

电冶鋁理論基础

中 册

Г.А.阿布拉莫夫 М.М.維丘科夫

И.П.古巴罗 А.А.科斯丘科夫 Л.Н.罗什金 著

邱竹賢 沈时英 譯

亲爱的讀者：

为了改进我們的出版工作，更好地滿足讀者的需要，請您在讀过本書后，尽量地提出本書內容、裝幀、設計、印刷和校对上的錯誤和缺点，以及对我社有关出版工作各方面的意見和要求。來信請寄：“北京市灯市口甲 45 号冶金工業出版社”，並請詳告您的通訊地址和工作职务，以便經常联系。

冶金工業出版社

Г.А.Абрамов, М.М.Ветюков, И.П.Гупало, А.А.Костюков, Л.Н.Ложкин
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ АЛЮМИНИЯ
Металлургиздат (Москва-1953)

电冶鋁理論基础 (中册)

邱竹賢 沈时英 譯

1957 年 5 月第一版

1957 年 5 月北京第一次印刷 2,049 册

850×1168·1/32·189,000 字·印張 7 $\frac{26}{32}$ ·插頁 3·定价 (10) 1.40 元

冶金工業出版社印刷厂印

新华書店發行

書号 0587

冶金工業出版社出版 (地址：北京市灯市口甲 45 号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第 093 号

本書為電冶鋁理論方面的專門論著。書中綜合了著者對鋁電解槽中電解質的物理化學性質及電化學性質所做的實驗研究的成果；指出各種因素對冰晶石-氧化鋁熔體電解過程的影響，雜質與添加物對電解質的物理化學性質和電化學性質的影響，以及對電解過程的影響；指明應如何確定鋁電解槽的最好操作條件。

本書供電冶鋁方面的科學研究工作者、研究生和工程師使用，也可供願意加深與擴大自己在電冶鋁理論方面的知識的大學生閱讀。

原書評閱人為烏拉爾鋁廠總工程師 Н.Л. 澤諾夫和莫斯科有色金屬學院教授 А.И. 別略耶夫博士。

原書共分三篇：第一篇為電解質的物理化學性質與電化學性質，第二篇為冰晶石-氧化鋁熔體的電解，第三篇為雜質與添加物對電解質的物理化學性質和電化學性質的影響，以及對電解過程的影響。

中譯本分上、中、下三冊出版，中冊由邱竹賢（第一、四章）與沈時英（第二、三、五、六、七章）合譯，上冊與下冊將在中冊出版後陸續出版。

中 册 目 录

第二篇 冰晶石-氧化铝熔体的电解

第一章	分解电压及反电动势	6
1.	概論	6
2.	在氯化鋁、氯化鈉和氯化鉀混合物熔鹽中的反电动势和 I—E 曲綫	21
3.	互換系熔体中的反电动势和 I—E 曲綫	33
4.	在 $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl} + \text{KCl}$ 混合物熔鹽中以及在互換系熔体中測得的反电动势和 I—E 曲綫的对比	55
5.	关于在炭陽極上析出氧的过电压	59
第二章	各种因素对电流效率的影响	70
1.	概論	70
2.	純熔融鹽电解时的电流效率	74
3.	氯化鋁、氯化鈉与氯化鉀混合物电解时的电流效率	80
4.	互換系熔体电解时的电流效率	87
5.	电流效率分別与陰極电流密度及陽極电流密度的关系	103
6.	冰晶石-氧化铝熔体电解时鋁液与电解質的高度 (水平) 对於电流效率的影响	112
第三章	陽極效应及其对系列操作电力制度的影响	120
1.	陽極效应現象	120
2.	影响冰晶石-氧化铝熔体中的临界电流密度的因素	121
3.	陽極效应的原因和機構	124
4.	陽極效应对系列电力工作制度的影响	134
第四章	炭在电解槽电解質里的行为	140
1.	概論	140
2.	炭化鋁在电解質里的生成条件	142
3.	炭化鋁的氧化条件	147
4.	电解質的含炭条件	151
第五章	冰晶石-氧化铝熔体的电解機構	157
1.	概論	157

2. 陰極上所进行的反应.....	157
3. 陽極上所进行的反应.....	161
4. 电解时陰陽兩極附近电解質成分的变化.....	164
5. 与冰晶石-氧化铝熔体电解过程伴生的現象	169
第六章 电解槽最好操作条件的确定	174
1. 概論.....	174
2. 电能消耗率及电解槽生产能力与电流密度及極間距离的关系	175
3. 电解槽的电平衡与热平衡之間关系的确定.....	182
4. 在向周圍空間热損失不变的条件下, 生产能力及电能消耗 率与电流密度及極間距离的关系.....	193
5. 最好电流密度及最好極間距离与向周圍空間热損失的关系...	204
第七章 电解槽电解質成分的檢查与調整	211
1. 概論.....	211
2. 檢查电解質成分的結晶光学法.....	213
3. 用滴定熔融电解質的方法測定 NaF/AlF_3 分子比	236
4. 电解槽中电解質成分的調整.....	239
附录	243
参考文献	249

电冶鋁理論基础

中 册

Г.А.阿布拉莫夫 М.М.維丘科夫

И.П.古巴罗 А.А.科斯丘科夫 Л.Н.罗什金 著

邱竹賢 沈时英 譯

亲爱的讀者：

为了改进我們的出版工作，更好地滿足讀者的需要，請您在讀过本書后，尽量地提出本書內容、裝幀、設計、印刷和校对上的錯誤和缺点，以及对我社有关出版工作各方面的意見和要求。來信請寄：“北京市灯市口甲 45 号冶金工業出版社”，並請詳告您的通訊地址和工作职务，以便經常联系。

冶金工業出版社

Г.А.Абрамов, М.М.Ветюков, И.П.Гупало, А.А.Костюков, Л.Н.Ложкин
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ АЛЮМИНИЯ
Металлургиздат (Москва-1953)

电冶鋁理論基础 (中册)

邱竹賢 沈时英 譯

1957 年 5 月第一版

1957 年 5 月北京第一次印刷 2,049 册

850×1168·1/32·189,000 字·印張 7 $\frac{26}{32}$ ·插頁 3·定价 (10) 1.40 元

冶金工業出版社印刷厂印

新华書店發行

書号 0587

冶金工業出版社出版 (地址：北京市灯市口甲 45 号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第 093 号

本書為電冶鋁理論方面的專門論著。書中綜合了著者對鋁電解槽中電解質的物理化學性質及電化學性質所做的實驗研究的成果；指出各種因素對冰晶石-氧化鋁熔體電解過程的影響，雜質與添加物對電解質的物理化學性質和電化學性質的影響，以及對電解過程的影響；指明應如何確定鋁電解槽的最好操作條件。

本書供電冶鋁方面的科學研究工作者、研究生和工程師使用，也可供願意加深與擴大自己在電冶鋁理論方面的知識的大學生閱讀。

原書評閱人為烏拉爾鋁廠總工程師 Н.Л. 澤諾夫和莫斯科有色金屬學院教授 А.И. 別略耶夫博士。

原書共分三篇：第一篇為電解質的物理化學性質與電化學性質，第二篇為冰晶石-氧化鋁熔體的電解，第三篇為雜質與添加物對電解質的物理化學性質和電化學性質的影響，以及對電解過程的影響。

中譯本分上、中、下三冊出版，中冊由邱竹賢（第一、四章）與沈時英（第二、三、五、六、七章）合譯，上冊與下冊將在中冊出版後陸續出版。

中 册 目 录

第二篇 冰晶石-氧化铝熔体的电解

第一章	分解电压及反电动势	6
1.	概論	6
2.	在氯化鋁、氯化鈉和氯化鉀混合物熔鹽中的反电动势和 I—E 曲綫	21
3.	互換系熔体中的反电动势和 I—E 曲綫	33
4.	在 $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl} + \text{KCl}$ 混合物熔鹽中以及在互換系熔体中測得的反电动势和 I—E 曲綫的对比	55
5.	关于在炭陽極上析出氧的过电压	59
第二章	各种因素对电流效率的影响	70
1.	概論	70
2.	純熔融鹽电解时的电流效率	74
3.	氯化鋁、氯化鈉与氯化鉀混合物电解时的电流效率	80
4.	互換系熔体电解时的电流效率	87
5.	电流效率分別与陰極电流密度及陽極电流密度的关系	103
6.	冰晶石-氧化铝熔体电解时鋁液与电解質的高度(水平)对於电流效率的影响	112
第三章	陽極效应及其对系列操作电力制度的影响	120
1.	陽極效应現象	120
2.	影响冰晶石-氧化铝熔体中的临界电流密度的因素	121
3.	陽極效应的原因和機構	124
4.	陽極效应对系列电力工作制度的影响	134
第四章	炭在电解槽电解質里的行为	140
1.	概論	140
2.	炭化鋁在电解質里的生成条件	142
3.	炭化鋁的氧化条件	147
4.	电解質的含炭条件	151
第五章	冰晶石-氧化铝熔体的电解機構	157
1.	概論	157

2. 陰極上所进行的反应.....	157
3. 陽極上所进行的反应.....	161
4. 电解时陰陽兩極附近电解質成分的变化.....	164
5. 与冰晶石-氧化铝熔体电解过程伴生的現象	169
第六章 电解槽最好操作条件的确定.....	174
1. 概論.....	174
2. 电能消耗率及电解槽生产能力与电流密度及極間距离的关系	175
3. 电解槽的电平衡与热平衡之間关系的确定.....	182
4. 在向周圍空間热損失不变的条件下, 生产能力及电能消耗 率与电流密度及極間距离的关系.....	193
5. 最好电流密度及最好極間距离与向周圍空間热損失的关系...	204
第七章 电解槽电解質成分的檢查与調整.....	211
1. 概論.....	211
2. 檢查电解質成分的結晶光学法.....	213
3. 用滴定熔融电解質的方法測定 NaF/AlF_3 分子比	236
4. 电解槽中电解質成分的調整.....	239
附录.....	243
参考文献.....	249

第二篇 冰晶石-氧化铝熔体的电解

第一章 分解电压与反电动势

1. 概 論

所謂分解电压，通常理解为外加於兩極上的，可以長時間在电流强度近於零時進行電解並析出電解產品的最小电压。

分解电压 ($E_{\text{分解}}$) 可以直接用各種實驗方法來測定，也可以根據化合物分解 $\text{MeX} \rightarrow \text{Me} + \text{X}$ 的最大功按如下方程式來計算：

$$nFE_{\text{分解}} = A, \quad (1)$$

由此

$$E_{\text{分解}} = \frac{A}{nF}. \quad (2)$$

分解的最大功 (A) 可以直接從吉布斯—蓋姆荷茨方程式算出：

$$A = Q_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Sigma C_p dT + T \Sigma j, \quad (3)$$

如已知 Q_0 ——當 $T=0$ 時 $\text{Me} + \text{X} \rightarrow \text{MeX}$ 反應之熱效應，以及二重積分值和化學常數 j （以氣體狀態起反應的物質才有后者）。

當 $T=0$ 時，反應之熱效應 Q_0 可按科希荷夫方程式來計算：

$$Q_0 = Q_T + \int_0^T \Sigma C_p dT, \quad (4)$$

式中

ΣC_p ——參與反應的所有物質的真熱容量的代數和；原始

物質的热容量帶負号，而生成物質的热容量帶正号。

化学常数 j 可从热化学数值手册中查出。

在方程式 (3) 中, $T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT$ 式乃是每种物質 (MeX, Me 和 X) 从絕對零度到任一預定溫度 T 度时之自由能 (或热力位) 的改变。故此式可以下式代替:

$$T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT = -(Z - Z_0) = -[(H - H_0) - T(S - S_0)], (5)$$

式中

$H - H_0$ ——每一反应物質从絕對零度升高到既定溫度 T 时热含量的改变, 而 $S - S_0$ ——每一反应物質从絕對零度升高到溫度 T 时熵的改变。

$$H - H_0 = \int_0^{T_{\text{熔}}} C_{P\text{固}} dT + \lambda_{\text{熔}} + \int_{T_{\text{熔}}}^{T_{\text{沸}}} C_{P\text{液}} dT + \lambda_{\text{沸}} + \int_{T_{\text{沸}}}^T C_{P\text{气}} dT; \quad (6)$$

$$S - S_0 = \int_0^{T_{\text{熔}}} \frac{C_{P\text{固}}}{T} dT + \frac{\lambda_{\text{熔}}}{T} + \int_{T_{\text{熔}}}^{T_{\text{沸}}} \frac{C_{P\text{液}}}{T} dT + \frac{\lambda_{\text{沸}}}{T} + \int_{T_{\text{沸}}}^T \frac{C_{P\text{气}}}{T} dT. \quad (7)$$

这样, 当按方程式 (3) 計算最大功时, 任务就在於計算 Q_0 、 $H - H_0$ 和 $S - S_0$ 。为此, 必須知道每种物質 (MeX, Me, X) 从絕對零度到熔点之間的热容量关系式, 以及熔化热和熔点; 物質在液体状态从熔点到沸点之間的热容量关系式, 以及蒸發热和沸点; 物質在气体状态从沸点到任何既定溫度 T 之間的热容量关系式。

互換系熔体中各种
(根据技术百科全书及无机物)

物 質	溫度範圍 (°K)	真 · 比 熱	熔 點 (°K)
NaF	273—1265	$C_P = 9.75 + 4.88 \times 10^{-3}T$	1265
AlF ₃	273—1200	$C_P = 30.9 + 22.18 \times 10^{-3}T$ (換算成 Al ₂ F ₆)	不熔
Na ₃ AlF ₆	273—837 837—1273	$C_P = 45.40 + 37.00 \times 10^{-3}T$ $C_P = 72.5$	1273
Al ₂ O ₃	273—1773	$C_P = 28.29 + 4.23 \times 10^{-3}T$ $-7.40 \times 10^5 T^{-2}$	2318
Al	273—931.7 931.7—1273	$C_P = 4.80 + 3.22 \times 10^{-3}T$ $C_P = 7.00$	931.7
F ₂	273—2000	$C_P = 8.94 + 0.30 \times 10^{-3}T$ $-0.90 \times 10^5 T^{-2}$	50
O ₂	273—2000	$C_P = 7.54 + 0.81 \times 10^{-3}T$ $-0.9 \times 10^5 T^{-2}$	54

* 根据最近 A. И. 別略耶夫(Везилов)的資料[1], 此值为 402900 卡/克分子。

表 62

物質的热化学常数

热化学常数¹ 的資料, 1949年)

熔 化 热 (卡/克分子)	沸 点 (°K)	蒸 發 热 (卡/克分子)	热 效 应 (卡/克分子)	轉 化 热 (卡/克分子)
7000	1688	57000	$\text{Na}_{\text{固}} + \frac{1}{2} \text{F}_{2\text{气}}$ $= \text{NaF}_{\text{固}} + 135950$	—
—	1533	78000	$\text{Al}_{\text{固}} + \frac{1}{2} \text{F}_{2\text{气}}$ $= \text{AlF}_3 + 329000$	—
16380	—	—	$3\text{Na}_{\text{固}} + 3\text{F}_{2\text{气}} + \text{Al}_{\text{固}}$ $= \text{Na}_3\text{AlF}_6_{\text{固}} + 758470$	$\alpha \rightarrow \beta$ 1800
26000	3252	116000	$2\text{Al}_{\text{固}} + \frac{1}{2} \text{O}_{2\text{气}}$ $= \text{Al}_2\text{O}_3_{\text{固}} + 393300^*$	$\alpha \rightarrow \gamma$ 7800
2500	2077	65000	—	—
230	85.2	1560	—	—
106.6	90.5	1645	—	—

热含量及熵之改变值，可以利用热容量、熔化热和蒸發热的必需数值按方程式（6）及（7）来计算；或者在表中查出（閱附录）。

方程式（6）及（7）之积分，通常不用解析法来求，而用圖解法。

互換系（Взаимная система）* 熔体中各种物質的热容量、熔化热、蒸發热和热效应的数据載於表 62 中。应用这些数据，就可以算出各有关化合物的分解电压。

許多作者根据热力学的数据，計算了在互換系熔体中化合物 Al_2O_3 ， NaF 和 AlF_3 的分解电压。所得的数值載於表 63 中。

表 63

根据热化学数据計算出来的分解电压（在1000°时）

文 献 来 源	分 解 电 压 （伏特）		
	Al_2O_3	NaF	AlF_3
[2]	2.120	4.0	3.7
[3]	2.148	—	—
[4]	2.078	—	—
[5]	2.131	3.18	—
蒲留沃（Прюво）	2.180	—	—

載於表 63 中的分解电压数值是屬於純物質的，当时电解产物不与兩極起作用。如电解的产物与兩極起作用，这特别是在冰晶石-氧化铝熔体电解时，在炭陽極上就要經常起如下反应：



而在炭陰極上有时起如下反应：



* 又譯作交互作用系——譯者

在这种情形下，無論在陽極上或在陰極上，都不可避免地要發生反極化作用。

有些作者認為，反應式 (8) 与 (9) 的反極化作用值，应絲毫不差地等於按方程式 (2) 与 (3) 从自由能計算出来的数值，但这是不符合实际的。

果然，許多作者根据热化学数据按方程式 (2) 和 (3) 計算所得的反應式 (8) 和 (9) 的反極化作用的平均值，相应地为 0.93 和 1.04 伏特。因而，氧化铝的分解电压，当用炭質陽極時，似乎應該減到 1.14 或 1.08 伏特，这要看究竟是反应 (8) 佔优势，还是反应 (9) 佔优势。实际上，从表 64 中可以看出， Al_2O_3 的分解电压从實驗上求得的数值（波动於 1.33 至 1.78 伏特之間）跟計算出来的数值，不論在非炭陽極上（2.1—2.15 伏特）並还是在炭陽極上（1.14—1.08 伏特）都相差很多。下面將要說明，載於表 64 中的数值並非 Al_2O_3 的分解电压，亦非互換系熔体中任何其他物質的分解电压，而是反电动势的数值，此数值不仅取決於陽極的材料，而且也取決於电流密度与电解質成分。致於反应 (8) 和 (9) 怎样起反極化作用，这一問題將在下面討論它。

表 64

关于在炭陽極上熔体分解电压之数据

文献来源或研究者	溫度 (°C)	Al_2O_3 含量 (%)	分解电压 (伏特)	备 註
蒲留沃	960	—	1.67—1.78	在工業电解槽上
	980	—		
	1000	—	1.43	陽極与陰極空間不分隔
	962	13	1.45	同上
[6]	1028	13	1.33	同上
[7]	1025	16	1.50	同上
[8]	1000	20	1.50	在帶隔板的小电解槽中
[9]	1000	15	1.37	陽極与陰極空間不分隔
В. М. 別林布里特 (Беренблит)	1018	10	1.65—2.04	兩極在石墨套管中

在所有測定熔鹽分解电压的實驗方法中，在裝有套管的電極

上測定電池電動勢的方法應認為是最正確的。至於用繪取電流-電壓曲綫與測量反電動勢的方法來從實驗上求分解電壓，雖然這些方法仍被採用，但不甚準確。這些方法的不準確性應歸咎於當電流通過熔體之際，特別是在熔鹽的混合體中，所發生的極化作用和反極化作用。

發生極化作用則是由於兩極附近離子濃度的改變，而發生反極化作用則是由於在兩極上發生可能的反應（這些反應在上面已講過），以及由於在熔體中存在着溶解的金屬所致。

此外，還可能發生「過電壓現象」（явление перенапряжения）。在水溶液電解中析出氫氣與氧氣的過電壓現象已為眾所周知，而在熔鹽電解中，過電壓現象到目前為止幾乎還未被研究過。

在互換系熔體中，由於濃度的改變，例如 Al_2O_3 濃度的改變，每個電極上極化電壓之值可以從下式分別計算出來：

$$\epsilon = \epsilon_{\text{飽}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{C_{\text{飽}}}, \quad (11)$$

式中

$\epsilon_{\text{飽}}$ ——在飽和着氧化鋁的熔體中的電極電位（伏特），其中離子的濃度為 $C_{\text{飽}}$ ；

ϵ ——在所研究的熔體中的電極電位（伏特），其中離子的濃度為 C 。

反極化作用與過電壓之值實際上不能計算。所以這些數值僅能在實驗室的甚或在工廠的條件下從實驗上測定。

極化作用與反極化作用的存在，使得反電動勢之值不僅區別於純物質的分解電壓值（此分解電壓或從方程式（2）計算得來，或用測定電池的電動勢法測量得來），並使得反電動勢值也取決於電流密度、電解質成分、小電解槽的裝置、陽極的材料等等。反電動勢（ $E_{\text{反}}$ ）與極化電壓（ $E_{\text{極}}$ ）、反極化電壓（ $E_{\text{反極}}$ ）之間的关系可以下式表示之：

$$E_{\text{反}} = E_{\text{分解}} + E_{\text{極}} - E_{\text{反極}}. \quad (12)$$