

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

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

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把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。

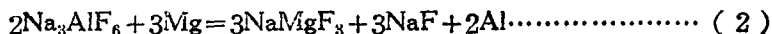
此外，從鋁冶金發展的历史中，我們也可以窺視一些端倪，找到一些規律。

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點，因此，也不能大規模工業生產。實際上，以這些方法生產出的鋁，還不是工業的金屬。

在這段期間內，用這兩種化學的方法一共生產了約 200 噸鋁。直到十九世紀末葉，冰晶石-氧化鋁熔體電解法問世以來，上述各種化學方法即完成了自己的歷史使命而讓位給這種新生的電解法了。採用電解法在工業上生產鋁以後，儘管當時的生產指標都非常落后，但是它已使鋁的現行價格降低了 40 倍。從此，鋁才成為一種工業金屬而為人類服務。

也許可以像銅、鉛、鋅那樣，用鋁鹽的水溶液來電解，以便在陰極母板上得到固體的鋁。但是，這是不能成功的。因為鋁離子 (Al^{3+}) 的析出電位比氫離子 (H^+) 的高，所以電解的結果，在陰極上得不到鋁，得到的是氫氣 (H_2)。

也有人想用水銀陰極電解硫酸鋁 [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$]，企圖得到鋁汞齊，而後再蒸餾得鋁。這種方法雖然沒有更多的研究，但可以料到，是很少有成功可能的。一則，氫在水銀上的過電壓達不到超過鋁離子析出電位的數值，這樣，鋁的析出仍很困難。二則，在室溫下鋁在水銀中的溶解度極微，只為 0.002%。因此，不能得到鋁汞齊。故縱有鋁析出（假定氫在水銀上的過電壓超過鋁離子的析出電位），此新生之鋁，由於其高度化學活性，則立即與 H_2O 化合生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。

因此，以帶有氫離子的電解質進行電解是不能得到鋁的。這樣一來，自然就把人們的注意力引到採用不含氫離子的鋁的有機化合物電解方面來。

比如，報導有採用鋁的有機鹽類進行電解的研究。但由於有機鹽類電阻較大，穩定性不足，生成樹枝狀組織造成兩極短路，以及價格昂貴等，所以在實際上的應用，遭到了很大困難。

像煉鐵、煉鋅等冶金方法那樣，用炭來還原氧化鋁制取鋁的試驗，也曾使人們化費了許多勞動。這在電解法出現之前，從十九世紀五十年代開始，就進行許多次用炭在高溫下還原氧化鋁的嘗試。許多專利文獻記載了在電爐、鼓風爐內用炭還原氧化鋁制取金屬鋁的研究結果，並且，為了促進反應的進行，還添加了食鹽、石灰石等。但是，不管哪種都沒有得到良好的結果。最好的情況下，也只是得到包裹在由碳化鋁、氧化鋁構成的粘糊中的金屬珠罷了。

後來，由於人們對於在高溫時以炭還原氧化鋁的過程的物理-化學實質進行了研究，特別是在本世紀的三十年代，對於在溫度高於 2000°C 時的 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$ ， $\text{Al}_4\text{C}_3-\text{Al}$ 與 $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_4\text{C}_3$ 這三個體系的研究，才了解到為什麼得不到純鋁的原因。

氧化鋁以炭還原的反應是：



經熱力學計算得知，在大氣壓下，此反應的開始溫度為 2097°C ，即超過 2000°C 。

雖然這樣高的溫度在電弧爐中尚不難達到。但是，在這個溫度下，鋁的蒸氣壓已經很高，因此，反應所得的鋁，部分轉為鋁的蒸氣，而在冷凝時，又與 CO 相互作用，反過來生成 Al_2O_3 與 C 。因為反應 (3) 是一個可逆反應。

此外，在反應溫度條件下，鋁與炭強烈地發生作用，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。

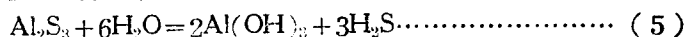
這個問題，很早就引起了人們的注意。遠在 1898 年，美國人布留海爾就曾提出將硫化鋁與鹼金屬或鹼土金屬的氯化物共熔進行電解制鋁的報告。而後，又有許多學者作過一些嘗試。

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) 魏壽嘏, 化工年刊, 1948 (創刊號)。

前边已經談到，作为电解來說，許多电解質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。

作为熔融电解質应该是：

1. 其中不含有比鋁正电性的金屬，否則，則使所得鋁不純；
2. 电解質在熔融状态下，其中氧化铝的溶解度很大；
3. 电解質的熔点（初晶温度）和鋁的熔点之間，保持一个适当的距离，过大是不适宜的；
4. 熔融电解質的密度和鋁的密度之間有一定的差数，最有利的是熔融电解質的密度小于熔融鋁的密度，这样就使鋁处于电解質之下，保护着鋁免遭氧化；
5. 熔融电解質的流动性好，但亦不宜太大；也就是說粘度适当。粘度过大，使电解时所生成的气体不易排出，同时也使电解質均匀化遭受困难。但粘度过低，使溶解在靠近阴極的电解質中的鋁，向阳極附近与电解質表面的轉移速度增加，这就会造成鋁的过多损失；此外，粘度过小使氧化铝易于沉到槽底上，不能很好溶解；
6. 熔融电解質的导电性應該很高，不然則会使極間电压降过大，造成过多电能消耗；
7. 熔融电解質不應該对槽底、槽襯与阳極有侵蚀作用；
8. 在电解温度条件下熔融电解質的揮發性要低，否則会使原材料消耗过多；
9. 电解質在固体与熔体状态下，應該是吸水性很小的。

这就是对电解質的一些基本要求。下边我們在研究电解質的物理-化学性質时，将会看到冰晶石-氧化铝熔体对于这些要求滿足的程度。但事先可以說，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。但也必須說，在某几点上，这种电解質还有不能完全令人滿意之处。因此，許多人对于改善电解質性質的根据，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。

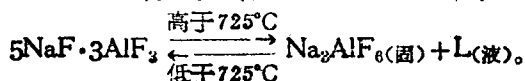
NaF — AlF_3 系状态图首先由苏联学者 П. П. 费道切夫 (Федотьев) 与 В. П. 伊林斯基 (Илинский) 于 1912 年进行了仔细的研究。随后，1913 年，Н. А. 蒲申 (Пушин) 与 А. В. 巴斯科夫 (Басков) 也对此二元系的状态图作了研究。二者结果分歧甚大。因此，促使 З. Ф. 伦金娜 (Лундина) 在十分慎重的条件下 (采用纯试剂并极力避免所研究熔体与空气的接触)，重新研究了 NaF — AlF_3 二元系状态图。

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.

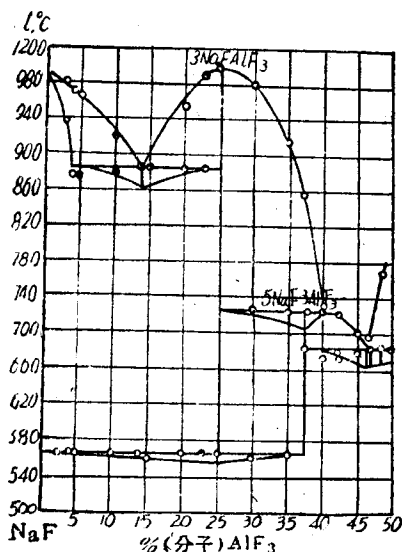


圖1-1 NaF—AlF₃系狀態圖
(費道切夫與伊林斯基)

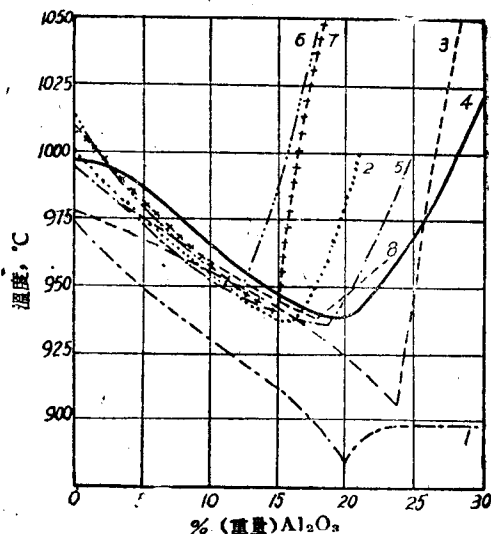
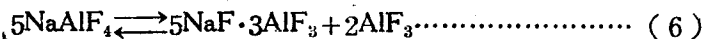


圖1-2 Na₃AlF₆—Al₂O₃系熔度圖
(根據不同學者的資料)

1—莫利真加烏埃爾；2—費道切夫與伊林斯基；3—巴斯卡里與儒尼；4—羅林茨、雅布斯與埃特里；5—盧士與米阿克；6—馬紹維茨；7—倫金娜；8—德羅斯巴赫

詳細地研究了這種化合物的性質，並且根據 X 射線的分析，還確定了它的晶格常數⁽¹⁾。

至于是否能在狀態圖上呈現為顯峰，倒是一個值得研究的問題。因為按 E. H. 霍瓦特的研究，NaAlF₄ 在 470°C 時分解為亞冰晶石與氟化鋁：



由圖 1-1 中看到，冰晶石中有 AlF₃ 與 NaF 加入皆使初晶溫度降低。對於 AlF₃ 側來說，這一點具有實際意義。這對於採用酸性電解質提供了有利條件。

由於冰晶石和氧化鋁是鋁電解槽電解質成分的基础，因此，NaAlF₆—Al₂O₃ 系熔度圖的研究，也就自然引起許多人的興趣，因為它不僅有理論意義，而且有重大的實際意義。

Na₃AlF₆—Al₂O₃ 系熔度圖的研究，實際上也就是氧化鋁在冰晶石中的溶解度的研究。

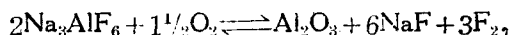
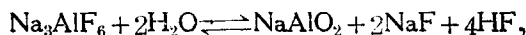
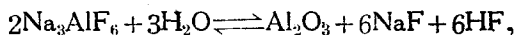
曾經有不下十名學者繪出了自己所得到的熔度圖。但是，值得深思的是，它們之間存在着很大的差別，幾乎沒有兩個是完全吻合的。這一點由圖 1-2 看得很清楚。那里舉出了不同學者的資料。圖上只繪出了液相線。

由那里看到：在亞共晶區域內，某些線條還算互相接近，而在超共晶區域內，則相差十分懸殊。冰晶石的熔點變動於 975—1025°C 之間。共晶點的位置也大不相同。

В. П. 馬紹維茨 (Машовец) 研究了這種分歧的原因。他認為：這種原因的產生，是由于各作者在試驗中對熔體隔絕空氣的條件不同所引起的。由於對空氣隔絕得不好，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,就使所研究的熔煉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,共晶的温度应该有所变化,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,共晶的位置应该向冰晶石側移动。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,采用試剂纯度不够或温度測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。

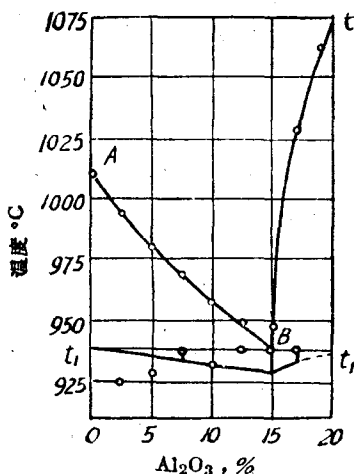


圖1—3 Na_3AlF_6 — Al_2O_3 系熔度圖
(З. Ф. 倫金娜)

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 Na_3AlF_6 — Al_2O_3 二元系状态圖。她是在使用純化学試剂、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.

率没有变化。在显微镜下看到的是冰晶石晶体为 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，这个状态图的简单共晶的特点，还为 X 光分析所证实。

由倫金娜的状态图中得知，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约为 15.2%。这个状态图的特点是，在超共晶范围内，随 Al_2O_3 含量的增加，液相线陡峭地上升。

近来，工业电解槽广泛地采用酸性电解质（即电解质中氟化铝的含量较冰晶石中氟化铝的理论量多的电解质，这种电解质中的 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。

图 1—4 上举出 A. A. 科斯丘科夫所绘制的 Na_3AlF_6 — AlF_3 — Al_2O_3 系熔度图。

由图上看到，这个图上有两个无变数点，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：

Na_3AlF_6 晶体 + e_1 熔体 $\rightarrow$ $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ 晶体 + Al_2O_3 晶体。

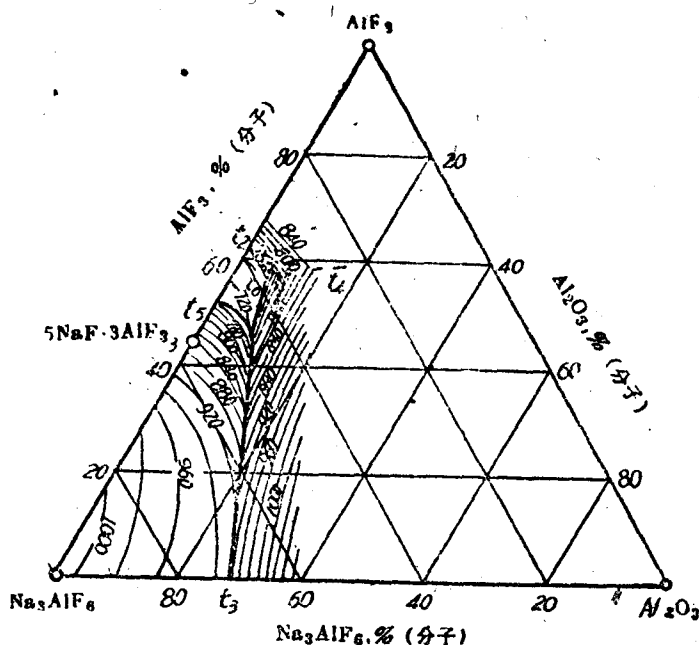


图 1—4 Na_3AlF_6 — AlF_3 — Al_2O_3 三元系熔度图（科斯丘科夫）

对工业铝电解槽的电解质来说，其成分只相当于某一剖面或某一剖面区域。因为工业铝电解槽的电解质，其中 NaF 与 AlF_3 的分子比（即所谓“冰晶石比”，在本书中以符号 K 表示）保持一定数值或在一定的较窄范围内变化。只有氧化铝含量的变动较大。

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 $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]$ 固定的该系某一剖面即可。

圖1—5上繪出根据 A. 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 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系液相相线图，圖上也相应地举出倫金娜的曲线 ($K=3$) 以茲比較。

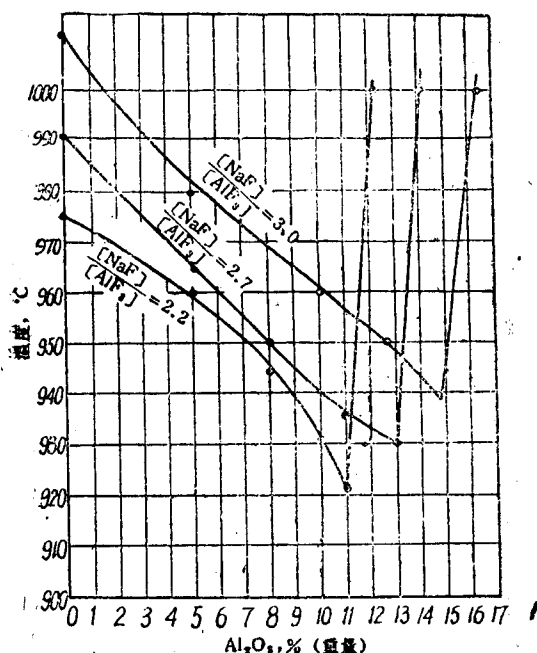


圖1—5 $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]$ 不同的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系熔体的液相相线图

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，許多人对 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{CaF}_2$ 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。

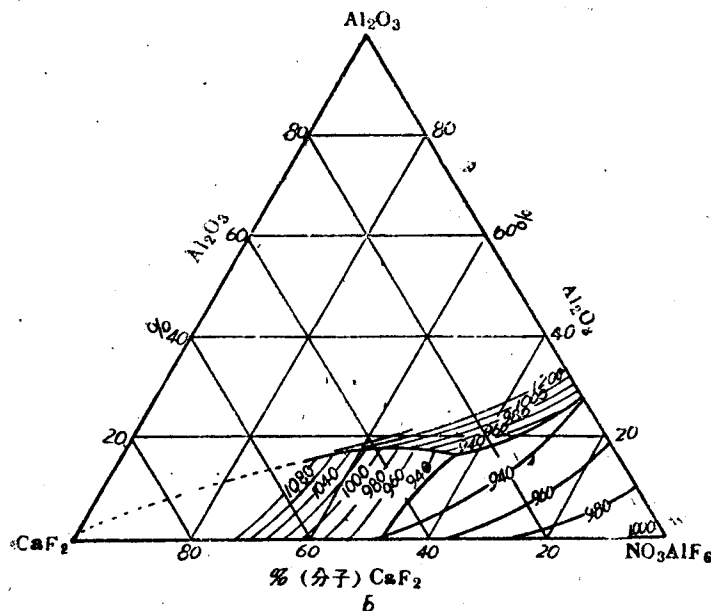


圖1—6 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 三元系熔度圖 (阿布拉莫夫等)

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。

还应该谈一谈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。

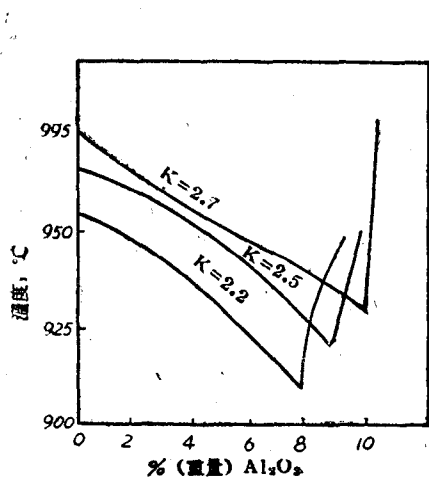


圖 1—7 在不同的冰晶石比与固定的 CaF_2 含量之下 (7% (重量) CaF_2) $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ — CaF_2 系的熔度圖 (別略耶夫)

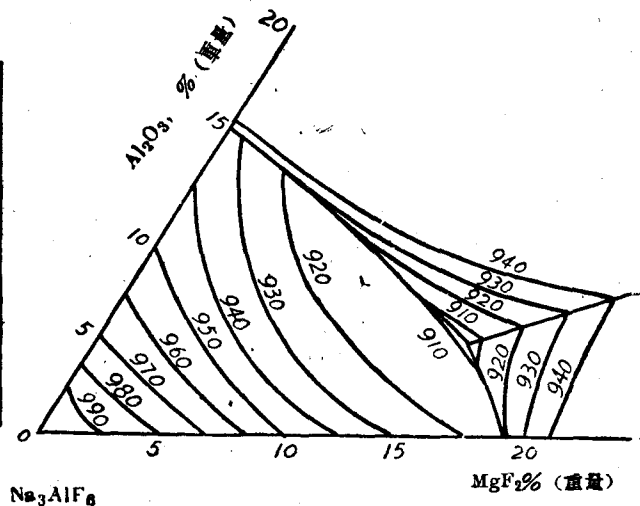


圖 1—8 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgF}_2$ 三元系熔度圖 (別略耶夫)

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)。

晶石一角的圖形。

由那里看到，由冰晶石起，液相面向共晶点降低。共晶点为 909°C 。其成分为 80% (重量) Na_3AlF_6 ，4.5% (重量) Al_2O_3 与 15.5% (重量) MgF_2 。

关于 MgF_2 对 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 系熔体初晶温度降低的影响，可以这样说：在酸性范围内 ($[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]=2.3-3.0$)，对熔体初晶温度的降低，添加 10% MgF_2 ，在 $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]=2.3$ 时，由 975°C 降至 935°C ，在 $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]=2.7$ 时，由 985°C 降到 953°C ，在 $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]=3$ 时，由 990°C 降到 960°C 。降低范围在 $30-40^{\circ}\text{C}$ 之間 (圖 1—9)。

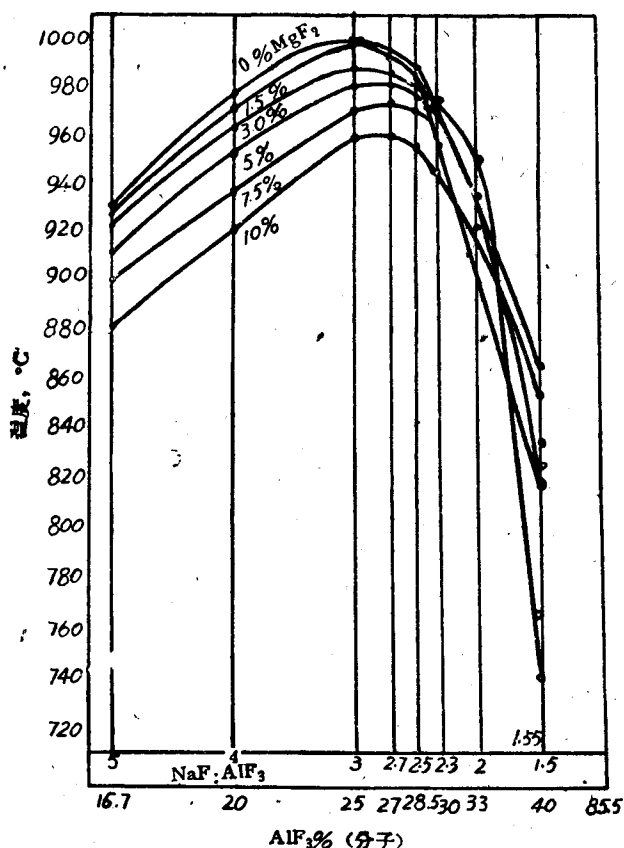


圖1—9 MgF_2 对 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 系熔体初晶温度的影响 (別略耶夫等)

上述結果是在沒有氧化鋁存在下得到的。有氧化鋁存在，初晶温度又有所降低。

下圖舉出 MgF_2 对冰晶石比为 2.5，含有不同数量 Al_2O_3 的熔体的初晶温度的影响 (圖1—10)。圖中還舉出了 CaF_2 的相应曲綫 (虛綫)。

由那里看出，在含 7% Al_2O_3 时，添加 5% (重量) MgF_2 可使熔体的初晶温度降低到 900°C 。同时看到， MgF_2 降低初晶温度的作用較 CaF_2 的大得多。 CaF_2 的一組曲綫位于 MgF_2 一組曲綫之上。

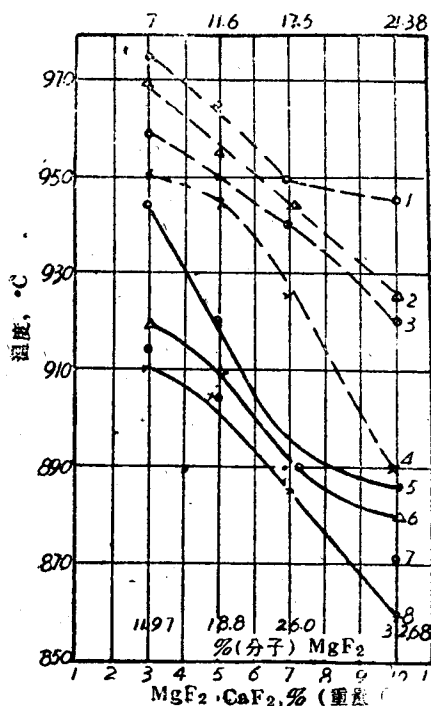


圖1-10 在不同的氧化鋁含量之下 MgF_2 与 CaF_2 对冰晶石比2.5的熔体的初晶温度的影响 (別略耶夫等)

当然, 工业电解槽电解質的初晶温度, 是随时在变化的, 电解槽处理后到再一次阳极效应發生, 电解質初晶温度逐渐升高。这一点可以由 Н.И. 諾威科夫 (Новиков) 与 А.И. 別略耶夫的研究 (圖1-12) 看得很清楚。相应的数据举于表 2⁽²⁾。

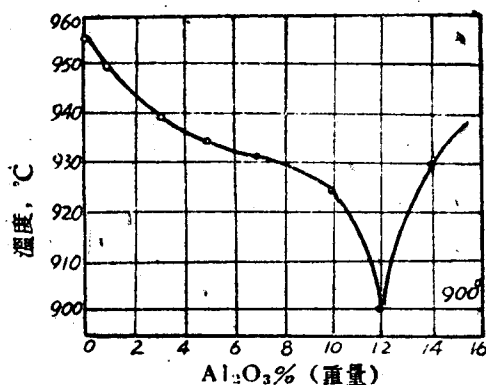


圖1-11 $(2.5\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3 + 5\% (\text{重量}) \text{CaF}_2 + 5\% (\text{重量}) \text{MgF}_2) - \text{Al}_2\text{O}_3$ “假二元系”熔度圖

关于 MgF_2 与 CaF_2 对熔体初晶温度降低的共同影响, 可由圖 1—11 看得很清楚。那里是 А. И. 別略耶夫, Е. А. 热姆邱仁娜 (Жемчужена) 与 П. А. 費尔薩諾娃 (Фирсанова) 所得到的所謂假二元系 $[2.5 \text{NaF} \cdot \text{AlF}_3 + 5\% (\text{重量}) \text{CaF}_2 + 5\% (\text{重量}) \text{MgF}_2]$ — Al_2O_3 的熔度圖⁽¹⁾。

由圖1—11看出, 冰晶石比2.5, 含有5% (重量) MgF_2 与 5% (重量) CaF_2 与 Al_2O_3 构成的熔体, 在12% Al_2O_3 时形成最低点, 温度 900°C 。 930°C 时电解質中 Al_2O_3 的最大溶解度为14%。

这一切都說明, 电解質保持酸性, 即 $[\text{NaF}] / [\text{AlF}_3] < 3$, 而同时添加 CaF_2 或 MgF_2 从熔度的观点来看, 是有利的。特别是, 如果电解質的冰晶石比达到2.2—2.3, 在添加 MgF_2 并同时有 CaF_2 存在之下, 可以保证电解在不高于 930°C 之下正常进行。

这一点同样也由我国的实际經驗所証实。

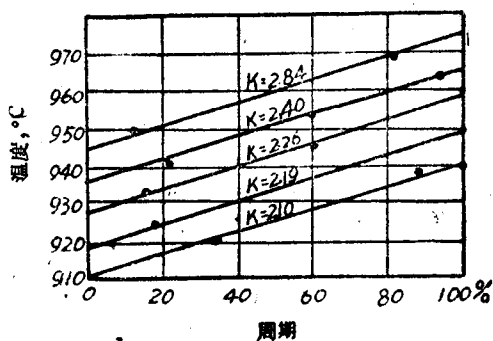


圖1-12 两次电解槽处理期間内工业鋁电解槽电解質初晶温度的变化 (諾威科夫与別略耶夫)

(1) А.И. Беляев и др., Цветные металлы 1957.5. 70—74.

(2) Н.И. Новиков, А.И. Беляев, Цветные металлы, 1957. 11. 43—52.

由那里看出, 在 K (冰晶石比) $= 2.2-2.3$ 时, 最初的温度为 $920-930^{\circ}\text{C}$, 而最后温度升到 $940-950^{\circ}\text{C}$, 升高 30°C 。

温度的升高, 显然是由于 Al_2O_3 浓度降低所引起的。

把这个资料与上边所举的科斯丘科夫的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系的结果相比较, 说明工业铝电解槽电解质的初晶温度比该系相应熔体的初晶温度低 $15-20^{\circ}\text{C}$ 。这是由于其中含有 CaF_2 与其他杂质之故。

工业电解槽电解质的初晶温度

表1—1

电解质中的冰晶石比 (K) 与 Al_2O_3 及 CaF_2 的含量	初 晶 温 度		
	初 期	中 期	后 期
$K=2.8-2.6$	945—940	960—955	975—970
$K=2.6-2.4$	940—935	955—950	970—965
$K=2.4-2.3$	935—930	950—945	965—960
$K=2.3-2.2$	930—920	945—935	960—950
$K=2.2-2.1$	920—910	935—925	950—940
$\text{Al}_2\text{O}_3, \%$ (重量)	5	5.0	1.3—2.0
$\text{CaF}_2, \%$ (重量)	—	4—6	—

由此可见, 采取非灯亮操作, 不等氧化铝含量过度降低即将电解槽加以处理, 对于保持电解的低温操作是有利的。

§ 2. 电解质的密度

$\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 系熔体的密度, 在相当于冰晶石成分的地方具有最高峰, 但峰的位置稍向 NaF 侧移动一些 (图 1—13)。

1000°C 时 NaF 的密度为 1.961 克/厘米³, 冰晶石的密度为 2.112 克/厘米³。

而熔融铝在 1000°C 时的密度约为 2.300 克/厘米³。这就是说, 在 1000°C 时熔融铝的密度比熔融冰晶石的密度大 $2.300-2.112=0.118$, 即大 11.2% , 这就创造了在电解时使熔融铝位于熔融冰晶石之下的条件。但是, 这种条件是在高温时表现出来的。固体状

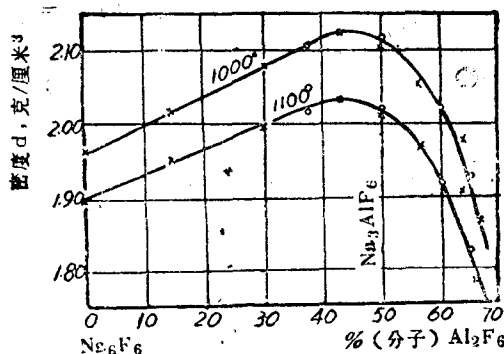


图1—13 1000与1100°时 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{F}_6$ 系熔体的密度等温线

态的冰晶石，其密度大于固体铝的密度，比如，在 18°C 时固体冰晶石的密度为 2.948 ，而 20°C 时固体铝的密度为 2.703 克/厘米³（铝的纯度为 $99.75\%\text{Al}$ ）。

可见，随温度升高，冰晶石密度的降低，较铝的密度的降低来得快些，以致在某一温度后，冰晶石的密度即开始小于铝的密度。

熔融冰晶石的密度随温度的变化，根据阿布拉莫夫的资料，可以下式表之：

$$d_t = 2.112 - 93 \cdot 10^{-5} (t - 1000) \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中： d_t ——任何温度 t 时的熔融冰晶石的密度；

$93 \cdot 10^{-5}$ ——温度系数。

而熔融铝的密度随温度的变化：

$$d'_t = 2.382 - 273 \cdot 10^{-6} (t - 658) \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中： d'_t ——高于熔点的任何温度下的铝的密度；

$273 \cdot 10^{-6}$ ——熔融铝的温度系数。

研究密度的意义就在于能了解到在电解条件下电解质与铝液的密度差，从而判断其互相分离的好坏，以及在有添加物时对密度的影响。当然，熔体密度的研究还有其理论上的意义，那就是，它会帮助我们间接判明熔体的结构。此外，密度的数据，对粘度的计算也是必需的。

熔融冰晶石中有 Al_2O_3 加入，使其密度降低。这一点明显地表现在图 1—14 上。从图上看到，含 16% （分子） $[8.46\%$ （重量）] Al_2O_3 的熔体，在 1000°C 时其密度为 2.056 克/厘米³，较纯冰晶石在 1000°C 时的密度低 $2.112 - 2.056 = 0.056$ ，即低 2.6% 。

冰晶石熔体中溶入 Al_2O_3 后，密度的降低，显然是由于 Al_2O_3 解离生成体积庞大的离子或嵌入冰晶石熔体构造之中，使体积膨胀之故。因为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比重为 $3.9\text{--}4.0$ ，比冰晶石的比重（ 2.95 ）大。

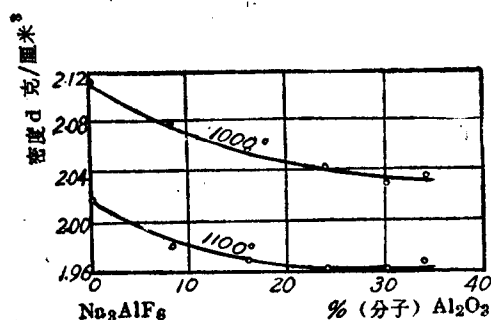


图 1—14 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--Al}_2\text{O}_3$ 系熔体在 1000° 与 1100°C 时的密度等温线

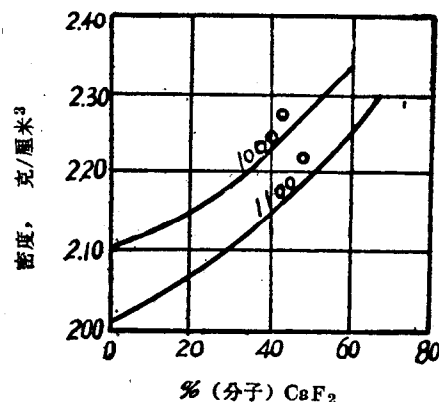


图 1—15 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--CaF}_2$ 系熔体的密度图

氟化钙加入电解质中，使熔体的密度增加，这无论是在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--CaF}_2$ 系中（图 1—15）或 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ 系中（图 1—16）都是一样⁽¹⁾。但是在有 Al_2O_3 存在时，增加的程度来得小些。从图 1—16 看到，密度面的陡峭程度并不很大，这就是说， $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--}$

(1) Г.А.Абрамов Теоретические основы электрометаллургии, алюминия, 1953. часть 3.