来包装的食品的味道和质量。

⑦ 铝没有磁性。铝不会产生附加磁场，所以在精密仪器中不会起干扰作用。