

高等学校教学用书

专业轻金属冶金学

电冶铝部分

东北工学院有色系轻金属冶炼教研室 编著

冶金工业出版社

“专业轻金属冶金学”系东北工学院有色系轻金属冶炼教研室根据该院轻金属冶炼专业教学大纲（专业课与普通课分别讲授）编写的教学参考用书。

本书“电冶铝部分”为专业轻金属冶金学的一个组成部分。本书除较系统地介绍了有关电冶铝的理论与实践知识外，编著者在编写过程中，对国内外各项技术成就和操作经验资料的介绍做了很大努力，并力求对所介绍的资料有所分析。

本书供高等学校轻金属冶炼专业教学参考之用，并可供从事轻金属生产、设计与科学研究工作的有关人员参考。

专业轻金属冶金学（电冶铝部分）

东北工学院有色系轻金属冶炼教研室 编著

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲45号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第093号

北京535工厂印 新华书店发行

1960年1月 第一版

1960年1月 北京第一次印刷

印数 3520册

开本787×1092 1/32 • 600,000字 • 印张27 1/4 •

统一书号1506 2010 定价 2.50元

序

党的教育方针明确指出教育为无产阶级政治服务，教育与生产劳动相结合。东北工学院在这一方针指导下，多年来不断地进行着教学改革，为提高教学质量，培养又红又专的人材而努力。

在轻金属冶炼专业教学方面，过去几年来一直采用苏联教材，主要是别略耶夫教授（А. И. Беляев），莱涅尔教授（А. И. Лайнер）等的著作。在苏联教材中反映出来的各种优点，如先进的理论，丰富的生产实践知识，论述的系统性，严密性与逻辑性等始终是我们学习的范例。

当前为了进一步深入教学改革，为了更好的结合中国实际情况来学习苏联，为了总结我国建国十年以来特别是1958年大跃进以来在轻金属冶炼方面的各项成就，轻金属冶炼专业全体师生在党组织的领导下，发挥敢想敢干的共产主义风格，在比较短促的时间内编写了专业轻金属冶金学作为教学参考用书。

“专业轻金属冶金学”共包括氧化铝生产，电冶铝，镁冶金，其他轻金属冶金等部分。

本书“电冶铝部分”包括铝电解理论，铝电解生产，铝电解设计与计算，铝精炼与电热法等五篇。

在编写本书时力图用辩证唯物主义观点来分析问题，力图反映党的工业建设方针，以及在此方针指导下我国所取得的各项成就。同时还力图反映国外的特别是苏联的先进成就。

在编写过程中党组织进行具体领导并给予师生们不断的鼓励。本书执笔者为轻金属冶炼教研室电冶铝教学小组邱竹贤，沈时英，狄鸿利与李德祥同志。参加收集并整理资料的还有轻金属冶炼专业的同学。

本书的编写工作，无论在审阅初稿方面，或者在供给参考材料充实教材内容方面，都得到了有关铝厂的多方面帮助，这些帮助对于完成本书起着巨大的作用。

沈阳铝镁研究设计院的同志审阅了本书的设计部分，提出了许多宝贵意见。

此外，还有不少同志关怀本书的编写工作并提出宝贵的意见。这里一一表示谢意。

在本书初稿完成以后，虽曾一度在课堂讲授中试用过，并在试用以后又做了修改，但限于时间及我们的水平，在本书中一定还有不少缺点与错误，敬请读者给予指正与批评。

东北工学院有色系轻金属冶炼教研室

编写于伟大的建国十周年

目 录

序

第一篇 鋁電解理論基礎	1
引言	1
第一章 電解質的體系及其性質	5
§ 1. 電解質的熔度	5
§ 2. 電解質的密度	13
§ 3. 電解質的粘度	17
§ 4. 電解質的表面張力與潤濕性	20
§ 5. 電解質的蒸氣壓力與揮發性	37
§ 6. 電解質的導電度	41
§ 7. 幾種可能採用的添加物對電解質物理-化學性質的影響	50
第二章 電解質各組成分的分解電壓	55
§ 1. Al_2O_3 分解電壓的計算	55
§ 2. Al_2O_3 分解電壓的測定	60
§ 3. 電解質其他組成分的分解電壓	65
第三章 電解機構	68
§ 1. 電解機構的兩類學說	68
§ 2. 冰晶石-氧化鋁熔體的結構	69
§ 3. 兩極反應	75
§ 4. 兩極附近電解質成分的变化	78
第四章 兩極副反應	80
§ 1. 陽極副反應	80
§ 2. 陰極副反應	99
第五章 冰晶石-氧化鋁熔體電解時的電流效率與電能效率	105
§ 1. 概說	105
§ 2. 鋁在電解質中的溶解與損失	107
§ 3. 各種因素對電流效率的影響	110
§ 4. 電流效率的測定	132
第二篇 鋁電解生產	134
第一章 鋁電解生產概述	134
§ 1. 生產過程概述	134
§ 2. 電解所用之原料及材料	135
§ 3. 鋁電解車間	137

第二章 鋁電解槽	140
§ 1. 鋁電解槽的構造及其發展	140
§ 2. 電解槽的安裝	147
第三章 鋁電解槽的焙燒	152
§ 1. 焙燒的目的和原則	152
§ 2. 連續陽極旁插棒式電解槽的焙燒	153
§ 3. 連續陽極頂插棒式電解槽的焙燒	155
第四章 電解槽的開動	158
§ 1. 電動前期	158
§ 2. 開動後期	160
第五章 鋁電解槽的正常生產	165
§ 1. 正常生產的技術條件	165
§ 2. 加料—加氧化鋁	169
§ 3. 陽極的調整與維護	176
§ 4. 出鋁	181
§ 5. 電解質成份的檢查和調整	183
§ 6. 鋁電解生產過程的強化	194
§ 7. 電解鋁質量的提高	198
§ 8. 鋁電解生產中磁場的影響	199
§ 9. 病槽及事故處理	204
§ 10. 鋁電解槽的破損與維護	211
§ 11. 勞動組織與安全生產	216
§ 12. 鋁電解生產的成本	218
第六章 原鋁的氯化與鑄錠	222
§ 1. 原鋁的質量	222
§ 2. 氯化	223
§ 3. 鑄錠	225
第七章 炭渣處理與陽極氣體利用	229
§ 1. 炭渣處理	229
§ 2. 陽極氣體的利用	232
第三篇 鋁電解的設計與計算	235
第一章、鋁廠設計基礎	235
§ 1. 設計的程序和內容	235
§ 2. 關於電解鋁廠的建設問題	237
§ 3. 直流電源的選擇	240
§ 4. 電解槽系列電力制度的確定	244
§ 5. 車間組成與廠房布置	250
§ 6. 電解廠房內的通風與排煙	256

§ 7. 鑄造部設備的選擇	257
§ 8. 運輸設備與設施	258
§ 9. 倉庫容積的確定	260
第二章 鋁電解槽的計算	262
§ 1. 電解槽計算基礎	262
§ 2. 電解計算舉例	281
(一) 電流強度60000 安培橫插陽極棒電解槽計算	281
(二) 電流強度125000 安培頂插陽極棒電解槽計算	295
第四篇 鋁精煉	310
第一章 鋁精煉概論	310
§ 1. 高純鋁的性質和用途	310
§ 2. 制取高純鋁方法概論	312
第二章 三層液電解精煉法	316
§ 1. 三層液電解精煉法的發展	316
§ 2. 電解質的體系和性質	319
§ 3. 陽極合金	326
§ 4. 電解精煉的電化學反應	327
§ 5. 電解精煉中的極化電動勢	329
§ 6. 電解精煉中的電流效率	332
§ 7. 近代精煉電解槽	332
§ 8. 電解質及陽極合金的準備	336
§ 9. 鋁精煉電解槽的操作	338
§ 10. 廢鋁的電解精煉	341
第三章 區域熔煉法與低價化合物蒸餾法制取高純鋁	344
§ 1. 區域熔煉法	344
§ 2. 低價化合物蒸餾法	346
第五篇 電熱法	351
第一章 電熱法概論	351
§ 1. 電熱法的發展	351
§ 2. 電熱法的特点	352
第二章 電熱法理論基礎	355
§ 1. 氧化鋁的還原	355
§ 2. 氧化硅的還原	363
§ 3. 氧化鋁與氧化硅共同還原的理論	365
第三章 鋁硅合金生產	371
§ 1. 生產流程概述	371
§ 2. 電熱法用的鋁礦	371
§ 3. 還原劑	377

§ 4. 制团	379
§ 5. 配料計算	380
§ 6. 电爐的型式与电力制度	383
§ 7. 电爐的电力特性曲綫	387
§ 8. 电爐的构造	390
§ 9. 鋁硅合金熔煉	391
§ 10. 鋁鉄合金生产	393
§ 11. 技术-經濟指标	394
第四章 从电热法鋁硅合金中提取共晶鋁硅	397
§ 1. 一次合金的应用及其精煉	397
§ 2. Al-Si-Fe三元系	397
§ 3. 制取共晶鋁硅	399
第五章 从电热法一次鋁硅合金中提取純鋁	404
§ 1. 选择溶解法	404
§ 2. 低价化合物蒸餾法	410
§ 3. 从鋁矿直接提取金屬鋁	417
附录 40000 安培鋁精煉电解槽計算	419

第一篇 鋁電解理論基礎

引 言

目前在工業上生產鋁的方法是採用不同方法由鋁礦中提取出來的 Al_2O_3 溶解在熔融的冰晶石中，在電解槽內通直流電進行電解。由於電解質的基本成分是冰晶石與氧化鋁（不考慮添加物），因此，就把這種熔體的電解稱為冰晶石-氧化鋁熔體的電解。電解的溫度很高，依各工廠的情況不同，在 $925-960^\circ\text{C}$ 之間。由於電解必需維持在這樣高的溫度下進行，因此，要有一部分電能用在補償電解槽的熱損失上，所以電能效率很低，最高也只能達到40%，一般在36—38%之間。電流效率在85—92%之間。每一噸鋁約耗電能16000—18000瓩·時。這還沒有談到生產氧化鋁的工序的複雜性與花費之巨大，以及必需有昂貴的冰晶石與炭素材料相配合的問題。

由此看來，這種生產鋁的方法並不是完全令人滿意的。因此，改進它，更重要的是從根本上否定它，另尋新的途徑，很久以來就成為引人注意的一個課題，並且在這方面也作了許多工作。比如，曾經試用過以其他熔融介質代替冰晶石來電解氧化鋁。曾用過的有各種金屬的氯化物、氫氧化物、碳酸鹽、硫酸鹽、硫化物、鋁酸鹽等。但是，哪一種也沒有得到很好的結果：不是由於氧化鋁溶解度小，就是由於揮發性大或吸水性強，乃至在高溫下不穩定等原因，都不能與冰晶石-氧化鋁熔體相抗爭。因此至今冰晶石-氧化鋁熔體電解法仍成為工業鋁生產的主要方法。

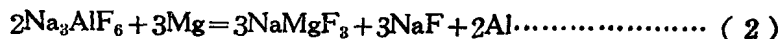
此外，從鋁冶金發展的历史中，我們也可以窺視一些端倪，找到一些規律。

比如，大家都知道，在1854—1890年間，在電解法出現在工業上之前，曾經在法國用戴維耳(Deville)的方法生產過鋁。改進以後的這種方法，是以金屬鈉來還原 NaCl 與 AlCl_3 的復鹽 ($\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$)：



當時得到的鋁價格高昂，實際上並不能在工業上應用，因為還原劑鈉的價格十分昂貴，且生產不能大規模進行。

大約在同一時間內，在德國的格梅林根採用俄羅斯化學家 H. H. 別凱托夫(Бекетов)的方法也在工業規模內進行過鋁的生產。別凱托夫的方法是以金屬鎂來還原冰晶石 (Na_3AlF_6)：



當時用這種方法生產了58噸金屬鋁。

這種方法雖然在某些方面比上述戴維耳的方法有某些優點（比如，鎂較鈉賤，而等重量的鎂比鈉多生產92%的鋁等）。但是，這種方法仍然沒有擺脫以一種較貴的金屬進

行置換的方法所固有的一些缺点，因此，也不能大規模工业生产。实际上，以这些方法生产出的鋁，还不是工业的金属。

在这段期間內，用这两种化学的方法一共生产了約 200 吨鋁。直到十九世紀末叶，冰晶石-氧化铝熔体电解法問世以来，上述各种化学方法即完成了自己的历史使命而讓位給这种新生的电解法了。采用电解法在工业上生产鋁以后，尽管当时的生产指标都非常落后，但是它已使鋁的現行价格降低了 40 倍。从此，鋁才成为一种工业金属而为人類服务。

也許可以像銅、鉛、鋅那样，用鋁盐的水溶液来电解，以便在阴極母板上得到固体的鋁。但是，这是不能成功的。因为鋁离子 (Al^{3+}) 的析出电位比氢离子 (H^+) 的高，所以电解的結果，在阴極上得不到鋁，得到的是氢气 (H_2)。

也有人想用水銀阴極电解硫酸鋁 [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$]，企圖得到鋁汞齐，而后再蒸餾得鋁。这种方法虽然沒有更多的研究，但可以料到，是很少有成功可能的。一則，氢在水銀上的过电压达不到超过鋁离子析出电位的数值，这样，鋁的析出仍很困难。二則，在室温下鋁在水銀中的溶解度極微，只为 0.002%。因此，不能得到鋁汞齐。故縱有鋁析出（假定氢在水銀上的过电压超过鋁离子的析出电位），此新生之鋁，由于其高度化学活性，則立即与 H_2O 化合生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

因此，以带有氢离子的电解質进行电解是不能得到鋁的。这样一来，自然就把人們的注意力引到采用不含氢离子的鋁的有机化合物电解方面来。

比如，报导有采用鋁的有机盐类进行电解的研究。但由于有机盐类电阻較大，稳定性不足，生成树枝状組織造成兩極短路，以及价格昂貴等，所以在实际上的应用，遭到了很大困难。

像煉鉄、煉鋅等冶金方法那样，用炭来还原氧化铝制取鋁的試驗，也曾使人們化費了许多劳动。这在电解法出現之前，从十九世紀五十年代开始，就进行許多次用碳在高温下还原氧化铝的嘗試。許多專利文献記載了在电爐、鼓風爐內用碳还原氧化铝制取金属鋁的研究結果，并且，为了促进反应的进行，还添加了食盐、石灰石等。但是，不管哪种都沒有得到良好的結果。最好的情况下，也只是得到包裹在由碳化鋁、氧化铝构成的粘糊中的金属球罢了。

后来，由于人們对于在高温时以碳还原氧化铝的过程的物理-化学实質进行了研究，特别是在本世紀的三十年代，对于在温度高于 2000°C 时的 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$ ， $\text{Al}_4\text{C}_3-\text{Al}$ 与 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_4\text{C}_3$ 这三个体系的研究，才了解到为什么得不到純鋁的原因。

氧化铝以碳还原的反应是：



經热力学計算得知，在大气压下，此反应的开始温度为 2097°C ，即超过 2000°C 。

虽然这样高的温度在电弧爐中尚不难达到。但是，在这个温度下，鋁的蒸气压已經很高，因此，反应所得的鋁，部分轉为鋁的蒸气，而在冷凝时，又与 CO 相互作用，反过来生成 Al_2O_3 与 C 。因为反应 (3) 是一个可逆反应。

此外，在反应温度条件下，鋁与碳强烈地發生作用，生成碳化鋁：



而碳化鋁在該溫度下也具有很高的蒸氣壓力（約近于鋁的蒸氣壓力）。因此，如鋁在爐外冷凝，則其中亦混有大量碳化鋁。

另外一點非常重要，是在高溫下（2000°C以上）， Al_2O_3 — Al_4C_3 —Al 相互溶解，構成一種難熔的粘糊。這樣一來，就妨礙了反應的正常進行。

由於這些原因，所以，氧化鋁以碳還原直接制取純鋁是不能成功的。許多研究者多次的試驗研究都証實了這個結論。

雖然如此，但是在研究過程中卻獲得了許多有益的資料。這些資料給熔煉鋁硅合金奠定了基礎（詳見第三部分第二章）。

在這裡也還應該談到以硫化鋁作為電解質進行電解制鋁的嘗試。由於硫化鋁的分解電壓較氧化鋁的分解電壓低（ Al_2S_3 分解電壓約為 1 伏特， Al_2O_3 的分解電壓約為 2.1 伏特），而與 NaCl 共熔所得到的熔體初晶溫度又低（含 40% NaCl，60% Al_2S_3 的熔體，初晶溫度為 630°C）。這樣，以 Al_2S_3 電解自然可以預期在電能效率與電流效率方面得到較好的結果。

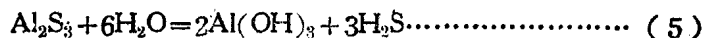
這個問題，很早就引起了人們的注意。遠在 1898 年，美國人布留海爾就曾提出將硫化鋁與鹼金屬或鹼土金屬的氯化物共熔進行電解制鋁的報告。而後，又有許多學者作過一些嘗試。

1939 年 А. И. 別略耶夫對此進行了詳細的研究⁽¹⁾。他用含鋁 70% 的鋁鐵合金與硫化鐵放在一起，加入 NaCl，在 1200—1300°C 下進行反應，制得了硫化鋁。而後，配成硫化鋁與氯化鈉比例為 60:40 的試料，進行電解試驗。

結果表明，電解溫度雖較冰晶石—氧化鋁熔體電解溫度為低，而反電動勢也較小，但是，這種方法在工業上實現卻還存在着一系列問題。

首先，硫化鋁的制取十分困難。直接以鋁礦同硫化鐵熔煉，很難制得純硫化鋁，而以氧化鋁熔煉則缺乏實際意義。

其次，硫化鋁本身極易潮解。與空氣中水汽作用生成硫化氫：



並造成硫化鋁的損失。

三則，電解時析出 SO_2 使操作條件變壞。

因此，這種方法也還是停留在研究階段。

此外還有一些其他的制鋁方案。比如奧人科魯（Kruh）還提出過以鋁礦與過量碳在電爐中熔煉制取碳化鋁，而後提高溫度使碳化鋁分解得純鋁的專利⁽²⁾。其想法雖然不無可取之處，但並沒有在工業上實現。

因此，直到現在，在工業上幾乎只有用電解冰晶石—氧化鋁熔體一種方法來完成鋁生產的全部任務。

當然，電熱法熔煉鋁硅合金，並由鋁硅合金中提取純鋁的方法，已經顯示出它的巨大生命力，而且在半工業規模內，乃至一定程度的工業規模內開始進行生產。但是，在目前生產鋁的數量方面，還遠遠不能與電解法相比，儘管它的前途十分遼闊。

(1) А. И. Беляев, *цветные металлы*, 1939, 1.

(2) 魏壽峴, *化工年刊*, 1943 (創刊號)。

前边已经谈到，作为电解来说，许多电解质都不能适合工业的应用，而独冰晶石-氧化铝熔体可行。究其原因就是由于冰晶石-氧化铝熔体，首先是冰晶石熔体，能满足熔融盐电解的一些基本要求。

作为熔融电解质应该是：

1. 其中不含有比铝正电性的金属，否则，则使所得铝不纯；
2. 电解质在熔融状态下，其中氧化铝的溶解度很大；
3. 电解质的熔点（初晶温度）和铝的熔点之间，保持一个适当的距离，过大是不适宜的；
4. 熔融电解质的密度和铝的密度之间有一定的差数，最有利的是熔融电解质的密度小于熔融铝的密度，这样就使铝处于电解质之下，保护着铝免遭氧化；
5. 熔融电解质的流动性好，但亦不宜太大；也就是说粘度适当。粘度过大，使电解时所生成的气体不易排出，同时也使电解质均匀化遭受困难。但粘度过低，使溶解在靠近阴极的电解质中的铝，向阳极附近与电解质表面的转移速度增加，这就会造成铝的过多损失；此外，粘度过小使氧化铝易于沉到槽底上，不能很好溶解；
6. 熔融电解质的导电性应该很高，不然则会使极间电压降过大，造成过多电能消耗；
7. 熔融电解质不应该对槽底、槽衬与阳极有侵蚀作用；
8. 在电解温度条件下熔融电解质的挥发性要低，否则会使原材料消耗过多；
9. 电解质在固体与熔体状态下，应该是吸水性很小的。

这就是对电解质的一些基本要求。下边我们在研究电解质的物理-化学性质时，将会看到冰晶石-氧化铝熔体对于这些要求满足的程度。但事先可以说，冰晶石-氧化铝熔体对于这些要求，一般都是符合的。这也就是直今还无可代替的原因。但也必须说，在某几点上，这种电解质还有不能完全令人满意之处。因此，许多人对于改善电解质性质的根据，也就在这里。

第一章 电解质的体系及其性质

目前铝电解槽所使用的电解质，已经远不是简单的冰晶石—氧化铝二元系，而是复杂的四元系、五元系乃至多元系了。如果不考虑杂质的作用，现代铝电解槽电解质可以看作是 Na_3AlF_6 — Al_2O_3 — AlF_3 — CaF_2 系或 Na_3AlF_6 — Al_2O_3 — AlF_3 — CaF_2 — MgF_2 系。

虽然如此，但是， Na_3AlF_6 — Al_2O_3 仍是这复杂体系的基础。

§ 1. 电解质的熔度

由于冰晶石 (Na_3AlF_6 或 $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$) 是由 NaF 与 AlF_3 构成的，因此，在研究冰晶石时，应该首先研究 NaF — AlF_3 系。

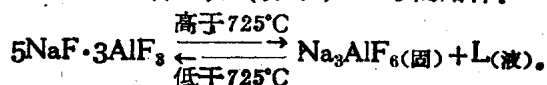
NaF — AlF_3 系状态图首先由苏联学者 П. П. 费道切夫 (Федотьев) 与 В. П. 伊林斯基 (Илинский) 于1912年进行了仔细的研究。随后，1913年，Н. А. 蒲申 (Пушин) 与 А. В. 巴斯科夫 (Басков) 也对此二元系的状态图作了研究。二者结果分歧甚大。因此，促使 З. Ф. 伦金娜 (Лундина) 在十分慎重的条件下 (采用纯试剂并极力避免所研究熔体与空气的接触)，重新研究了 NaF — AlF_3 二元系状态图。

研究结果表明，她所得到的状态图与费、伊二氏的状态图，几乎完全一致。少许差别只是在于在她的结果中没有发现冰晶石在氟化钠中的固溶体，以及冰晶石的熔点稍高些 (1011°C)。最近，Г. А. 阿布拉莫夫 (Абрамов) 等又检查了该系，所得结果也与费、伊二氏的结果十分一致⁽¹⁾。

因此， NaF — AlF_3 系的状态图可以认为是确立了。

图1—1内举出了费、伊二氏的 NaF — AlF_3 二元系状态图。

由那里看出，状态图上有两个化合物和两个共晶存在。第一个化合物在25% (分子) AlF_3 时，物质或分为 $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ 或 Na_3AlF_6 。这相当于矿物冰晶石的成分。其熔点为 1000°C 。由两侧液相线所形成之峰，具有一定程度的尖锐特性。另一个化合物在37.5% (分子) AlF_3 处，相当于成分为 $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ 。是一个隐峰。其熔点为 725°C 。但熔化后立即分解为冰晶石与含40% (分子) AlF_3 的熔体。



两个共晶点：一个是在14% (分子) AlF_3 时，另一个是在46.5% (分子) AlF_3 时。前者熔点为 885°C ，后者为 685°C 。

另外，也有的文献记载还有第三个共晶，在67.5% (分子) AlF_3 处，熔点为 640°C 。也还有相当于 $\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ (或 NaAlF_4) 的化合物存在，其熔点为 775°C 。

对于化合物 NaAlF_4 的存在，Г. А. 阿布拉莫夫等人持有否定的态度⁽¹⁾。但是，根据 E. H. 霍瓦特 (Howard) 等的研究， NaAlF_4 的存在是无可置疑的。E. H. 霍瓦特不仅

(1) Г. А. Абрамов и др., Теоретические основы электрометаллургии алюминия, 1953.

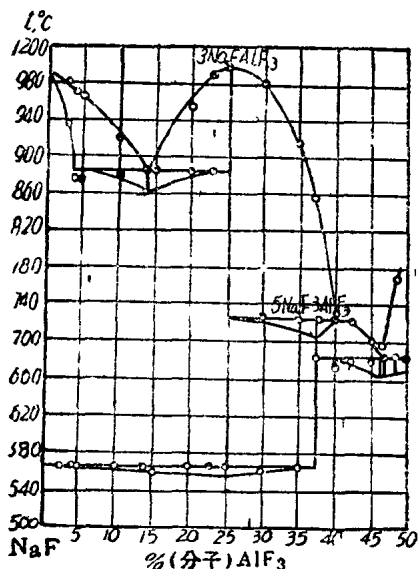


圖1—1 NaF—AlF₃ 系状态圖
(費道切夫与伊林斯基)

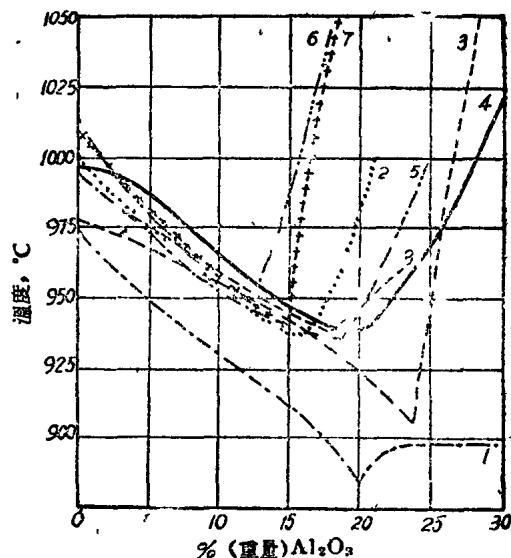
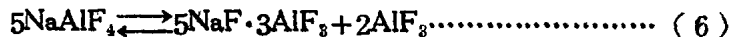


圖1—2 Na₃AlF₆—Al₂O₃ 系熔度圖
(根据不同学者的資料)

1—莫利加烏埃爾; 2—費道切夫与伊林斯基; 3—巴斯里与儒尼; 4—罗林茨、雅布斯与埃特里; 5—盧士与米河克; 6—馬紹維茨; 7—倫金娜; 8—德罗斯巴赫

詳細地研究了这种化合物的性質,并且根据 X 射綫的分析,还确定了它的晶格常数⁽¹⁾。

至于是否能在状态圖上呈現为显峰,倒是一个值得研究的問題。因为按 E. H. 霍瓦特的研究, NaAlF₄ 在 470°C 时分解为亞冰晶石与氟化鋁,



由圖 1—1 中看到,冰晶石中有 AlF₃ 与 NaF 加入皆使初晶温度降低。对于 AlF₃ 側來說,这一点具有实际意义。这对于采用酸性电解質提供了有利条件。

由于冰晶石和氧化铝是鋁电解槽电解質成分的基础,因此, NaAlF₆—Al₂O₃ 系熔度圖的研究,也就自然引起許多人的兴趣,因为它不仅有理論意义,而且有重大的实际意义。

Na₃AlF₆—Al₂O₃ 系熔度圖的研究,实际上也就是氧化铝在冰晶石中的溶解度的研究。

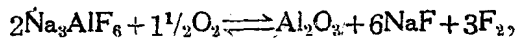
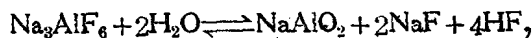
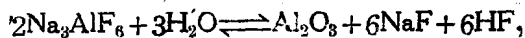
曾經有不下十名学者繪出了自己所得到的熔度圖。但是,值得深思的是,它們之間存在着很大的差別,几乎沒有两个是完全吻合的。这一点由圖 1—2 看得很清楚。那里举出了不同学者的資料。圖上只繪出了液相綫。

由那里看到,在亞共晶区域内,某些綫条还算互相接近,而在超共晶区域内,則相差十分悬殊。冰晶石的熔点变动于 975—1025°C 之間。共晶点的位置也大不相同。

B. Л. 馬紹維茨 (Mamosen) 研究了这种分歧的原因。他認為:这种原因的产生,是由于各作者在試驗中对熔体隔絕空气的条件不同所引起的。由于对空气隔絕得不好,因

(1) E. H. Howard, J. Americ. Chem. Soc. 1954, 76, 2041.

此,某些作者所用的冰晶石已受到了空气中的水份与氧的作用而發生了“蜕化”(Вырождение),即生成了 Al_2O_3 与 NaF ,乃至 NaAlO_2 :



这样一来,就使所研究的熔炼由二元系轉为三元系乃至四元系了。

但Г. А. 阿布拉莫夫等人对此种解釋,不以为然⁽¹⁾。阿布拉莫夫等認為,在取冷却曲綫这样短的时间內(10—15分鐘),冰晶石的变化,根据馬紹維茨本人的資料,不超过化学分析的誤差范围。而实际上,在超共晶区域内分歧則十分巨大。假定發生“蜕化”是对的,那么,共晶的温度應該有所变化,但是,有五个曲綫,其共晶温度几乎一致。

此外,在冰晶石“蜕化”过程很深时,共晶的位置應該向冰晶石側移动。而实际却相反。沒有采取办法隔絕空气的作者,得出共晶的位置距冰晶石的位置最远。相反,在防御最好的情况下所得到的数据(如П. П. 費道切夫,З. Ф. 倫金娜),共晶的位置距冰晶石最近。

这些都說明以冰晶石“蜕化”来解釋分歧的原因,不能認為是正确的。

Г. А. 阿布拉莫夫等認為:分歧的原因可能很多。但其中主要的是,第一,由于某些作者使用炭坩埚进行試驗,因此,由于炭坩埚对 NaF 与 Al_2O_3 的选择吸收,使熔体中这两个成分减少,这就造成共晶向 Al_2O_3 側的移动。其次,氧化铝的結晶热效应小,也是造成分歧的原因。由于氧化铝的結晶热效应小,則在熔体冷却速度大时,則冷却曲綫上的折点即不易看出。再則,采用试剂纯度不够或温度测量不准也是造成誤差的原因。

此外,也还可以想到,各学者进行試驗所采用的氧化铝的活性大小,也将有很大关系。

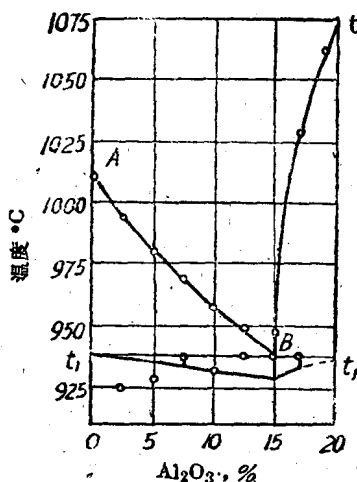


圖1-3 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系熔度圖
(З. Ф. 倫金娜)

系。根据最近К. Г. 馬林(Марин)与А. И. 別略耶夫的研究,冰晶石的活性,对于 Al_2O_3 在冰晶石中的溶解度(确切說是溶解速度)有所影响。所形成的熔度圖,也依所采取的 Al_2O_3 活性不同,而有所差异⁽²⁾。

目前多数人認為,比較可靠的是З. Ф. 倫金娜所得到的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元系状态圖。她是在使用純化学试剂,小心隔絕空气,在鉑坩埚內試驗取得的。她所得到的状态圖具有簡單的共晶的特点(圖1—3)。这种共晶特点,曾經为結晶光学分析所証实。苏联德聶泊鋁厂中心試驗室的研究証明,凝固后的冰晶石与氧化铝的熔体,在显微镜視野中,冰晶石仍然显示出它所独有的光学特征,比如,在含有 Al_2O_3 的合金中,冰晶石的折光

(1) Г. А. Абрамов и др., Теоретические основы электрометаллургии алюминия, 1953.

(2) К. Г. Марин, А. И. Беляев, Труды Минцветметзолото, 1957, №27.

率沒有变化。在显微镜下看到的是冰晶石結晶体为 Na_3AlF_6 与 Al_2O_3 的共晶体所包围，而共晶体的数量随 Al_2O_3 含量的增加而增加。此外，这个状态圖的簡單共晶的特点，还为 X 光分析所証实。

由倫金娜的状态圖中得知，共晶点在 14.8% Al_2O_3 时，共晶温度为 938°C。

在 950°C 下 Al_2O_3 在冰晶石中的溶解度約为 15.2%。这个状态圖的特点是，在超共晶范圍內，随 Al_2O_3 含量的增加，液相綫陡峭地上升。

近来，工业电解槽广泛地采用酸性电解質（即电解質中氟化鋁的含量較冰晶石中氟化鋁的理論量多的电解質，这种电解質中的 NaF 与 AlF_3 的分子比小于 3）。因此，研究 Na_3AlF_6 — AlF_3 — Al_2O_3 系的熔度，是有实际意义的。

圖 1—4 上举出 A. A. 科斯丘科夫所繪制的 Na_3AlF_6 — AlF_3 — Al_2O_3 系熔度圖。

由圖上看到，这个圖上有两个无变数点，一个是三元共晶点 e_0 ，一个是三元包晶点 e_1 。相当于 e_0 点的温度为 678°C，成分为：37.2%（分子） Na_3AlF_6 ，5%（分子） Al_2O_3 与 57.8%（分子） AlF_3 。 e_1 点的温度为 710°C 成分为：45%（分子） Na_3AlF_6 ，7.9%（分子） Al_2O_3 与 47.1%（分子） AlF_3 。在 e_1 点进行如下反应：

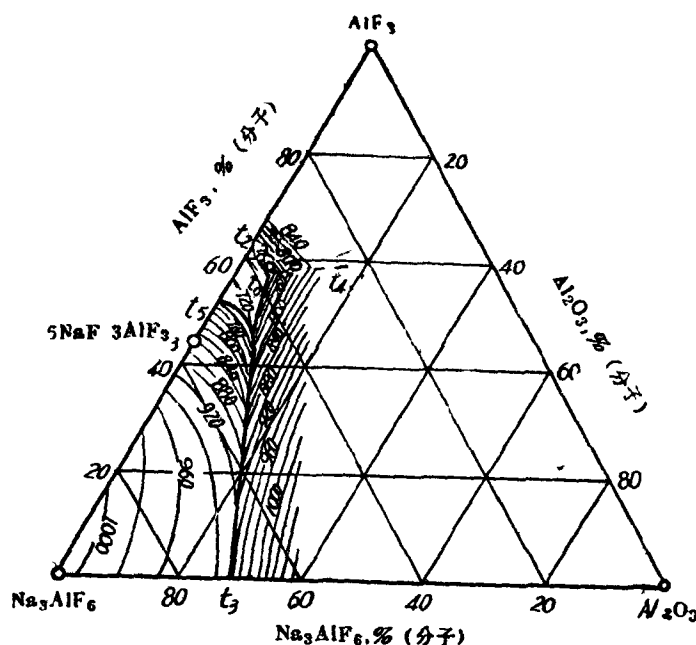
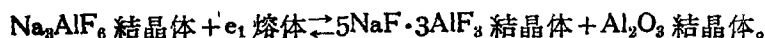


圖 1—4 Na_3AlF_6 — AlF_3 — Al_2O_3 三元系熔度圖（科斯丘科夫）

对工业鋁电解槽的电解質來說，其成分只相当于某一剖面或某一剖面区域。因为工业鋁电解槽的电解質，其中 NaF 与 AlF_3 的分子比（即所謂“冰晶石比”，在本書中以符号 K 表示）保持一定数值或在一定的較窄范圍內变化。只有氧化鋁含量的变动較大。

因此，为了了解在冰晶石比固定下的 Na_3AlF_6 — AlF_3 — Al_2O_3 系的熔度，只要取相当于 $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]$ 固定的該系某一剖面即可。

圖1—5上繪出根据 А. И. 別略耶夫的研究所得到的相当于在 $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]$ 等于 2.7 与 2.2 时的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系液相綫圖，圖上也相应地举出倫金娜的曲綫 ($K=3$) 以茲比較。

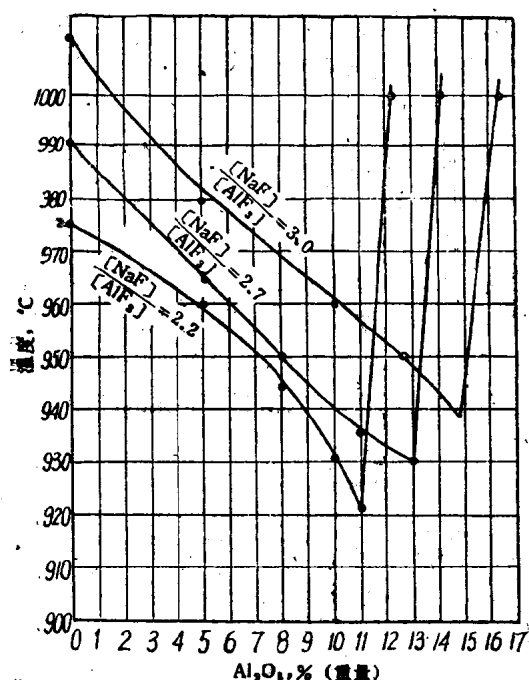


圖1—5 $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]$ 不同的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系熔体的液相綫圖

由那里看到，随 AlF_3 含量的增加， Al_2O_3 的溶解度降低。比如，在純冰晶石中，即在 $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]=3$ 时，在 1000°C 下 Al_2O_3 的溶解度为 16.5% (重量)，而在 $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]=2.2$ 时则为 12.2% (重量) Al_2O_3 。

此外，由那里还看到，在相同的 Al_2O_3 含量之下，初晶温度随冰晶石比的减小而降低。又，共晶点的位置随冰晶石比的减小而向左下方移动。

由于工业铝电解槽电解質中总是含有一定量的氟化鈣存在 (为了改善电解質性質故意加入的和由于原料中的雜質氧化鈣与电解質中的冰晶石或氟化鋁相互作用所生成的)，因此，許多人對 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{CaF}_2$ 系， $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{CaF}_2$ 系及 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系的熔度进行了研究。

圖1—6 中举出根据 Г. А. 阿布拉莫夫等人的研究所得到的結果。

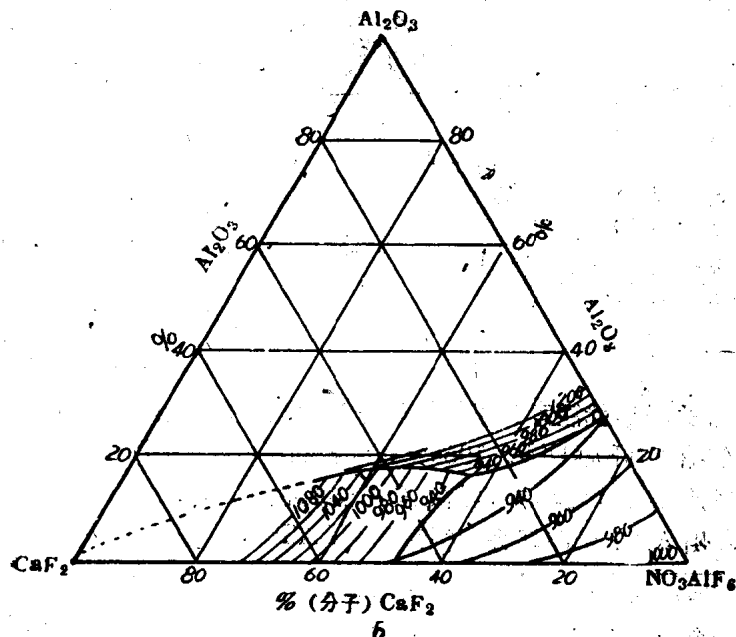


圖1—6 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 三元系熔度圖 (阿布拉莫夫等)

由那里看到, 在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ 中加入 CaF_2 使熔体的初晶温度降低。

圖上有一个共晶点, 在 57% (分子) Na_3AlF_6 , 16.2% (分子) Al_2O_3 与 26.8% (分子) CaF_2 处。共晶温度为 920°C 。它比 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元共晶的温度低 15° 。

A. И. 別略耶夫所研究的在 $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]=2.2; 2.5$ 与 2.7 时, 含有固定的 CaF_2 含量的熔体 [CaF_2 含量为 7% (重量)], 其初晶温度随 Al_2O_3 浓度变化的圖形, 对我们更有用处 (圖1—7)。

从圖上看到, 有 7% (重量) CaF_2 存在, 熔体的初晶温度又有所降低。与圖 5 相对照起来看, 在相同分子比的情况下, 熔体的最低点又向左下方, 即向低温与 Al_2O_3 含量小的方向移动。

还应该談一談含有氟化鎂的电解質的熔度, 以及同时含有氟化鎂与氟化鈣的电解質的熔度。前者的意义在于: 目前許多国家都采用 MgF_2 作为一种改善电解質性質的添加物 (如苏联和我国的鋁厂), 后者在于: CaF_2 不論故意加入与否, 总是在电解槽中存在的。因此, 如采用 MgF_2 作为添加物, 則电解質中将必然是 MgF_2 与 CaF_2 共同存在。

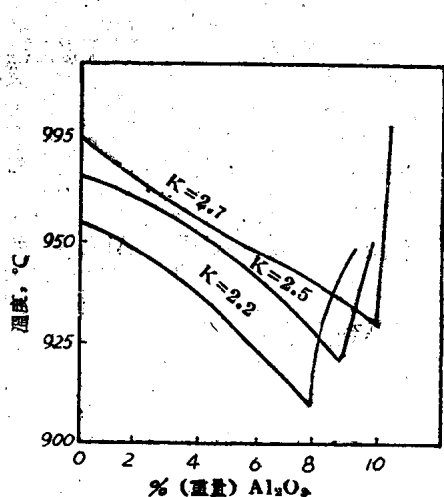


圖1—7 在不同的冰晶石比与固定的 CaF_2 含量之下 [7% (重量) CaF_2] $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 系的熔度圖 (別略耶夫)

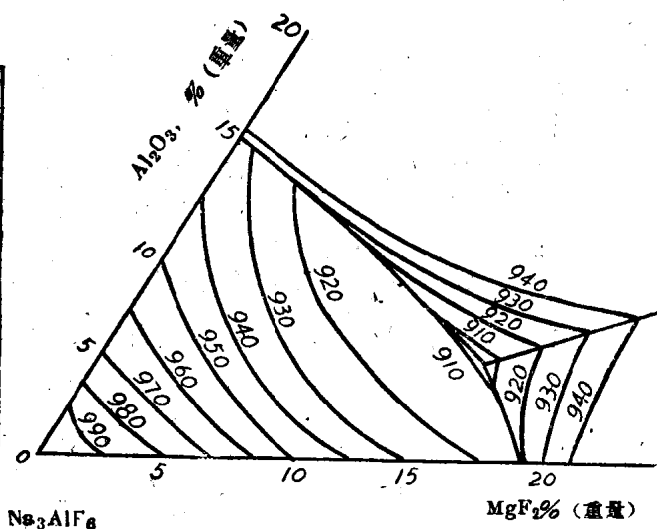


圖1—8 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgF}_2$ 三元系熔度圖 (別略耶夫)

A. И. 別略耶夫很早就注意到了氟化鎂作为鋁电解槽电解質成分可能起到的良好作用, 并且进行了詳細的研究⁽¹⁾⁽²⁾。1956年, 为探討 MgF_2 在中国鋁电解槽操作条件下添加的可能性, 邱竹賢对于 MgF_2 对电解过程的影响也作了全面的研究⁽³⁾。

圖 1—8 上举出 A. И. 別略耶夫所得到的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgF}_2$ 三元系熔度圖的冰

(1) A. И. Беляев и др., Труды Минцветметзолото, 1954, №24.

(2) A. И. Беляев, Физико-химические процессы при электролизе алюминия, 1947.

(3) 邱竹賢, 氟化鎂对鋁电解过程的影响, 1956 (部分資料載东工有色金屬, 1959. 2)。