

А. И. Беляев

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ АЛЮМИНИЯ

Металлургиядат (Москва 1947)

* * *

電解煉鋁的物理化學過程

重工業部翻譯室

中南礦冶學院冶金系輕金屬小組
有色金屬冶煉教研組

合譯

重工業出版社（北京西直門內大街三官廟11號）出版

北京市書刊出版業營業許可證出字第〇一五號

* * *

重工業出版社印刷廠印

一九五五年四月第一版

一九五五年四月北京第一次印刷 1—2,185)

$787 \times 1092 \cdot \frac{1}{25} \cdot 130,000$ 字 • 6印張 • 定價(8) 0.96元

書號 0212

* * *

發行者 新華書店

本書係根據蘇聯國立黑色及有色冶金科學技術書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии) 出版的別略耶夫 (А. И. Беляев) 著 [電解煉鋁的物理化學過程] (Физико-химические процессы при электролизе алюминия) 1947年版譯出。

本書闡述了電解煉鋁的一些理論問題，如電解質的物理化學性質、電解質的分子狀態、電解的機理、濕着過程和吸附過程以及冰晶石氧化鋁熔融體電解時的陽極效應。

本書是關於各種氧化物在鋁電解爐中的作用問題的專門論著，以製鋁工業的科學工作人員和工程技術工作人員為對象，亦可供輕金屬冶金專業高年級學生作教學參考書用。

序 言

作者在本書內主要是以自己的實驗研究（在1936—1946年期間進行的）為基礎，研討各種氧化物在電解煉鋁過程中的行為與作用等電解煉鋁的一些理論問題。

因為冰晶石氧化鋁熔融體的電解必須在高溫下進行，並且熔融氟化物的化學活度又很大，這就大大地增加了在這方面做實驗工作的困難。

所以，冰晶石氧化鋁過程的某些方面的解釋，常常是以不充分的實驗資料為根據的。因此，在電解煉鋁方面，在獲得了很大改進的技術操作與關於電解過程機理的認識以及與冰晶石熔融體的分子狀態、冰晶石熔融體的物理化學性質、這些熔融體在電解爐中的行為及在電極上發生的現象等等和電解過程機理有密切關係的各項問題的認識之間，存在着脫節現象。

作者希望本書那怕是在不大的程度上能消除上述脫節現象。

本書各章都貫穿着一個共同的宗旨——研究可能存在於鋁電解爐電解質中的氧化物對某種現象的關係。這使得可能更廣泛地研究這些現象，使得可能確定它們的相互聯系並作出不僅有理論意義而且在許多場合下對鋁的電冶有實用意義的綜合性結論。

目 錄

序 言	(6)
-----	-----

第一章 各種氧化物在鋁電解爐中的行爲

1. 引言	(7)
2. 冰晶石 + 氧化物熔融體的物理化學性質	(7)
§ 1 氧化物在熔融冰晶石中的溶解度	(7)
§ 2 冰晶石——氧化物系統的狀態圖	(13)
§ 3 冰晶石 + 氧化物熔融體的導電率	(26)
§ 4 在熔融冰晶石中的各種氧化物的分解電壓	(30)
§ 5 冰晶石 + 氧化物熔融體的分子狀態	(34)
3. 在鋁電解爐中合金的生成	(43)
§ 1 概說	(43)
§ 2 在熔融冰晶石中鋁對各種氧化物的還原作用	(45)
4. 應用由氧化物製成的陽極電解冰晶石氧化鋁熔融體	(55)
§ 1 概說	(55)
§ 2 用各種氧化物和用各種亞鐵酸鹽製成的陽極的性質	(55)
§ 3 用各種氧化物和用各種亞鐵酸鹽製成的陽極在電解冰晶石氧化鋁熔融體時的行爲	(57)
§ 4 用非碳質陽極電解冰晶石氧化鋁熔融體時的陽極產物的組成及電解的機理	(61)
§ 5 用氧化物陽極和用亞鐵酸鹽陽極時的氧化鋁分解電壓	(64)
5. 簡短的結論	(67)

第二章 電解煉鋁時的濕着現象及吸附現象

1. 引言	(68)
2. 在熔融體—炭質介面上的濕着邊界角	(69)
§ 1 測定熔融體濕着邊界角的光學法	(69)
§ 2 NaF—AlF_3 系統的組成—濕着作用圖	(72)
§ 3 爲 KF—AlF_3 系統所濕着的現象	(73)
§ 4 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ 系統的組成—濕着作用圖	(77)

§ 5 鹼金屬氟化物對於冰晶石熔融體對炭的濕着邊界角的影響·····	(79)
§ 6 鹼土金屬氟化物對於冰晶石熔融體對炭的濕着邊界角的影響·····	(86)
§ 7 鹼金屬氟化物和鹼土金屬氟化物的同時存在對於冰晶石熔融體 對炭的濕着邊界角的影響·····	(90)
§ 8 進入鋁電解爐電解質中的各種最重要的氧化物對於冰晶石熔融 體對炭的濕着邊界角的影響·····	(93)
§ 9 各種碳質材料與非碳質材料對於濕着邊界角的影響·····	(102)
§ 10 溫度對於冰晶石氧化鋁熔融體對炭的濕着邊界角的影響·····	(103)
3. 電解質成份的優先吸附作用及其對鋁電解爐碳質陰極的 影響·····	(105)
§ 1 概說·····	(105)
§ 2 鋁電解爐的碳質襯裡對冰晶石氧化鋁熔融體各項成份的優先吸 附作用·····	(107)
§ 3 鉀化合物的優先吸附作用對於鋁電解爐碳質陰極的破毀的影響·····	(108)
§ 4 磷酸鈣對於碳質陰極吸附冰晶石氧化鋁熔融體的影響·····	(114)
4. 簡短的結論·····	(116)

第三章 電解冰晶石氧化鋁熔融體時的陽極效應

1. 引言·····	(117)
2. 全陽極效應IV曲線·····	(118)
3. 氧化物對於臨界電流密度的影響·····	(121)
4. 陽極材料對於臨界電流密度的影響·····	(127)
§ 1 碳質陽極的臨界電流密度·····	(127)
§ 2 非碳質陽極的臨界電流密度·····	(132)
5. 陽極效應的機理·····	(136)
§ 1 對於陽極效應的本質的各種見解·····	(136)
§ 2 濕着作用在陽極效應現象方面的作用·····	(138)
6. 簡短的結論·····	(144)
結 論·····	(145)
參考文獻·····	(146)

電解煉鋁的物理化學過程

(各種氧化物在鋁電解爐中的作用)

博士 A. И. 別略耶夫教授 著

重 工 業 部 翻 譯 室

中南礦冶學院冶金系輕金屬小組 合譯

有色金屬冶煉教研組

陳展猷 校

重 工 業 出 版 社

А. И. Беляев

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ АЛЮМИНИЯ

Металлургиядат (Москва 1947)

* * *

電解煉鋁的物理化學過程

重工業部翻譯室

中南礦冶學院冶金系輕金屬小組
有色金屬冶煉教研組

合譯

重工業出版社（北京西直門內大街三官廟11號）出版

北京市書刊出版業營業許可證出字第〇一五號

* * *

重工業出版社印刷廠印

一九五五年四月第一版

一九五五年四月北京第一次印刷 1—2,185)

$787 \times 1092 \cdot \frac{1}{25} \cdot 130,000$ 字 • 6印張 • 定價(8) 0.96元

書號 0212

* * *

發行者 新華書店

本書係根據蘇聯國立黑色及有色冶金科學技術書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии) 出版的別略耶夫 (А. И. Беляев) 著 [電解煉鋁的物理化學過程] (Физико-химические процессы при электролизе алюминия) 1947年版譯出。

本書闡述了電解煉鋁的一些理論問題，如電解質的物理化學性質、電解質的分子狀態、電解的機理、濕着過程和吸附過程以及冰晶石氧化鋁熔融體電解時的陽極效應。

本書是關於各種氧化物在鋁電解爐中的作用問題的專門論著，以製鋁工業的科學工作人員和工程技術工作人員為對象，亦可供輕金屬冶金專業高年級學生作教學參考書用。

目 錄

序 言	(6)
-----	-----

第一章 各種氧化物在鋁電解爐中的行爲

1. 引言	(7)
2. 冰晶石 + 氧化物熔融體的物理化學性質	(7)
§ 1 氧化物在熔融冰晶石中的溶解度	(7)
§ 2 冰晶石——氧化物系統的狀態圖	(13)
§ 3 冰晶石 + 氧化物熔融體的導電率	(26)
§ 4 在熔融冰晶石中的各種氧化物的分解電壓	(30)
§ 5 冰晶石 + 氧化物熔融體的分子狀態	(34)
3. 在鋁電解爐中合金的生成	(43)
§ 1 概說	(43)
§ 2 在熔融冰晶石中鋁對各種氧化物的還原作用	(45)
4. 應用由氧化物製成的陽極電解冰晶石氧化鋁熔融體	(55)
§ 1 概說	(55)
§ 2 用各種氧化物和用各種亞鐵酸鹽製成的陽極的性質	(55)
§ 3 用各種氧化物和用各種亞鐵酸鹽製成的陽極在電解冰晶石氧化鋁熔融體時的行爲	(57)
§ 4 用非碳質陽極電解冰晶石氧化鋁熔融體時的陽極產物的組成及電解的機理	(61)
§ 5 用氧化物陽極和用亞鐵酸鹽陽極時的氧化鋁分解電壓	(64)
5. 簡短的結論	(67)

第二章 電解煉鋁時的濕着現象及吸附現象

1. 引言	(68)
2. 在熔融體—炭質介面上的濕着邊界角	(69)
§ 1 測定熔融體濕着邊界角的光學法	(69)
§ 2 NaF—AlF_3 系統的組成—濕着作用圖	(72)
§ 3 爲 KF—AlF_3 系統所濕着的現象	(73)
§ 4 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ 系統的組成—濕着作用圖	(77)

§ 5 鹼金屬氟化物對於冰晶石熔融體對炭的濕着邊界角的影響·····	(79)
§ 6 鹼土金屬氟化物對於冰晶石熔融體對炭的濕着邊界角的影響·····	(86)
§ 7 鹼金屬氟化物和鹼土金屬氟化物的同時存在對於冰晶石熔融體 對炭的濕着邊界角的影響·····	(90)
§ 8 進入鋁電解爐電解質中的各種最重要的氧化物對於冰晶石熔融 體對炭的濕着邊界角的影響·····	(93)
§ 9 各種碳質材料與非碳質材料對於濕着邊界角的影響·····	(102)
§ 10 溫度對於冰晶石氧化鋁熔融體對炭的濕着邊界角的影響·····	(103)
3. 電解質成份的優先吸附作用及其對鋁電解爐碳質陰極的 影響·····	(105)
§ 1 概說·····	(105)
§ 2 鋁電解爐的碳質襯裡對冰晶石氧化鋁熔融體各項成份的優先吸 附作用·····	(107)
§ 3 鉀化合物的優先吸附作用對於鋁電解爐碳質陰極的破毀的影響·····	(108)
§ 4 磷酸鈣對於碳質陰極吸附冰晶石氧化鋁熔融體的影響·····	(114)
4. 簡短的結論·····	(116)

第三章 電解冰晶石氧化鋁熔融體時的陽極效應

1. 引言·····	(117)
2. 全陽極效應IV曲線·····	(118)
3. 氧化物對於臨界電流密度的影響·····	(121)
4. 陽極材料對於臨界電流密度的影響·····	(127)
§ 1 碳質陽極的臨界電流密度·····	(127)
§ 2 非碳質陽極的臨界電流密度·····	(132)
5. 陽極效應的機理·····	(136)
§ 1 對於陽極效應的本質的各種見解·····	(136)
§ 2 濕着作用在陽極效應現象方面的作用·····	(138)
6. 簡短的結論·····	(144)
結 論·····	(145)
參考文獻·····	(146)

序 言

作者在本書內主要是以自己的實驗研究（在1936—1946年期間進行的）為基礎，研討各種氧化物在電解煉鋁過程中的行為與作用等電解煉鋁的一些理論問題。

因為冰晶石氧化鋁熔融體的電解必須在高溫下進行，並且熔融氟化物的化學活度又很大，這就大大地增加了在這方面做實驗工作的困難。

所以，冰晶石氧化鋁過程的某些方面的解釋，常常是以不充分的實驗資料為根據的。因此，在電解煉鋁方面，在獲得了很大改進的技術操作與關於電解過程機理的認識以及與冰晶石熔融體的分子狀態、冰晶石熔融體的物理化學性質、這些熔融體在電解爐中的行為及在電極上發生的現象等等和電解過程機理有密切關係的各項問題的認識之間，存在着脫節現象。

作者希望本書那怕是在不大的程度上能消除上述脫節現象。

本書各章都貫穿着一個共同的宗旨——研究可能存在於鋁電解爐電解質中的氧化物對某種現象的關係。這使得可能更廣泛地研究這些現象，使得可能確定它們的相互聯系並作出不僅有理論意義而且在許多場合下對鋁的電冶有實用意義的綜合性結論。

第 一 章

各種氧化物在鋁電解爐中的行爲

1. 引 言

各種氧化物在電解煉鋁時的行爲問題，是有雙重意義的。一方面，研究這個問題可以使我們深入了解在組成極爲複雜的冰晶石—氧化物系統熔融介質中發生的各種現象之物理化學本質；另一方面，這個問題與直接在鋁電解爐中製煉合金的方法有最重要的關係，因而是有實際意義的。

各種氧化物（氧化鋁除外）或者是進入鋁電解爐中的原料所含的雜質，或者是有目的地加入電解質中的。

屬於前一類的是二氧化矽、及鐵、鈦、鈣、鎂、鋇、鈉、鉀以及鈳的氧化物。這些氧化物經常或多或少地存在於氧化鋁、冰晶石及陽極灰（Золь анода）中。屬於後一類的主要是各種重金屬的氧化物，這一類氧化物，在電解過程中還原時與鋁組成各種相應的合金。

存在於鋁電解爐中的是液態的兩相系統：鹽相（冰晶石氧化鋁熔融體）和金屬相（熔化的鋁）。關於氧化物的行爲問題，我們既要從其對於上述系統底物理化學性質的影響方面進行研究，也要從其本身在電解冰晶石+氧化物熔融體時的電化學過程方面進行研究。

各種氧化物對於鹽相的影響，表現在熔融體的熔點、密度及導電率等等的改變上；這些改變對於電解過程的進行，將起一定的影響。另一方面，當各種重金屬的氧化物與熔化的金屬鋁接觸時，便要發生相應的鋁熱還原反應，這些反應的劇烈程度與完全程度，當然是隨氧化物的不同而有所差別。這一類反應既可以在陰極上發生，也可以由於電解質中有分散狀態的鋁（金屬霧）而在電解質中發生。

從電化學的觀點看來，直接在鋁電解爐中製煉合金時，最重要的是要了解加於冰晶石氧化鋁熔融體中的各種氧化物的分解電壓。

關於各種氧化物在熔融冰晶石中的行爲問題，我們已經就其中在工業上較爲重要的二十種氧化物，進行了不同程度的實驗研究；這些氧化物的某些性質見表1。

2. 冰晶石+氧化物熔融體的物理化學性質

§1 氧化物在熔融冰晶石中的溶解度

關於各種氧化物在熔融冰晶石中的溶解度的知識，是比較貧乏的。除氧化鋁

外，現在只有關於鈉、鈣、鎂、矽及鈦的氧化物的充分可靠的資料。這些資料我們在下面的 § 2 中研究冰晶石—氧化物系統時將加以引用。根據 M. H. 柯別利曼 (Копельман) 的實驗 [1]，二氧化錳在熔融冰晶石中的溶解度是不大的，

表 1

各種氧化物的性質

氧化物的名稱	在20°溫度時的 密度 克/厘米 ³	熔 點	在20°溫度時的 生成熱 仟卡/克分子
Al ₂ O ₃	3.96	2050	402.9
B ₂ O ₃	1.84	577	282.1
BaO	5.72	2000	133.0
BeO	3.06	2500	147.0
CaO	3.2—3.4	2572	152.0
CdO	8.15	900 (離解)	65.2
Co ₃ O ₄	6.07	很難熔的	193.0
Cr ₂ O ₃	5.21	2275	289.0
CuO	6.40	1396 (離解)	37.8
Fe ₂ O ₃	5.1—5.2	1565	198.5
K ₂ O	2.32	赤熱	86.8
MgO	3.2—3.7	>2500	145.8
Mn ₃ O ₄	4.3—4.9	1705	345.0
NiO	6.83	2090	58.9
SiO ₂	2.65	1470	208.0
SnO ₂	6.75	1650	137.9
TiO ₂	3.84—4.26	1562	235.0
ZnO	5.42	1650	83.1
V ₂ O ₅	4.87	1970	302.0
WO ₃	6.84	1473	194.9

在1000°左右的溫度時，按金屬錳計算為1.4%。E. H. 哈札諾夫 (Хазанов) [2] 研究過許多重金屬氧化物在1000°溫度時在熔融冰晶石中的溶解度，所得的值是很小的：Mn₃O₄ 和 V₂O₅ 為1—1.5%，ZnO 和 PbO 為0.75%，CuO，CO₃O₄ 和 NiO 為0.5—0.8%，Fe₂O₃，Cr₂O₃ 和 SnO₂ 為0.1—0.05%。但這些都是用目測方法得出來的結果，應該認為是大致的數據。根據 И. В. 巴依馬科夫 (Баймаков) К. П. 巴塔謝夫 (Баташев) Л. М. 葉夫蘭尼科夫

(Евланников) 和 А. И. 布賓佳爾 (Бухбиндер) 的資料, Fe_2O_3 和 CuO 在熔融冰晶石中的溶解度也是很小的: 氧化鐵在 $1100-1120^\circ$ 時至多只能溶解 0.01% , 氧化銅在 1050° 時的溶解度在 $0.133-0.2\%$ 之間。

在我們的研究作品裏, 各種氧化物在熔融冰晶石中的溶解度, 是用化學方法分析在 1000° 溫度下被相應的氧化物所飽和的冰晶石熔融體來確定的。爲了測定各種氧化物在熔融冰晶石中的溶解度, 當時是將一定的冰晶石①與過多的氧化物混合放入鉑坩堝中並在高溫電爐中加以熔化。爲了防止冰晶石受空氣中水份的作用而分解, 當時曾經往爐內輸送乾燥的氮氣流。

熔融體在 1050° 溫度時用鉑攪拌器 (鉑螺旋綫) 攪拌 30 分鐘; 在以後的 30 分鐘內, 讓熔融體中的剩餘氧化物沉降。然後, 在 1000° 溫度時用鉑勺選取透明的熔液作爲分析用試樣。實驗係用純冰晶石進行, 同時也用含 $5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 的冰晶石氧化鋁熔融體。實驗結果見於表 2, 儀器見圖 1。

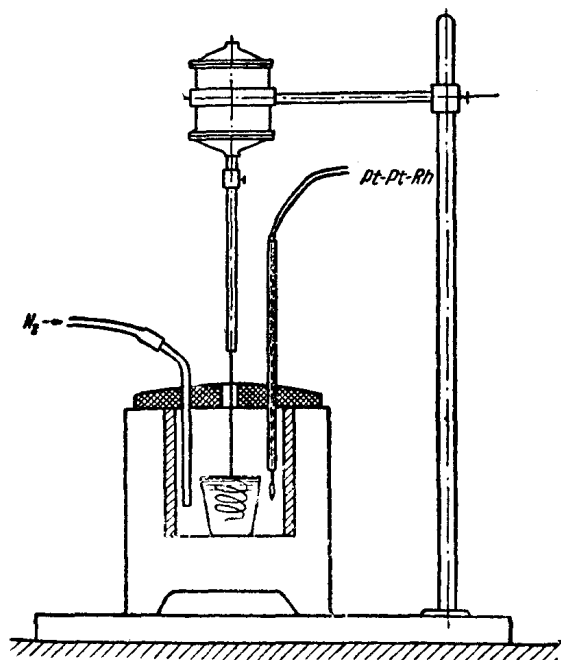


圖 1 測定氧化物在熔融冰晶石中的溶解度的儀器

① 所有實驗均係採用天然的格陵蘭冰晶石, 其組成爲 $13.08\% \text{Al}$, $32.84\% \text{Na}$, $54.01\% \text{F}$, $0.46\% \text{SiO}_2$, $0.05\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。

表 2

各種氧化物在 1000° 的熔融冰晶石中及 1000°
的冰晶石氧化鋁熔融體中的溶解度

氧化物的名稱	在冰晶石中的溶解度 %	在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 熔融體中的溶解度, 重量%
B_2O_3	無 限	無 限
WO_3	87.72	86.14
BaO	33.75	23.34
Al_2O_3	19.77	—
CaO	13.12	8.46
MgO	11.65	7.02
BeO	8.95	6.43
SiO_2	8.82	—
TiO_2	4.87	4.15
Mn_2O_3	2.19	1.22
CuO	1.13	0.68
CdO	0.98	0.26
V_2O_5	0.95	0.21
ZnO	0.51	0.004
NiO	0.32	0.180
Co_3O_4	0.24	0.140
Fe_2O_3	0.18	0.003
Cr_2O_3	0.13	0.050
SnO_2	0.08	0.010

各種氧化物在冰晶石及冰晶石氧化鋁熔融體中的溶解度與各該氧化物本身及其相應的金屬的各種性質的比較見圖 2。根據表 2 及圖 2 得出的結論是：所研究的各種氧化物可以按其在熔融冰晶石中的溶解度的顯著差別而分為兩類，即輕金屬氧化物和重金屬氧化物兩類。前一類金屬氧化物的溶解度是相當大的，而後一類金屬氧化物的溶解度却是極其有限的。在所有場合下，冰晶石中有氧化鋁存在都使其他氧化物在熔融體中的溶解度顯著減小，這在溶解度小的各種重金屬氧化物的實驗中，可以看得特別清楚。這些氧化物在冰晶石氧化鋁熔融體中沉降得特別迅速（與在純冰晶石中比較），當熔融體凝固之後，就在容器（坩堝）底上形成具有明顯界面的堅固的有色層。

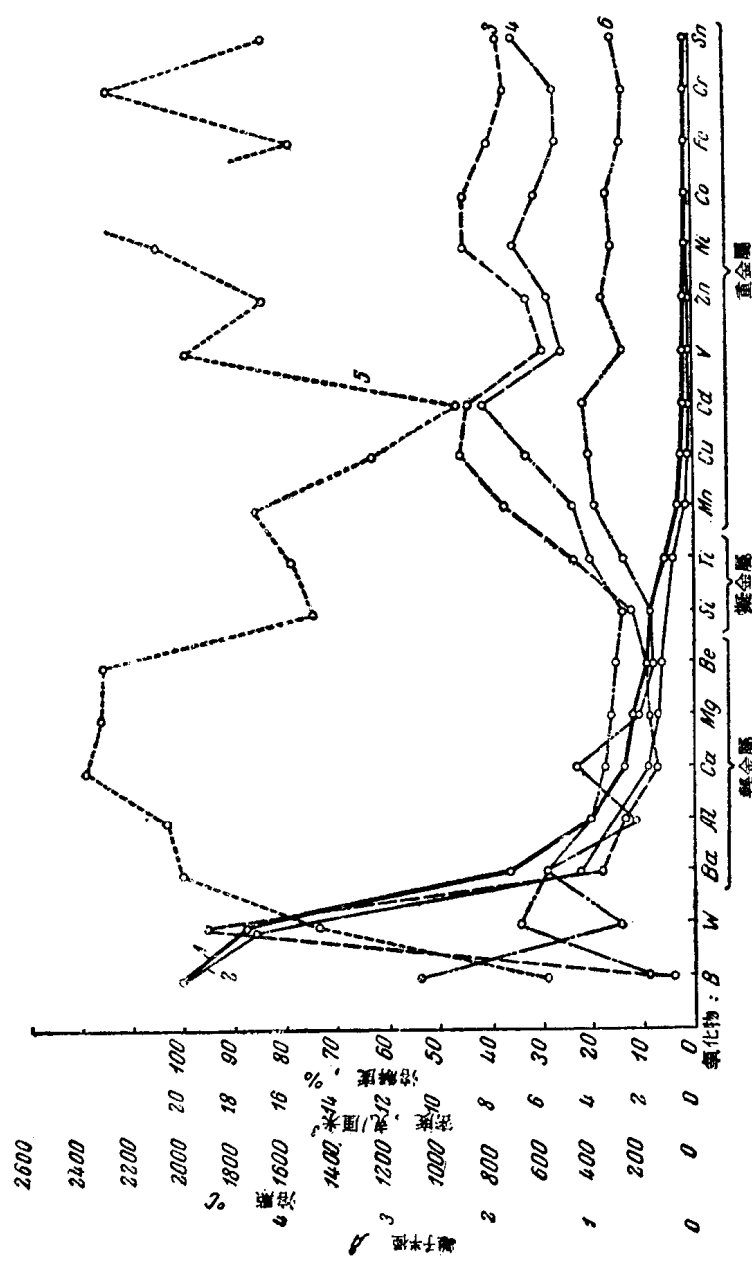


圖 2 各種氧化物在 1600° 的水晶石和水晶石氧化鋁熔融體中的溶解度
 1— MeO 在熔體 Na_3AlF_6 中的溶解度, % (重量); 2— MeO 在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 的熔融體中的溶解度, % (重量);
 3—金屬的密度, 克/厘米³; 4— MeO 的密度, 克/厘米³; 5— MeO 的熔點, $^\circ\text{C}$; 6—離子半徑, $\text{\AA}$

研究各類氧化物在熔融冰晶石中的溶解度，也可以確定溶解度與氧化物的內部構造的一定的關係。根據 A. E. 費爾斯曼 (Ферсман) 院士〔4〕：「晶格的幾何特徵及其內部構造，即電磁場，也決定着化合物的全部化學性質和全部物理性質。原子的相互吸引力愈大和原子間的距離愈短，這一系統就愈穩定；因而，在排列順序上，結構的穩定性與離子半徑的縮短有關。於是一般的是：隨着離子半徑的增大（當其他條件相同時），化合物的溶解度應該增大，而穩定性和硬度則應該減小，熔點和沸點則應該降低」。

這一規律，在以性質相似的第二族輕金屬為例的各種氧化物在熔融冰晶石中的溶解度的場合下也完全得到證實：所有這些輕金屬都是二價的，其氧化物（BeO 除外）都是成等軸系結晶的。從表 3 可以實實在在地看出，隨着由 Be^{++} 陽離子的半徑增大到 Ba^{++} 陽離子的半徑，相應的氧化物在熔融冰晶石中的溶解度也相應增大；同時，各相應氧化物的熔點則相應降低。

表 3

第二族輕金屬氧化物的性質與陽離子半徑的關係

氧化物的名稱	陽離子半徑，根據郭里特斯基得 (Гольдшмидт)	氧化物的熔點 °C	氧化物在熔融冰晶石中的溶解度（在1000°溫度時） 重量%
	Å		
BeO	0.34	2500	8.95
MgO	0.78	<2500	11.65
CaO	1.06	2572	13.42
SrO	1.27	2430	—
BaO	1.43	2000	35.75

由此可以推知出，SrO 的溶解度（未加研究）將是在 CaO 和 BaO 的溶解度之間。

如所週知，物質晶格的穩定性，可以用相應的離子形成晶體時析出的該晶格的能量來說明。在溶解過程中，發生該晶格的晶體的瓦解，而且，如果是固體物質溶解於另一種液態（熔融體）物質中，那麼爲了產生溶液，固態物質的微粒必須彼此離開無限大的距離，這時候就消耗了該晶格的能量 U 。所以當其他條件相同時，晶格的能量愈小，物質便愈容易溶解。我們曾經試算某些氧化物（具有 NaCl 型晶格的 CaO、MgO 和 NiO）的晶格能量，而把所得的數值與這些氧化物在熔融冰晶石中的溶解度相比較。

我們是應用 A. 卡甫斯琴斯基 (Капустинский) 〔5〕教授導出的計算 1 克分子 NaCl 型晶格的能量的公式：