

高等学校教学用书

专业轻金属冶金学

第二册 电冶铝

东北工学院有色金属系轻金属冶炼教研室编著



280

442
38-2
2

中国工业出版社

PDF

ACU89/05

目 录

緒論.....	1
第一篇 鋁電解理論基礎.....	5
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. 配料计算	380
§ 6. 电爐的型式与电力制度	383
§ 7. 电爐的电力特性曲线	387
§ 8. 电爐的构造	390
§ 9. 铝硅合金熔煉	391
§ 10. 铝铁合金生产	393
§ 11. 技术-经济指标	394
第四章 从电热法铝硅合金中提取共晶铝硅	397
§ 1. 一次合金的应用及其精煉	397
§ 2. Al-Si-Fe三元系	397
§ 3. 制取共晶铝硅	399
第五章 从电热法一次铝硅合金中提取純铝	404
§ 1. 选择溶解法	404
§ 2. 低价化合物蒸馏法	410
§ 3. 从铝矿直接提取金属铝	417
附录 40000 安培铝精煉电解槽计算	419

緒 論

在各种輕金属中，鋁最为重要。这是由于鋁很輕，而且具有良好的延展性、导电性和抗腐蝕性，某些鋁合金具有良好的机械性能。因此鋁及其合金广泛地应用在航空、电工、铁路运输、建筑（房屋及桥梁）、化工、軍事、日用品制造工业等方面。

高純鋁具有特殊的性能，如高度的导电性、抗腐蝕性、可塑性、反光性以及阳极氧化性能，因而它在尖端技术上得到应用。

在自然界里，鋁分布极广，几乎占地壳中全部金属量的三分之一，所以鋁有着取之不尽的来源。虽然如此，但由于鋁在自然界中并非是以单体状态而是以化合物状态（一般是氧化物）存在，鋁的化合物又非常稳定，因此提取金属鋁是一个复杂的过程，并且要消耗巨量的电能。这样，鋁的生产就受到很大的阻碍。

金属鋁最初是用化学法从氯化鋁中制取，1825年用鉀汞作还原剂，1827年用鉀，1854年用原子量較小的鈉代替鉀。1865年用鎂从天然冰晶石中置換出鋁。鈉法与鎂法都曾在工业上应用过，在十九世紀中叶一共生产了約200吨金属鋁。

在化学法的末期发明了发电机，并且实现了三相交流输电，于是电力得到大量供应，就给电解法准备了条件。1886年发明的冰晶石-氧化铝熔体电解法是以氧化铝溶解在熔融的冰晶石里通入直流电进行电解得到金属鋁的一种方法。在这种方法里，氧化铝是原料，冰晶石是熔融介质，生产过程是連續的。这种方法很快就在工业上应用，并且一直至今七十多年以来成为工业鋁生产最主要的方法。

在这期間还曾研究过用各种不同的熔融介质——如硫化鋁、氯化鋁、氯化鈉-氯化鋁、鋁酸鈣等进行电解，企图改革上述的方法，但是都未取得圓滿的結果。

鋁盐水溶液电解同样沒有成功。这是因为鋁离子的析出电位比氢离子的高，所以电解的結果在阴极上只得到氢气而得不到鋁。

鋁盐在有机溶液介质中的电解虽然可以得到鋁，但由于有机溶液电阻較大、稳定性不够、价格昂貴、鋁在阴极上沉积状态不良等原因，以致这种方法还难于在工业上应用。

目前鋁电解生产实际上包括四种产品的生产：氧化铝生产、冰晶石生产、电极生产和金属鋁生产本身，因而是一个十分复杂的而又消耗巨量电能的过程。

* * * * *

近年来鋁冶金总的发展趋势是：（1）生产量快速增长，（2）电能利用率提高，（3）在生产过程中金属損失减少，（4）工业生产中副产品数目增多，（5）劳动生产率不断提高，（6）金属純度提高，（7）鋁及其合金在国民經济中以及在尖端技术上的广泛应用，（8）冶炼方法的革新，（9）理論概念的完善。

从1950年以来，全世界鋁的年产量在迅速增长，目前已接近500万吨，十年来增长了将近一半。从发展趋势看来，鋁的产量在今后几年內将要赶上銅，以后还要超过銅。鋁产量的迅速增长在客观上是由于鋁的用途在日益扩大而电能的来源又在不断增多。

在鋁电解生产中目前正力图提高设备的生产率，这是以改善电解质成分，改进电解

槽的结构、扩大电解槽的规模、强化生产、改革操作方法、逐步实现生产过程的机械化和自动化为特点。

前面说过，铝生产要消耗巨量的电能，因此在铝的成本中电能一项占着很大的比重，减少单位产品的电能消耗就有着很大的意义。统计资料表明，从1915~1959年数十年间单位产品的电耗是随着电解槽生产规模的扩大（亦即电流负荷的增加）而逐步减少。

铝电解槽电流负荷与电能消耗率历年变化概况

年 代	电 流 负 荷 (安培)	电 能 消 耗 率 直 流 电 (瓩·时/公斤)
到1915	4000~12000	40~25
1925	25000	22
1930	30000	20
1945	60000	18
1955	100000	<17
1959	100000~150000	<16

随着生产量的快速增长，电解的电流效率与劳动生产率日益提高，同时副产品得到综合的利用。例如，铝电解的电流效率已达到90~92%，在采用机械化操作时劳动生产率提高到4.5工时/公斤铝，而阳极气体中氟的回收率达到90%，并且从炭渣中提取出氟[1-2]。

在铝电解槽结构方面的改革近年来是以采用顶插棒阳极作为主要特点，此外，还有大型连续式预制阳极、无缝槽底、绝缘槽壁、钢丝网水泥槽身等新技术。在铝电解中历来采用炭素阳极与炭素阴极，目前试验炭化钛阴极与钛、锆、钒等金属的硼化物、碳化物或氮化物阳极如获成功，必然会給铝电解槽的结构以及铝电解质的成分带来重大的改革[3]。

铝电解质的成分近年来仍然是以冰晶石-氧化铝熔体作为基础。为改善它的物理-化学性质，并改善铝电解的生产条件，世界各国试验或采用了多种添加物，例如氟化铝、氟化钙、氟化镁、氟化钠、氟化银、硼氟化钠等等。其中某些添加物业经证明极有成效。

在铝电解槽的生产操作上出现了如下一些技术革新：槽电压与极距的自动控制、阳极效应的自动控制、加料的机械化等。

尽管铝电解法已经沿用了七十多年，但是铝电解的理论还缺乏充分的研究，以致如冰晶石-氧化铝熔体的结构、电解的机构、阳极效应发生和熄灭的机构等关键问题还存在着各种分歧的见解。这主要是由于高温的熔体具有很大的侵蚀性，而其本身的稳定性不够，以致在用一般的方法进行研究时并不能得出正确的结论。为解决这些关键性的问题，势必要求采用最新的研究方法。

这样，数十年来的铝电解生产已经有了很大的发展，但是其原理并没有改变。我们在研究铝冶金的时候，显然是并不满足于既有的成就，而是力图寻求新的炼铝途径。

目前看来，在炼铝的方法当中，用电热法直接还原铝矿得到铝硅合金而后从铝硅合

[1] Paul H. Müller, ERZMETALL, 9. 1960.

[2] А. Д. Хохмо, Цвет. Мет. 3, 1961.

[3] Robert A. Lewis, U.S. Patent, Dec. 1. 1959.

金中提取純鋁是一條新的途徑。在最近卅年來電熱法的研究工作迄未間斷，目前的研究工作証明了在電弧爐里用炭還原鋁礦與氧化鋁混合物可以制取得含鋁60~80%的鋁硅母合金〔1〕，這種母合金在進一步處理後能夠得到純鋁與共晶鋁硅（含硅12~13%之鋁硅合金）。在電熱法里用交流電而不用直流電，電弧爐的生產率比起電解槽大了數十倍，按金屬鋁計算的電能消耗率有所減低，勞動生產率大為提高，而且對於原料純度的要求遠不如電解法那樣嚴格。這樣，電熱法未來的大發展就具備着充分的有利條件。

應用低價氯化物蒸餾的原理從鋁礦直接提取金屬鋁的方法在原則上是合理的，目前看來研究得還不充分，尚待進一步研究。

近年來在煉鋁的技術領域內另一個重大的發展是以達到高純度為標志。如果在一般的工業電解中能夠制取99~99.75%之純鋁，則在電解精煉中能夠制取99.99~99.999%之精鋁，而在採用特殊的方法時（如區域熔煉、低價氯化物蒸餾、或幾種方法的聯合應用）則可以達到99.999~99.99999%之高純鋁。

由於現代的鋁冶金是以電解法為基礎，以電熱法為發展方向，並以提取高純鋁為重要內容，這些方法大多是屬於電冶金的範疇，因此本門學科定名為電冶鋁。

* * * * *

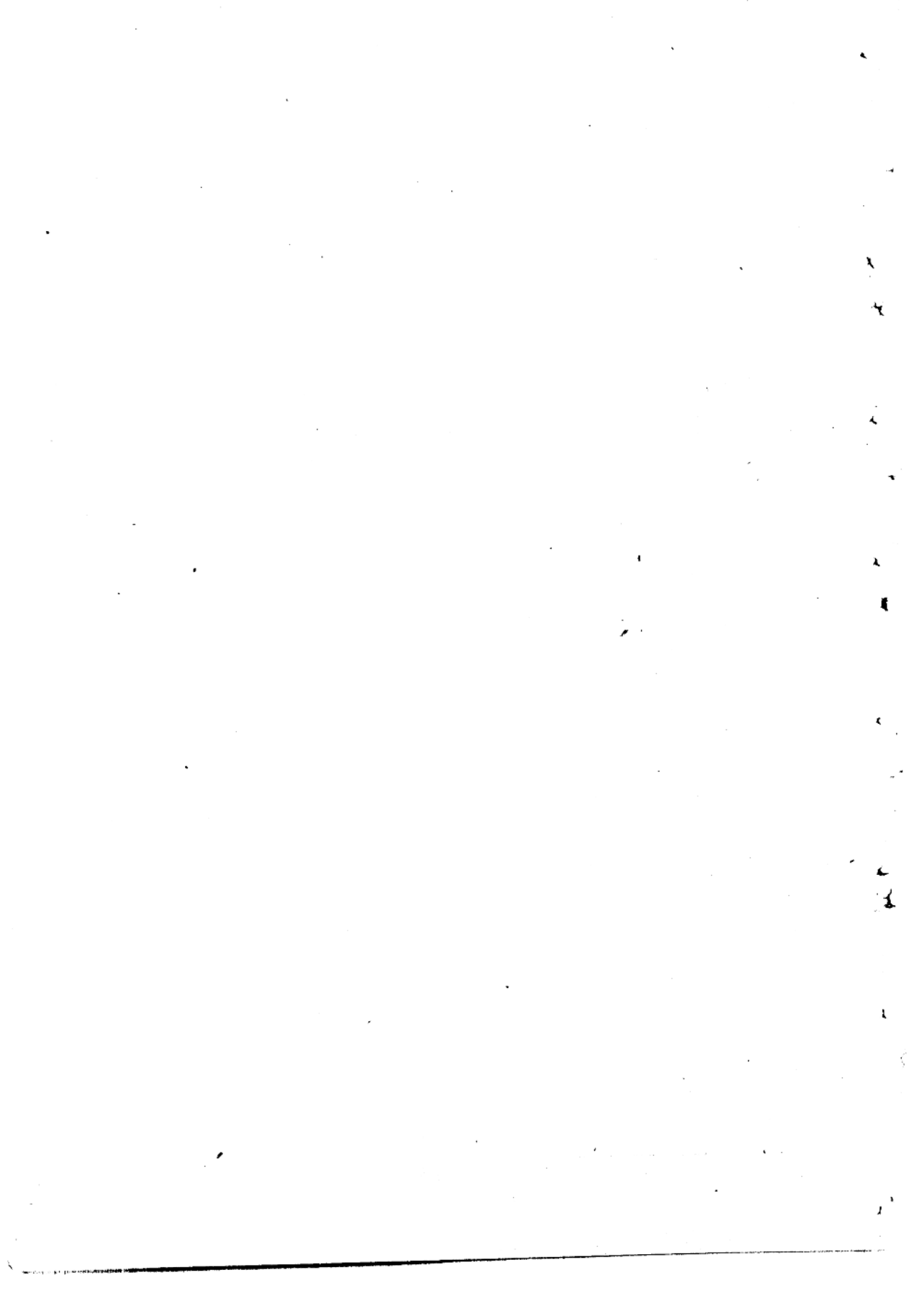
我國的煉鋁事業在解放以前基礎極為薄弱。

我國黃海化學工業研究社從1932年開始用山東的鋁土礦，浙江和安徽的明礬石制得氧化鋁，1934年在800安培電解槽內電解冰晶石-氧化鋁熔體得金屬鋁。在抗日戰爭期間四川礦冶研究所等從事過煉鋁試驗工作。日本帝國主義侵佔我國領土東北和台灣期間，為掠奪我國資源，曾在撫順、高雄等地設立鋁廠，但規模甚小，生產水平極低。抗日戰爭勝利後國民黨反動政府僅修復高雄鋁廠，未幾，該廠又為美帝國主義所控制。

中華人民共和國成立之後，在第一個五年計劃期間內迅速建立起第一批鋁氧工廠和鋁電解工廠。1958年以來，我國的煉鋁事業在總路線、大躍進、人民公社三面紅旗的光輝照耀下得到了飛躍的發展。我國的鋁工業生產、科學研究、文教事業各方面在偉大的中國共產黨的正确領導下取得了巨大的成就。

可以預見，隨着我國社會主義建設事業的飛躍發展，我國的煉鋁事業今後必將有更大的發展。

〔1〕H.Schmidt, ERZMETALL, 10, 1960.



第一篇 鋁電解理論基礎

第一章 電解質的體系及其性質

目前鋁電解槽所使用的電解質，已經遠不是簡單的冰晶石—氧化鋁二元系，而是複雜的四元系、五元系乃至多元系了。如果不考慮雜質的作用，現代鋁電解槽電解質可以看作是 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。

雖然如此，但是， Na_3AlF_6 — Al_2O_3 仍是這複雜體系的基础。

§ 1. 電解質的熔度

由於冰晶石 (Na_3AlF_6 或 $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$) 是由 NaF 與 AlF_3 構成的，因此，在研究冰晶石時，應該首先研究 NaF — AlF_3 系。

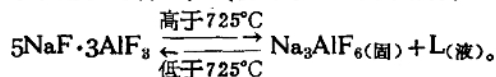
NaF — AlF_3 系狀態圖首先由蘇聯學者 П. П. 費道切夫 (Федотьев) 與 В. П. 伊林斯基 (Илинский) 於 1912 年進行了仔細的研究。隨後，1913 年，Н. А. 蒲申 (Пушин) 與 А. В. 巴斯科夫 (Басков) 也對此二元系的狀態圖作了研究。二者結果分歧甚大。因此，促使 З. Ф. 倫金娜 (Лундина) 在十分慎重的條件下 (採用純試劑並極力避免所研究熔體與空氣的接觸)，重新研究了 NaF — AlF_3 二元系狀態圖。

研究結果表明，她所得到的狀態圖與費、伊二氏的狀態圖，幾乎完全一致。少許差別只是在於在她的結果中沒有發現冰晶石在氟化鈉中的固溶體，以及冰晶石的熔點稍高些 (1011°C)。最近，Г. А. 阿布拉莫夫 (Абрамов) 等又檢查了該系，所得結果也與費、伊二氏的結果十分一致⁽¹⁾。

因此， NaF — AlF_3 系的狀態圖可以認為是確立了。

圖 1—1 內舉出了費、伊二氏的 NaF — AlF_3 二元系狀態圖。

由那里看出，狀態圖上有兩個化合物和兩個共晶存在。第一個化合物在 25% (分子) AlF_3 時，物質成分為 $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ 或 Na_3AlF_6 。這相當於礦物冰晶石的成分。其熔點為 1000°C 。由兩側液相線所形成之峰，具有一定程度的尖銳特性。另一個化合物在 37.5% (分子) AlF_3 處，相當於成分為 $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ 。是一個隱峰。其熔點為 725°C 。但熔化後立即分解為冰晶石與含 40% (分子) AlF_3 的熔體，



兩個共晶點：一個是在 14% (分子) AlF_3 時，另一個是在 46.5% (分子) AlF_3 時。前者熔點為 885°C ，後者為 685°C 。

另外，也有的文獻記載還有第三個共晶，在 67.5% (分子) AlF_3 處，熔點為 640°C 。也還有相當於 $\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ (或 NaAlF_4) 的化合物存在，其熔點為 775°C 。

對於化合物 NaAlF_4 的存在，Г. А. 阿布拉莫夫等人持有否定的態度⁽¹⁾。但是，根據 E. H. 霍瓦特 (Howard) 等的研究， NaAlF_4 的存在是無可置疑的。E. H. 霍瓦特不僅

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

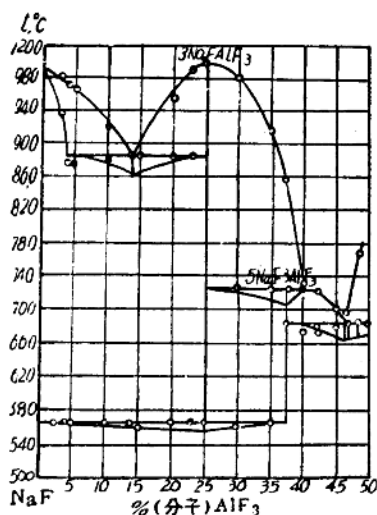


圖1—1 NaF—AlF₃ 系状态圖
(費道切夫与伊林斯基)

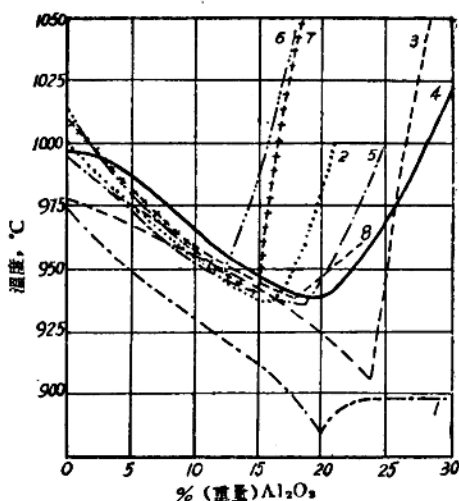
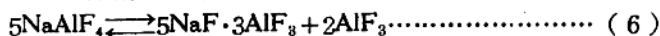


圖1—2 Na₃AlF₆—Al₂O₃ 系熔度圖
(根据不同学者的資料)

1—莫利真加烏埃爾；2—費道切夫与伊林斯基；3—巴斯卡里与德尼；4—罗林茨、雅布斯与埃特利；5—盧士与米阿克；6—馬紹維茨；7—倫金娜；8—德羅斯巴赫

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，也就自然引起许多人的兴趣，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。

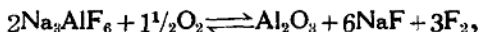
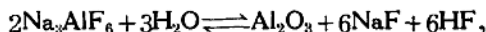
曾經有不下十名学者繪出了自己所得到的熔度圖。但是，值得深思的是，它們之間存在着很大的差別，几乎沒有两个是完全吻合的。这一点由圖 1—2 看得很清楚。那里举出了不同学者的資料。圖上只繪出了液相綫。

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。

В. П. 馬紹維茨 (Машовец) 研究了这种分歧的原因。他认为：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,就使所研究的熔体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 的选擇吸收,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,采用試剂純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。

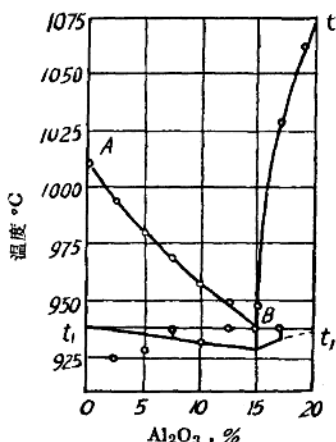


圖1—3 Na_3AlF_6 — Al_2O_3 系熔度圖
(З. Ф. 倫金娜)

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. Беяев, 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。

由偷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 $\rightleftharpoons$ $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ 晶体 + Al_2O_3 晶体。

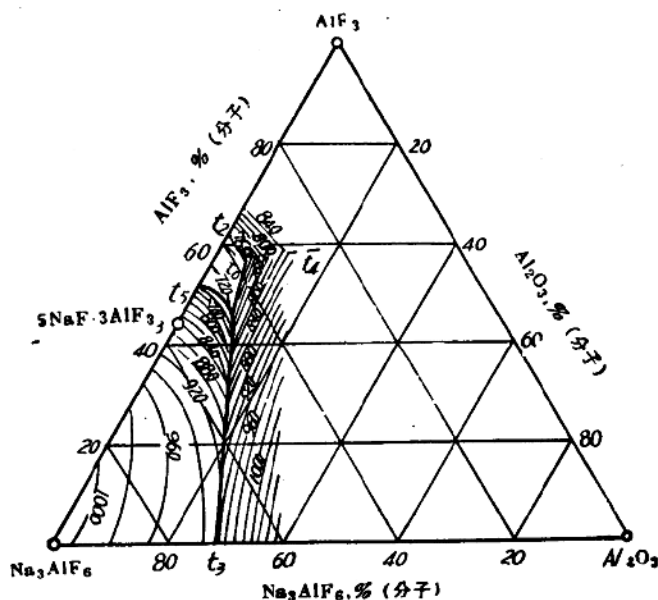


图 1—4 Na_3AlF_6 — AlF_3 — Al_2O_3 三元系熔度图（科斯丘科夫）

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 上繪出根據 А. И. 別路耶夫的研究所得到的相當於在 $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]$ 等於 2.7 與 2.2 時的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系液相相圖，圖上也相應地舉出倫金娜的曲綫 ($K=3$) 以茲比較。

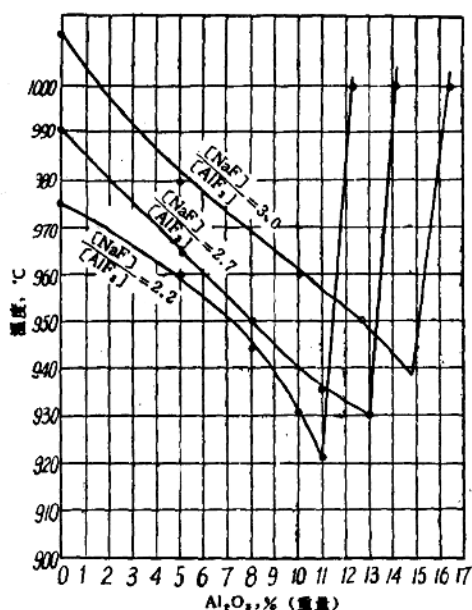


圖 1—5 $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]$ 不同的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系熔體的液相相圖

由那里看到，隨 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 $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]=3$ 時，在 1000°C 下 Al_2O_3 的溶解度為 16.5% (重量)，而在 $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]=2.2$ 時則為 12.2% (重量) Al_2O_3 。

此外，由那里還看到，在相同的 Al_2O_3 含量之下，初晶溫度隨冰晶石比的減小而降低。又，共晶點的位置隨冰晶石比的減小而向左下方移動。

由於工業鋁電解槽電解質中總是含有一定量的氟化鈣存在 (為了改善電解質性質故意加入的和由於原料中的雜質氧化鈣與電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 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系的熔度進行了研究。

圖 1—6 中舉出根據 Г. А. 阿布拉莫夫等人的研究所得到的結果。

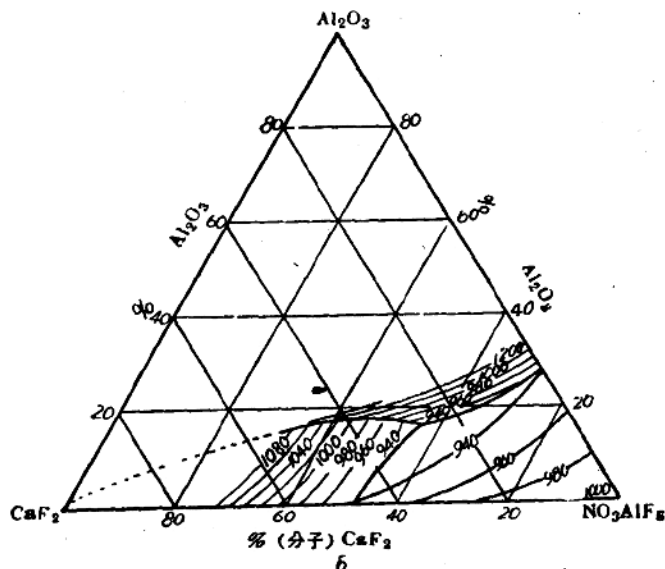


圖 1—6 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 三元系熔度圖 (阿布拉莫夫等)

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。

图 1-7 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. 别略耶夫所研究的在 $[\text{NaF}]/[\text{AlF}_3]=2.2, 2.5$ 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 浓度变化的图形, 对我们更有用处 (图 1-7)。

从图上看, 有 7% (重量) CaF_2 存在, 熔体的初晶温度又有所降低。与图 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镁的电解质的熔度, 以及同时含有氟化镁与氟化钙的电解质的熔度。前者的意义在于: 目前许多国家都采用 MgF_2 作为一种改善电解质性质的添加物 (如苏联等国家的铝厂), 后者在于: CaF_2 不论故意加入与否, 总是在电解槽中存在的。因此, 如采用 MgF_2 作为添加物, 则电解质中将必然是 MgF_2 与 CaF_2 共同存在。

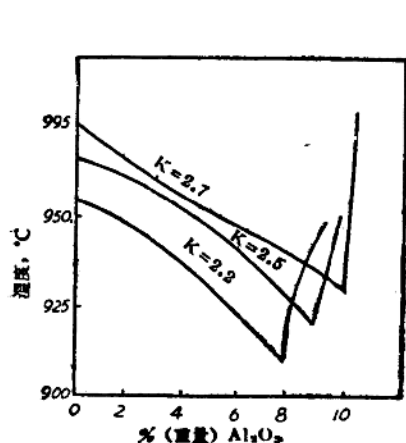


图 1-7 在不同的冰晶石比与固定的 CaF_2 含量之下 [7% (重量) CaF_2] $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$ 系的熔度图 (别略耶夫)

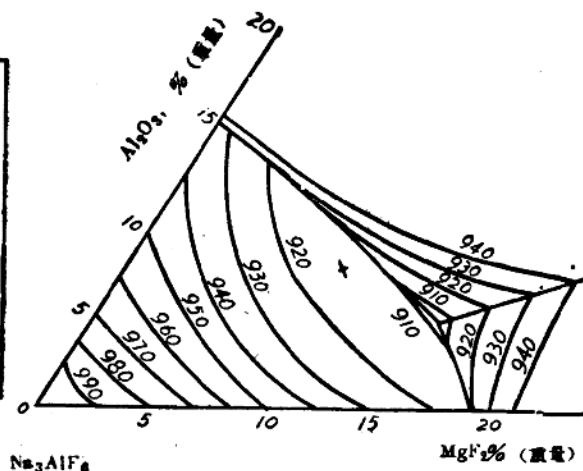


图 1-8 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgF}_2$ 三元系熔度图 (别略耶夫)

含 MgF_2 电解质的物理化学性质, 以及其在工业电解槽上应用的可能性业经比较详细地研究过 [1-4]。

图 1-8 上举出 A. И. 别略耶夫所得到的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgF}_2$ 三元系熔度图的冰

[1] А. И. Беязев и др., Труды Минцветметвохото. 1954 №24.

[2] А. И. Беязев, Физико-химические процессы при электролизе алюминия, 1947

[3] 邱竹贤, 氟化镁对铝电解过程的影响, 1956 (部分资料载东工有色金属, 1959.2)。

[4] О. К. Соколов, Известия ВУЗ, Цвет. Мет., №1 1960.

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 $30-40^{\circ}\text{C}$ 之间 (圖 1-9)。

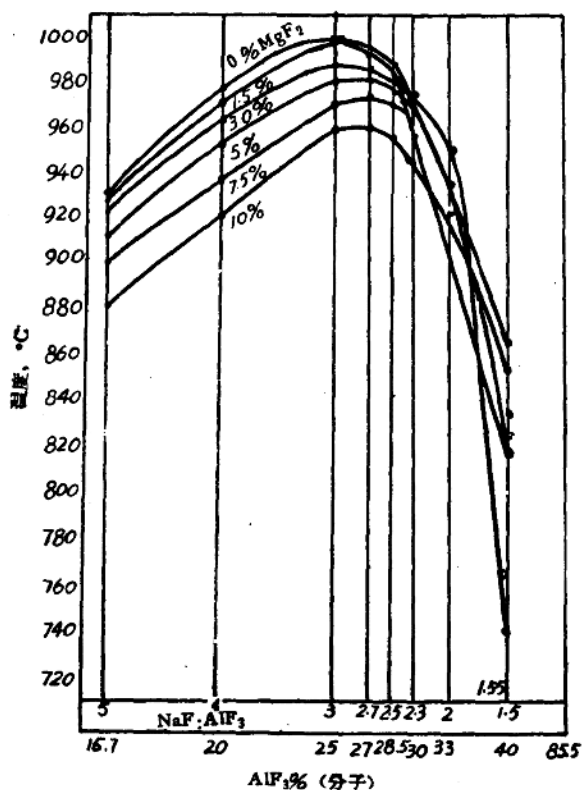


圖 1-9 MgF_2 对 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 系熔体初晶温度的影响 (別略耶夫等)

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。

下圖举出 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)。圖中还举出了 CaF_2 的相应曲綫 (虚綫)。

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。

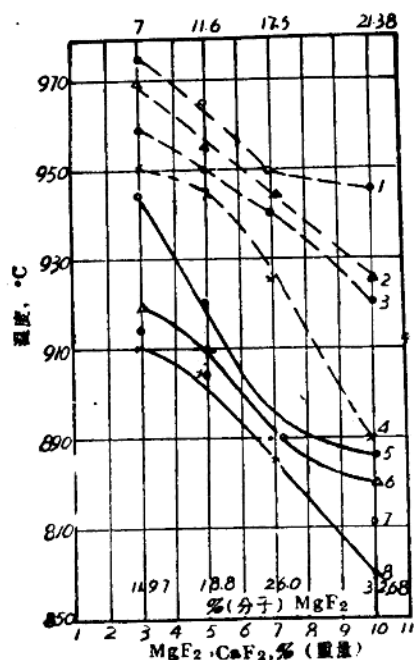


图 1—10 在不同的氧化铝含量之下 MgF_2 与 CaF_2 对冰晶石比 2.5 的熔体的初晶温度的影响 (别格耶夫等)

是随时在变化的。电解槽处理后到再一次阳极效应发生, 电解质初晶温度逐渐升高。这一点可以由 Н. И. 诺威科夫 (Новиков) 与 А. И. 别格耶夫的研究 (图 1—12) 看得很清楚。相应的数据举于表 2 [2]。

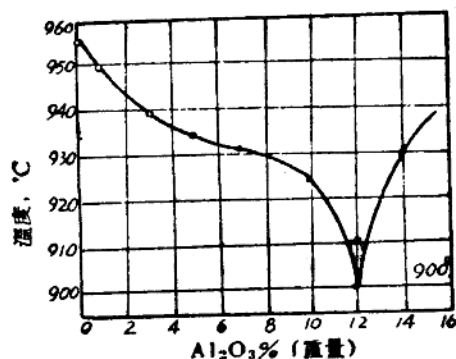


图 1—11 $[\text{2.5 NaF} \cdot \text{AlF}_3 + 5\% (\text{重量}) \text{CaF}_2 + 5\% (\text{重量}) \text{MgF}_2] - \text{Al}_2\text{O}_3$ “假二元系”熔度图

关于 MgF_2 与 CaF_2 对熔体初晶温度降低的共同影响, 可由图 1—11 看得很清楚。那里是 А. И. 别格耶夫, Е. А. 热姆邱仁娜 (Жемчужина) 与 П. А. 费尔萨诺娃 (Фирсамова) 所得到的所谓假二元系 $[\text{2.5 NaF} \cdot \text{AlF}_3 + 5\% (\text{重量}) \text{CaF}_2 + 5\% (\text{重量}) \text{MgF}_2]$ — Al_2O_3 的熔度图 [1]。

由图 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 时电解质中 Al_2O_3 的最大溶解度为 14%。

这一切都说明, 电解质保持酸性, 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。此时电解质的熔点可显著降低, 同时电解过程获得很大的稳定性。至于 MgF_2 含量与分子比的关系, 一般是提高分子比便可增多 MgF_2 的含量。

当然, 工业电解槽电解质的初晶温度,

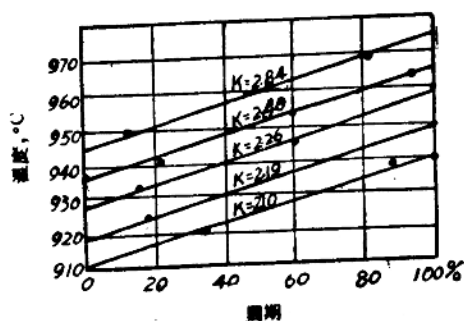


图 1—12 两次电解槽处理期间内工业铝电解槽电解质初晶温度的变化 (诺威科夫与别格耶夫)

[1] А. И. Беляев и др., Цветные металлы 1957.5. 70—74.

[2] Н. И. Новиков, А. И. Беляев, Цветные металлы, 1957.11. 46—52