

高等学校教学用书



轻金属冶金学

中 册

金属铝生产

中南矿冶学院冶金系轻金属冶炼教研组 编

27

冶金工业出版社

ACU89/04

高等学校教学用书

輕金屬冶金学

中 册

金屬鋁生产

中南矿冶学院冶金系輕金屬冶煉教研組 編

冶金工業出版社

出版者的話

几年来在党的正确领导和亲切关怀下，我国的輕金屬冶金工業已經从無到有地建立起来，并且逐渐在我国的国民經济中佔居愈来愈重要的地位。与此同时，一个又紅又專的輕金屬冶金工作者队伍也在逐漸成長壯大起来。随着我国輕金屬冶金工業的日益發展，对于一本能够反映我国輕金屬冶金工業現狀和生产实际，符合于我国教学特点的高等学校教科書的需要就愈来愈迫切了。这里我們特請中南矿冶学院冶金系輕金屬冶煉教研組編写了这套“輕金屬冶金学”（試用本）。根据該校的教学計劃和教学大綱，本書是根据普通課和專門化課做为專門課程講授的原則編写的。全書共分为三冊：上冊为第一篇——氧化鋁生产；中冊为第二篇——金屬鋁生产；下冊为第三篇及第四篇——鎂及稀有輕金屬生产。

本書可用作高等学校輕金屬冶金專業的試用教材，各有关企業的工程技术人员也可以用做参考讀物。

本書由于編写和出版時間都很倉促，一定有不少缺点和錯誤，希讀者指正。

輕金屬冶金学 中冊

金屬鋁生产

中南矿冶学院冶金系

輕金屬冶煉教研組 編

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

北京市印刷一厂印 新华書店發行

1959年12月 第一版

1959年12月北京第一次印刷

印数 2,520 冊

开本 787×1092 $\frac{1}{16}$ • 400,000 字 • 印張 17 $\frac{1}{16}$

統一書号 15062·1842 定价 1.60 元

中 冊 目 录

第二篇 金屬鋁生产

第十三章 电解質的物理化学性質	1
§ 59. 固体鹽类及熔鹽的結構	2
§ 60. 电解質的熔度	9
§ 61. Al_2O_3 在冰晶石熔体中的行为	17
§ 62. 电解質的密度与粘度	22
§ 63. 电解質的导电度	26
§ 64. 熔融电解質的表面張力与湿润性	30
§ 65. 熔融电解質与金屬鋁的交互作用 (鋁的損失)	38
第十四章 冰晶石氧化鋁熔体电解理論	43
§ 66. 冰晶石氧化鋁熔体的結構与电流傳輸机理	43
§ 67. 冰晶石氧化鋁熔体中的电动势	44
§ 68. 鋁电解槽中的电极过程	55
§ 69. 电解煉鋁时的电流效率和电能效率	68
第十五章 电解制鋁工艺	78
§ 70. 鋁电解槽的構造与發展	78
§ 71. 近代鋁电解槽	80
§ 72. 鋁电解槽的操作	85
§ 73. 电解槽的安裝与开动	102
§ 74. 鋁电解槽的使用期限与拆卸	112
§ 75. 鋁的氯化与鑄錠	115
§ 76. 电解煉鋁时的輔助作業	122
第十六章 鋁电解厂 (車間) 的設計基础	125
§ 77. 鋁电解槽的計算	125
§ 78. 鋁电解槽的計算范例	139
§ 79. 关于厂址及工厂生产能力的選擇决定	164
§ 80. 直流电源的選擇	165
§ 81. 电解槽系列电力制度的選擇	167
§ 82. 系列中电解槽的配置及車間基本尺寸之決定	171
§ 83. 运输工具的選擇	175
§ 84. 通風設備的選擇	176
§ 85. 輔助工場的决定	177
§ 86. 技术經濟核算	179

第十七章 鋁的精煉	182
§ 87. 鋁精煉法的發展	182
§ 88. 鋁電解精煉的理論	190
§ 89. 鋁電解精煉工藝	206
§ 90. 再生鋁的電解精煉	216
§ 91. 制取超純度鋁的方法	221
第十八章 鋁及其合金的電熱熔煉	226
§ 92. 電熱法在鋁冶金方面的應用	226
§ 93. 電熱熔煉鋁硅合金的物理化學基礎	227
§ 94. 鋁硅合金生產工藝	245
§ 95. 硅鋁盟的制煉	258
§ 96. 自鋁硅合金及含鋁金屬廢料中提取純鋁	261

第二篇 金屬鋁生产

第十三章 电解質的物理化学性質

电解溶解于熔融冰晶石中的氧化铝，即电解冰晶石氧化铝熔体，是現今制煉金屬鋁的最主要方法。

电解氧化铝煉鋁时，以冰晶石作为熔融介質可以充分完全地滿足电解煉鋁过程的主要要求：

(1) 冰晶石的組成中不含有比鋁更正电性的金屬，这样的金屬于电解时 会在 陰極上析出而使所得的鋁不純；

(2) 熔融冰晶石能很好地溶解氧化铝，并与氧化铝形成熔度 ($930\sim 1000^{\circ}$) 与 金屬鋁熔点 (660°) 相接近的熔体；

(3) 熔融冰晶石和冰晶石氧化铝熔体的密度都小于熔融鋁的密度；这在頗大程度上有利于获得較好的电解指标，并使电解槽的構造簡化；

(4) 冰晶石氧化铝熔体具有足够的流动性（粘度很小），这有利于电 解时 生成的各种气体自电解質中析出，并有利于电解質各項成分迅速扩散而保持电解質的組成均匀；

(5) 冰晶石氧化铝熔体的导电性相当良好，这使得电解时在熔融电解質層中的电压降不大；

(6) 冰晶石与炭質陽極及陰極都不發生化学作用；

(7) 在电解溫度下，熔融冰晶石的揮發性比較小；

(8) 冰晶石和冰晶石氧化铝熔体都不吸湿。

在以上所述各个方面，冰晶石都优于别的熔融介質，所以历来企圖以其他鹽类代替冰晶石的嚐試都沒有成功。因此，在現代鋁工業上电解氧化铝煉鋁时，熔融冰晶石是氧化铝的唯一溶剂。

电解煉鋁已有 70 余年的历史。在最近 20~30 年間，無論是理論研究抑或是生产技术，都取得了重大發展。电解質的組成則由最初的冰晶石氧化铝熔体逐漸演变为以冰晶石氧化铝为主体的多成分电解質；这种演变給电解煉鋁工業帶來了良好的技术經濟效果。要能够理解、控制和改善电解煉鋁过程，必須知道电解質的物理化学性質及其对电 解过程的影响。因此，关于电解質的物理化学性質的探討是極為重要的。

§ 59. 固体鹽类及熔鹽的結構

对熔融电解質（混合熔鹽）的物理化学性質有重大影响的是熔鹽的本性及其結構。近代的研究結果表明，只有从熔鹽本性及其結構出發，才能正确了解熔鹽各种物理化学性質的實質。

現代关于熔鹽本性的概念是建立在結晶化学的基础上的。根据在离熔鹽凝固点不远的溫度下、熔鹽的結構与该鹽类在固态时的結晶結構相近似这一特点，在一定条件下可以引用結晶化学的規律来闡明熔鹽的本性及其結構。因此，在研究电解質的物理化学性質之前，宜先从結晶化学的一般規律出發去探討熔鹽的本性及其結構。

1. 固体鹽类及氧化物的結構

根据近代結晶化学，晶体可按两种主要标准加以分类，其中对我們有意义的是按化学鍵把晶体分类。按照晶体中化学鍵的类型，可以把晶体分为四类：（1）离子晶体；（2）原子晶体；（3）分子晶体；（4）金屬晶体。

在离子晶体中，正离子和負离子交替地排列在晶格的結点上，靠离子鍵即靠电荷相反的离子間产生的静电引力的作用互相联系起来。在原子晶体中，排列在晶格結点上的質点是中性原子，这些中性原子靠强大的原子鍵（共价鍵）的力互相联系。在分子晶体中，排列在晶格結点上的質点是分子，这些分子靠分子鍵的力即靠分子与分子間的相互引力（范德华氏力）互相联系。在金屬晶体中，排列在晶格結点上的質点是金屬正离子，这些金屬正离子靠离子与自由电子之間的相互引力的作用而連結在一起。

大多数無机鹽类都是离子鍵型化合物。由于离子鍵的力很大，所以离子鍵型化合物的硬度和熔点一般都較高。这一类化合物的結晶構造，与構成晶体的各种离子的半徑的大小、数量关系及相互影响有关。

不同号的离子因静电引力的作用而互相靠近，但靠近到一定距离后，由于电子層的穿插其間又产生排斥力，当引力与排斥力平衡时，离子便不再靠近，此时可以將离子最外面的电子層設想为一定的作用圈，其他离子不能侵入圈內，此作用圈的半徑即为离子半徑。各种元素的离子半徑数值見表97。从該表所列数据可見，元素的离子半徑与元素在周期系中的位置有关，即随其电子層的結構改变而变化，一般有如下的規律：

- （1）在同一周期中（橫排），离子半徑随正电荷的增加而遞減。
- （2）在同一族中（縱列），离子半徑随元素的原子序数的遞增而增大。
- （3）在周期表中为若干对角綫所貫穿的元素，其离子半徑近乎相等。
- （4）同一元素，其价电子不同时离子半徑也不同。例如， S^{2-} 的离子半徑为 $1.74 \text{ \AA}$ ， S^{4+} 的則为 $0.34 \text{ \AA}$ 。可見同是一种元素，其陰离子半徑較大，陽离子半徑則較小。

从表 97 也可以看出，所有陽离子半徑都介于 $0.1 \sim 1.7 \text{ \AA}$ 之間，陰离子半徑則介于 $1.3 \sim 2.5 \text{ \AA}$ 之間。在晶体中，陰离子半徑总是大于陽离子半徑的，所以陰离子的排布，对于結晶的構造形式起決定作用。

为了形成最穩定的晶体，晶体中的質点总是尽可能互相靠近，以便佔有最小的体

元素的离子半径, Å

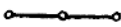
表 97.

离子的电子层结构	离 子 的 电 荷									
	2-	1-	0	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+
		H 1.54	He 1.22	Li 0.78	Be 0.34	B 0.20	C 0.15			
2, 8	O 1.32	F 1.33	Ne 1.60	Na 0.98	Mg 0.78	Al 0.57	Si 0.39	P 0.34		
2, 8, 8	S 1.74	Cl 1.81	Ar 1.91	K 1.33	Ca 1.06	Sc 0.83	Ti 0.64	U 0.59	Cr 0.52	Mn 0.46
2, 8, 18				Cu 0.96	Zn 0.83	Ga 0.62	Ge 0.44	As 0.47	Se 0.42	
2, 8, 18, 8	Se 1.91	Br 1.96	Kr 2.01	Rb 1.49	Sr 1.27	Y 1.06	Zr 0.87	Nb 0.69	Mo 0.62	
2, 8, 18, 18				Ag 1.13	Cd 1.03	In 0.92	Sn 0.74	Sb 0.62	Te 0.56	
2, 8, 18, 18, 8	Te 2.11	I 2.20	Xe 2.20	Cs 1.65	Ba 1.43	La 1.22	Ce 1.02			
2, 8, 18, 32, 18				Au 1.37	Hg 1.12	Tl 1.05	Pb 0.84	Bi 0.74		
2, 8, 18, 32, 18, 2					Pb 1.32					

积, 因为只有在条件下晶体中质点间的位能才最小(晶体的内能也最小), 晶体才处于最稳定状态。在离子化合物晶体中, 阴离子远大于阳离子。所以一般是阴离子作最紧密排列, 而阳离子则填充于阴离子的间隙中, 以形成最稳定的晶体。

离子的配位数即某一离子周围最相接近的异号离子的数目, 对晶体的结构也有很大关系。在离子化合物晶体中, 离子的配位数主要取决于阴离子及阳离子的相对大小, 即取决于阳离子与阴离子的半径比。表98所列是表明化合物的晶体构造与阳、阴离子半径比或离子配位数的关系的范例。此外, 离子的配位数还受温度、压力及离子的极化状况的影响。

由于离子都带有电荷, 所以每一个离子都产生一个电场, 因此, 每一个离子都经常处在周围离子的电场中。在这种外电场的作用下, 离子的外层电子由于与原子核结合较松, 将与原子核发生相对位移而造成外电子层的变形。变形的结果, 电子不复对称地排布在核的周围, 因而使离子具有一定的极性。此种现象称为离子的极化。离子除了会受到别的离子的电场的作用而极化以外, 还可以产生电场使其附近的离子极化。不同离子由于电子层的构造不同, 其极化性能也不同。当电场强度相同时, 带正电荷较多的离子变形较小, 较难发生极化, 例如, Be^{2+} 较 Li^+ 、 Na^+ 难于极化; 当电荷相同而离子半径不

$r_{\text{陽}}/r_{\text{陰}}$	配位数	陰 離 子 排 布 形 式	舉 例
0~0.155	2	 直线形	CO_2
0.155~0.225	3	 三角形	$\text{Ca}[\text{CO}_3]$
0.225~0.414	4	 四面体	$\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$
0.414~0.732	6	 八面体	NaCl
0.732~1	8	 立方体	$\text{CsCl}, \text{CaF}_2$

等时，离子半径小者变形较小，较难于极化，而离子半径大者则变形较大，较易于极化。例如， Li^+ 较 Na^+ 难于极化， S^{2-} 较 O^{2-} 易于极化等等。至于离子的极化力，即使别的离子变形的能力，则不论是阳离子或者是阴离子，都是带电荷较多者极化力较大；当电荷相同时，则离子半径较小者极化力也较大，因为离子半径较小，则电场较强，因而极化力也较大。

总结以上所述，一般可认为阴离子因离子半径大而常常发生极化，阳离子则因为离子半径小、电荷集中而常起使别的离子发生极化的作用。阳离子总是使阴离子发生极化。如果阳离子的极化力和变形性都很大，则阳离子于使阴离子发生极化的同时，变形的阴离子也会使阳离子显著极化。表99所列是某些离子的极化度 P 。离子的极化度 P 愈大，即电子与原子核的结合愈松，因之该离子也就愈容易发生极化。一个离子使另一个离子发生极化或者离子交互作用而一同发生极化的结果，将使晶体中离子键所佔的分数减少（出现了一部分原子键），并使离子间的距离缩短，甚至引起晶体结构的改变，从而影响到该离子化合物的熔点、密度等性质。

现有关于晶体结构的材料表明，绝大多数固体盐类及氧化物都是离子晶格化合物。从以上所述可见，这一类化合物的构造，可以扼要地描述如下：离子晶格系由带电荷的阳离子和阴离子所构成；阳离子和阴离子靠静电引力紧紧地互相联系。离子晶格主要由阴离子决定其几何形状。阴离子按最紧密排列原理堆积，而阳离子则填充于阴离子的间隙中。每一阳离子为阴离子所包围，阴离子和阳离子之间的距离决定于它们的半径之和，而阳离子周围的阴离子数目（配位数）则决定于它们的半径比（ $r_{\text{陽}}/r_{\text{陰}}$ ）。

为了使构造具有最小位能而又最稳定，在晶体中离子间的正负电荷是力求平衡的，

离子的極化度 ($P \times 10^{24}$ 厘米³)

表 99

	H ⁻	He	Li ⁺	Be ²⁺		
	1.84	0.206	0.029	0.008		
O ²⁻	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺
2.74	0.96	0.304	0.187	0.103	0.065	0.043
S ²⁻	Cl ⁻	Ar	K ⁺	Ca ²⁺		
8.94	3.57	1.65	0.888	0.552		
Se ²⁻	Br ⁻	Kr	Rb ⁺	Sr ²⁺		
11.4	4.99	2.54	1.49	1.02		
Te ²⁻	I ⁻	Xe	Cs ⁺	Ba ²⁺		
16.1	7.57	4.11	2.57	1.86		

即陽离子的电荷与其周围陰离子的相应电荷互相平衡。同时，电价高而半径小的离子趋向于彼此相距最远，因为只有这样，离子間的排斥力才最小，構造才最稳定。此外，离子晶体的構造还显著地受离子的極化性能的影响。

因此，决定固体鹽类的結晶構造的主要因素为：

- (1) 構成晶格的不同离子之間的数量关系；
- (2) 离子半径的大小；
- (3) 离子之間的相互影响，特别是極化作用的影响。

第一个因素的影响，可以从 AB 型化合物的結晶構造和 AB₂ 型化合物的結晶構造迥然不同得到說明。因为在这两种类型化合物中，由于不同离子的数量关系不同，离子的半径也發生了改变。

关于第二个因素即离子的大小对結晶構造的影响是明显的。一方面离子的大小特别是陰离子的大小，直接关系到它們按不同形式作最紧密排列。另一方面，当陽离子和陰离子的半径比發生变化时，陽离子周围最接近的陰离子数目即随之变化，即陽离子的配位数随之發生变化，結果將使結晶構造由某一类型改变为另一类型（參閱表 98）。

第三个因素或离子的極化作用的影响，也在于改变离子半径和陽、陰离子的半径比。离子变型的結果，其半径或者离子之間的距离也隨而發生变化，因而影响到离子在晶体中的排佈，即影响晶体的構造。除此以外，与溫度有直接关系的离子本身的热振动，对結晶構造也有重大影响。在晶格中，每一离子都在相应的晶格結点上發生連續的热振动。这种热振动使得离子間的距离不时發生变化，因而使得在該离子中产生更强的偶極（即極化現象更显著）。如果相鄰的离子对这一离子的極化作用小，并且这一离子本身的变形也小，則該离子的偶極也很小。由于产生这样的偶極而引起的对鄰近異号离子的額外引力，將不足以破坏該离子的振动規律；該离子仍留于原位上，結晶構造也不改变。反之，如果相鄰离子对該离子的極化作用以及該离子本身的变形都很大，則在該离子中产生的偶極便很大，对最相接近的異号离子的引力便增大到使得該离子的振动規律遭到破坏。随着两个离子的靠近，晶格的構造將改变。由此可見，离子本身的热振动促进了离子的極化作用。随着离子極化作用的增大，离子間的距离便縮短，达到一定数值。

时，配位数將减小，离子將重新排布而引起晶格的突变。

在極化作用的影响下，离子晶格化合物中的鍵并不都是离子鍵，而或多或少地有一些原子鍵（共价鍵）。实际上在晶体中很少只有一种化学鍵的結合，而常常是多种鍵的結合。

在离子晶体中，离子間結合力的大小可用晶格能来表示。晶格能的大小直接影响到晶体的許多性質，如熔点、揮發性、硬度等等。

晶格能是指一克分子某种离子化合物的質点从相互远离的气态結合成离子晶体时所放出的能量。晶格能的簡略計算公式如下●：

$$U = 256.1 \frac{\Sigma n \times W_1 \times W_2}{r_1 + r_2} \text{ 千卡/克分子}$$

在上式中， Σn ——該化合物的一个分子中的离子数目；

W_1, W_2 ——陽离子及陰离子的价电子数；

r_1, r_2 ——陽离子及陰离子的半徑。

从上式可見，晶格能系取决于構成化合物的一个分子的离子数量、离子半徑的大小以及离子間的静电引力。

引用晶格能的概念可以定量地說明結晶構造的特征。

对电解煉鋁有重要意义的是氧化鋁、氟化鋁及冰晶石等离子晶格化合物。

在氧化鋁（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）的晶格中，六个氧离子位于八面体的頂点，一个鋁离子填充于八面体的中心，每一个氧离子又为四个構成一个四面体的鋁离子所包围，如图 164 所示。

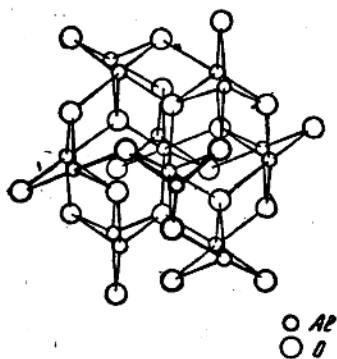


图 164 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶格

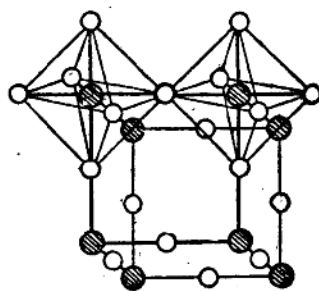


图 165 AlF_3 的晶格

在氟化鋁的晶格中，每一个鋁离子为六个位于八面体頂点的氟离子所圍繞，而每一个氟离子則同两个鋁离子相联接并为两个相鄰的八面体所共有（图 165）。

在冰晶石的晶格中，排列成稍微变形的八面体的 AlF_6^{3-} 离子位于晶格的結点上（图 166）。在晶格中， F^- 与 Al^{3+} 离子之間的平均距离为 $1.8\text{\AA}$ ，而 F^- 与 Na^+ 离子之間的平均距离則为 $2.4\text{\AA}$ 。

冰晶石有兩種同質異構体——單斜系的（低溫时稳定的）和立方系的（高溫时稳定

● 此式仅适用于不含有高極化度离子的二元化合物。

的)。天然冰晶石屬單斜晶系，人工合成的冰晶石則屬立方晶系。

以上所述都是理想的結晶構造。在真實晶体中則大多數存在着一一定的偏差，这种偏差主要表现在晶体的外形發生某些歪扭及晶体的内部結構存在着某些缺陷。

晶体内部存在着缺陷是引起固态晶体导电现象的原因之一。电流在固态晶体中傳輸的机理可以有兩種：即自由电子傳輸和离子傳輸。前者起主要作用，而後者的作用一般說來是很小的。

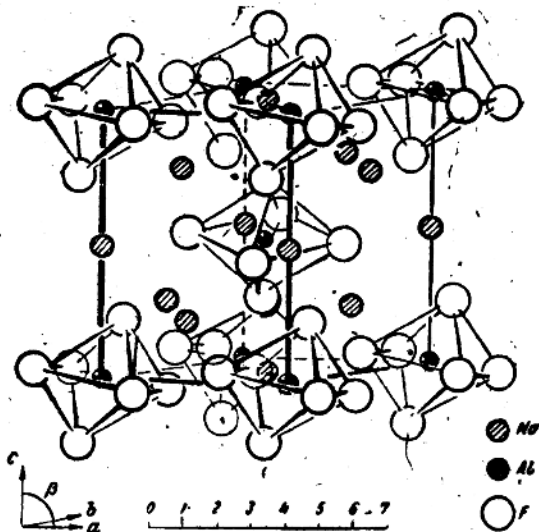


圖 166 冰晶石的結晶構造

固态离子晶格化合物的导电性是很小的，它們之所以还具有某些微弱的导电性，是与晶体中存在有缺陷有关的。这样的缺陷有兩種类型，一为富連克里缺陷(Дефект Френкеля)，其特征是离子

特别是陽离子离开了晶格結点而存在于晶格結点之外的某些部位上；陽离子原来所佔据的結点是空着的(即陽离子数与空穴数相等)。富連克里缺陷如圖 167 所示。另一类缺陷为肖特基缺陷(Дефект Шоттки)，其特征是在原来为陽离子或陰离子佔据着的晶格結点上存在着空穴，而陽离子的空穴数与陰离子的空穴数相等(如圖 168)。

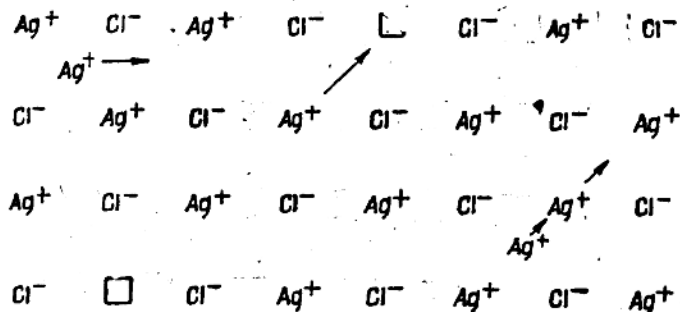


圖 167 AgCl晶格的缺陷(根据富連克里)

肖特基缺陷(Дефект Шоттки)，其特征是在原来为陽离子或陰离子佔据着的晶格結点上存在着空穴，而陽离子的空穴数与陰离子的空穴数相等(如圖 168)。

在外电場的作用下，离子將沿一定的方向移动填补空穴。随着离子的移动(空穴向相反方向移动)就产生电流。但由于离子从其原来的位置轉移到空穴时必须克服障碍，所以固态离子晶体为电的不良导体，或者說它們的导电性很微弱。

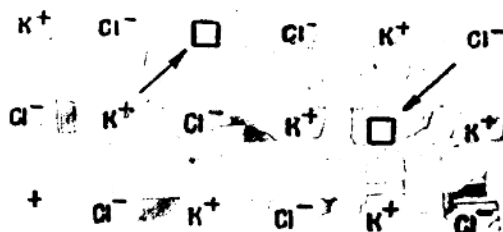


圖 168 KCl晶格中的缺陷(根据肖特基)

2. 熔融鹽的結構

研究熔鹽結構時，不可避免地會涉及到液體的結構理論。遺憾的是現今還沒有一個比較成熟的一般性的液態學說，這是由於液體結構十分複雜的緣故。現代的關於液態的理論是在液態（在離其凝固點不遠的溫度下）和固態相似的基础上發展起來的。

用 x 射線研究熔鹽的結果表明，在接近其凝固點的溫度下，熔鹽中的質點排列與該鹽類的固態晶體中的質點排列相似。因此可以設想，熔鹽的結構與晶體的結構是有某些共同的規律的。

上述現象可以用富連克里關於液體的學說來解釋。富連克里在研究關於液體與固體結晶相似的問題時，引用了晶體結構的近程規律（Ближний порядок）和遠程規律（Дальний порядок）的概念。所謂近程規律是指某質點被周圍最近的異號質點所圍繞。而遠程規律則是質點間這種最近圍繞的排列方式在空間有規則地重複而形成結晶格子。以 NaCl 晶體為例，在 NaCl 晶體中，所有 Na 周圍的 Cl 的排列是一樣的，這一規律叫做近程規律；而 Na 與 Cl 的這種排列方式在空間有規則地重複而形成 NaCl 的結晶格子，這一規律稱為遠程規律。晶體的特征是既具有近程規律又具有遠程規律。

富連克里認為，當晶體熔化時，即當晶體向液體轉化時，晶體中質點的遠程規律消失，而液體僅保持不同程度的近程規律。因此，液體失去了一系列晶體的性質（如硬度、各向異性等等）。但晶體的某些重要特性仍為液體所保持。

必須指出，只有在離液體凝固點不太遠的溫度下，才能應用固體結構的規律來說明液體的結構。隨著溫度的升高，晶體結構規律的概念愈來愈不適用於液體，因為在接近液體沸點的高溫下，液體的性質便與氣體相近似，因而不具有晶體的某些性質。

上述情況也適用於鋁電解槽電解質，因為在電解煉鋁的情況下，熔融電解質的溫度離其凝固溫度不很遠。

從現代的液體結構的觀點出發，影響液體結構的因素主要有以下二項：（1）溫度的影響；（2）極化作用的影響。

當溫度升高時，固體鹽類的質點在晶格結點上的熱振動加劇，質點間的鍵力減弱，質點間的距離相應增大。達到一定溫度時將引起質點的重新排列，這就是某些晶體發生再結晶作用的原因。當溫度繼續升高到接近和到達固體鹽類的熔點時，晶體便開始熔化，質點在晶體中的遠程規律消失，只保持近程規律。此時，物質的體積有所增大，至完全熔化時體積約增大10%。雖然如此，仍可認為質點在熔體中有一定程度的緊密排列。

必須指出，熔體中按某種規律排列的質點數目，要比晶體中這種質點的數目少得多。這就是許多熔鹽有良好導電性的原因。

當進一步升高溫度時，熔體中質點間的鍵受到很大的破壞，質點的近程規律已不完整，無羈絆的質點更為增多，熔體的導電性因而更為良好。當溫度升高到接近熔鹽的沸點時，熔體的比容便很大，遠程規律和近程規律都已消失，熔體的性質不復與固體相似，而變為具有氣體的某些特性了。

像固態晶體的結構一樣，熔鹽的結構也受熔體中質點間的相互作用的影响。隨著溫

度的升高，熔体中質点間的相互作用也愈大，極化作用对熔体結構的影响就愈显著。在熔融状态下，离子有更大的可能重新排列，这种排列总是向消耗能量最小、結構最为稳定的形式發展。这样，由于熔体中極化性能不同的离子相互作用而产生离子团（絡离子），熔体的結構便相应地發生改变。以冰晶石为例，当冰晶石熔化时，熔体中有 Na^+ 、 AlF_6^{3-} 及一部份 Al^{3+} 和 F^- 离子，它們之間將相互發生作用。在接近凝固点的溫度下，熔融状态的冰晶石并不基本上保持相当于固体冰晶石結構的近程規律，而是由其他可能产生的絡离子如 AlF_5^{2-} 、 AlF_4^- 、 AlF_3 等所組成的熔体，因之 Al^{3+} 的配位数不复为 6，而为 5、4、2 等等。这时熔体已不具有冰晶石的結構特征，这是离子間發生相互作用的結果。另一个实例是 Al_2O_3 溶解于熔融冰晶石中后形成各种各样的絡离子。許多研究工作者研究过 Al_2O_3 在冰晶石熔体中存在的性質問題。在不同时期，不同研究工作者曾經設想 Al_2O_3 在这种条件下是形成 Al^{3+} 、 O^{2-} 、 AlO_2^- 、 AlO^+ 等比較簡單的离子，以及形成像 $\text{AlF}_5\text{O}^{4-}$ 或 $\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{O}_3^{2-}$ 这样的更复杂的离子。根据上述关于熔鹽結構的見解，認為 Al_2O_3 在溶解于冰晶石的初期最可能是离解为 Al^{3+} 和 O^{2-} 这二种离子，由于这些离子的电荷多而半径又小，所以能够强烈地相互作用，結果这些离子中的一部份首先聚集成最簡單和最稳定的絡离子 AlO_2^- 和 AlO^+ ，随后自然还可能生成更复杂的絡离子 $\text{AlF}_5\text{O}^{4-}$ 或 $\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{O}_3^{2-}$ 等等。

除了溫度和鹽类的本性之外，比容也对熔体的結構發生影响。熔鹽不同于固体鹽类的是它有較大的比容。与固体相比較，熔体有过剩的容积，即所謂“液体的自由容积”，使得离子有可能作更大的热运动，使得离子有充裕的場地 进行重新排列，使得熔体中的無序离子数目随着溫度的升高而有可能增多等等。因之，熔体的結構便更可能發生改变。

§ 60. 电解質的熔度

在电解煉鋁的場合下，降低电解过程的溫度；即在更低的溫度下进行电解，無疑將使电解生产的指标提高和使电能消耗降低而取得更良好的經濟效果。要降低电解溫度，首先必須降低电解質的初晶溫度。因此，研究电解質的熔度是有很大实际意义的。

現代电解煉鋁所用的电解質是多成分的混合熔鹽；其中主要为冰晶石(Na_3AlF_6)，并加有不同数量的 Al_2O_3 、 AlF_3 、 MgF_2 、 CaF_2 等，并有建議添加 NaCl 、 BaCl_2 、 LiF 、 BeF_2 的，这些电解質成分以不同的比例構成二元、三元或多元熔鹽系。所有上述这些电解質成分都是主要靠离子鍵結

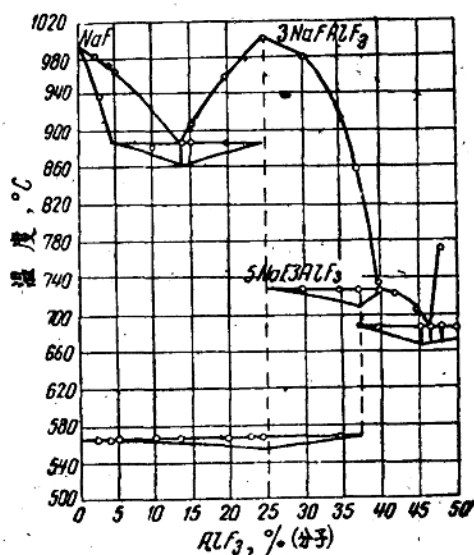


圖 169 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 系熔度圖 (根據 П.П. 費多齊也夫及 Б.П. 依林斯基的資料)

合的离子化合物，具有离子化合物的特性，在熔化时成为离子熔体。

NaF-AlF₃系 对电解炼铝有重要意义的 NaF-AlF₃ 二元系熔度图，经过不同研究工作者多次的研究，所得结果很相接近，因此，可以认为已经很确实地确定了。图 169 所示为 NaF-AlF₃ 系的熔度图。对于这个二元系，过去只研究至 AlF₃ 含量为 48.5% (分子) 为止，因为当 AlF₃ 在混合物中的含量再增大时，由于 AlF₃ 的强烈挥发很难进行研究。

NaF 的熔点为 990°C。在 AlF₃ 为 14% (分子) 处出现第一个共晶体，其熔点为 880°C。在 AlF₃ 为 25% (分子) 处形成熔点为 1000° 的化合物冰晶石，其位置相当于熔度图上液相线的显著极大。在 AlF₃ 含量为 37.5% (分子) 处形成另一化合物亚冰晶石 (5NaF·3AlF₃)，亚冰晶石的组成相当于转变温度为 725° 的隐藏极大。当温度超过 725° 时亚冰晶石即分解。在 AlF₃ 为 46.5% (分子) 处出现第二个共晶体，其熔点为 685°。

Na₃AlF₆-Al₂O₃系 电解炼铝所用的电解质是以 Na₃AlF₆-Al₂O₃ 系为主的熔体。由于这一系熔体对电解炼铝的重要实际意义，所以多年来有许多学者进行过研究。但不同研究工作者所得的数据有很大分歧。图 170 所示是根据不同研究工作者的数据绘制的 Na₃AlF₆-Al₂O₃ 系熔度图液相线。

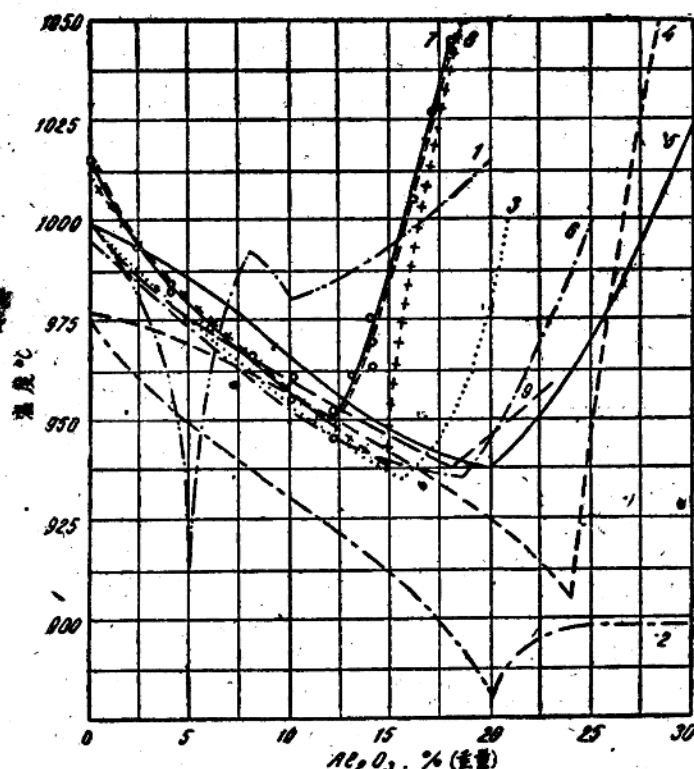


图 170 Na₃AlF₆-Al₂O₃ 系熔度图
(根据不同研究工作者的数据)

图 171 所示。从该图可见，Na₃AlF₆-Al₂O₃ 系是一个简单的二元共晶系，共晶点温度为 938°，Al₂O₃ 含量为 14.8% (重量)。1000° 时氧化铝在冰晶石中的溶解度约为 16.5%

苏联学者 B. П. 馬紹維茨認為产生这些分歧的主要原因，是当熔融状态的冰晶石同空气中的水蒸汽接触时有一部份按下列反应式分解：

$$2\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NaF} + 6\text{HF}$$

$$\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NaAlO}_2 + 2\text{NaF} + 4\text{HF}$$
 由于不同研究工作者进行试验时，在防止熔融冰晶石同空气接触方面的严密程度不一，所以所得的结果便有所不同。此外，某些研究工作者所用的原料不够纯和所用坩埚的制造材料不同，也会引起一些误差。1935年3.Ф. 倫金娜在周密地将冰晶石氧化铝熔体同空气相隔绝的情况下进行了研究。所得的 Na₃AlF₆-Al₂O₃ 系统图如

(重量)。在电解煉鋁實踐上，為了避免在槽底（陰極）上形成有害的沉淀，電解質中的 Al_2O_3 含量一般不超過 8~10%。

$\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ 系 AlF_3 是現代電解煉鋁工業上最常用的電解質添加劑之一。加 AlF_3 于冰晶石氧化鋁熔體可降低熔體的熔度。圖 172 所示是 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ 系熔度圖。從該圖可見，在該三元系中有四個初晶區，即氧化鋁初晶區 ($\text{Al}_2\text{O}_3 e_3 e_1 e_4$)、冰晶石初晶區 ($\text{Na}_3\text{AlF}_6 e_3 e_1 e_2$)、 AlF_3 初晶區 ($\text{AlF}_3 e_2 e_0 e_4$) 及亞冰晶石初晶區 ($e_2 e_0 e_1 e_3$)，並有二個三相平衡點：三元包晶點 e_1 ，轉變點的溫度為 710° ，組成為 45.0% (分子) Na_3AlF_6 、7.9% (分子) Al_2O_3 和 47.1% AlF_3 ；三元共晶點 e_0 ，共晶點溫度為 678° ，組成為 37.2% (分子) Na_3AlF_6 、5% (分子) Al_2O_3 和 57.8% (分子) AlF_3 。從圖 172 可見，在冰晶石初晶區內，熔體的結晶溫度由冰晶石

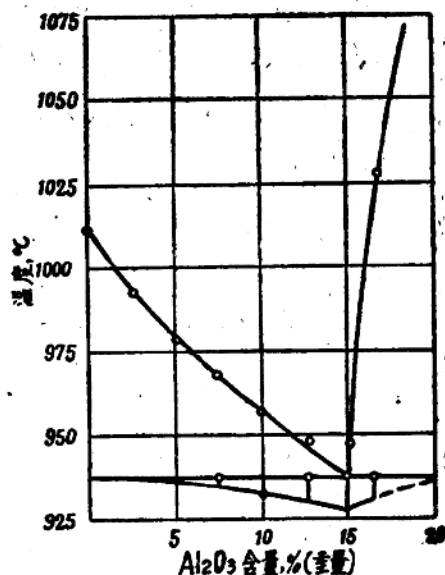


圖 171 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系熔度圖

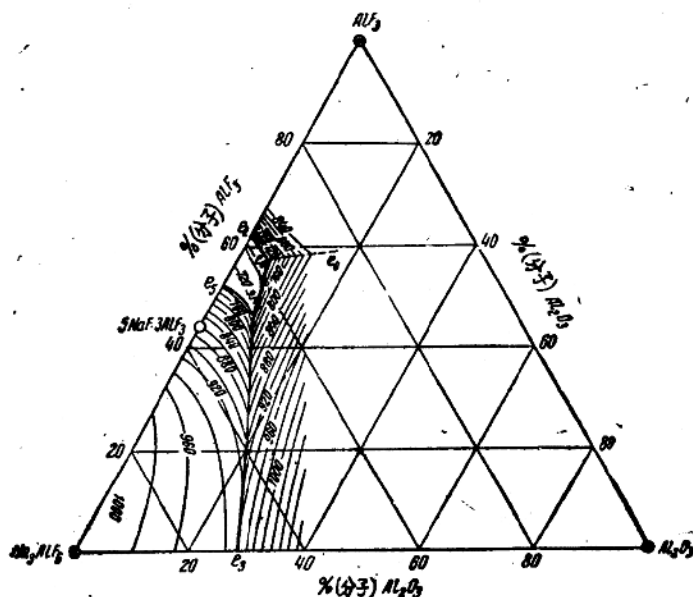


圖 172 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlF}_3$ 系熔度圖 (根據 Г. А. 阿布拉莫夫等的資料)

起沿深入熔度圖內部的各個方向逐漸降低。在氧化鋁和氟化鋁的初晶區內，熔體的初晶溫度則隨着 Al_2O_3 和 AlF_3 濃度的增加而急劇上升。

在電解煉鋁實踐上，通常是用冰晶石分子比（簡稱冰晶石比）來表示電解質中 NaF

和 AlF_3 的相对含量。純冰晶石分子比为 $\text{NaF}:\text{AlF}_3=3$ 。当加 AlF_3 于冰晶石中时，冰晶石分子比便降低；反之，加 NaF 于冰晶石中时，則冰晶石分子比將大于 3。富有 NaF 的冰晶石熔体称为碱性电解质，富有 AlF_3 的冰晶石熔体則称为酸性电解质，即，

$\frac{\text{NaF}}{\text{AlF}_3}$ (分子) > 3 时称为碱性电解质；

$\frac{\text{NaF}}{\text{AlF}_3}$ (分子) < 3 时称为酸性电解质。

現今鋁電解槽電解質普遍采用較低的冰晶石分子比，一般在 2.2~2.5 左右。这样，電解質的熔度約在 $920^\circ\sim 930^\circ$ 之間。圖 173 为不同分子比的冰晶石氧化鋁熔体的初晶

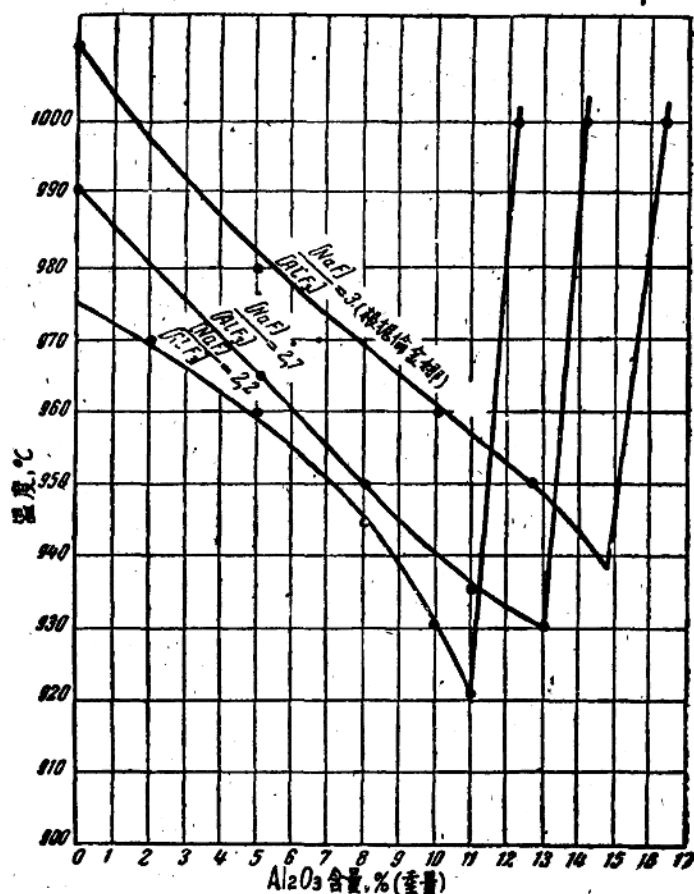


圖 173 不同 $\frac{\text{NaF}}{\text{AlF}_3}$ 分子比的 $\text{Na}_2\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlF}_3$ 熔体的初晶圖

圖。从該圖可以看到，随着 $\frac{\text{NaF}}{\text{AlF}_3}$ 分子比的降低，熔体的初晶溫度也降低，而且氧化鋁在熔体中的溶解度也随着降低。