

高等学校教学用书

冶金中的电解

第三卷

Ю. В. 巴伊馬科夫 著

高等教育出版社



高等学校教学用书



冶金中的电解

第三卷

(輕金屬冶煉的电能消耗問題)

Ю. В. 巴伊馬科夫 著

沈 时 英 譯



高等教育出版社

本書系根据苏联國立黑色与有色冶金科技書籍出版社(Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии)出版的 Ю. В. 巴伊馬科夫(Ю. В. Баймаков)著“冶金中的电解”第三卷(Электролиз в металлургии, том III) 1946 年版譯出。原書經苏联有色冶金部教育司審定为高等工業学校教学参考書。

書中叙述到有关輕金屬冶煉的电能消耗問題,叙述到电能消耗与电流效率、电解液的电阻、陰極陽極各導电部件的电阻、电解槽的構造及热損失数值等因素之間的关系,并将这些資料加以整理,使之系統化。

著者曾参考很多文献及实验資料,并尽可能地指出了怎样利用不复雜的測量方法及計算方法来調節正在工作着的电解槽及設計新的电解槽。

本書可供电解車間工程师、在这些車間工作的动力工程师、冶金和电化学各專業的高等学校高年級学生与研究生作为参考。

本書为东北工学院輕金屬冶煉教研組沈时英同志所譯。

冶金中的电解

第三卷

Ю. В. 巴伊馬科夫著

沈时英譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇号

(北京市書刊出版業營業許可証出字第〇五四号)

京華印書局印刷 新華書店總經售

書号 15010·5 開本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印張 4 $\frac{1}{16}$ 字數 100,000

一九五六年七月北京第一版

一九五六年七月北京第一次印刷

印數 0001—4,500 定價(10) 0.65

序

电解槽的经济电能消耗及高生产能力问题，乃是在轻金属电冶的技术上与经济上的一项最重要的问题。

在电能经济这一方面，候补博士 T. A. 阿布拉莫夫曾有过许多重要著作。在这些著作中阐明了电流效率与电流密度、极间距离及温度的关系，并叙述了在熔融盐电解上最低单位电能消耗所达到的成就。

但是，自从这些著作发表以来，熔融盐电化学又有了许多新的成就，确定下了一些新的原则，如反电动势与电解条件的关系，增添了一些关于在高温下导体接触点电阻方面的新的资料等。

在本书中，将要比前此更为广泛地来研究一下轻金属电解中的电能消耗问题。著者希望能够把电能消耗与电流效率、电解液电阻、阴极极各导电部件的电阻、电解槽构造及热损失数值等之间关系的资料加以系统化。

虽然本书中所研究的问题主要是以电解制铝方面的问题为例，但是，所得到的全部论点仍可适用于其他金属的电解上。著者相信，每一个阅读本书的人是会把那些总的结论及方法推广到其他金属电解上去的。书中所有计算悉以最高的，但是可以达到的电流效率值为基础。著者认为，这样作是十分必要的，电冶工业应该争取达到这一点。不能够脱离开生产能力来谈降低电能消耗。因此，著者在确定电能消耗与电阻及热损失等的关系时，经常指出生产能力这一因素

在这本书中，著者企图向轻金属冶金工作者们说明：要怎样利用不复杂的测量与计算方法来调节正在工作着的电解槽，怎样来设计新形式的电解槽，通过什么途径来达到这一目的，以及怎样求得最高的电能指标及生产指标。

本書供電解車間的工程師、設計人員、在這些車間工作的動力工程師參考，並供高等學校高年級學生、冶金研究生、電化學研究生以及電解車間的技術員及先進工人之用。

在這本書中，著者曾利用了 Г. А. 阿布拉莫夫所得到的許多結論，利用了鋁工業工程師 Г. О. 赫威里威茨基(Хвильицкий)及 Я. А. 別爾施坦(Берштейн)兩位同志的豐富經驗。著者向他們表示感謝。

Ю. В. 巴伊馬科夫

1945 于列寧格勒

第三卷 目錄

序.....	v
緒論	1
第一章 电能消耗与热平衡总論.....	5
§ 1. 电能消耗.....	5
§ 2. 电解槽的电能消耗与热平衡.....	6
§ 3. 电流效率.....	10
§ 4. 电解过程中的反电动势.....	20
§ 5. 理論上的最低电能消耗.....	24
第二章 电解槽各导电部件的电阻	28
§ 1. 电解槽的电压平衡.....	28
§ 2. 量取电压平衡.....	31
§ 3. 导体內的电压损失.....	32
§ 4. 减少接触点的数目.....	33
第三章 接触点的質量及其性質.....	35
§ 1. 接触点的理論.....	35
§ 2. 接触点的电阻.....	40
§ 3. 金属接触点在高温时的行为.....	42
第四章 电解液的电阻与陽極效应	54
§ 1. 总論.....	54
§ 2. 固相或气相对电解液电阻的影响.....	56
§ 3. 电解液的电阻与附膜的电阻的測量.....	57
§ 4. 陽極效应对电解槽系列操作制度的影响.....	59
第五章 电解时的热平衡.....	67
§ 1. 电解槽热平衡的制定.....	67
§ 2. 电解槽热平衡的分析.....	73
§ 3. 發热电阻	74
§ 4. 电解液的体積与热慣性.....	75
§ 5. 热損失.....	76

第六章 电解槽操作的分析	81
第七章 电解槽的構造、热制度与生產能力	87
§ 1. 陽極型式的影响	87
§ 2. 电解槽尺寸对其指标的影响	90
§ 3. 电解槽構造对其指标的影响	92
§ 4. 發热电阻与外电阻的影响	96
第八章 从最低电能消耗的观点來決定电解槽的操作条件	100
§ 1. 最低电能消耗問題	100
§ 2. 电解槽最好操作条件的探討	100
§ 3. 电解槽的操作指标与陽極到槽帮的距离	103
§ 4. 以最低电能消耗進行工作的电解槽	104
§ 5. 电解槽操作指标与热損失程度的关系	108
§ 6. 由分析电能消耗所得到的結論	109
第九章 經濟电流密度的选择	111
§ 1. 总論	111
§ 2. 成本核算	111
§ 3. 制鋁的經濟电流密度方程式的誘導	113
§ 4. 各被加項之数值及經濟电流密度的計算	116
結 語	122

緒 論

輕金屬(鋁,鎂等)的生產現今已經達到了十分巨大的規模。如果1938年世界鋁產量為517000噸(不包括蘇聯),那末,1943年僅以美國與加拿大來看,即已達1250000噸。鎂的產量,在美國年產達數十萬噸之多,而在这前五六年,却尚不足10000噸。

實際上,所有各種輕金屬的生產都是得自熔融鹽電解,而熔融鹽電解這種方法,乃是一個需要消耗大量電能的一種方法。比如說,一噸鋁(或鎂)要消耗近25000瓩-時的交流電能。

這樣大的電能消耗乃是由于:第一,熔融鹽的分析過程須要在高溫下進行;第二,各種輕金屬的析出電化當量甚小(表1),而其鹽類的分解電壓却甚高;第三,制取輕金屬所用的電解槽生產能力低。

表 1. 某些輕金屬的析出電化當量

金 屬	原 子 量	一安-時所析出的克數	分解電壓, 伏特	所分解的化合物	溫度, °C
鋁	26.97	0.3354	2.13	Al_2O_3	960
鉍	9.02	0.1682	2.24	BeO	1300
鈣	40.07	0.7472	3.20	$CaCl_2$	810
銻	140.20	1.7420	2.83	$CeCl_3$	700
鉀	39.10	1.4587	3.58	KCl	700
鋰	6.94	0.2588	3.41	$LiCl$	700
鎂	24.32	0.4539	2.51	$MgCl_2$	720
鈉	23.00	0.8582	3.35	$NaCl$	670

比如,近代熔融鹽電解槽,其電流強度由30000到60000安培;雖然如此,但每一個50000安培的電解槽,每晝夜也只能生產360公斤的金屬^①。因此,如求年產金屬為50000噸,則必須串聯電解槽400個。

① 譯者注: 此處系指制鋁而言。

这时电路上各处(接触点, 电解槽的母綫与陽極)的电压損失就要重复几百次, 因而最終造成很大的电能消耗。

Г. А. 阿布拉莫夫最先提出了电解氧化铝时的最低电能消耗問題^①, 他根据 P. 罗林茨的材料及自己所進行的观察, 对电流效率与电流密度及極間距离的关系給予一个数学方程式, 那就是:

$$\eta = k \frac{1}{\delta l}, \quad (1)$$

式中, δ ——几何平均电流密度

$$\delta = 1/2 (\delta_{\text{陰}} + \delta_{\text{陽}})$$

$\delta_{\text{陰}}$ ——陰極电流密度, $\delta_{\text{陽}}$ ——陽極电流密度;

l ——極間距离;

k ——依电解液溫度与电解槽形狀不同所决定的常数。

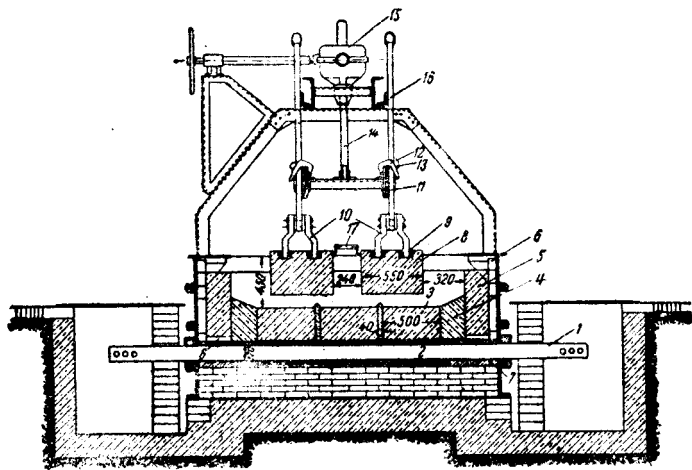


圖 1. 鑄鐵-炭塊槽底的电解槽的構造:

- 1—鋼制陰極導電杆; 2—生鉄澆鑄部分; 3—炭素底塊; 4—搗固的炭糊;
5—側部炭塊; 6—耐火磚; 7—耐火材料層; 8—陽極; 9—陽極吊挂的生鉄澆鑄部分;
10—陽極鋼吊挂; 11—陽極母綫; 12—鋼夾; 13—鋼楔;
14—升降螺旋; 15—升降机械; 16—陽極吊杆; 17—滑輪(可減輕使用大鉤操作时的勞力)。

① Г. А. Абрамов, "Металлургия", 1936, № 9, стр. 13.

上述这一关系式，对于工業电解情况下所采用的电流密度范围來說，是正确的。但是，適宜的电能消耗及其与適宜的生產能力之間的关系問題，却仍未獲得徹底解决。这一問題，对苏联工業來說是有很大意义的，因为在我們这里，由于輕金屬电冶金的發展，关于在电解装备最大利用率条件下求得最低电能消耗的問題，被提到了十分重要的地位。

由于本書中所叙述的一般原則問題主要是以电解制鋁为例，因此就有必要对于这一电解过程的基本操作，加以簡要地叙述。

制鋁所用电解槽的型式^{①②}，和电解槽的实际操作一样^{③③}，文献中曾有过多次的記載。

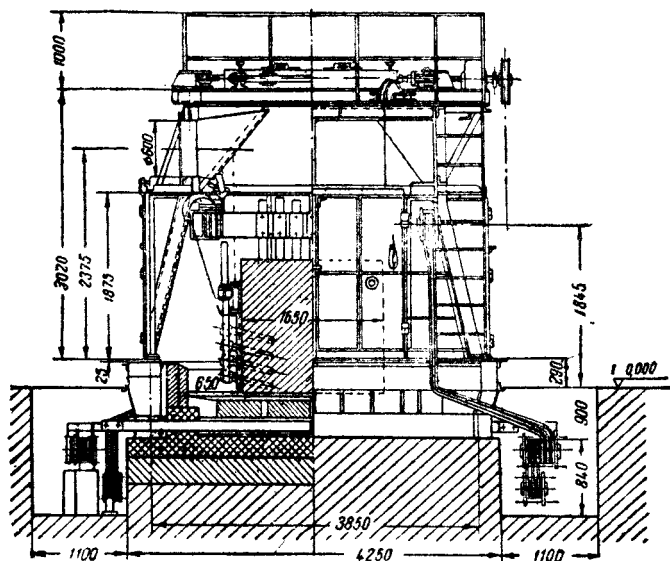


圖 2. 連續自焙陽極鋁电解槽。

① Ю. В. Баймаков, Электролиз в металлургии, 1944, т. II.

② А. И. Беллев, Металлургия легких металлов, 1944.

③ В. М. Гуськов, Металлургия алюминия (техминимум), ОНТИ, 1941.

現今所采用的多陽極(焙燒陽極)電解槽(圖1)及單一連續自焙陽極電解槽(圖2),其電流強度由30000到60000安培。安裝電解槽槽底用兩種方法:蘇聯所采用的為焙燒炭塊槽底。此種炭塊係由優質炭素材料所制成,具有很高的強度與很小的孔隙度。炭塊置于一薄層軟炭糊上,各炭塊之間的縫隙也用這種炭糊來填塞。電流借助鋼制陰極棒導出,而陰極棒則以生鐵鑄于陰極塊中。此外,還有一種搗固槽底的電解槽,這種電解槽多使用于美國和意大利(圖3)。這種電解槽的槽底係利用炭糊搗固而成。鋼的或銅的陰極導電棒被打在炭糊之中。

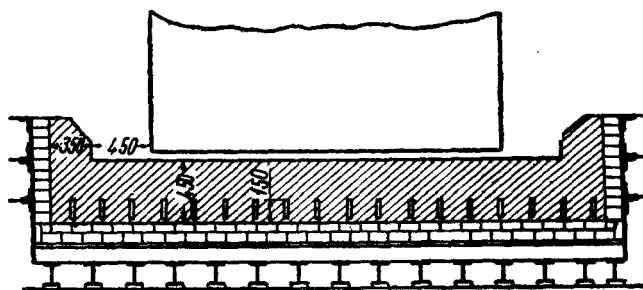


圖3. 搗固炭糊槽底的電解槽。

鋁電解槽在陽極電流密度由0.6到1.1安培/厘米²下工作,其總槽電壓為4.5至6伏特。電解液系含8~10% Al_2O_3 的熔融冰晶石。電解過程的溫度位于940~980°之間。

根據陽極效應之出現來判斷電解液中氧化鋁的降低,陽極效應出現時槽電壓上升到30~50伏特。陽極效應使電能消耗增加,使電解槽過熱。因此,應該儘快地將凝固的電解質結殼(結殼上部有一層氧化鋁)打開,向其中加入一批新的氧化鋁,而使之熄滅。

為節省電能,陽極效應的發生不宜頻繁,為此,在陽極效應發生的幾分鐘內,將氧化鋁加入槽內^①。

① 譯者注:即所謂非灯亮操作,或預防陽極效應操作。

第一章 电能消耗与热平衡总論

§ 1. 电能消耗

电解时，在电解槽兩極上所測得之电压即为該电流强度下之槽电压。此电压为反电动势、电解液中的电压損失及导体与接触点上的电压損失各数值之总和：

$$U = e_x + i\rho \frac{l}{S} + i(R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_6) + i \frac{R_{\text{效应}} b}{a + b}, \quad (2)$$

式中， U ——槽电压，伏特；

e_x ——反电动势，伏特；

i ——电流强度，安培；

ρ ——电解液的比阻，欧姆·厘米；

l ——陰陽極間的距离，厘米；

S ——陰陽兩極的几何平均断面，厘米²；

$$S = \sqrt{S_{\text{陽}} \cdot S_{\text{陰}}};$$

R_1 ——陽極母綫上的电阻，欧姆；

R_2 ——母綫——陽極接触点的电阻；

R_3 ——陽極本身的电阻；

R_4 ——陰極本身的电阻；

R_5 ——陰極与导体間接触点的电阻；

R_6 ——陰極母綫的电阻；

$R_{\text{效应}}$ ——陽極效应發生时的附加电阻；

b ——陽極效应的延續時間；

$a + b$ ——电解槽操作的总時間，等于 τ 。

由方程式(2)看出, 电解液的电阻及 $R_1 \dots R_6$ 等越低, 則总槽电压亦越低。因此, 必須选择 ρ 值最小的电解液, 必須使兩極間距离尽可能地靠近, 使兩極的断面尽可能地增大, 使 $R_1 \dots R_6$ 尽可能地减小, 并且應該把陽極效应的次数与延續時間加以縮減。

§ 2. 电解槽的电能消耗与热平衡

对任何一个正在工作着的电解槽來說, 其电能消耗都可寫成如下形式:

$$iU\tau = [ie_z + i^2\rho \frac{l}{S} + i^2(R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5 + R_6)]\tau + i^2R_{\text{效應}} \cdot b. \quad (3)$$

如果時間 τ 取作單位時間, 則可得出每小时电能消耗的方程式來, 此方程式与功率方程式形式相同。当电流通过电解槽的电路时, 由于克服电解液、接触点及导体本身的电阻而析出焦耳热。由于所析出的热的地点不同, 因此它們的表现亦各异: 有的留在电解槽体系之内; 有的使电解槽加热; 有的則放散于空气之中。比如說, 在底塊內以及在陰極棒与底塊接触处的电阻所析出的热, 即用于使电解槽加热上; 而在陽極母綫与陰極母綫內所析出的热, 則放散于空气中。因此, 應該把槽上的电阻区分为兩类: 發热电阻与非發热电阻。例如, R_2, R_3, R_4 及 R_5 即屬發热电阻, 而 R_1 与 R_6 則为非發热电阻。第一类电阻我們称之为內电阻, 以 $R_{\text{內}}$ 表示; 第二类电阻称为外电阻, 以 $R_{\text{外}}$ 表示。

$$\tau iU = W = \tau (ie_z + i^2\rho \frac{l}{S} + i^2R_{\text{內}} + iR_{\text{外}}) + i^2R_{\text{效應}} \cdot b. \quad (4)$$

由方程式(4)很容易求出电能消耗率公式來, 即以电解槽生產能力数值除此方程式各項即得。电解槽生產能力可以下式表之:

$$P = \frac{q\eta\tau}{1000}, \quad (5)$$

式中, q ——电化当量, 克/安-时;

η ——电流效率。

除 1000 后, 电能消耗率 w 之表示式可書之如下(單位为 瓩-时):

$$w = \frac{e_x}{q\eta} + \frac{\rho li}{Sq\eta} + \frac{R_{\text{內}}i}{q\eta} + \frac{R_{\text{外}}i}{q\eta} + \frac{R_{\text{效應}} \cdot b \cdot i}{(a+b)q\eta}. \quad (6)$$

進而將如下各值代入方程式(6)中:

$$i = \delta S;$$

$$R_{\text{外}} = \frac{r_{\text{外}}}{S};$$

$$R_{\text{內}} = \frac{r_{\text{內}}}{S};$$

$$R_{\text{效應}} = \frac{r_{\text{效應}}}{S},$$

式中 δ ——电流密度, 安培/厘米²;

$r_{\text{內}}, r_{\text{外}}, r_{\text{效應}}$ ——电路上各部分的电阻, 此电阻系对陰陽兩極的几何平均断面 1 平方米而言者,

即:

$$r_{\text{外}} = R_{\text{外}} \cdot S, \text{ 欧姆} \cdot \text{厘米}^2;$$

$$r_{\text{內}} = R_{\text{內}} \cdot S, \text{ 欧姆} \cdot \text{厘米}^2;$$

$$r_{\text{效應}} = R_{\text{效應}} \cdot S, \text{ 欧姆} \cdot \text{厘米}^2.$$

代入后得:

$$w = \frac{e_x}{q\eta} + \frac{\rho l \delta}{q\eta} + \frac{r_{\text{內}} \delta}{q\eta} + \frac{r_{\text{外}} \delta}{q\eta} + \frac{r_{\text{效應}} \delta}{(a+b)q\eta}. \quad (7)$$

这样形式的电能消耗率方程式可以帮助我們來相互比較各种不同电流强度的电解槽的工作。

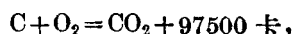
有用电能消耗 $i e_x \tau$ 与热损失为电能收入 $i U \tau$ 所补偿, 則电解槽建立起热平衡。热平衡可以如下的一般形式表示出来:

$$\begin{aligned} i U \tau + 4.18 Q_0 \tau + 4.18 Q_1 \tau - i^2 R_{\text{外}} \tau = \\ = i e_x \tau + 4.18 Q_{\text{束}} \tau + 4.18 Q_{\text{材}} \tau + 4.18 Q_{\text{損}} \tau. \end{aligned} \quad (8)$$

方程式(8)以瓦特-小时表示之。4.18——热量卡数换算为瓦特数之换算系数。

式中, Q_0 ——电解时所進行的二次化学反应每小时所析出的热量; 例

如,由于析出在炭陽極上的氧燃燒陽極炭:



或由于溶解在电解液中的一部分鋁同陽極產品結合所析出的热;

Q_1 ——陽極气体每小时所留下的热量。例如,电解鋁时,陽極气体在 960° 下在陽極上析出,而由結殼下逸出則在 400° 。

因此,它所留下的热量 Q_1 則为:

$$Q_1 = n \cdot M \cdot C_p \cdot (960 - 400) \text{ 卡,}$$

式中 nM ——每小时所析出气体的分子体積数;

C_p ——气体的分子热容量;

$Q_{\text{束}}$ ——每小时留在体系內的束縛能的热当量;

$Q_{\text{材}}$ ——消耗于加热每小时內加入电解槽中的材料的热量,包括它們的潜热及熔化热;

$Q_{\text{損}}$ ——每小时电解槽所損失的热量。

由方程式(8)看出, $iR_{\text{外}}$ 不在热平衡之內, 因此, 这一外部能量損失的数值应限于最小。

照推演后的方程式(4)那样, 將方程式(8)变为相当于析出一公斤金屬所吸收与放出的能量的形式:

$$\frac{U}{q\eta} + \frac{4.18Q_0}{iq\eta} + \frac{4.18Q_1}{iq\eta} - \frac{i r_{\text{外}}}{q\eta} = \frac{e_x}{q\eta} + \frac{4.18Q_{\text{束}}}{iq\eta} + \frac{4.18Q_{\text{材}}}{iq\eta} + \frac{4.18Q_{\text{損}}}{iq\eta} \quad (9)$$

將如下一些換算数值代入方程式(9)中。热量或相当于电解时所吸收与放出的能量(例如 $\frac{4.18Q_{\text{材}}}{iq\eta}$) 皆以对 1 公斤金屬來計算。假設, 在析出金屬为 q 克时(相当于 1 安-时), 其消耗于熔化与加热材料所需之热量为 $K_{\text{材}}$ 瓦-时。那末, 当 1 小时內有 i 安培电流通过时, 則加热与熔化所吸收之能量即为:

$$ik_{\text{材}} = 4.18Q_{\text{材}}。$$

类似这样, 当析出 q 克金屬时, 由于在陽極上進行化学反应所析出之热

量为 k_0 瓦-时, 陽極气体所遺留下的热量为 k_1 瓦-时, 以及以束縛能形式所吸收的热量 $k_{束}$ 瓦-时, 因而可以寫成:

$$ik_0 = 4.18Q_0;$$

$$ik_1 = 4.18Q_1;$$

$$ik_{束} = 4.18Q_{束}.$$

損失于空間的热量 $4.18Q_{損}$, 我們以 cS 之乘積來表示, 其中 c 表示相当于陰陽兩極几何平均断面每 1 平方厘米所損失于空間的热量(以瓦-时表示)。乘積 $c \cdot S = 4.18Q_{損}$ 。

以乘積 $\delta S = i$ 來表示电流强度, 其中之 δ 系平均电流密度:

$$\delta = \sqrt{\delta_{陽} \cdot \delta_{陰}}.$$

將上面这些換算数值代入方程式(9)后, 即得:

$$\frac{U}{q\eta} + \frac{k_0}{q\eta} + \frac{k_1}{q\eta} - \frac{\delta r_{外}}{q\eta} = \frac{e_0}{q\eta} + \frac{k_{束}}{q\eta} + \frac{k_{材}}{q\eta} + \frac{c}{\delta q\eta}. \quad (10)$$

以(7)式代 $\frac{U}{q\eta}$ 并化簡, 得:

$$\rho l \delta + r_{內} \delta + \frac{r_{效应} \cdot b}{a+b} \delta = \frac{c}{\delta} + k_{束} + k_{材} - k_0 - k_1. \quad (11)$$

將方程式(7)加以变换, 而將方程式(11)代入, 得:

$$w = \frac{1}{q\eta} (e_0 + r_{外} \delta + \frac{c}{\delta} + k_{束} + k_{材} - k_0 - k_1). \quad (12)$$

方程式(11)及(12)很重要, 因为可以根据它們來分析电解槽的工作。

由方程式(11)看出, 若电解槽建立起热平衡, 則热量消耗即为电解液、电极及陽極效应等的發热电阻的焦耳热所补偿。

隨 ρl , $r_{內}$, $\frac{r_{效应} \cdot b}{a+b}$, c 等数值的改变, 电流密度亦应有所变化。如果將方程式(11)中的 $k_{束} + k_{材} - k_0 - k_1$ 之和忽而不計, 則可求出电流密度数值与热損失及电阻数值之間的关系:

$$\delta = \sqrt{\frac{c}{\rho l + r_{內} + \frac{r_{效应} \cdot b}{(a+b)}}}. \quad (13)$$

分析方程式(12)可以看出,电能消耗率(每公斤金屬的貶-时数)与电流效率、热損失及电流密度有关。方程式(12)可改寫为:

$$w = -\frac{1}{q \cdot K \delta l} \left(e_x + r_{\text{外}} \delta + \frac{c}{\delta} + k_{\text{束}} + k_{\text{結}} - k_0 - k_1 \right). \quad (12a)$$

由此可見,計算电解槽操作基本参数的途徑應該是如下这样。根据热損失系数 c 及电阻数值之不同來确定电流密度数值。極間距离数值 l 取足以保障最高电流效率的最小值。根据电流密度及極間距离数值之不同,按阿布拉莫夫的方程式(1)來計算电流效率,而后按方程式(12)來計算电能消耗率。

在既定的 $\rho, c, r_{\text{內}}$ 以及 $\frac{r_{\text{效}} b}{a+b}$ 条件下(某种电解槽都有其固定数值),改变 l 及 δ 数值,即可求出电解的最好操作条件來。

由方程式(11)——(13)看出,为了达到最低的电能消耗,應該选取最小的 $c, r_{\text{內}}, r_{\text{外}}, \frac{r_{\text{效}} b}{a+b}$ 及最大的 η 数值。

当电解液的比阻 ρ , 兩極电阻、導体内阻 $r_{\text{內}}$ 及陽極效应 $\frac{r_{\text{效}} b}{a+b}$ 为最低,而电流效率为最大时,則可以使电解槽在最低电能消耗下达到最高生產率。这一点在設計、安裝及管理电解槽时應該努力爭取。

現在,我們把关于电能消耗一般条件的選擇問題結束,而專就决定电能消耗的最重要的三點來加以討論,那就是: 电流效率、电解中的反电动势 及 电阻。

§ 3. 电流效率

电流效率数值决定着电解槽的生產能力,并对电能消耗有顯著的影響。

在实际当中,电流效率的变动范围甚廣(表 2)。

熔融鹽电解的电流效率与电解条件的关系,在前一本書中已經作