

美国《轻金属》1000

氧化铝译文专辑

**Light
Metals
1989**

ALUMINA

沈阳铝镁设计研究院

1990年3月

目

录

1. 1975~1987年间铝工业的生产关系.....〔牙买加〕(1)
2. 英国氧化铝生产的历史.....〔英国〕(5)
3. 欧洲拜耳法发展史.....〔西德〕(11)
4. 拜耳法溶出比控制诊断用专家系统.....〔美国〕(16)
5. 预测氢氧化铝分解率的模型研究.....〔加拿大〕(24)
6. 氢氧化铝的分解工艺及其特性.....〔日本〕(30)
7. 拜耳法分解中的细粒溶解和在A/C比值下的附聚.....〔加拿大〕(36)
8. 西澳大利亚铝土矿的矿物学、磨细和沉降特性.....〔澳大利亚〕(40)
9. 氧化铝生产中赤泥处理的研究.....〔澳大利亚〕(47)
10. 纯氧化铝的生产试验.....〔波兰〕(53)
11. 用活化拜耳法溶出器砂来清除拜耳法溶液中的不可滤的铁.....〔加拿大〕(57)
12. 氧化铝处理用的新反应剂.....〔美国〕(68)
13. 种子氢氧化铝的脱水特性.....〔澳大利亚〕(76)
14. 氧化铝输送作业中的成尘.....〔加拿大〕(82)
15. 影响氟化氢在氧化铝上吸附的因素.....〔澳大利亚〕(92)
16. 碱式烧结法烧结铝土矿制取氧化铝的另一途径.....〔印度〕(98)
17. 拜耳液有机物铜催化氧化的动力学.....〔联邦德国〕(103)
18. 拜耳法生产中铝矿浆间接加热系统.....〔牙买加〕(111)
19. 匈牙利用于生产细粒氢氧化铝产品的节能研磨系统和工艺的发展.....〔匈牙利〕(114)
20. 拜耳法溶液在线分析仪.....〔美国〕(123)
21. 用管道溶出装置处理一水铝石型铝土矿.....〔匈牙利〕(128)

1975—1987年间铝工业的生产关系

[牙买加] V.G.Hill

姜运福 译 郑宏 校

本文考查了世界电解铝厂 1975~1987 年的开工率作为评价最近结构调整方案的基础。本文特别对原铝需求相对高的年份(即1980年和1987年)与需求低的年份(即1975年、1982年和1986年)进行了比较。在此基础上可把这些厂划分为:

- (i) 对价格相对不敏感;
- (ii) 对价格敏感; 包括:
 - (a) 最近压缩生产能力的铝厂;
 - (b) 产能波动的铝厂。

这种划分把注意力集中在对价格敏感的铝厂上,特别是产能波动的铝厂,以此提高规划铝厂生产水平时的准确性。这一资料也有助于精确估计对具体矿山冶炼级铝土矿的需求及前景。

引 言

在1960年到1974年间,世界铝工业原铝产量增长率波动很小,年平均增长率大约在10%左右。此后,当年平均增长率降到2%以下时,这一波动的幅度大大增加。1974年时间曲线的不连续性反映了能源危机的冲击,但这在大约1980年以前并没有得到重视(Kapoli 1981),结果又上了许多项目,使形势恶化。随之而来的是代用材料加聚合物材料、陶瓷和复合材料的竞争加剧。代用材料竞争的加剧反映了能源价格的上涨。当然,新技术开发需要应用新材料同样是重要的。结果铝失去了某些市场。作为这一新形势的直接后果,特别是在八十年代,铝工业经历了重大的结构变化。降低产品成本的努力包括在原铝生产中运用比较经济的新技术,提高铝的利用率,加速金属回收和关闭一些费用极高的铝厂。

本文比较了从1975年到1987年间对原铝高需求时期和相对低需求时期电解铝厂和氧化铝厂厂的开工率。其目的是确认在这一时期工厂是如何实现产量的增加或减少的。现在

人们清楚地意识到单单利用生产成本评价工厂生产水平的可能分布,有时会给出不正常的结果。一方面许多生产成本远低于所要求的电解铝厂和氧化铝厂生产没有满负荷,另一方面,由于政府政策、公司合股、地方因素和产品特点等原因,那些生产成本高得多的工厂却在满负荷生产。

本研究认为电解铝厂的生产水平决定对氧化铝厂的冶金级氧化铝的需要。氧化铝厂的生产水平反过来又决定了对冶金级铝土矿的需求,由此而决定了哪些矿山必须提高或降低生产规模,这才是正确的。

方 法 论

世界铝工业被认为是一个内部相关的整体。所引用的生产能力是截止每年12月31日估计存在的能力,生产数字是以自然年计。我们已经把“正式的”或“额定的”生产能力(QA1年报,如1987年第21页)与“开工”能力(McIntosh 1984,第28页)加以区别。用这些估计的“正式的”或“额定的”生产能力和每年的产量来计算工厂年平均开工率。在这些年的开工率是由平均开工

率的数据决定的。然而,省略了试生产的数据,因为这一阶段工厂情况特殊。同样,也没有考虑在年底关闭的工厂。

本文选取了1975、1980、1982、1986和1987年作为研究对象,其中:1980和1987年是需求相对高的年份,1975、1982和1986年是需求低的年份。

结 果

图1给出了1975、1980、1982、1986和1987年电解铝厂开工率的分布。这些分布大体上相似,并且显示出大多数电解铝厂在整个时期是满负荷生产或超负荷运转。在没有满负荷生产的电解厂之间存在着重大的不同。1980年和1987年的曲线说明,在需求量增长的时期,尽管有很少的几个电解铝厂的生产负荷在90%或90%以下,但绝大多数电解铝厂都是以满负荷生产。那些负荷不满的电解铝厂就是开工产能低于正式生产能力的厂家。对比来看,在低需求时期(即1975、1982和1986年)又有一些电解铝厂降低了开工率。这一组中主要包括了产能波动的厂家,也就是,当市场和一些特殊条件有保障时就提高它们的开工率。表1进一步说明了生产水平的提高和降低分布上的不平衡。这些必须与在这一时期内电解铝厂的关闭背景相比较。

1975.1980.1982.1986.1987

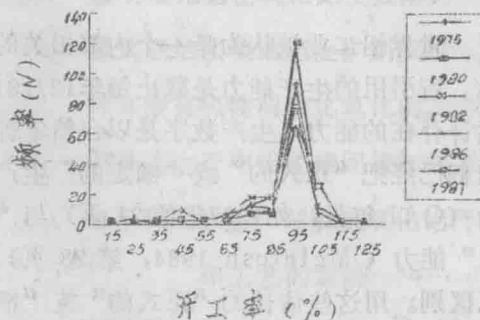


图1 电解铝厂的开工率

1975、1980、1982、1986、1987年
为满足需求电解厂产量分布的变化

表 1

年份	开工率 %		正式产能, kt	产量, kt
	组 别	平均		
1975	>100	108	2,522	2,897
	95~100	99	5,592	5,547
	90~94	92	1,327	1,225
	65~89	79	2,716	2,164
	<65	39	2,762	1,005
1980	>100	104	3,509	3,689
	95~100	99	9,595	9,528
	90~94	93	1,570	1,457
	65~89	80	1,372	1,076
	<65	48	1,111	301
1982	>100	104	3,723	3,883
	95~100	100	4,000	3,979
	90~94	92	1,833	1,694
	65~89	78	4,984	3,814
	<65	37	1,876	564
1986	>100	105	3,717	3,876
	95~100	99	6,922	6,775
	90~94	92	2,067	1,903
	65~89	82	2,556	2,080
	<65	52	1,833	965
1987	>100	106	4,060	4,273
	95~100	100	6,072	6,032
	90~94	92	1,729	1,601
	65~89	80	4,967	4,087
	<65	46	708	364

图2说明了在同期内氧化铝厂开工率的分布情况,这一曲线与电解铝厂大体相似。一个显著的特点是除1980年有明显增加外以满负荷生产的厂家在其他年份则大致相同。另一个特点是在1986年和1987年超负荷运转的氧化铝厂数量明显增加。表2证实了这一点。不过,重大变化是发生在低负荷运转的厂中,在1975、1982和1986年间这些厂降低了产量。

1975, 1980, 1982, 1985, 1987

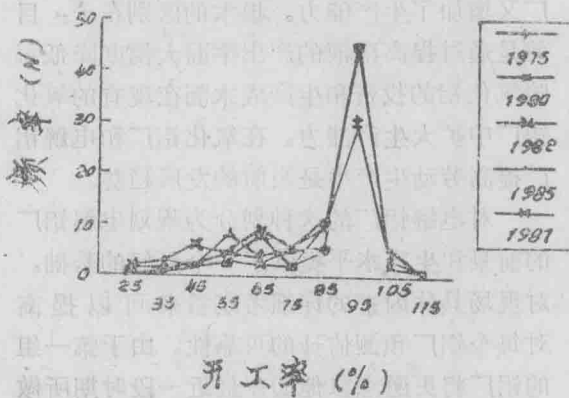


图2 氧化铝厂开工率

1975、1980、1982、1986、1987年

为满足需求氧化铝厂产量分布

表 2

年份	开工率, %		正式产能, kt	产量, kt
	组 别	平均		
1975	>100	110	2,710	3,102
	95~100	100	10,504	10,482
	75~94	84	10,458	9,060
	<75	57	7,081	4,036
1980	>100	104	2,636	2,754
	95~100	100	19,043	18,943
	75~94	89	9,135	8,222
	<75	58	4,555	2,838
1982	>100	105	510	527
	95~100	100	9,250	9,759
	75~94	85	14,113	11,955
	<75	50	13,310	6,288
1986	>100	113	6,110	6,936
	95~100	100	14,561	14,474
	75~94	83	9,945	8,215
	<75	47	5,325	2,264
1987	>100	120	8,986	10,311
	95~100	100	12,705	12,637
	75~94	86	10,365	8,918
	<75	43	3,905	1,373

讨 论

我们有证据说, 能源危机之后的电解铝厂以三组形式出现。由于我们发现许多铝厂一直是在满负荷或超负荷运行, 所以我们把

它们又划分为对价格相对不敏感和敏感的铝厂, 也就是:

(i) 对价格相对不敏感的铝厂: 这是最大的一组, 其中包括那些因种种原因不论贸易和原铝价格如何都一直在并且将来也完全可能继续满负荷生产的铝厂, 当然有不可抗力发生情况下如工潮、干旱等例外。事实上, 其中的许多铝厂甚至在需求减少的时期也是在超出正式产能的情况下生产。

(ii) 对价格敏感的铝厂, 这些包括:

(a) 新近降低开工率并将以此开工率生产的铝厂;

(b) 产能波动的铝厂, 也就是对市场状况很敏感, 随需求和原铝价格的变化而变化其开工率的铝厂。

对产能波动的铝厂的行为调查表明, 进入这一组的铝厂一般是接近关闭的铝厂。另一方面, 当另一些铝厂要划归到产能波动这一组时, 而有的铝厂又会因进行现代化改造可能有了新的开工率。

例如, 表 1 示出在 1980 年, 当原铝的需求量高时, 90% 以上的原铝产量是来自开工率 90% 以上的电解铝厂, 我们把这种生产模式作为基本状况的代表, 并把在需求降低时期产量脱离这一组的作为产能波动铝厂的定性指标。这样做是必需的, 因为公司的结构调整计划会使各种条件不断变化。例如, 1982 年, 产能波动的铝厂所占的比重为 4.3% 减去 1.9% (我们以 1980 年第三组的铝厂为基础), 即 2.4%。另一方面由于铝厂关闭, 1986 年, 这一比重又增加到 4.3%。1987 年, 重新启动先前闲置的产能主要限制在美国少数几个电解铝厂, 所以宣布重新启动的产能似乎是惊人的。所观察到的是生产水平的惊人变化, 通常是限制在少数几个铝厂中。

氧化铝厂的形势与电解铝厂相类似, 绝大多数氧化铝厂也是满负荷生产。然而, 有

两个特点是值得注意的, 第一点, 超出额定生产能力运转的厂家数明显减少, 其次是许多小而老的厂(其中六家是大部分非冶金级氧化铝的传统生产厂)的关闭。除一个厂外, 其它所有的厂家都位于主要的铝消费国。

表3列出了自1981年以来已经关闭的氧化铝厂。西欧有六家, 总产能为144万吨/年; 北美有五家, 总产能为357万吨/年; 加勒比海地区(疑为日本和台湾地区一译注)有三家, 总产能为91万吨/年。后两者还可划为临时关闭, 大概至少一个厂将要重新生产。这十六家氧化铝厂中有十一家是靠近沿海的工厂。总计关闭掉740万吨/年的生产能力。而1975年前关闭的九家氧化铝厂总产能为44.8万吨/年, 1975~1979年间关闭的六家氧化铝厂总产能为24.1万吨/年。这两组都是对第二次世界大战末以及后来一段时期产能过剩的工业调整, 那些主要处理接近枯竭的当地铝矿的低品位铝土矿的低效小氧化铝厂缓解了后一段时期的产能过剩, 而那些新建的依靠

新的沿海的矿山铝土矿进行生产的大氧化铝厂又增加了生产能力。根本的区别在于: 目前是通过提高溶液的产出率而大幅度降低每吨氧化铝的投资和生产成本而在现有的氧化铝厂中扩大生产能力。在氧化铝厂和电解铝厂提高劳动生产率是当前的发展趋势。

对电解铝厂的这种划分为规划电解铝厂的前景和生产水平提供了一个更好的基础。对现场具体因素的详细考察看来可以提高对每个铝厂预测估计的可靠性。由于第一组的铝厂将更愿意象他们在最近一段时期所做的那样继续生产, 而且第二组的铝厂同样如此, 因此, 地区或公司对冶金级氧化铝需求就可以更容易地进行计划。因而建议在生产水平的变化规划中应主要考虑那些产能波动的铝厂。

电解铝厂减产形式因国家和地区不同而不同, 其中美国一直是产能波动很大的国家。在日本和西欧, 减产和关闭铝厂是通过逐渐降低开工产能而分步进行的。

1981~1988年间关闭的氧化铝厂

表3

国家和地区	厂址	所属公司	产能 千吨	关闭 时间	铝土矿来源	
					初期	末期
法国	拉巴拉斯	彼施涅	300	1984	法国、瓦尔	法国、瓦尔
	萨兰德	彼施涅	360	1987	"	"
	吕能	联合铝公司	140	1987	奥布罗瓦茨	桑加雷迪
	路德维希港	阿尔阔	140	1988	法国、瓦尔	"
	马尔盖拉港	意大利铝公司	200	1981	意大利	"
	奥布罗瓦茨	IML	300	1982	奥布罗瓦茨	奥布罗瓦茨
			1440			
美国	莫比耳	阿尔阔	700	1982	苏里南	苏里南/桑加雷迪
	巴吞鲁日	凯撒	930	1983	"	牙买加、干港山
	哈里肯克里克	ARMC	760	1983	鲍克赛特	鲍克赛特
	维尔京群岛	马丁·马丽塔	635	1985	桑加雷迪	桑加雷迪
	本赛德	奥梅特	545	1985	苏里南	苏里南
			3570			
圭亚那	林顿	BIDCO	300	1982	圭亚那	圭亚那
	买加	凯撒/RMC	1180	1985	埃赛克斯	埃赛克斯
			1480			
日本	若松	三井	400	1985	韦帕	韦帕
	苦小牧	日轻	370	1986	马来亚	马来亚/宾坦
	台湾	台铝	140	1981	"	"
			910			

—译自《Light Metals 1989》5—8 (英文)

英国氧化铝生产的历史

〔英 国〕 D. Macfie

罗学强 译

郑 宏 校

引言

在1886~1892年发明出拜耳法之前，欧洲和美国都用 Sainte-Claire-Déville (Le Chatelier-Morin) 法生产氧化铝。这个方法系将铝土矿配以碳酸钠在窑中加热至1000℃左右，再从熟料中浸出生成的铝酸钠，而二氧化碳(在窑中产生的)则通入溶液中以分解氢氧化铝。主要的生产厂家是德国的Guilini公司(1887年产能约为1000吨/年)和在法国 Salindre的Pechiney公司(最高年产能为150吨/年)。1860~1872年间，在英国Durham郡Washington的Bell Brothers公司和1887~1891年间靠近Birmingham的Oldbury的铝有限公司均采用相同的方法生产过一些氧化铝，后者还用 Castner 法从氢氧化铝中生产铝。然而，只是在英国铝业公司(现已并入英国阿尔肯铝业公司)成立并用拜耳—埃鲁特法生产氧化铝和铝以后，铝的工业生产才真正开始。

拜耳法

1888年拜耳的生产方法获得专利，该法用氢氧化铝种子去进一步分解氢氧化铝，因此改善了产品的结晶与纯度，而且使其更易于过滤和洗涤。1892年他提出他的第二个专利，即在苛性碱液中于压力条件下浸出铝土矿以形成铝酸钠溶液，还有使分解后的母液能循环浸出更多的铝矿石。

一个来自伦敦名叫 Emanuel Ristori

的土木工程师于1894年4月25日从俄国Wi-atka的Elabuga政府 P.K. Uschhoff 公司化工厂的J.拜耳手里购得1887年7月19日和1892年3月17日的专利。这项交易包括拜耳在英国及其殖民地与属地上的有关发明，改进与附加技术的全部权利，购价为6000英镑。1894年9月29日又签了一个补充协议。协议规定根据拜耳所做试验的结果，如用他的方法处理英国铝土矿，他保证可以取得下述效果：

Al_2O_3 溶出率 $\geq 82\%$ (铝矿经煅烧后为 $\geq 86\%$)

碱耗 10%~12%

氢氧化铝中含碱 $\leq 0.5\%$

(以 Na_2CO_3 计)

氢氧化铝中含 SiO_2 $\leq 0.2\%$

煤/铝矿比值 ≤ 2

英国铝业公司

英国铝业公司成立并注册于1894年5月7日，经理为Ristori。L. Kelvin为技术顾问，到1898年他成为公司经理。1894年9月29日Ristori与拜耳签订一项协议，将拜耳的专利权转让给英国铝业公司。而后，该公司在北爱尔兰的Larne建设一氧化铝厂；在苏格兰的Foyers建设一电解铝厂并从Cowles Syndicate买下Milton压延厂。Foyers电解铝厂用水电以电解法于1896年6月15日首次生产出铝(埃鲁特专利已于1894年购得)。其原料由Larne氧化铝厂供给。这座氧化铝厂是世界上第二个使用拜耳法的氧化铝

厂，第一个是法国的 Gardanne 氧化铝厂。

英国铝业公司可能是世界上第一个发表有关氧化铝生产化学和工艺技术详细情况文献的铝业公司。这些得到世界公认的文献是《铝工业的化学背景》（1955年，作者 T.G.Pearson）和《拜耳法设计的基本原理》（作者 A.N.Adamson, E.J.Bloore 和 A.R.Carr），后者发表于 AIME 1962 年在纽约主持召开关于铝萃取冶金学国际讨论会上。

Larne 氧化铝厂

Larne 厂的设备及工艺

英国铝业公司于 1895 年在北爱尔兰的 Larne 建设的氧化铝厂，采用拜耳法生产焙烧氧化铝。在 Larne 开采铝土矿已有 20 年历史，以前是用于生产硫酸铝。早期开采的铝矿含 Al_2O_3 50%， Fe_2O_3 3%， SiO_2 12%， TiO_2 3%，钛酸 (sic) 3%， H_2O 26%。矿山离工厂 35 英里，铝矿通过已有的轨距为 3 英尺的铁路运输。工厂经理 J.Sutherland 于 1896 年 7 月 29 日在机械工程师协会发表的文章中对此做过描述。下面是从 Sutherland

的文章中摘录的有关工厂的描述。

由两台 100 磅/英寸² 的 Lancashire 锅炉供应蒸汽，进锅炉的净水来自蒸发装置。由一台卧式排气蒸汽机供给驱动用电力，蒸汽机的缸径为 14 英寸，冲程为 20 英寸，往复次数为每分钟 140 次，功率为 80 马力，排至蒸发器的蒸汽压力为 10 磅/英寸²。蒸汽机驱动主轴的转速为 200 转/分（显然主轴为离心泵与搅拌器提供动力）。氢氧化铝压滤机，蒸发器和锅炉的饲料泵均由蒸汽驱动。由一台 15 单元的 Taunton dynamo 发电机供电（仅用于照明），发电机由一台 Robey 立式蒸汽机带动。工厂用的燃料为煤，氧化铝窑用煤气发生炉产生的煤气加热。

铝矿通过闭路破碎系统破碎至 0.25 英寸，然后在直径为 3.25 英尺，长度为 33 英尺，衬以耐火砖的回转窑中煅烧。窑下有一回转冷却机，冷却后的铝矿排入一破碎机，产品通过 30 目筛。窑用煤间接加热。据说煅烧十分重要，“因为如果不完全清除有机物的话，它的存在将妨碍氧化铝在以后的分解槽中与苛性碱的分离”。溶出是在两个 5 英尺（直径）× 11 英尺（长）的带蒸汽夹套和搅

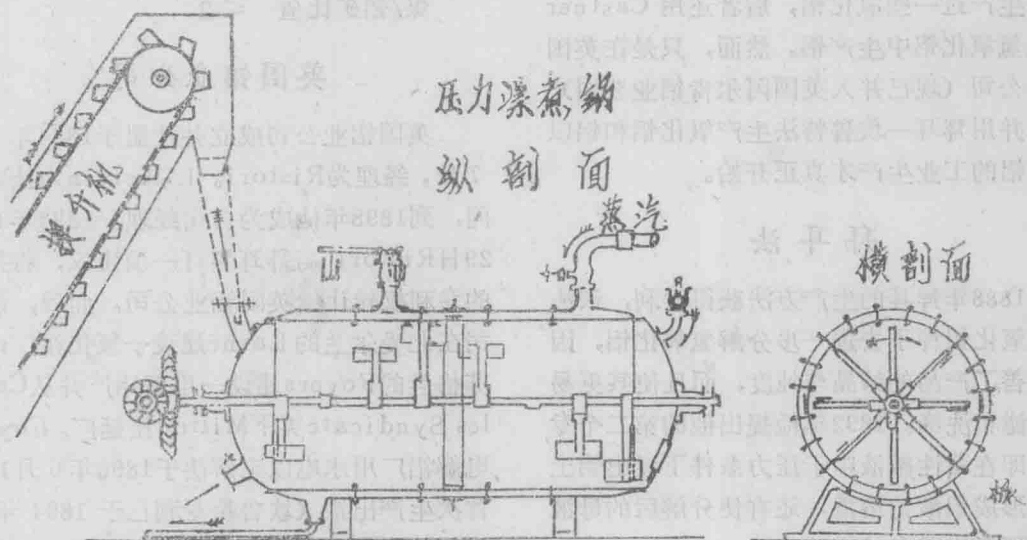


图 1 压力漂煮锅

拌的漂煮锅（压煮器）中进行的（见图1）。

3吨煅后碎铝土矿以重力进入压煮器。此时，压煮器中已充满了比重为1.45的苛性碱液（约530克/升以 Na_2CO_3 计的苛性碱）。压煮器用80磅/英寸²的蒸汽加热2~3小时，然后排空，不回收二次蒸汽。料浆用赤泥洗水稀释至比重为1.25（约220克/升以 Na_2CO_3 计的苛性碱）。

根据Pechiney公司P.Saudan的观点（氧化铝生产的历史，技术与经济），Larne厂的压煮器与分解槽为氧化铝工业建立了一个标准，而且在以后若干年为许多欧洲氧化铝厂所采用。

稀释后的溶出料浆在50台板式压滤机上过滤。滤饼为30英寸²，厚1英寸。然后在压滤机上洗涤赤泥。Sutherland先生还报导说，那时正在进行探索利用赤泥的试验。在衬有铅的槽中装设上下重叠的两层筛，筛眼为1/8英寸，过滤机预涂有造纸用木浆。

6台分解槽为13英尺直径×20英尺高。过滤后的精液唧入分解槽，槽中留有前次循环剩下的氢氧化铝作为种子，据称，36小时可以析出铝酸钠中70%的氧化铝。用压滤机分离氢氧化铝和母液，氢氧化铝在压滤机中进行5次洗涤，最后一次洗涤采用净水。用80磅/英寸²的压缩空气来干燥滤饼。

氢氧化铝堆在固定焙烧炉的顶部进行预干燥。炉子有一个20英尺长×6英尺宽的床，用煤气发生炉送来的煤气加热至2000°F的温度。完成焙烧后的氧化铝被排入铁制手推车并铺撒在砖地上冷却，然后装入桶中。

从压滤机出来的分解母液及洗液在一个能力为每小时蒸水13500磅的三效蒸发器中蒸发，其比重从1.2蒸至1.45。

厂房的建设为进一步安装槽子与设备使产量翻一番留有余地。

Larne—生产成本

1896年11月生产氧化铝31吨，每吨氧化

铝的成本是：

	吨	英镑	美元
煤—锅炉	13.9	5.6	
—铝土矿煅烧	0.14	0.1	
—氧化铝窑煤气发生炉	0.87	0.6	
总计	14.9	6.3	11.1
铝土矿	6.1	1.9	3.4
碱	2.04	7.8	14.0
石灰，布与其他	2.1	3.7	
工资	5.6	10.0	
总计	23.7	42.2	

注：汇率采用1英镑=1.8美元

Larne厂的关闭

Larne厂在1947年最后关闭时的产能达到18000吨/年。这是由于第二次世界大战结束，铝和氧化铝需求下降的结果。在这个拜耳厂关闭以后若干年Larne厂继续出售赤泥作为颜料用。

铝土矿联盟

1900年11月17日，顾问W.Ramsay和W.MacNab向英国铝业公司提交了一份关于铝土矿联盟有限公司的报告并建议购买。报告回顾了法国南部Var地区生产的各种质量的铝土矿。生产成本如下：

		贫矿	富矿
氧化硅，	%	14	2
可萃取的氧化铝，	%	20	
铝土矿成本，	英镑/吨	0.3	1.5
每吨氧化铝的铝矿成本，	英镑	1.5	2.3
纯碱成本，	英镑/吨	3.75	3.75
每吨氧化铝的成本，	英镑	3.75	3.75
每吨氧化铝的铝土矿和纯碱成本	英镑	5.25	3.05

据说, Var 所生产的优质铝土矿只是在这个矿床才发现的。铝矿的埋藏深度为100~130米, 采出率为500~1000吨/周。

1899年的铝土矿发货量为:

Bergius & Co (德国)	5000吨
法国电冶金公司 (Gardanne)	3400 "
Guilini (Ludwigshafen)	3000 "
英国铝业公司 (Larne)	2700 "
Alais和Camargue 有限公司 (Salindres)	1100 "
宾夕法尼亚制盐公司	2900 "

1899年总发货量为25000吨。英国铝业公司在Larne的工厂已经用法国铝矿取代了爱尔兰的低品位铝矿。

报告指出, 这些铝矿远远优于世界上其他铝矿, 并用宾夕法尼亚制盐公司宁愿用法国铝土矿而不用佐治亚州或阿拉巴马州的铝矿这一事实来支持其观点。

铝矿联盟公司于1901年5月被英国铝业公司所购买。30年代这种铝矿(一水软铝石型)的化学分析结果如下:

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	H_2O 损失
57%	3.5%	24%	3%	0.2%~6%	12%

Burntisland氧化铝厂

第二个电解铝厂于1907年在苏格兰的Kinlochleven投产, 1912年又买下挪威的A/S Vigeland's 厂, 这样三个电解铝厂对氧化铝的需求量就接近Larne氧化铝厂的生产能力。因此, 在Burntisland便建设了第二个氧化铝厂并于1917年启动投产。厂址所以选择在Burntisland是因为其港口可以接纳9000吨的铝土矿船, 而且Fife煤田又靠得很近。该厂全部使用法国铝矿, 一直到第二次世界大战来源被切断为止。1940年至1949年间使用荷属东印度群岛, 英属圭亚那和黄金海岸的铝矿。此后, 直至70年代末则全部使用加纳(以前称黄金海岸)铝矿。后来

必须掺一些其他铝矿, 如Boke, 塞拉利昂和Trombetas铝矿等, 原因是加纳铝矿从Awaso矿山到Takoradi港口的铁路运输有问题。

Burntisland氧化铝厂的生产能力逐年提高。从1918年的大约5000吨/年发展到现在的120000吨/年。在40年代末以前碱是通过石灰苛化纯碱来获得的。以后使用的是液体苛性碱。

生产的前几年其工艺过程如下:

一 铝矿先进行干磨, 然后与蒸发后的拜耳液混合, 再在容量为7米³带蒸汽夹套的卧式压煮器中于180℃~190℃条件下间断溶出。稀释后的溶出料浆在板框压滤机中过滤与洗涤。赤泥经稀释后用泵打入池塘或滩地。在180米³槽子中进行间断分解, 槽子直径与高度相同(20英尺)。分解周期为100~120小时(50年代降到75小时)。由于有了能提起的搅拌器(图2), 这就可能将种子留在分

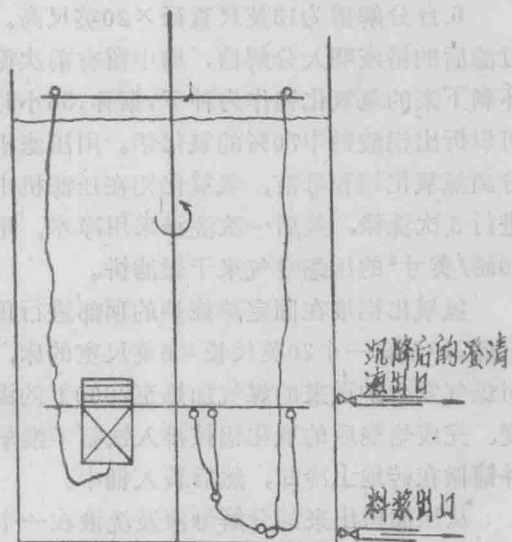


图2 早期带门和链式搅拌器的间断分解槽

解槽中。先有10%的浆液流出, 其中含有氢氧化铝产品。然后停止搅拌。提起搅拌器上的门和链条。大约8小时后, 剩下的氢氧化

铝沉降下来,而澄清母液由距槽底6英尺的阀门排出。当这一过程结束后,降下搅拌器并重新开始搅拌。槽子里又重新充满精液。成品浆液在板框压滤机中过滤和洗涤,滤液在三效蒸发器中蒸发,蒸汽压力为10磅/英寸²。有四台工作压力为180磅/英寸²的烧煤锅炉。每台锅炉产汽能力为22000磅/小时。由往复式蒸汽机发电,蒸汽机排出的气送蒸发器。氢氧化铝在固定窑中焙烧。氢氧化铝通过窑顶12英寸直径的孔送入窑中,完成焙烧后扒出氧化铝。焙烧时间为30小时,温度为1230℃,用煤气发生炉煤气作为燃料。

第一个回转式焙烧器建于1924年。1933年的氧化铝质量如下:

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
0.03%	0.02%	0.4%

每生产一吨氧化铝用13吨蒸汽。工厂的产量为27000吨/年。氧化铝的最高售价为大约20英镑/吨(36美元/吨)。

此后,发生了如下主要设备工艺变化:

1937 蒸汽透平发电机,先安装了两台
350磅/英寸²的锅炉

1937 多层沉降槽

1937 湿法球磨

30年代中期 开发并引入两段溶出工艺

1947 连续溶出

1950 配有牵引耙和槽壁刮料器的单层
沉降槽

1959 立式溶出器

1962 全排空式分解槽与盘式种子过滤
机

1969 真空转鼓赤泥过滤机

1973 自卸式铝矿船和驳船

在30年代初,曾对从赤泥中回收碱和氧化铝的可能性做过研究,其方法是从低温溶出阶段取出赤泥并在160℃~170℃条件下用石灰和碳酸钠洗液对其进行溶出。这一方法没有用于工业生产,但这项研究却导致两段

溶出工艺的开发和应用。在140℃溶出之后,从溶析器中出来的赤泥连同砂子一起与蒸发后的浓碱液混合,混合浆液再送入180℃的压煮器中。由于70年代油价猛涨,又恢复了一段低温溶出法。

使用带提升搅拌器的许多小分解槽能使工厂在停产较长时间情况下不会出现严重的产量损失和启动时的产品质量问题。通常,工厂在夏天停产两周让工人度年假,同时对设备进行一些维护维修。在经济萧条的年份,工厂每隔一周停车一次,而在剩余的时间里满负荷生产倒成了一个优点。小型分解槽还可以生产多种质量不同的氢氧化铝。

加纳铝土矿

黄金海岸铝土矿公司组建于1933年,全部属于英国铝业公司。它在Awaso开采铝土矿。铝土矿经国营铁路公司运至海岸边的Takoradi港口,运距165英里。该港口只能装载2万吨运力的铝土矿船。在1921年的黄金海岸地质调查中发现了铝土矿。1941年开始开采和发运,所开采的第一个铝土矿床是Kanyerebo。目前所开采的矿床是Ichiniso。黄金海岸于1957年获得独立,改名为加纳。1974年签订合资协议,产生加纳铝土矿公司(加纳政府55%,英国铝业公司45%)。

厚度为20~60英尺的铝土矿在丘陵上形成一个盖。铝土矿先破碎至约10厘米以下,再水洗除去氧化硅含量高的细粒。在Awaso所采的铝土矿绝大部分供给Burntisland。

干铝土矿的化学成份分析如下:

Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	灼碱
53%	16.8%	1.3%	1.9%	27%

铝土矿中的有机碳含量低于0.1%,含水量约为9%。它是一种三水铝矿(仅含1~2%的一水铝矿)。

Newport厂

到1937年 Burntisland 厂的氧化铝生产能力几乎达到4000吨/年。公司还要大幅度增加产能,所以决定在南威尔士的Newport新建一新氧化铝厂。从逻辑和投资上讲,扩建Burntisland厂更为有利,因为氧化铝的主要市场是该公司在苏格兰的kinlochleven和Lochaber电解铝厂。据说所以要在Newport建设氧化铝厂是基于政府的国防需要。因为要把敌人破坏一个厂的行动对飞机制造可能造成的损害减少到最小程度。Newport厂的产能为5万吨/年,它建在距Newport港只有几英里的地方,便于铝土矿进口。另外,也靠近南威尔士煤田。

1939年开始生产。40年代使用过多种铝土矿,但当大战结束可以使用法国铝土矿时,铝矿联盟一直在全部供应法国铝土矿。60年代以后使用加纳和法国铝土矿的混合矿。铝土矿先经过烧油的回转干燥器,接着是摆锤式破碎机,和风扫转台盘/辊磨。在30台卧式、带蒸汽夹套的压煮器(各为13米³)中进行间断溶出。溶出温度180℃,溶出时间8小时,每台压煮器中加入大约4吨铝土矿和10米³的浓碱液。将压煮器中的料浆排入泄料槽中(常压操作),在槽中喷淋赤泥沉降槽溢流液。在一锥底槽中除砂,砂料从底部排出。在保持槽中进行脱硅,然后用三层多尔沉降槽分离赤泥。赤泥在唧送到赤泥湖之前,还要经过在三层沉降槽中4~5级反向洗涤,然后是一台敞开式单层沉降槽。该厂在最后几年的生产中是用驳船将赤泥弃入Bristol运河中。用斯威特兰过滤机进行精滤,在圆形滤叶上罩有编织的金属布。在25英尺直径,25英尺高的分解槽中进行分解,其操作系统同Burntisland厂。使用了三效蒸发器,所用蒸汽来自透平机。

大多数分解槽都是间断作业,每次循环

都在分解槽中留有种子。在50年代末,60年代初有一部分分解槽是连续操作,生产低碱氢氧化铝。分解槽共两排,每排10台。氢氧化铝料浆通过气力提升从一台流入下一台,与液流方向相反。在每台槽子顶部设有挡板,以减少溢流中的氢氧化铝颗粒含量。

在Newport厂生产期间,非冶金级氢氧化铝和氧化铝的销售不断增长。所以,60年代只有很少一部分氧化铝用于铝生产。

最近的发展

到1970年,英国铝业公司在英国有两个氧化铝厂,一个在Burntisland,一个在Newport,生产能力分别为9.5万吨/年和5万吨/年。Burntisland厂的产品中有20%是化学级氧化铝,而Newport厂是100%。这时,英国铝业公司又在苏格兰的Invergordon建一新电解铝厂。经过综合考虑各方面的因素,公司决定将Newport厂停产,使Burntisland厂转产只生产化学级氧化铝,国内三个电解铝厂所用氧化铝全部进口,这一变动在1972或1973年完成。

此后,Burntisland厂扩建,产能达12万吨/年。现在销售十种主要产品:湿氢氧化铝,干氢氧化铝,磨制氢氧化铝,超细氢氧化铝,焙烧氧化铝,低碱氧化铝,磨制氧化铝、活性氧化铝以及干燥的和焙烧的nono-hydrate,在以上多数产品中又由它们的理化特性不同分为若干种。该厂约有30%的产品销往国外。

1982年11月,英国铝业公司成为Alcan的一部分,加速了在新产品方面的投资。Burntisland厂是BA Chemical公司的一部分,这家公司现在又成了Alcan Chemical公司的一部分,这家公司在英国、加拿大和美国都有工厂。

——译自《Light Metals 1989》

1013—1019英文

欧洲拜耳法发展史

〔西 德〕 G. Winkhaus

王文光 译

厉衡隆 校

背 景

百年来,冶金级氧化铝一直作为世界范围内电解还原法炼铝的原料。

由于技术与经济原因,霍尔—埃鲁电解法的发展总是与氧化铝工艺技术的发展紧密相关。氧化铝质量对于金属铝的纯度有决定性影响并波及冶炼操作,氧化铝的成本还是铝生产成本中举足轻重的部份。

铝土矿含铝量高,加工成本低廉以及世界各地有效储量巨大,便被确认为氧化铝生产有吸引力的原料。

由铝土矿工业生产氧化铝的早期历史主要发生在欧洲。

——1821年 Pierre Berthier 描述了法国南部的一种矿石作为含铝矿石,后来称之为铝土矿。第二次世界大战开始前,法国的铝土矿一直是欧洲铝工业的重要原料来源。

——早在1869年,工业应用之前的相当长时间里,巴黎的 Le Chatelier 已描述了用碱处理铝土矿以生产氧化铝的热解法基本特点。在氧化铝生产历史上,作为拜耳法先驱的烧结法,曾在几十年里起着重要的作用,尤其在欧洲。

——奥地利化学家 K. J. 拜耳在俄国逗留期间开发了后来以其名字命名的湿法冶金方法提炼氧化铝,如今在全世界范围内应用。此法的基本原理用两个德国专利加以阐明: 1987年(三水铝石的品种结晶)和 1892年(压力溶出)〔1〕。拜耳与德国路得维希港的基利尼,爱尔兰的英国铝业公司和法国的

埃鲁积极合作进行艰苦的工业试验〔2〕。

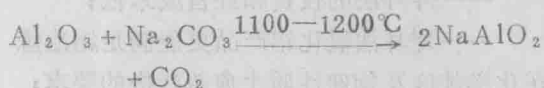
经欧洲各公司一段时间的革新之后,拜耳法以它最经济的效益作为独特的方法取代了热解法。然而这成果却经历了50年不懈的努力,才在第二次世界大战初期确立了无可争辩的地位。1940年直至今天美洲及欧洲的拜耳法不断发展而成为如今众所周知的现代化方法。

1890~1940年间拜耳法

在欧洲的建立

如前所述,拜耳法要最终于成功地取代热解法或烧结法需要较长的时间。为理解这个发展过程,考察一下两个方法的原理和优缺点将是有益的。

热解法的原理〔3〕可简略地表示为如下方程式:



铝土矿在1100—1200℃下与碱烧结,用稀氢氧化钠溶液在≥70℃下溶出熟料。分离出残渣之后部份水化物以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 形式从过饱和溶液中结晶出来。另一部份由通入 CO_2 气(从热解反应而来的)而从溶液中分解出来。过滤出的氢氧化铝随即焙烧为所需要的氧化铝。溶液蒸发浓缩以结晶出碳酸钠水合物再返回烧结作为结晶苏打副产品销售。

实际过程要比上面的反应式表达的复杂得多。高温烧结铝土矿当然具有实际上可以

提炼所有类型铝土矿甚至那些高硅矿和一水硬铝土矿的优点。但是,铝土矿中其它组份同时转化为可溶性的产物, Fe_2O_3 转化为铁酸盐, TiO_2 转化为钛酸盐, SiO_2 转化为硅酸盐(随即以铝硅酸钠沉淀),它们对氧化铝产品的纯度起不良影响,因而增加了提炼的难度。这里对于工艺及其复杂性的深入研究乃至为解决这些问题花费的昂贵代价不做讨论。

在发现了拜耳法之后的几十年里,热解法之所以尚能维持其地位,是因为:

——此法不断发展,其产品的化学纯度与物理性能均能满足当时的炼铝要求;

——此法可以处理各种铝土矿,包括高硅矿和一水硬铝石矿;

——此法的成本,可部分由副产品的收益所补偿。副产品主要是结晶碱和可作为城市煤气生产中脱硫剂的“赤泥”(氢氧化铁),在当时是畅销的。

——拜耳法要最终取代当时还卓有成效的烧结法需要一段时间以克服它初期的问题。因为烧结法本身也在不断的改进之中。

然而从长期考虑,热解法是无法与拜耳法的湿法冶金相竞争,理由如下:

——拜耳法的投资和经营成本低;

——拜耳法氧化铝产品更能满足铝冶炼在化学纯度及物理性质上愈益严格的要求;

——热解法由副产品的得益不复存在。

本世纪初期的铝业公司并没有自己的氧化铝生产设施^[4]。欧洲及海外的第一家铝厂早期的氧化铝原料实际上是由欧洲的,如以烧结法生产的塞西亚(Silesia)的伯格斯(Bergius)专业化学公司供应,尤其是德国的路得维希港的基利尼厂。早在上一世纪八十年代基利尼本人便以热解法处理铝土矿,并与K.J.拜耳早有接触以引进拜耳法。基利尼早期作为氧化铝供应者的功绩在本世纪的第一个十年里结束了,所建立的铝业公

司在克服了引进拜耳法初期的问题之后,开始自行生产氧化铝。

英国铝业公司(BACO)1895年在爱尔兰的兰恩(Larne)引进拜耳法处理高硅铝土矿,后来从1904年起处理法国铝土矿直至1947年关闭。此公司经与K.J.拜耳联系,为成功地引进拜耳法克服其困难,作出了很大贡献。这个公司于1917年在苏格兰的伯恩提斯兰(Burntisland)开办了一家新拜耳法厂,并于1937年在南威尔士的纽波特(Newport)创办了一厂(于1972年关闭)^[5]。

在法国,早在1892年在加丹厂引进了拜耳法。初期没有成功;而后于1907年在拉巴拉拉斯新厂和沙林德老厂引进拜耳法。瑞士铝业公司1908年在马赛(Marseille)附近的圣·路易斯(St.Louis)开办了一家工厂。

在德国,VAW(创建于1917年)从1918到1940年在沙克索尼(Saxony,如今在民主德国)的劳塔厂(Lautawerk)用热解法以碱—石灰烧结法形式生产,年产能为3600吨氧化铝。1934—1940年扩建时使用了拜耳法(1940年时VAW的劳塔厂总生产能力为130,000吨/年)。1937年,VAW建设两座氧化铝厂(Oberpfalz的纳伯厂和Ruhrdistrict的利泊厂),它们一开始就用拜耳法,基本上采用了古典的间断式作业,虽然利泊厂曾引进一个标之为“塔式法”的连续溶出系统^[3](在塔内用稀苛性碱液浸出干的块状铝土矿)。然而此法在1945年由于有当时是不可克服的技术难题而摒弃了。

1916年,位于德国科隆附近的瑞铝马丁厂开始以拜耳法生产氧化铝。意大利于1907年建设一座氧化铝厂,1938年关闭。后来在马尔盖拉港建了二座氧化铝厂,即1937年建的撒瓦(Sava)厂,于1972年关闭;1927年建的蒙特·查丁那(Monte Catina)厂。该厂于1935年引进拜耳法,于1982年关闭。

到1940年前后热解法再也无法与拜耳法相抗衡,此后所有工厂均以拜耳法生产。然而,热解法在某些地方仍与拜耳法联合使用。直至六十年代,利泊厂仍定期应用热解法与拜耳法相配合以补偿苛性碱损失。在美国,美铝的哈里肯里克厂使用联合法处理当地的高硅铝土矿。联合法处理高硅铝土矿在中国还起着重要作用。

二次世界大战后的欧洲拜耳法

直至二次世界大战末期,欧洲拜耳法厂的生产规模仍相当小,多数小于10万吨/年。自五十年代起,因铝需求的增加,老厂便开始扩建。主要于七十年代建设了一些年产60~80万吨的新厂,如:

希腊1966	希腊铝业公司, 38万吨/年
西德1973	施塔德氧化铝有限公司, VAW—雷诺, 65万吨/年
意大利1973	欧洲氧化铝公司, 撒丁意大利政府—科马尔克公司, 72万吨/年
爱尔兰1983	奥基尼斯氧化铝有限公司, 阿尔肯—比利顿, 80万吨/年
西班牙1980	西班牙氧化铝公司, 西班牙政府—阿尔肯, 80万吨/年
南斯拉夫1954—1978	四家工厂, 总能力140万吨/年

近几年因众所周知的原因关闭了某些厂家(西德VAW的利泊厂, 法国彼施涅的拉巴拉斯厂)。而有些厂则转产特种氧化铝, 如西德VAW纳伯厂, 西德的美铝化工厂(前身为基利尼公司), 苏格兰的不列颠阿尔肯—伯恩提斯兰厂。

古典的拜耳法经过长期发展成为如今我

们所熟悉的现代方法之后,才有可能进行大规模现代化生产,而且成本大幅度下降。

这里还应提及1940—1960年期间^[3,6,7]及以后对拜耳法的机理及化学方面的基础研究对当今我们工厂实践的现代拜耳法发展所作的巨大贡献。

第二次世界大战以来,欧美拜耳法以不同的途径发展。主要是大西洋两岸不同的条件所致:

1. 欧洲处理一水铝石铝土矿,而在美洲开始是处理三水铝石矿;
2. 欧洲能源费用昂贵。

这样,欧美便以不同的技术适应各自不同的基础条件:

——欧洲需要以高的溶出温度和高的苛性碱浓度处理一水铝土矿,用以克服其溶解缓慢的行为。发展较高浓度(130~140g Na₂O/l)溶液的氢氧化铝分解以保证高的单位溶液产出率,产出氢氧化铝较细。为从这些较细的氢氧化铝中制取低扬尘性的氧化铝,必须在较高的温度(1100—1200℃)下焙烧成 α -Al₂O₃含量高(90—95%)的产品,即具有良好的结壳性能、飞扬性差的所谓粉状氧化铝。尽管对此颇有争议,但仍为早期炼铝厂家所接受。特别是那些使用氧化铝侧部加料、预焙阳极或侧插自培阳极的厂家。

——另一方面,美洲使用低溶出温度(多数<140℃)和低苛性碱浓度已足以处理三水铝石^[8]。从较稀的(100g Na₂O/l)溶液中可以结晶出由细的一次晶粒附聚成的粗粒氢氧化铝。这些粗氢氧化铝允许在较低温度(900—1000℃)下烧制为低扬尘性的粗氧化铝(α -Al₂O₃含量<50%),即所谓砂状氧化铝。它流动性好,飞扬性能差。

粉状氧化铝与砂状氧化铝物理性质的典型差别为:

	粉状氧化铝	砂状氧化铝
BET表面积	m ² /g	5 50—80

α - Al_2O_3 含量	%	90	20—10
<45 μm 颗粒	重量%	45	10
安息角	度	45	30
松装比重	g/cm^3	0.8	0.95

这是七十年代之前的形势,目前尚无法统一出最佳的用于炼铝的氧化铝质量要求。1962年在纽约的AIME年会上,HiLL先生称“电解槽用的最佳氧化铝仍是有待讨论的课题”[9]。

然而,在七十年代里,明确电解用氧化铝的主要性质愈益显得必要,因为:

——能源费用的急剧上涨,使电解铝厂必须严格控制;

——新技术在氧化铝厂(流化床焙烧)和电解铝厂(中间加料的电解槽,自动加料槽)的使用;

——更严格的环境控制要求(干法净化除尘);

——电解铝厂愈益需要应付从各种产地发来的氧化铝;

——如今,世界上现代化电解厂都愿意用砂状氧化铝[10];

——纯度有保证;

——流动性良好且稳定;

——对氟化氢吸收能力强;

——在电解质中溶解行为为最佳;

——性质稳定。

七十年代以来,对于按欧洲法生产氧化铝的工厂,应在转向生产砂状或类似砂状氧化铝的同时,尽力保持高的单位溶液产出率的欧洲工艺特点。

什么是欧洲拜耳法在二次世界大战后技术发展最显著的特点呢?

除了规模扩大降低成本之外,首先是取消了铝土矿的预焙烧,间断作业改为连续工艺,以及现代工艺控制技术的应用。必须提及的是溶出技术的发展。

溶 出

在美洲以及欧洲,早期的拜耳法厂都曾使用过卧式、间断装料、带搅拌的压力容器以溶出铝土矿,后来为连续作业的立式溶出器组所代替[8,12]。

欧洲,溶出技术进一步发展,特点是提高溶出温度和碱液浓度(200—300 $\text{gNa}_2\text{O}/\text{l}$)以克服一水软铝石,甚至更难处理的一水硬铝石的缓慢溶出的性能。逐步发展到连续压煮罐系列在200 $^{\circ}\text{C}$ 下的中等压力直至260 $^{\circ}\text{C}$ 下高压溶出。为此,必须克服许多难题。活塞隔膜泵的引进是最有效的手段之一。欧洲人更乐于使用单流法溶出技术而美洲则是双流法[12]。

溶出的浓碱液在分解之前应稀释到130—150 $\text{gNa}_2\text{O}/\text{l}$ 以降低氢氧化铝的溶解度,因而为浓缩循环母液而设置耗能高的蒸发车间便必不可少。

这问题已为将溶出温度提高至280—300 $^{\circ}\text{C}$ 所解决。管道反应器已最有效地把它付诸实现。

管道反应器原理基于早期(1930年)Muller与Hiller的建议。联邦德国VAW经一段时期的技术开发,于60年代起动了第一套工业管道溶出器,并至今还在他们的氧化铝厂里成功地运行很多年,最大的通过能力为300 m^3 料浆/小时[13,17]。匈牙利的阿鲁特夫(Aluterv)1973年建设一套中间试验反应器,1982年以来并有一套生产装置在运行。还有,近年捷克斯洛伐克也采用了管道溶出。

有关管道反应器的建设与功能的详情前已描述[13,7,12,14]。由于高的最终溶出温度(260—300 $^{\circ}\text{C}$)和反应器内强烈的流动,一水软铝石矿甚至中国的一水硬铝石矿[15]亦能在数秒钟内为稀苛性碱溶液(140 $\text{gNa}_2\text{O}/\text{l}$)所溶出。闪速蒸发可获得足够的赤泥洗

水。因此无需专门的蒸发车间。而拜耳循环的热需求也大为减少。在联邦德国研究了一项特殊技术,即在流化床内燃烧劣质煤,经熔盐换热器传递到溶出车间^[11]。

分 解

如前所述,美洲分解实践与欧洲高浓度(130—140g Na₂O/l)相比,是以低苛性碱浓度(100g Na₂O/l)的分解精液为特点。与高温溶出相结合,欧洲实践有单位溶液产出率高和拜耳法过程热耗低的效果^[17]。但如前面所说,古典的欧洲方法制取细粒氢氧化铝已不再被人接受。实践证明,适当调整分解条件,既可从欧洲浓溶液中获得明显变粗的氢氧化铝,又能保持较高的单位溶液产出率^[16]。

焙 烧

这里仅提高一下引进节能的氢氧化铝流化床焙烧代替目前的回转窑脱水。欧洲(VAW—鲁奇)进行的这些研究与美国(美铝)是同时进行的^[17,18,19]。

还应提到的其他单元操作的进步有:

- 转鼓过滤机过滤赤泥的研究;
- 氢氧化铝盘式过滤机的发展;

(上接第67页)

途径。这种办法的应用也很简单,对于已经用砂滤器作为精滤设备的氧化铝厂,新增设备的花费也不多。就此法的某些方面,我们已经提出专利申请。

——降低循环溶液中有有机物(草酸)含量方面的进步^[17]。

能 耗

欧洲拜耳法发展的成绩就是最明显地降低一水铝石矿生产氧化铝的能耗。包括电耗^[17,20]在内,现代工厂已达 8GJ/t — Al₂O₃。这与其他现存工厂的能耗约 20GJ/t — Al₂O₃ 形成鲜明的对比。

环 境 保 护

与拜耳法相关的唯一环境问题仅是赤泥处理,部分碱进入赤泥是不可避免的,然而利用赤泥自身的防渗性能作适当处理,这个问题是可以解决的^[17]。

总 结

百年之后冶金级氧化铝主要以进入本世纪之前 K.J. 拜耳所提出的方法进行工业生产。但是决定性的变革与改进(欧洲与美洲有所不同)自那时起已经开始。

参考文献 (略)

——译自《Light Metals 1989》

1007—1011 (英文)

参考文献

(略)

——译自《Light Metals 1989》

77~89 (英文)