

电冶鋁理論基础

下 冊

Г.А.阿布拉莫夫 等著

邱竹賢 沈时英 譯

冶金工业出版社

本書为电冶鋁理論方面的专门論著。書中綜合了著者对鋁电解槽中电解質的物理-化学性質及电化学性質所做的实验研究的成果；指出各种因素对冰晶石-氧化鋁熔体电解过程的影响，杂质与添加物对电解質的物理-化学性質和电化学性質的影响，以及对电解过程的影响；指明应如何确定鋁电解槽的最好操作条件。

本書供电冶鋁方面的科学研究工作者、研究生和工程师使用，也可供願意加深与扩大自己在电冶鋁理論方面的知識的大学生閱讀。

原書評閱人为烏拉尔鋁厂总工程师Н.А.澤諾夫和莫斯科有色金屬学院教授А.И.別略耶夫博士。

原書共分三篇：第一篇为电解質的物理-化学性質与电化学性質，第二篇为冰晶石-氧化鋁熔体的电解，第三篇为杂质与添加物对电解質的物理-化学性質和电化学性質的影响，以及对电解过程的影响。

中譯本分上、中、下三冊出版，下冊由邱竹賢（第一、二、三、四、六章）与沈时英（第五章）合譯。

Г. А. Абрамов, М. М. Ветюков, И. П. Гупа О, А. А. Костюков, Л. Н. Ложкин
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ АЛЮМИНИЯ
Металлургиядат (Москва—1953)

电冶鋁理論基础（下冊）

邱竹賢 沈时英 譯

編輯：李建国

設計：赵香荅 鲁芝芳

校对：赵崑芳

1958年 11 月第一版 1958年 11月北京第一次印刷3,000 册

850×1168 • 1/32 • 80,000字 • 印张 3 $\frac{12}{32}$ • 定价0.45元

冶金工业出版社印刷厂印

新华書店发行

書号0908

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲45号）

北京市書刊出版业營業許可証出字第093号

下 冊 目 录

第三篇 杂质和添加物对于电解质的物理-化学性质

和电化学性质的影响以及对于电解的影响

第一章	由铝、钠、钙或其他金属的氟化物和氧化物所构成的四元互换系状态图	5
1.	概論	5
2.	四元互换系图示法	6
3.	由铝、钠、钙的氟化物和氧化物所构成的四元互换系	9
4.	由铝、钠、钾或锂、镁的氟化物和氧化物所构成的四元互换系	29
5.	由铝、钠的氟化物，氧化物和硫酸盐或氯化物所构成的四元互换系	35
第二章	冰晶石与氧化物的相互作用	36
第三章	杂质和添加物对于电解质的密度、粘度和导电度的影响	41
1.	概論	41
2.	杂质和添加物对于电解质密度的影响	41
3.	杂质和添加物对于电解质粘度的影响	54
4.	杂质和添加物对于电解质导电度的影响	60
5.	杂质和添加物对于电解质结构的影响	72
第四章	杂质和添加物对于表面张力、湿润性以及炭在电解质里的行为的影响	77
1.	杂质和添加物对于表面张力和湿润性的影响	77
2.	杂质和添加物对于炭在电解质里的行为的影响	80
第五章	杂质和添加物对于临界电流密度和氧化铝溶解速度的影响	83
1.	概論	83
2.	冰晶石中添加氟化物对于临界电流密度的影响	83
3.	冰晶石中添加氟化物对于氧化铝溶解速度的影响	95

第六章 杂质和添加物对于电解机构及电解槽最好操作条件的影响 ···	100
1. 杂质和添加物对于阴极反应和阳极反应的影响 ·····	100
2. 杂质和添加物对于阴阳两极附近的电解质成份变化的影响···	104
3. 杂质和添加物对于电解槽最好操作条件的影响 ·····	105
参考文献 ·····	107

电冶鋁理論基础

下 冊

Г.А.阿布拉莫夫 等著

邱竹賢 沈时英 譯

冶金工业出版社

本書为电冶鋁理論方面的专门論著。書中綜合了著者对鋁电解槽中电解質的物理-化学性質及电化学性質所做的实验研究的成果；指出各种因素对冰晶石-氧化鋁熔体电解过程的影响，杂质与添加物对电解質的物理-化学性質和电化学性質的影响，以及对电解过程的影响；指明应如何确定鋁电解槽的最好操作条件。

本書供电冶鋁方面的科学研究工作者、研究生和工程师使用，也可供願意加深与扩大自己在电冶鋁理論方面的知識的大学生閱讀。

原書評閱人为烏拉尔鋁厂总工程师Н.А.澤諾夫和莫斯科有色金屬学院教授А.И.別略耶夫博士。

原書共分三篇：第一篇为电解質的物理-化学性質与电化学性質，第二篇为冰晶石-氧化鋁熔体的电解，第三篇为杂质与添加物对电解質的物理-化学性質和电化学性質的影响，以及对电解过程的影响。

中譯本分上、中、下三冊出版，下冊由邱竹賢（第一、二、三、四、六章）与沈时英（第五章）合譯。

Г. А. Абрамов, М. М. Ветюков, И. П. Гупа О, А. А. Костюков, Л. Н. Ложкин
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ АЛЮМИНИЯ
Металлургиядат (Москва—1953)

电冶鋁理論基础（下冊）

邱竹賢 沈时英 譯

編輯：李建国

設計：赵香荅 鲁芝芳

校对：赵崑芳

1958年 11 月第一版 1958年 11月北京第一次印刷3,000 册

850×1168 • 1/32 • 80,000字 • 印张 3 $\frac{12}{32}$ • 定价0.45元

冶金工业出版社印刷厂印

新华書店发行

書号0908

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲45号）

北京市書刊出版业營業許可証出字第093号

下 冊 目 录

第三篇 杂质和添加物对于电解质的物理-化学性质

和电化学性质的影响以及对于电解的影响

第一章	由铝、钠、钙或其他金属的氟化物和氧化物所构成的四元互换系状态图	5
1.	概論	5
2.	四元互换系图示法	6
3.	由铝、钠、钙的氟化物和氧化物所构成的四元互换系	9
4.	由铝、钠、钾或锂、镁的氟化物和氧化物所构成的四元互换系	29
5.	由铝、钠的氟化物，氧化物和硫酸盐或氯化物所构成的四元互换系	35
第二章	冰晶石与氧化物的相互作用	36
第三章	杂质和添加物对于电解质的密度、粘度和导电度的影响	41
1.	概論	41
2.	杂质和添加物对于电解质密度的影响	41
3.	杂质和添加物对于电解质粘度的影响	54
4.	杂质和添加物对于电解质导电度的影响	60
5.	杂质和添加物对于电解质结构的影响	72
第四章	杂质和添加物对于表面张力、湿润性以及炭在电解质里的行为的影响	77
1.	杂质和添加物对于表面张力和湿润性的影响	77
2.	杂质和添加物对于炭在电解质里的行为的影响	80
第五章	杂质和添加物对于临界电流密度和氧化铝溶解速度的影响	83
1.	概論	83
2.	冰晶石中添加氟化物对于临界电流密度的影响	83
3.	冰晶石中添加氟化物对于氧化铝溶解速度的影响	95

第六章 杂质和添加物对于电解机构及电解槽最好操作条件的影响 ···	100
1. 杂质和添加物对于阴极反应和阳极反应的影响 ·····	100
2. 杂质和添加物对于阴阳两极附近的电解质成份变化的影响···	104
3. 杂质和添加物对于电解槽最好操作条件的影响 ·····	105
参考文献 ·····	107

第三篇 雜質和添加物对于电解 質的物理-化学性質和电化学性質 的影响以及对于电解的影响

第一章 由鋁、鈉、鈣或其他金屬 的氟化物和氧化物所構成的四元互換系状态图

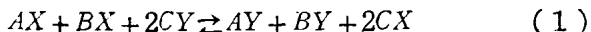
1. 概 論

存在于冰晶石-氧化鋁熔体中的鈣、鎂、鉀、鋰或其他金屬的氧化物或氟化物乃是以原料（氧化鋁、氟化盐、炭阳极）中雜質的形态而进入电解槽中，以及特意为降低电解質的熔点而把它們以氟化物的形态加入。Ca、Mg、K、Li 等金屬的氧化物跟原料一起进入电解質之后，均与冰晶石起反应。

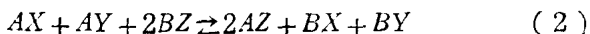
В.П.馬紹維茨 (Машовец) [1] 与А.И.別略耶夫 [2] 都研究过冰晶石与各种氧化物的反应問題。但是二位均未指明：往冰晶石中加入某种氧化物（Ca、Mg、K、Li 等金屬的氧化物）就会使熔体变成为由 Al、Na 和上述某种金屬的氟化物和氧化物构成的四元互換系。当 Ca、Mg、K、Li 等某种金屬的氟化物加入冰晶石-氧化鋁熔体中时，此种体系亦能完善地获得。所以对于由 Al、Na 和上述某种金屬的氟化物和氧化物所构成的四元互換系的研究乃具有重大的理論意义与实际意义，特别是为了解冰晶石与这些金屬氧化物之間所起的反应。

由具有相同的阳离子与阴离子，并互相起化学置換反应的六

种不同物质所构成的体系称为四元互换系,这些化学置换反应为:

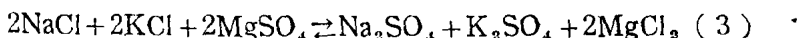


或为



取决于在体系中所有的各种阳离子与阴离子的数量。

可以举出业經研究过的体系〔3〕为例,在这些体系中会起下列反应:



或



同样可以論及由 Al-Na 与上述任何一种金属的氟化物和氧化物所构成的体系,这些体系也按下列反应起化学置换变化:



研究由 Al、Na 与 Ca 或其他金属的氟化物和氧化物构成的四元互换系状态图有助于正确地解决冰晶石与这些金属氧化物之间的反应问题,并有助于阐明它们对于冰晶石-氧化铝熔体本性的影响。

2. 四元互换系图示法

无论是在四元系的情形下,或是在四元互换系的情形下,为表示熔体的组成,不采用平面几何图形,而采用立体几何图形。四元系熔体的组成用四面体(亦即正三角锥体)表示;而四元互换系熔体之组成,采用正三棱体〔3、4〕表示,在六个顶点配置六种物质。为说明简便起见,三种氟化物与三种氧化物的名称分别以 AX、BX、CX 及 AY、BY、CY 来表示,把它们这样配置在三棱体的上底面和下底面上,使得相应的同一种阳离子的氟化物与氧化物均位于棱体的同一根棱上,如图 197 所示。在这样配置下,由六种物质构成的熔体任何成份都可以棱体内的表像点表示。

为繪示体系的任何一种可量性质(例如温度)必须通过四度

空間的軸。四度空間在自然界实际上并不存在，所以为了表示四元互換系，以溫度在組成物質成份圖上的投影來繪制圖形，正如在平面圖上表示三元系及三元互換系（閱圖34）狀態圖的等溫綫那樣。在三元系及三元互換系中，以等溫綫的形式把溫度因素畫在平面圖上；而在四元系及四元互換系中，溫度因素則以等溫面的形式畫在稜體內部。此時整個稜體空間仿佛被分割為許多密閉的或開放的单体。在稜體內每一種獨立的固相都有一定的晶体；所有這些晶体合起來就組成稜體。

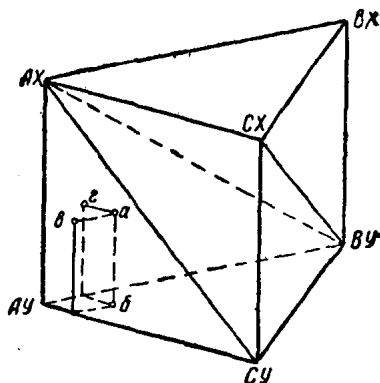


圖 197 表示四元互換系
A, B, C $\parallel$ X, Y 的三稜體

與此相應的四元互換系內每種固相的初晶乃是稜體內部的单体；兩種固相的共晶為一個面；三種固相的共晶為一條綫；而四種固相的共晶為無變數點。所有這些单体、面、綫、點均位於稜體內。

這種非常複雜的成三稜體形狀的體系總含有下列幾個較簡單的邊界體系：每一個頂點乃是一種純組份（純物質），一共有六種純物質；每一根稜為二元系的綫，一共有九個二元系；三角形上底面和下底面為三元系，一共有兩個三元系；側部的正方形面為三元互換系，一共有三個三元互換系。

從相律的觀點出發，四元互換系雖然是由六種不同的物質構成，但是實際上僅由四個獨立成份組成。這是由於：體系的任何熔體雖然是由六種物質構成的，但是此六種物質之間起兩種化學置換反應（反應1或2與6）：



所以任何成份可直接由四種物質的數量來決定，正如在三元互換系中任何成份可以直接由三種物質的數量來決定一樣。因此這些體系稱為四元互換系。

跟三元互換系（见图 3 第一篇）一样，四元互換系也由稳定的剖面分割成若干简单的四元系（当无連續的固溶体存在时）。在图 197 上，三稜体被两个截面 AX 、 BY 、 CY 与 AX 、 CX 、 BY 分割成三个三角錐体，这些三角錐体乃是简单的四元系，它們由下列物質构成： $AX-BY-CY-AY$ ； $AX-BY-CY-CX$ ； $AX-BX-BY-CX$ 。在上述的三个四元系中，每一个体系必定会有一个无变数点，該点乃是所有四种物質的共同結晶点，亦即四元共晶点。

同一三稜体可能用其他方法再划分为五个三角錐体，这取决于稜体上三个正方形面上的稳定直径的位置。依照这种方法，四元互換系可以分割成若干个原始物質不同組合构成的简单四元系。

如果稜体的正方形面（也就是三元互換系）沒有稳定的直径，那么，在这稜体内（在四元互換系内）除了四元共晶点外还会有四元轉变点（色晶点），如在三元互換系中一样。如果在組成二元系的稜上生成了新的化合物，則划分稜体（即四元互換系）为若干較简单的体系就复杂起来〔5〕。在后面两种情形下，比起前面来，状态图的形状就变得更为复杂。即使在这种情形下，在决定稜体内部任何表像点的成份时，也用剖面把稜体分割成若干四角錐体。位于三角錐体頂点上的物質乃是表示熔体組成的原始物質。

当划分稜体为若干三角錐体时，稜体内任一表像点可能在三个不同的三角錐体内，所以，稜体内任何熔体的成份可以用四种物質的三种不同組合来表示。例如，在表像点 α 的熔体成份（图 197）能以下列四种物質： $AX-BY-CY-AY$ ； $AX-BX-CX-AY$ 以及 $AX-BY-CX-AY$ 来表示。

在决定稜体内的熔体成分时，經表像点，（图 197 中的 α 点）引三根綫平行于稜体的三根稜面与稜面相交。如果稜体的稜长取作 1，則所得的綫段乃表示位于稜面反方向頂点上的三种物質的分子分数含量；如果稜长取作 100%，則表示分子百分数含量。而第四种物質的含量則决定于自 1 或 100 之差值。

在 197 图上平行于 $AX-AY$ 稜, $AY-BY$ 稜与 $AY-CY$ 稜的綫段 ab , ac 与 ad 分別表示图形点 a 的熔体中三种物質 AX 、 BY 与 CY 的含量。

而物質 AY 的数量乃自 1 或 100 之差值計算。

同一熔体 a 也能以 AX 、 AY 、 BX 、 CX 或 AX 、 BY 、 CX 、 AY 等物質来表示。在計算熔体 a 中各物質的含量时仍按上述方法进行。

3. 由鋁、鈉、鈣的氟化物和氧化物所构成的四元互换系

由鋁、鈉、鈣的氟化物和氧化物所构成的四元互换系, 比較其他相似体系的文献資料較多, 且我們的研究也关系到这种体系。所以我們首先較詳細地研究該体系, 然后拟簡單地論及其余各体系。

在由鋁、鈉、鈣的氟化物和氧化物构成的四元互换系中, 已經詳細研究过的計有: 四个二元系: $NaF-AlF_3$, $NaF-CaF_2$, AlF_3-CaF_2 与 $CaO-Al_2O_3$; 一个三元系: $NaF-CaF_2-AlF_3$ 及一个三元互换系: $6NaF + Al_2O_3 \rightleftharpoons 2AlF_3 + 3Na_2O$ 。部分地研究过的有: 三个二元系: CaF_2-CaO , $NaF-Na_2O$ 与 $Na_2O-Al_2O_3$; 一个三元系: $Na_2O-CaO-Al_2O_3$ 及一个三元互换系: $3CaF_2 + Al_2O_3 \rightleftharpoons 2AlF_3 + CaO$ 。余下的两个二元系: Na_2O-CaO 与 $AlF_3-Al_2O_3$ 及一个三元互换系: $2NaF + CaO \rightleftharpoons CaF_2 + Na_2O$ 至今尚未研究。

上述的二元系, 三元系及三元互换系乃是側部体系, 也就是所研究的四元互换系的外围体系。至于內部的二元系, 三元系及一些剖面, 如不計入 $Na_3AlF_6-CaF_2-Al_2O_3$, $Na_3AlF_6-CaO-Al_2O_3$ 与 Na_3AlF_6-CaO 等系 (这些体系虽然也曾研究过, 但是現有的文献資料無論如何也不能認為是完善的) 在內, 則它們几乎完全未被研究过。

在本書第一篇第一章內曾經研究过四个二元系: $NaF-AlF_3$, $NaF-Na_2O$, $AlF_3-Al_2O_3$ 与 $Na_2O-Al_2O_3$ 及一个三元互换系: $6NaF + Al_2O_3 \rightleftharpoons 2AlF_3 + 3Na_2O$ 。所以这里仅討論其余业

經研究的体系。

早在1913年П.П.費道切耶夫(Федотьев)与В.П.依林斯基(Ильинский)〔6〕曾詳細地研究过二元系： $\text{NaF}-\text{CaF}_2$ 与 $\text{AlF}_3-\text{CaF}_2$ 以及三元系： $\text{NaF}-\text{CaF}_2-\text{AlF}_3$ 。 $\text{NaF}-\text{CaF}_2-\text{AlF}_3$ 三元系状态图示于198图上。从图中看出，該三元系被 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{CaF}_2$ 系分割成两个简单的三元系： $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{CaF}_2$ 与 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{CaF}_2$ 。其中第一个三元系有三个初晶区域： NaF ， Na_3AlF_6 与 CaF_2 及一个三元共晶点 E_1 ，其熔点为 780° (图198a)。第二个三元系有四个初晶区域： Na_3AlF_6 ， $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ ， AlF_3 与 CaF_2 及两个三元共晶点 E_2 与 E_3 。 E_3 点是三元共晶点，在該点同时析出 $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ ， AlF_3 与 CaF_2 晶体，熔点 675° 。 E_2 点是三元包晶点，在該点起下列分解反应：

晶体 Na_3AlF_6 + 液体 $E_2 \rightleftharpoons$ 晶体 $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ + 晶体 CaF_2 ，
变化温度为 705° 。

在 $\text{NaF}-\text{CaF}_2$ 与 $\text{AlF}_3-\text{CaF}_2$ 二元系内仅有二元共晶点，其熔点分别为 810° 与 820° 。

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元系的状态图示于图199〔7〕。 CaO 与 Al_2O_3 之間生成两个稳定的化合物： $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 以及两个不稳定的化合物： $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。稳定化合物的熔点分别为 1600 与 1455° 。在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ 三元系内部生成新的 $3\text{CaO} \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $8\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 型化合物。由于在 CaO ， Al_2O_3 与 Na_2O 之間生成新的化合物，所以三元系 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ 状态图的形态极其复杂。这也就使得由鋁、鈉、鈣的氟化物和氧化物构成的四元互換系状态图的形状复杂起来。

$\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元系及貼近于三元互換系 $3\text{CaF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{AlF}_3 + 3\text{CaO}$ 的 CaF_2 角上的部分均示于图200，从該图推論，無論是 CaO 或化合物 $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 均可溶于氟化鈣中。应予指出，业經研究的 $\text{CaF}_2-\text{CaO}-5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系状态图部分还没有彻底研究，因为其中完全没有化合物 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的初

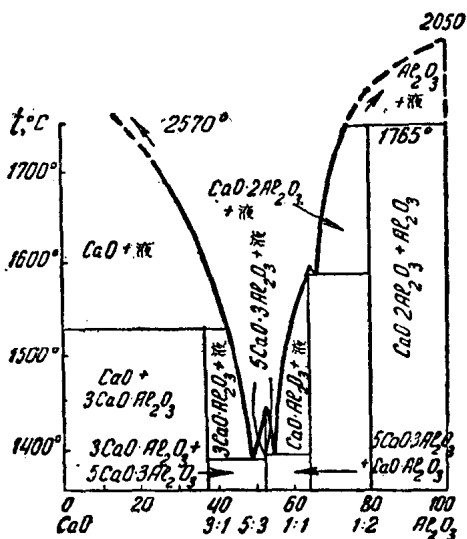


图 199 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系状态图 (兰金等的资料)

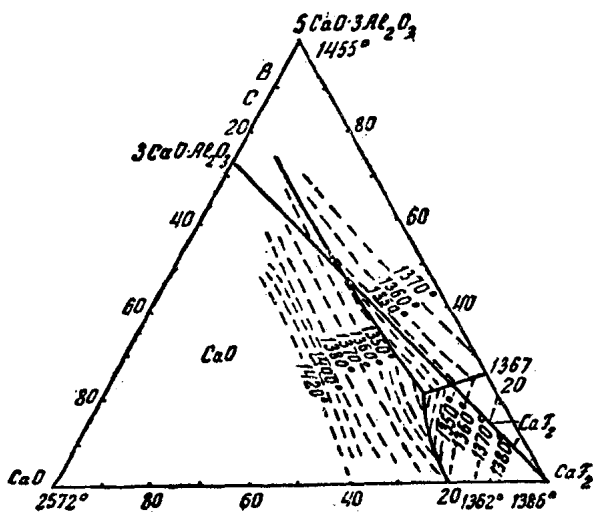


图 200 $\text{CaF}_2-\text{CaO}-5(\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3)$ 系状态图 (埃吉尔的资料)

晶区域，而根据 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系状态图推論是必然会有的（见图 199）。

在这一点上，文献資料仅是局限于由鋁、鈉、鈣的氟化物和氧化物所构成的四元互換系的側部二元系、三元系及三元互換系方面。这些資料是极其不够的。至于有关四元互換系内部的二元系、三元系及剖面的資料則更为少见。

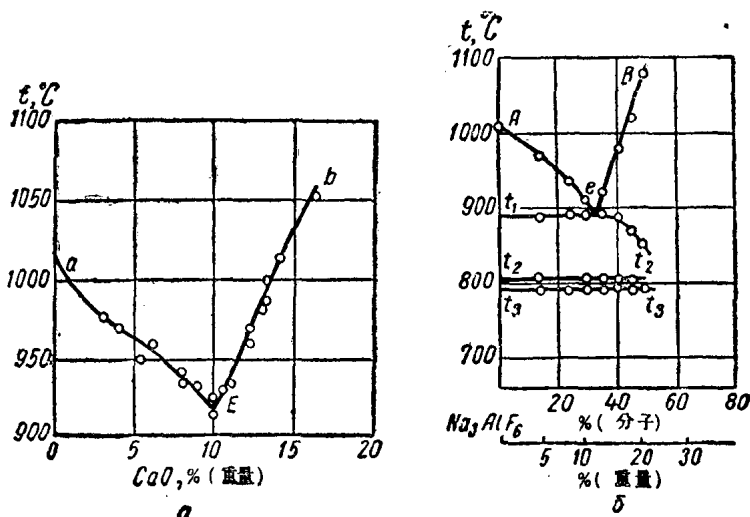


图 201 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{CaO}$ 系状态图

a—馬紹維茨的資料；b—作者的資料

B.II. 馬紹維茨曾用視察法研究过四元互換系内部之剖面 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{CaO}$ 系〔1〕。他得的初晶研究結果載于图 201a 上。从图 201a 看出，剖面 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{CaO}$ 的状态图乃是由两条初晶綫 aE 与 Eg 綫及一个二元共晶点 E 构成的。第一条結晶綫 aE 无疑是冰晶石晶体的初析綫。至于第二条結晶綫 Eg ，还不能作任何肯定，而作者本人也未涉及这一問題。

为闡明該問題起见我們曾用热分析法先研究了 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{CaO}$ 系中的若干点。所得的資料載于表 134 与图 201b 上。

从图 201b 可见， $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{CaO}$ 系并非二元系，而是四元互