

Aluminium Electrolysis

3rd edition

铝电解理论 与新技术 (第3版)

Jomar Thonstad, Pavel Fellner, Geir Martin Haarberg,
Ján Híveš, Halvor Kvande, Åsmund Sterten 著

邱竹贤 刘海石 石忠宁 徐君莉 邱天红 译



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

铝电解理论与新技术

(第3版)

Jomar Thonstad, Pavel Fellner, Geir Martin Haarberg,
Ján Híveš, Halvor Kvande, Åsmund Sterten 著

邱竹贤 刘海石 石忠宁 徐君莉 邱天红 译

北 京

冶金工业出版社

2010

北京市版权局著作权合同登记号 图字: 01 - 2010 - 4793

Aluminium Electrolysis 3rd edition

Jomar Thonstad, Pavel Fellner, Geir Martin Haarberg, Ján Híveš,
Halvor Kvande, Åsmund Sterten

© 2001 by Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH

图书在版编目(CIP)数据

铝电解理论与新技术: 第3版/(挪)汤斯达德
(Thonstad, J.)等著;邱竹贤等译. —北京:冶金
工业出版社, 2010. 8

书名原文: Aluminium Electrolysis 3rd edition

ISBN 978-7-5024-5333-6

I. ①铝… II. ①汤… ②邱… III. ①氧化铝电解
IV. ①TF821.032.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 145065 号

出版人 曹胜利

地址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 李梅 谭学余 美术编辑 李新 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5333-6

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2010 年 8 月第 1 版, 2010 年 8 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32; 14.25 印张; 380 千字; 430 页

49.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

译者的话

中国铝电解工业的快速发展,使得国内铝电解冶金的相关研究越来越受到重视,目前中国在该领域的研究处于国际领先地位。中国和挪威之间的文化交流一直没有中断过,著名科学家、铝冶金学家邱竹贤院士在铝电解方面与挪威一直保持密切联系。本书是根据德国铝工业出版社 2001 年出版的挪威电化学家、冶金学家 Jomar Thonstad 等人的著作——《Aluminium Electrolysis》(第 3 版)翻译的。2004 年,邱院士阅读此书后,顿感有必要将此书翻译成中文,供国内读者参考。2005 年,在邱竹贤院士的统筹主持下,刘海石、石忠宁、徐君莉等人参加了翻译工作。2006 年 3 月份翻译完毕,当时 85 岁高龄的邱竹贤院士在病重期间还亲自审稿,不幸的是,邱竹贤院士于 7 月份离我们而去,我们失去了一位知识渊博的科学家,这对于铝电解冶金来说损失是巨大的。

2006 年 8 月~2009 年 3 月期间,邱天红、邱天爽对全书进行了文字校对工作,2009 年 4 月~2010 年 7 月,石忠宁对全书进行了全面的技术性整理和书稿校样审阅。中文译本由邱竹贤统筹、主持翻译工作,具体翻译分工如下:

目录、第 1 章、第 2 章由邱竹贤、邱天红译;

第 3 章、第 4 章、第 5 章(原著 87~114 页)由刘海石译;

第 5 章(原著 115~135 页)、第 6 章由徐君莉译;

第 7 章(原著 145~176 页)由邱竹贤、邱天红译,第 7 章(原著 177~209 页)由石忠宁译;

第 8 章由邱竹贤、邱天红、郭小茜译；

第 9 章由刘海石译；

第 10 章、符号与缩写表、词目索引表由石忠宁译。

全书由邱竹贤、石忠宁、邱天红整理。

全书系统总结了 1980 ~ 1999 年之间有关霍尔 - 埃鲁铝电解法的理论研究成果,同时也介绍了生产实践方面的成果。涉及内容包括:冰晶石基电解质体系的热力学数据、相平衡、熔盐结构及铝电解过程的电流效率、电解过程等。本书对从事铝电解研究和生产的科技工作者、大专院校有关专业的师生均有参考价值。

本书在翻译出版过程中,得到了作者 Havor Kvande 和 Jomar Thonstad 等人的大力支持,他们特别撰写了中文版序言,在此谨表衷心感谢。

由于译者和校者的水平有限,书中不当之处在所难免,恳请广大读者不吝批评指正。

译 者

2010 年 5 月

Preface for Chinese Edition

In September, 2004, in Shenyang, Professor Zhuxian Qiu, our best friend, told me that he was going to translate the book “*Aluminium Electrolysis- Fundamentals of the Hall- Heroult Process*” into Chinese in order to introduce the newest fundamental researches and novel technologies concerned on primary aluminium production to Chinese readers. I am very glad and supported this work. —Halvor Kvande

In November, 2007, when hearing this book would be translated in Chinese and published from Dr. Zhongning Shi, I was surprised very much and believed that it might be one of the best news for me during the trip in Beijing. —Jomar Thonstad

Dr. Zhongning Shi met the authors of the book “*Aluminium Electrolysis- Fundamentals of the Hall- Heroult Process*” when he visited Trondheim, Norway in May, 2008. He suggested us provide a brief preface for the Chinese edition of this book, and we accept it gladly.

As we think that Chinese readers can get a better understanding of this book from the original preface, so we just want to express our appreciation to Professor Zhuxian Qiu and his colleagues here. They spent a lot of time and efforts on translating this book.

Meanwhile, the rapid development of primary aluminium industry in China has attractive the world attentions, and we wish Chinese readers can benefit from this book. Moreover, we hope the Chinese translation edition will be published smoothly.

Jonas Thorsvik
Gen. M. Thorsvik
Håvor Kvande
Pance Lunde
JMS

May, 3, 2008
Trondheim, Norway

中文版序言

2004 年 9 月,我在沈阳时,邱竹贤教授告诉我,准备将我们写的这本书翻译成中文,让中国的读者也能够了解铝电解技术发展的最新进展,我很高兴也非常支持他的工作。

——Halvor Kvande

我在 2007 年 11 月在北京的时候,石忠宁告诉我即将把我们的这本书译成中文出版,这也许是我这次来中国听到最好的消息了。

——Jomar Thonstad

2008 年 5 月,石忠宁访问挪威的时候,恰好遇到 Pavel Feller 等另外几位作者,谈到此事时,问我们能否给该书写一简短中文版序言,我们欣然同意。我们认为读者可以通过原版序言了解撰写此书的一些情况,因此,在这里,我们最想说的是翻译这本书需要很多的时间和精力,这本译作凝集了邱竹贤教授和他同事的很多心血,对他们表示感谢。中国电解铝的迅速发展令世界瞩目,也令同行关注。我们也希望这本书能对中国的读者起到帮助作用,希望此书能够顺利出版。

Jomar Thonstad
Gen. M. Thonstad
Halvor Kvande
Pavel Feller
石忠宁

2008 年 5 月 3 日
挪威 特隆海姆

前 言

本书第1版在1977年出版,第2版于1982年出版,第2版中包含部分新数据,而且许多章节重新编写,但基本的脉络结构仍未变。出版该书旨在对铝电解理论方面进行梳理并对近年来相继出现的试验方法和技术作总结性讨论,该书的重点不仅在于介绍如何处理从大量文献中获得的大量实验数据,而且也讨论了目前尚难以形成定论的问题及现象。这些问题或现象在目前来看,从理论上或实验上还难以给出正确的解释。

第2版共计443页,包含2000多条有关铝电解方面的参考文献。这些参考文献并非简单地、或者是以简洁易读的方式罗列出来,引用这些参考文献本身就是一项巨大的工作。但该书已经出版了20年,目前有必要更新其中的一些内容,因此出版本书第3版。

自1982年以来,我们这些作者中,目前只有Jomar Thonstad教授仍然从事铝电解方面的研究,Kai Grjotheim和Conrad Krohn已逝世,两位斯洛伐克作者Milan Malinovský和Kamil Matišovský也不幸于1990年逝世。基于Jomar Thonstad的提议,对第2版进行更新和修订。挪威和斯洛伐克新一代的铝电解研究工作者接受了这一极具挑战性的工作,编写这本书。更新的内容是从第2版编写的时间1980年开始到1999年之间的研究成果。近20年来,铝电解技术快速发展,发表了大量科技论文,本书引用了多达1000条参考文献,全书总页数为360页(英文版)。可以说该书概括了20世纪最后20年铝电解基础研究方面的研究进展。希望该书的出版,无论在理论上还是实践方面能够帮助读者对霍尔-埃鲁铝电解有更好的理解。虽

然不需要本书第2版也能够顺利阅读该书,但是如果开展相关研究,能参考第2版效果会更好些,目前第2版仍有大量现书可购买,如果购买本书第3版将会赠送第2版一册,欲购者请与作者联系。

作者基本上对每一篇参考文献都简单地总结了其重点,并在每一章中均试图阐述某一个研究方向,但不可避免某些章节仍有重复。总的来说,读者应该阅读参考文献中的原文,方能更好理解其内容。其实,我们更愿意把这本书看作铝电解研究领域的参考书,而不是一本教科书。该书重点在于阐述基础研究方面,当然在实践方面也着了较多笔墨。从这一点看,该书有别于 Kai Grjotheim 和 Barry J. Welch 编写的《铝电解技术》通用书,此书重点着笔于化学技术方面,没有引用特别的专门文献。希望该书的出版对从事铝电解研究的科研院所、工厂起到有价值的帮助。同时,能够帮助读者更好地了解霍尔-埃鲁铝电解法。

作者感谢 Bill Frank 和 Warren Haupin 对书稿的审阅及提出宝贵的意见和建议,同时感谢 SINTEF 组织(Trondheim)的资助。

符号与缩写表

- A electrode surface area (geometrical) 电极几何面积 cm^2
- a_A activity of component A 组分 A 的活度
- AE anode effect 阳极效应
- AEF anode effect frequency 阳极效应系数 $\text{次} \cdot \text{day}^{-1}$
- A_h electrode surface area not covered with gas bubbles 未被气泡覆盖的电极面积 cm^2
- BET Brunauer, Emmett, and Teller method BET 表面积分析法
- BR mass NaF/AlF₃ ratio NaF/AlF₃ 质量比
- c concentration, mass or mol percent basis 浓度 (质量分数或摩尔分数) %
- c_{cd} critical current density 临界电流密度 $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
- $c_{\text{d,l}}$ double layer capacity 双电层电容 $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$
- CE current efficiency 电流效率 %
- c_{eut} eutectic composition 共晶成分
- c_p molar heat capacity at constant pressure 定压摩尔热容 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- CR molar NaF/AlF₃ ratio NaF 与 AlF₃ 摩尔比
- d density 密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- D diffusion coefficient 扩散系数 $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- DTA differential thermal analysis 差热分析
- E cell potential 原电池电动势 V
- $E^\ominus$ standard potential 标准电极电势 V
- E^{rev} reversible potential 可逆 (反) 电动势 V
- E_c constant potential term 电势常量 V

- E_i electrode potential 电极电势 V
- EDS energy dispersive spectroscopy 能谱
- F Faraday constant 法拉第常数, 96485.309(29) $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- FLINAK eutectic LiF-NaF-KF mixture LiF-NaF-KF 共晶成分
- g gaseous state 气态
- $\Delta G^\ominus$ change in standard Gibbs energy 标准吉布斯自由能变
 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $G_T^\ominus$ standard Gibbs energy at the temperature T 温度 T 时的标准吉布斯自由能 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_f G_T^\ominus$ standard Gibbs energy of formation at the temperature T 温度 T 时的标准吉布斯生成能 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- h_{el} height of the electrolyte in the cell 电解槽中的电解质高度 (电解质水平) cm
- h_{m} height of the liquid aluminium layer in the cell 电解槽中的铝液高度 (铝水平) cm
- $H_T^\ominus$ standard enthalpy at the temperature T 温度 T 时的标准焓
 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $H_{298\text{K}}^\ominus$ short version for $H_{298.15\text{K}}^\ominus$ $H_{298.15\text{K}}^\ominus$ 的简写 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta H^\ominus$ change in standard enthalpy 标准自由焓变 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ΔH_{mix} integral enthalpy of mixing 混合焓 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\overline{\Delta H}_A$ partial molar enthalpy of component A 物质 A 的偏摩尔焓
 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_f H_T^\ominus$ standard enthalpy of formation at the temperature T 温度 T 的标准生成焓 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_{\text{fus}} H^\ominus$ standard heat of fusion 标准熔化热焓 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- I current 电流 A
- i current density 电流密度 $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
- i_0 exchange current density 交换电流密度 $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
- i_c local cathodic current density for the Al deposition reaction 铝

沉积局部电流密度 $A \cdot cm^{-2}$

- i_l limiting current density 极限电流密度 $A \cdot cm^{-2}$
- i_{loss} local current density for all cathodic side reactions 阴极副反应局部电流密度 $A \cdot cm^{-2}$
- i_t transfer current density 转移电流密度 $A \cdot cm^{-2}$
- j current density 电流密度 $A \cdot cm^{-2}$
- k_i mass transfer coefficient 传质系数 $cm \cdot s^{-1}$
- l liquid state 液态
- $l_1 - l_6$ loss in current efficiency by various mechanisms 电流损失若干机理
- LECO oxygen analyser 定氧仪
- LOI loss of ignition at temperature range $300 \sim 1000^\circ C$ $300 \sim 1000^\circ C$ 下的灼减率 %
- MD molecular dynamic 分子动力学
- MOI loss of ignition at temperature range $25 \sim 300^\circ C$ $25 \sim 300^\circ C$ 下的灼减率 %
- n number of electrons 电子数
- NMR Nuclear Magnetic Resonance 核磁共振
- P amount of carbon dust 炭渣量 $kg(C)/t(Al)$
- p_A partial vapour pressure of component $A(g)$ 组分 $A(g)$ 的分压 Torr
- p_{tot} total vapour pressure 总压 Torr
- Q, q amount of electric charge 电量 C
- r the NaF/AlF_3 molar ratio(also denoted as CR) NaF/AlF_3 的物质的量比,同 CR
- R molar gas constant, 8.314510(70) 气体常数, 8.314510(70) $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
- r^2 square of the multiple correlation coefficient 多重相关系数平方
- s solid state 固态

- $\Delta S^\ominus$ change in standard entropy 标准熵变 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $\bar{\Delta S}_A$ partial molar entropy of component A 组分 A 的偏摩尔熵
 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $S_T^\ominus$ standard entropy at the temperature T 温度 T 时的标准熵
 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $S_{298\text{K}}^\ominus$ short version for $S_{298.15\text{K}}^\ominus$ $S_{298\text{K}}^\ominus$ 的简写 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- $\Delta_{\text{fus}} S^\ominus$ standard entropy of fusion 标准熔化熵 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- SEM Scanning electron microscopy 扫描电子显微镜法
- SD standard deviation 标准偏差
- Superheat the difference between the electrolyte and the liquidus temperatures at constant electrolyte composition 电解质的温度与初晶温度之差 $^\circ\text{C}$
- t temperature 温度 $^\circ\text{C}$
- T absolute temperature 绝对温度 K
- TA thermal analysis 热分析
- TDLAS Tuneable Diode Laser Spectroscopy 可调谐二极管激光光谱
- t_e transport number of electrons 电子传输数
- t_{eut} eutectic temperature 共晶温度 $^\circ\text{C}$
- t_i transport number of ion i 离子 i 的迁移数
- U cell voltage 槽电压 V
- V^E excess molar volume 过量摩尔体积 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
- V_i^0 molar volume of the component i 组分 i 的摩尔体积
 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
- V_m molar volume of the mixture 混合物的摩尔体积
 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
- w mass fraction 质量分数
- W_{el} electric energy consumption 电能消耗 $\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$
- x_A mole fraction of component A in a liquid mixture 组分 A 在

液态混合物中的摩尔分数

- α_{Al} current efficiency ratio with respect to aluminium 铝电解电
流效率
- α_i, β_i numerical coefficients 数值系数
- β_1 coefficient depending on composition 与成分有关的系数
- γ Interfacial tension 界面张力 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
- γ_i activity coefficient on a molar fraction scale 以摩尔分数计的
活度系数
- δ_i, ε_1 numerical coefficients 数值系数
- ε_2 coefficient depending on composition 与组分有关的系数
 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ε_3 numerical coefficient 数值系数
- η viscosity 黏度 $\text{mPa} \cdot \text{s}$
- η_c concentration overvoltage 浓差过电位 V
- η_{cat} cathodic overvoltage 阴极过电位 V
- θ wetting angle 湿润角 degree
- Θ surface coverage by gas bubbles 气泡覆盖率
- κ specific electrical conductivity 表观电导率 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- κ_e specific electronic conductivity 表观电子电导率 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- λ thermal conductivity 热导率 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- μ_A chemical potential of component A 组分(组元)A 的化学势
 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- ν stoichiometric number 计量数
- ρ density 密度 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- σ surface tension 表面张力 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$

注: $1 \text{ Torr} = 1 \text{ mm Hg} = 133.322 \text{ Pa}$ 。

目 录

1 铝的工业生产	1
1.1 引言	1
1.2 霍尔-埃鲁铝电解法	1
1.3 氧化铝	3
1.4 阳极	4
1.5 阴极	6
1.6 槽系列	6
1.7 电解槽的生产操作	7
2 相图与相平衡	10
2.1 概述	10
2.2 Na_3AlF_6 二元系	11
2.2.1 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 系	11
2.2.2 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系	14
2.2.3 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{CaF}_2$ 系	16
2.2.4 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{LiF}$ 系	17
2.2.5 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{KF}$ 系	17
2.2.6 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{MgF}_2$ 系	17
2.2.7 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{FeF}_2$ 系	18
2.2.8 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{ZnO}$ 系	19
2.2.9 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{CeO}_2$ 系	19
2.2.10 Na_3AlF_6 -“FeO”系	20
2.2.11 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系	20
2.2.12 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{SnO}_2$ 系	20

2.2.13	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Co}_3\text{O}_4$ 系	21
2.2.14	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-NiO}$ 系	22
2.2.15	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系	23
2.2.16	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Cu}_2\text{O}$ 系	23
2.2.17	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-TiO}_2$ 系	23
2.2.18	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-ZrO}_2$ 系	24
2.2.19	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 系	25
2.2.20	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-V}_2\text{O}_5$ 系	25
2.3	多元系相图	25
2.3.1	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-CaF}_2$ 系	25
2.3.2	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-MgF}_2$ 系	29
2.3.3	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-SnO}_2$ 系	30
2.3.4	$\text{NaF-AlF}_3\text{-SnO}_2$ 系	30
2.3.5	$\text{NaF-AlF}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$	30
2.3.6	$\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系	31
2.3.7	$\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 系	31
2.3.8	$\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ 系(其中添加 NiO 和 NiFe_2O_4)	32
2.3.9	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaFCl}$ 系	32
2.4	其他体系	33
2.4.1	KF-AlF_3 系	33
2.4.2	$\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系	34
2.4.3	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-LiF-Al}_2\text{O}_3$ (5% CaF_2 或 MgF_2) 系	35
2.5	相图计算	35
2.6	与生产过程有关液相线方程	35
	参考文献	40
3	热力学数据	42
3.1	引言	42
3.2	一元体系	43