

# 铝电解

Lu Dianjie

苏其军 杨万章 编著

◆ 冶金工业出版社

◆ 北京 100070



责任编辑 王 韬 邓玉婷 戴 熙  
责任校对 叶水金  
责任印制 翟 苑

[www.yinkiph.com](http://www.yinkiph.com)

ISBN 978-7-5416-3191-7



9 787541 631917 >

定价: 42.00 元

# 铝电解

# Lu Dianjie



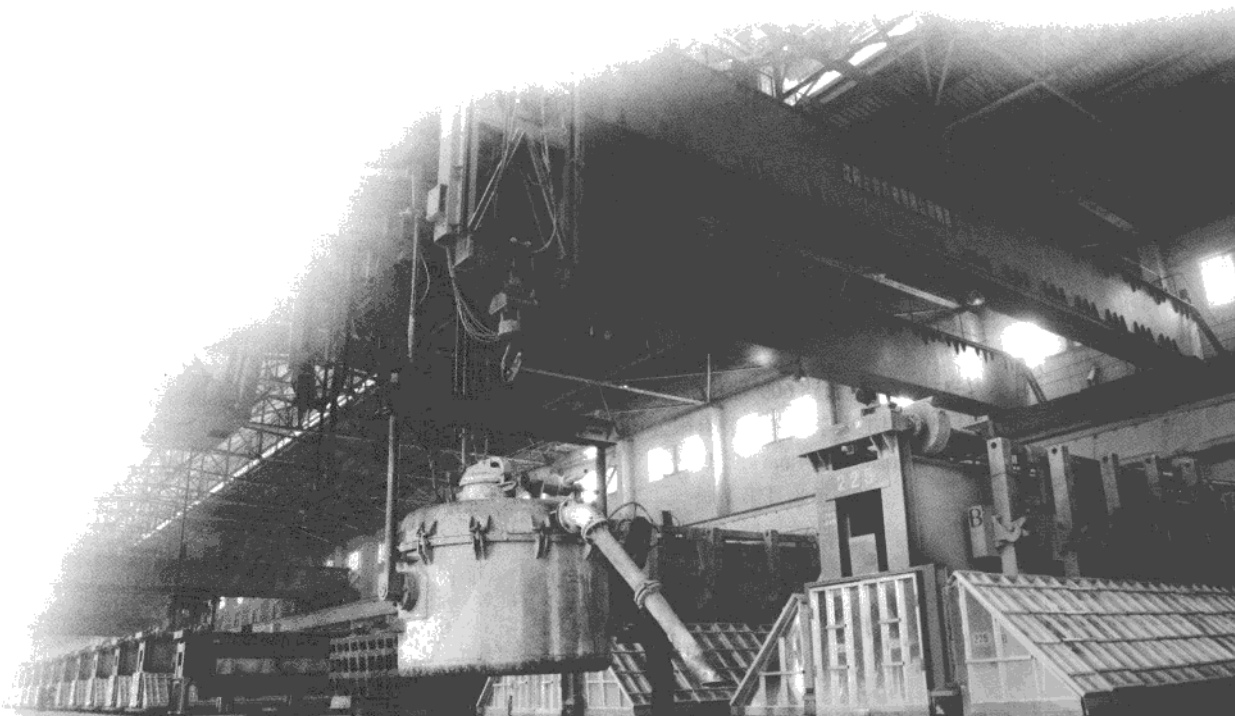
苏其军 杨万章

编著

◆ 云南出版集团公司

◆ 云南科技出版社

• 昆明 •



图书在版编目 ( C I P ) 数据

铝电解/苏其军, 杨万章编著. —昆明: 云南科技出版社, 2009. 8

ISBN 978 - 7 - 5416 - 3191 - 7

I. 铝… II. ①苏…②杨… III. 氧化铝电解 IV. TF821.032.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 140329 号

云南出版集团公司

云南科技出版社出版发行

(昆明市环城西路 609 号云南新闻出版大楼 邮政编码: 650034)

昆明理工大学印务包装有限公司印刷 全国新华书店经销

开本: 889mm × 1194mm 1/16 印张: 23.75 字数: 670 千字

2009 年 8 月第 1 版 2009 年 8 月第 1 次印刷

印数: 1 ~ 500 册 定价: 42.00 元

---

---

## 序 言

近年来，世界主要铝业公司为了进一步提高其竞争能力，纷纷利用其新研究成果及新材料，开发、研制、改进、完善大型预焙槽技术，以最大限度地节能降耗。与此同时，电解槽正朝着“大而优”的方向发展。我国20世纪70年代末自贵铝引进“日轻”160kA中间下料预焙槽技术以来，揭开了大型槽开发的序幕。200kA、300kA、400kA甚至500kA系列大型预焙槽技术方兴未艾。虽然我国成功开发了300kA以上特大容量级电解槽技术，并迅速推广应用，但由于我们在跟踪国际电解铝技术过程中实现了跨越式发展这一特点，大型槽技术尚未经过生产过程的逐步完善的过程，在生产实用技术领域缺乏应有的技术积累和支撑，因此仍存在许多突出的技术问题，与国际水平仍有较大差距。在电解槽容量快速大型化的同时如何迅速转变传统的管理思维模式，加强技术开发与信息交流，是提高我国铝工业竞争力，走出目前铝行业困境的必然之路。

笔者多年来一直从事大型预焙槽生产工作，在多个不同的生产岗位接受过锻炼。鉴于中国铝工业发展的现状，结合当前大型预焙槽炼铝生产工艺和实际操作及管理需要，笔者通过认真总结多年来的生产实践经验并借鉴国内外先进技术理念，在公司领导的支持和指导下编写了此书，希望此书能为我国铝工业的发展贡献绵薄之力。

本书重点以大型中间点式下料预焙槽为主，其主要内容包括大型预焙槽的结构和设计，铝电解生产工艺，

# 目 录

<b>第一章 绪 论</b> .....	(1)
1.1 铝冶金发展概况 .....	(1)
1.2 铝的开发与应用 .....	(1)
1.3 近期铝电解技术发展的特征 .....	(3)
<b>第二章 铝电解基本原理及原材料</b> .....	(5)
2.1 铝电解生产工艺流程 .....	(5)
2.2 铝电解过程中的两极反应 .....	(5)
2.3 铝电解用原材料 .....	(7)
<b>第三章 铝电解质的物理化学性质</b> .....	(16)
3.1 铝电解质的初晶温度 .....	(16)
3.2 铝电解质的密度 .....	(19)
3.3 铝电解质的导电率 .....	(20)
3.4 铝电解质的粘度 .....	(21)
3.5 铝电解质熔体的表面性质 .....	(22)
3.6 铝电解质的挥发性 .....	(25)
3.7 铝电解质的离子迁移数 .....	(26)
<b>第四章 大型预焙铝电解槽</b> .....	(29)
4.1 铝电解槽的发展 .....	(29)
4.2 大型预焙铝电解槽 .....	(29)
4.3 大型预焙铝电解槽结构 .....	(31)
4.4 现代大型预焙铝电解槽的优化设计 .....	(34)
<b>第五章 大型预焙槽投产准备方案</b> .....	(46)
5.1 设备调试准备方案 .....	(46)
5.2 投产应急预案 .....	(63)
<b>第六章 大型预焙槽的焙烧启动</b> .....	(73)
6.1 铝电解槽的焙烧方法 .....	(73)
6.2 铝电解槽的启动 .....	(78)
6.3 大型预焙槽启动初、后期管理 .....	(79)
6.4 焦粒焙烧启动过程中各环节的控制 .....	(83)

6.5	大型预焙槽的二次焙烧启动 .....	(96)
<b>第七章</b>	<b>铝电解生产中的电流效率 .....</b>	<b>(103)</b>
7.1	电流效率概述 .....	(103)
7.2	电流效率降低的原因 .....	(106)
7.3	电流效率与电解参数的关系 .....	(109)
7.4	磁场对电流效率的影响 .....	(114)
<b>第八章</b>	<b>铝电解生产中的能量平衡 .....</b>	<b>(118)</b>
8.1	电解质组分的分解电压 .....	(118)
8.2	阳极过电压和阳极效应 .....	(121)
8.3	电能效率 .....	(125)
8.4	电解槽的电压平衡 .....	(126)
8.5	铝电解槽的能量平衡 .....	(127)
8.6	铝电解槽的节能途径 .....	(132)
<b>第九章</b>	<b>大型预焙槽电解生产主要操作及规范 .....</b>	<b>(138)</b>
9.1	阳极更换作业 .....	(138)
9.2	出铝作业 .....	(143)
9.3	阳极效应熄灭作业 .....	(144)
9.4	抬母线作业 .....	(147)
9.5	炭渣打捞作业 .....	(148)
9.6	短路口作业 .....	(150)
9.7	AlF <sub>3</sub> 添加作业 .....	(151)
9.8	降低卡具压降作业 .....	(151)
9.9	其它作业 .....	(152)
<b>第十章</b>	<b>铝电解正常生产管理 .....</b>	<b>(154)</b>
10.1	电解质成分及电解质水平的管理 .....	(154)
10.2	系列电流强度的控制 .....	(166)
10.3	电压的控制与管理 .....	(171)
10.4	生产管理过程中降低槽电压的途径 .....	(174)
10.5	电解质温度的控制 .....	(174)
10.6	铝水平的控制 .....	(177)
10.7	炉底压降的控制 .....	(178)
10.8	阳极效应的控制 .....	(182)
10.9	大型预焙槽炉膛的管理 .....	(184)
10.10	铝电解工艺技术参数的优化配置 .....	(189)
10.11	原铝质量的管理 .....	(194)
10.12	收边及极上保温料的管理 .....	(195)
<b>第十一章</b>	<b>电解槽病槽及常见事故处理 .....</b>	<b>(199)</b>
11.1	常见电解槽的病槽及处理 .....	(199)

11.2 常见事故的预防及处理 .....	(207)
<b>第十二章 破损槽的修补与维护 .....</b>	<b>(212)</b>
12.1 大型预焙阳极铝电解槽的破损形式 .....	(212)
12.2 铝电解槽的破损原因 .....	(215)
12.3 破损槽的修补与维护 .....	(221)
<b>第十三章 大型预焙槽计算机控制 .....</b>	<b>(229)</b>
13.1 计算机控制系统概述 .....	(229)
13.2 计算机控制过程及其原理 .....	(233)
13.3 计算机控制系统应急措施 .....	(244)
13.4 计算机报表分析 .....	(246)
<b>第十四章 铝电解干法净化及氧化铝输送 .....</b>	<b>(254)</b>
14.1 铝电解槽烟气中的污染物 .....	(254)
14.2 烟气净化系统 .....	(255)
14.3 氧化铝输送 .....	(260)
<b>第十五章 节能环保材料及设备于铝电解生产中的应用与发展 .....</b>	<b>(264)</b>
15.1 惰性阳极 .....	(264)
15.2 惰性阴极 .....	(267)
15.3 SiC 侧壁绝缘材料 .....	(271)
15.4 开槽阳极 .....	(272)
15.5 导流槽 .....	(278)
15.6 TSD 装置 .....	(280)
15.7 高位阳极 .....	(283)
15.8 大型铝电解槽侧部增加散热片 .....	(287)
15.9 高温超导材料 .....	(292)
15.10 一种可调式摆轴支座 .....	(293)
15.11 铝电解槽余热的回收利用 .....	(293)
15.12 隔热保温槽罩 .....	(294)
<b>第十六章 铝电解生产量化计算 .....</b>	<b>(296)</b>
16.1 电解铝生产单位产品能耗计算及规定 .....	(296)
16.2 铝电解生产物料消耗量的计算 .....	(299)
16.3 能量平衡计算 .....	(304)
16.4 铝电解生产成本核算 .....	(305)
16.5 电解质初晶温度的理论计算 .....	(307)
16.6 电解质导电率计算 .....	(309)
16.7 电解质和铝液密度差的计算 .....	(310)
16.8 铝电解生产常用计算公式及例题 .....	(311)



---

<b>第十七章 筑炉材料</b> .....	(317)
17.1 底部保温防渗材料 .....	(317)
17.2 阴极炭素材料 .....	(321)
<b>第十八章 大型预焙铝电解槽筑炉工艺</b> .....	(331)
18.1 铝电解槽砌筑规范 .....	(331)
18.2 底部热绝缘结构的砌筑 .....	(331)
18.3 侧部内衬的砌筑 .....	(334)
18.4 阴极炭块组的制作 .....	(334)
18.5 阴极底糊的扎固施工 .....	(341)
<b>第十九章 大型预焙槽金属结构制造安装工艺</b> .....	(347)
19.1 电解槽槽壳的制造与安装 .....	(347)
19.2 铝母线的制作与安装 .....	(348)
19.3 上部结构的制造与安装 .....	(350)
<b>参考答案</b> .....	(352)
<b>参考文献</b> .....	(372)

# 第一章 绪论

铝是一种与民生生活和战略储备相关的重要轻金属，在现代生活与工业中占据着越来越重要的位置。了解铝冶金发展概况和铝的开发与应用以及近期铝电解技术发展的特征对促进铝工业的发展有着重要的意义。

## 1.1 铝冶金发展概况

铝是元素周期表上第3周期ⅢA族元素，原子系数为13，相对原子量为26.98154（1997年国际相对原子质量表，以 $^{12}\text{C}$ 为基准）。铝在地壳中的含量约为8%（质量），仅次于氧和硅，居第三位。因其化学活性强，故自然界中很少发现元素状态的铝。绝大多数都以铝的化合物形态存在。铝的化合物多达250多种。其中最常见的是硅酸盐族。铝的用途相当广泛，从它产生起就一直受到人们的广泛关注。世界各国对铝的电解生产及应用的研究在不断进步发展。

铝于1825年问世至今经历了183年的发展历程，其发展过程大致可以分为化学法炼铝和电解法炼铝两个阶段，其中电解法炼铝又经历了小型预焙槽炼铝、自焙槽炼铝和预焙槽炼铝三个阶段。化学法炼铝是利用化学反应用一种物质来置换出金属铝，用得较多的是钠、钾和镁，当时称铝为“泥土中的银子”。后来电解法逐渐淘汰了化学法。在整个化学法炼铝阶段共生产了大约200t铝。

电解法炼铝起源于1854年。德国本生（Bunsen）和法国德维尔（Deville）分别用电解氯化铝-氧化钠络盐得到金属铝。当时所用的电源是蓄电池，不能获得较大的电流，无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-氧化铝融盐电解法专利，开创了电解法炼铝阶段，统称为霍尔-埃鲁法。经过180多年来的持续优化改进以及发电机和输变电技术的产生与发展，20世纪50年代以后，大型预焙阳极电解槽的出现，使电解炼铝技术迈向了大型化、现代化发展的新阶段，电解槽的容量已发展到500kA以上，电解槽的设计、安装、操作控制都建立在现代科学技术的基础上。电解炼铝的技术经济指标和环境保护水平都全然改观、远非往昔可比。尽管电解法生产铝正在取得长足发展，但与其它有色金属相比，铝生产的成本仍然相当高，随着能源的日益紧张和环保要求的逐渐提高，许多国家都在开展碳热还原法、电热法生产铝硅合金、氯化铝电解法等新法炼铝以及惰性阳极、惰性阴极、开槽阳极以及导流槽等炼铝新技术的研究，试图降低铝电解生产的成本。

## 1.2 铝的开发与应用

铝是一种轻金属，具有银白色金属光泽，在工业上被被誉为万能金属。铝的熔点与密度有密切关系，纯度为99.996%的铝熔点为933K（660℃），其电化当量是 $0.3356\text{g}/\text{A}\cdot\text{h}$ 或 $2.980\text{A}\cdot\text{h}/\text{g}$ ，液态铝蒸气压不高，沸点为2467℃。铝很轻，在常温下密度为 $2.7\text{g}/\text{cm}^3$ ，约为钢、铜的三分之一。在铝中加入少量的铜、镁、锰、铬、硅等元素做成的合金，具有质轻强度大，可机

加工性、物理和力学性能好，抗氧化能力强等一系列优良性能，从而使铝及铝合金广泛应用于各种领域。

铝是一种优良的导电材料，仅次于金、银、铜、水银。高纯铝（其中铝的质量分数为99.995%）的电阻率在293K时为 $(2.62 \sim 2.65) \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ ，这相当于铜的标准电阻率的1.52~1.54倍。用做工业导电材料的铝，在293K时，电阻率不大于 $2.80 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 。然而，以单位重量导电性而论，铝比其它任何金属的导电性都好。按照传统等量电流计算，铝的导电截面大约是铜的1.6倍，而重量只有铜的一半。因此，铝广泛应用于电器工业和无线电工业，用它来制造电缆、电线、母线、电枢、电容器、电话和无线电装置等。铝的电阻率随温度降低而减小，靠近0K时，铝的电阻率接近零，铝中添加其它任何元素，都会增大铝的电阻率。

铝也有良好的导热能力。在20℃时，铝的热导率为 $2.1W/(cm \cdot ^\circ C)$ 。在室温下，铝的导热系数大约是铜的1.5倍，不锈钢的10倍。此外，铝的比热也很大（386.6J/g，99.99%铝），是铁的两倍，铜和锌的2.5倍。因此，它是制造机械活塞、热交换器、冷却散热板、饭锅、电熨斗等传热设备的理想材料。

铝具有良好的防腐性能。铝在空气中表面会生成一层致密、光亮、坚硬、透明的氧化铝薄膜，其厚度约为 $2 \times 10^{-5} cm$ 。这层薄膜可防止铝继续被氧化，从而提高了铝的抗腐蚀性。也可以用阳极氧化或电镀的办法，在铝材或其制品的表面形成各种颜色的氧化膜。所以，铝既是经久耐用的建筑材料，又是五彩缤纷的装饰材料，在建筑业和装饰业等领域获得了广泛的应用。

铝的表面具有高度的反射性。辐射能、可见光、辐射热和电波都能有效地被铝反射，特别是对于波长为 $0.12 \sim 2 \mu m$ 的光线，而抛光后的铝在很宽波长范围内具有优良的反射性，因而可用它来制造反光镜、隔热板以及保温材料。

铝的可塑性好且没有磁性，可以加工成各种型材，虽然纯铝极软且富延展性，但仍靠冷加工及做合金来使它硬化，用合金铝可以铸成形状复杂的零件，精密仪器的组件等，且在使用中不受环境干扰。

铝在高温下能还原其它氧化物。利用这些反应可制取纯金属，例如Mg、Li、Mn、Cr及其相应的铝基母合金，或者焊接钢轨。其一般反应式（Me表示金属）是： $2Al + 3MeO = Al_2O_3 + 3Me$

在高温2000℃左右，铝易于同碳起反应，生成碳化铝（ $Al_4C_3$ ）。有催化剂冰晶石存在时， $Al_4C_3$ 的生成温度可降低到900℃左右。在1100℃以上温度时铝同氮起反应，生成氮化铝（AlN）。在800℃以上温度铝同其三价卤化物反应，生成一价铝的卤化物。在冷却时，一价铝的卤化物分解出常价铝的卤化物和铝。利用这种歧解反应，可以从铝合金中提取纯铝。其反应式为：



碱金属的铬酸盐和重铬酸盐、铬酸、高锰酸盐、过氧化氢以及其它氧化剂，它们能够促进生成铝表面上的保护性氧化膜，形成铝的保护剂。但这些保护剂并不是绝对保险的，因为其中往往含有某些有害的杂质，而且当环境不同时，它们的防护作用会减退。

铝粉或铝箔在空气中加热会着火自燃，并发出炫目的亮光。所以铝既可在军事上用来制造照明弹和燃烧弹，也可充分利用铝粉和铝箔燃烧放出的大量的热（可使温度达到3000℃以上）来进行焊接工作，还可应用于涉及装卸或接触易燃易爆材料的领域。铝无毒性，通常用于制造盛装食品和饮料的容器。它的自然表面状态具有宜人的外观，柔软、有光泽，很容易进行雕刻和造型，加上表面可以进行多种着色，它已越来越受到工艺美术家的青睐。此外，铝与氧有很好的亲和力和，能将其它许多金属氧化物中的氧夺过来，将其还原成金属，因而，铝在冶金工业上还被广泛用作脱氧剂。

此外，铝还以人体健康有关系。人体内摄入少量的铝，对健康无损害，但过量摄入会破坏人

体中负责细胞能量交换的三磷酸腺苷,使细胞能量交换呈非自然形式进行,使细胞得不到足够能量而无法正常繁殖。最近的研究还证明,铝能抵御铅的毒性。

随着材料科学的不断进步,铝的用途也越来越广泛,已成为当今电力、冶金、轻工、化工、航空航天、机械、建筑、交通运输、农业、商业、医疗、食品、工艺美术以及铝合金新能源等许多行业不可或缺的重要材料。此外,铝工业产业关联度较高,铝与原材料制造业和装备制造业的关系紧密。在我国,现有124个产业中,有113个部门使用铝产品,其中,在101个物质生产部门中,有96个产业部门消耗铝冶炼产品和压延产品;在23个非物质生产部门中,有17个产业部门消耗铝冶炼产品和压延产品。根据投入产出表推算,原材料制造业消耗铝产品总量占全部124个产业消耗量的32.6%,装备制造产业消耗铝产品总量占全部124个产业消耗量的58.3%,原材料制造业和装备制造合计消耗占90.9%。随着我国经济的快速发展,将进一步推动制造业的高速发展,一方面对铝工业的发展提供了巨大的需求空间,另一方面也更提高了铝工业在国民经济中的地位。

### 1.3 近期铝电解技术发展的特征

我国铝电解技术自70年代末引进160kA中间下料预焙槽技术之后,从消化国外技术开始,揭开了我国现代铝电解技术发展的序幕,以铝电解槽热电磁力特性及磁流体数学模型研究为核心,在工艺、材料、过程控制及配套技术等方面展开了广泛深入的研究工作。90年代以来,在基础理论、大型铝电解槽开发以及工程应用取得了一系列成果,开发成功了280、320kA以上的特大型电解槽技术,铝工业的技术进步令世人注目。大容量电解槽的开发,使我国铝电解技术总体上达到了国际先进水平,电解铝工业的面貌发生了根本的改变。近期铝电解技术发展的特征如下:

- (1) 电解槽的大型化:系列电压1650V以上,电流强度300kA~500kA。
- (2) 继续提高电解槽的电流强度的同时,还要考虑继续降低能耗。电流密度向着 $0.85 \sim 0.95 \text{ A/cm}^2$ 方向发展。
- (3) 电流效率提高到96%和直流电耗降低到 $12.5 \text{ kWh/kg} \cdot \text{Al}$ ,已经成为国际铝业界的奋斗方向。
- (4) 计算机控制技术的提高已经成为稳定生产、提高效率和降低阳极效应系数与时间的最重要手段。
- (5) 氟的排放量已经小于 $0.5 \text{ kg/t} \cdot \text{Al}$ ,阳极效应已经小于0.05次/天·槽。
- (6) 惰性阳极的半工业化已经有了长足的发展,其他新法炼铝也在积极的进行中。

## 练习题

一、判断题:对的打“√”,错的打“×”

1. 以同等重量而论,铝比金、银、铜的导电性好。( )
2. 铝的比热与铁、铜、锌相比要小。( )
3. 铝的强度随温度降低而增大。( )
4. 铝具有良好的防腐性能。在空气中铝表面生成一层光滑的,如金刚石一样硬的氧化铝天然保护膜。( )
5. 铝的密度随温度升高而增大。( )
6. 高纯度铝能够抵御大多数酸的腐蚀作用,所以高纯度铝制容器可用来贮存硝酸、浓硫酸、

有机酸和其他化学试剂。( )

## 二、填空题

1. 铝是种银白色的金属，它以质量轻，并兼以其他优良性质在工业上被誉为万能的金属。它的主要特性有：质子量\_\_\_\_\_，电化当量\_\_\_\_\_，熔点\_\_\_\_\_，沸点\_\_\_\_\_，熔化热\_\_\_\_\_，原子序数\_\_\_\_\_。

2. 铝是化学性质极为活泼的元素，自然界中未发现过\_\_\_\_\_的金属铝。目前用于工业提炼金属铝的矿石有铝土矿、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_等。

3. 铸造用铝合金添加少量的钠或锶，可以使\_\_\_\_\_，增大其延展性，添加少量的钛、磷，可使\_\_\_\_\_，从而增进其抗热震性和抗张强度。

4. 现行的铝冶炼方法是1886年美国的霍耳和法国的埃鲁发明的\_\_\_\_\_。

5. 铝的原子量是\_\_\_\_\_。

## 三、简答题

1. 简述铝的性质和用途。

2. 简述近期铝电解技术发展的特征。

## 第二章 铝电解基本原理及原材料

### 2.1 铝电解生产工艺流程

现代铝工业生产，采用冰晶石-氧化铝熔盐电解法。从整流车间出来的强大的直流电流由阳极导入，经过电解质液与铝液层，由阴极导出，在电解槽内的两极上进行电化学反应，阳极产物主要是  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  气体，但其中含有一定量的氟化氢（HF）等有害气体和固体粉尘。因此，必须对阳极气体进行净化处理，除去有害气体和粉尘后，排入大气中，回收的氟化物返回电解槽。阴极产物是铝液，随着电解的不断进行，铝液通过真空包周期性地从槽内抽出，送往铸造车间经净化澄清之后，浇铸成铝锭，或直接加工成线坯、型材等，其生产工艺流程如图 2-1 所示。

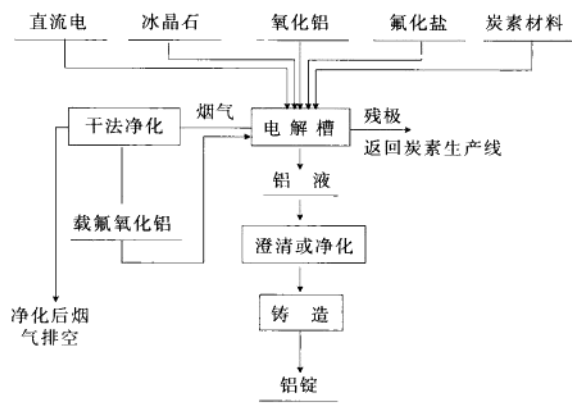


图 2-1 现代电解炼铝工艺流程

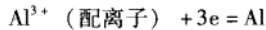
### 2.2 铝电解过程中的两极反应

铝电解过程就是熔体中各种离子在两极上的电化学反应。在通入直流电的情况下，冰晶石-氧化铝熔盐体系在熔融状态下将发生电离作用，由化合物离解成为能自由运动的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{AlF}_6^{3-}$ 、 $\text{AlF}_4^-$ 、 $\text{AlOF}_3^{2-}$ 、 $\text{AlOF}_5^{4-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{AlOF}_2^-$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$  等庞大的离子群，工业电解质中还有添加剂引入的新离子，如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$  等等，以及一些次生的络离子，还有因副反应而生成的低价离子，如  $\text{Al}^+$ 、 $\text{Na}_2^+$  等以及冰晶石-氧化铝溶液中含有的少量单体  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{O}^{2-}$  离子。这些离子在电场的作用下作定向移动，含铝配离子中的  $\text{Al}^{3+}$  在阴极放电生成铝，而含铝配离子中的  $\text{O}^{2-}$  在阳极放电生成  $\text{CO}_2$  的过程即铝电解机理。但也存在有不同的看法。到目前为止，有关铝电解过程的两大机理是：铝被钠置换和  $\text{Al}^{3+}$  直接放电。

### 2.2.1 阴极反应

冰晶石-氧化铝熔盐体系主要由  $\text{Na}^+$ 、 $\text{AlF}_6^{3-}$ 、 $\text{AlF}_4^-$ 、 $\text{AlF}_5^{2-}$ 、 $\text{F}^-$  以及  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}_2^{(2y+2-3x)-}$  等离子构成。 $\text{Na}^+$  是电流的主要传递者，所传输的电流达到总数的 99%。在单一的熔盐电解过程中，传输电流的离子往往就是在电极上放电的离子，但是在复杂的熔盐体系中，则要根据它们的电极电位来确定。在其它条件相等时阳离子电位愈正，则在阴极上放电的可能性愈大，反之亦然。因此，在复杂的熔盐体系电解过程中，就可能出现某种离子传递大部分电流，而在电极上放电的却是另外的离子的现象。

在冰晶石-氧化铝熔盐体系中，已经证实在 1000℃ 左右时，纯钠的平衡析出电位比铝的约负 250mV。同时，根据研究表明，在阴极上离子放电时，并不存在很大的过电压（铝析出时的过电压约 10~100mV）。因此，阴极上析出的金属主要是铝，即铝的一次产物。阴极反应是：



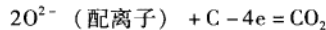
由于  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$  熔体中并不存在单独的  $\text{Al}^{3+}$ ， $\text{Al}^{3+}$  包含在铝氧氟配离子中。因此， $\text{Al}^{3+}$  的放电之前首先发生含铝配离子的解离，但也不排斥含铝配离子直接放电的可能性。

然而， $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$  熔体中钠和铝析出电位的差值并非一成不变，而是随着电解质摩尔比的增大、温度的升高， $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度的减少以及阴极电流密度的提高等而缩小的。当两者电位差降低到接近于零时，钠离子就有可能同铝离子一同放电，造成电流效率的损失。

在工业电解槽中，为了保证铝的一次反应充分进行，宜采用酸性电解质体系，在较低的温度下电解，并确保电解槽具备良好的传质条件，防止  $\text{Na}^+$  在阴极上大量积聚。

### 2.2.2 阳极反应

$\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$  熔体电解的阳极过程是比较复杂的。这是由于阳极与阴极不同，炭阳极本身也参与电化学反应。铝电解时的阳极过程是配位阴离子中的氧离子在炭阳极上放电析出  $\text{O}_2$ ，然后与炭阳极反应生成  $\text{CO}_2$  的，即：



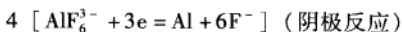
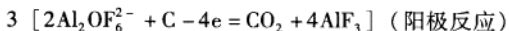
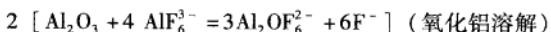
因此，一次阳极反应产物是  $\text{CO}_2$  气体。表 2-1 所列数据是金诗伯和弗里格在阳极室用隔板隔开的电解槽上的试验结果。结果表明，除了电流密度很低 ( $< 0.06\text{A}/\text{cm}^2$ ) 的情况外，阳极气体几乎都是纯  $\text{CO}_2$ 。但是，工业槽上的阳极气体总是有 20%~30% 的  $\text{CO}$ ，这是由于炭渣的存在，或  $\text{CO}_2$  气体渗入阳极孔隙中以及溶解在电解质中的铝再氧化反应所致。

表 2-1 铝电解的一次阳极气极成分 (985℃)

试验号	$d_{\text{阳}} (\text{A}/\text{cm}^2)$	$\text{CO}$ 含量 (%)	$\text{CO}_2$ 含量 (%)	$\text{CO}_2$ 电流效率 (%)
1	0.86	0.3	99.7	99
2	0.66	1.3	98.7	93
3	0.4	1.2	98.8	100
4	0.3	0.2	99.8	97
5	0.3	-	100.0	98
6	0.066	1.0	99.0	97
7	0.025	2.5	97.5	98.5
8	0.005	32.1	67.5	95

### 2.2.3 铝电解的总反应

铝电解的总反应式可以从冰晶石解离、氧化铝溶解、阳极反应和阴极反应之总和得出：



上述各反应之和为： $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 4\text{Al} + 3\text{CO}_2$ （总反应）

从上述诸反应之和得知：铝电解的总反应是氧化铝电解生成 Al 的同时炭阳极参与电化学反应生成  $\text{CO}_2$ 。 $\text{AlF}_6^{3-}$  离子可当作  $\text{AlF}_3$  与三个  $\text{F}^-$  离子的络合离子 ( $\text{AlF}_3$ ) ·  $3\text{F}^-$  看待。

由总反应式，按每千克铝计算  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 C 的消耗量分别为：

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 102/54 = 1.889 \quad (\text{kg})$$

$$\text{C} = 1.5 \times 12/54 = 0.333 \text{kg}$$

$$\text{CO}_2 \text{ 的生成量} = 1.5 \times 44/54 = 1.222 \text{kg}$$

在冰晶石—氧化铝熔盐铝电解生产过程中，在电解析出铝的同时，在两极上还伴随发生一些重要的过程和现象，因为这些过程和现象对生产有害无益，所以称为两极副反应。在阴极副反应中有金属钠的析出，阴极铝的再熔化损失，炭化铝的生成，在阳极副反应中，有阳极效应，阳极气体成分和变化等。这些副反应将在后面的章节中分别介绍。

## 2.3 铝电解用原材料

铝电解生产所需用的原材料可分为原料——氧化铝；熔剂——氟化盐（包括冰晶石、氟化铝、氟化锂、氟化钠、氟化钙等）；阳极材料——预焙阳极炭块三类。

### 2.3.1 原料——氧化铝

氧化铝俗称铝氧粉，分子式为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，它是一种白色晶体，熔点为  $2050^\circ\text{C}$ ，沸点为  $3000^\circ\text{C}$ ，真密度为  $3.5 \sim 3.6 \text{g/cm}^3$ ，假密度为  $1.0 \text{g/cm}^3$ 。它的流动性很好，不溶于水，能溶于冰晶石熔体中，它是铝电解生产中的主要原料。工业用氧化铝是由氧化铝厂从铝矿石中提取出来的。铝电解对于氧化铝质量的要求，主要是考核它的化学纯度和物理性能。

#### 2.3.1.1 氧化铝的化学纯度

对氧化铝质量的要求首先是化学纯度要高，杂质含量和水分要低。我国生产的氧化铝，按化学成分分为 AO-1、AO-2、AO-3、AO-4 四个牌号，各牌号的氧化铝的化学成分如表 2-2 所示。一般工业氧化铝的纯度为 99%，通常含有二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ )、氧化铁 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、二氧化钛、氧化钠、氧化钙和水分等少量杂质。由于在电解过程中  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等电位比铝离子更正电性的元素的氧化物，会被铝还原或者优先于铝离子在阴极析出，析出的硅、铁进入铝液内，降低铝液的质量；而那些电位负于铝元素的氧化物，如  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ （氧化钙）会分解冰晶石，使电解质成分改变，并增加氟化盐消耗。氧化铝中的水分同样会分解冰晶石造成损失，并增加铝中的含氢量，溢出大量的氢化物，污染环境。 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$  等杂质，则会降低电流效率。



表 2-2 氧化铝的化学成分 (YS/T274—1998)

牌 号	化学成分 (%)				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 不少于	杂质含量, 不大于			
		SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	灼碱
AO-1	98.6	0.02	0.02	0.50	1.0
AO-2	98.4	0.04	0.03	0.60	1.0
AO-3	98.3	0.06	0.04	0.65	1.0
AO-4	98.2	0.08	0.05	0.70	1.0

- 注: 1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量为 100.0% 减去表 1 所列杂质总合的含量。  
 2. 表中化学成分按在 300℃ ± 5℃ 温度下烘干 2h 的干基计算。  
 3. 表中杂质成分按 BG8170 处理。

表 2-3 国外厂家氧化铝质量标准

化学成分 (%)	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	NaO	CaO	灼碱
美国铝业公司	0.02	0.02	0.004	0.55	0.04	0.6
澳大利亚公司	0.018	0.015	0.02	0.3	0.02	0.6
法国公司	0.032	0.021	0.0053	0.47	0.04	0.8

世界各国对氧化铝的质量标准要求各不相同, 很多国家除了对硅、铁、钠和灼碱(水分)有要求外, 还对砷、磷、锌、钛等微量杂质含量作了规定, 表 2-3 是国外一些厂家的氧化铝质量标准。

### 2.3.1.2 氧化铝的物理性能

氧化铝的物理性能对于保证电解过程的正常进行具有重要作用。通常要求氧化铝具有吸水性小, 活性大, 粒度适宜, 在电解质中溶解性好等性能, 同时要求加料时飞扬损失小, 能够严密地覆盖阳极, 以防止阳极暴露于空气中被氧化, 保温性能要好。在气体净化中有较好的活性, 足够的比表面积, 能有效的吸收 HF 气体, 这些物理性质主要取决于氧化铝的晶型、粒度和形状。

氧化铝通常有两种同素异形体, 即  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 工业用氧化铝通常是两种同素异形体的混合物, 它们之间的比例变化, 对氧化铝的物理性能有直接影响, 按照氧化铝物理性能的不同可把氧化铝分为砂状、中间状及粉状三类, 三类氧化铝的特性和粒度组成如表 2-4 所示。

表 2-4 三种氧化铝类型的特性和粒度组成

物性 类型	平均粒度 ( $\mu\text{m}$ )	粒度分布 45 $\mu\text{m}$ (%)	安息角	比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	真比重 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	容重 ( $\text{g}/\text{m}^3$ )	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 质量分数 (%)
砂状氧化铝	80~100	< 12	25°~30°	> 35	< 3.7	> 0.85	25~35
中间状氧化铝	50~80	12~20	> 35°	> 35	< 3.7	> 0.85	40~50
粉状氧化铝	50	20~50	> 40°	2~10	> 3.9	< 0.75	80~95

氧化铝粒度大小与组成和氧化铝生产工艺条件有关, 主要取决于氢氧化铝分解和焙烧条件, 砂状氧化铝中  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 小于 30%,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 较多, 其晶体表面疏松, 比表面大活性强, 电解溶解速度较快, 粉状氧化铝中  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 80%~95%, 中间状氧化铝介于两者之间。