

铝工业固体 废弃物综合利用

LÜGONGYE GUTI
FEIQIWU ZONGHE LIYONG

李远兵 李淑静 李亚伟 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

铝工业固体废物综合利用

李远兵 李淑静 李亚伟 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2015

内 容 提 要

本书全面系统地介绍了铝工业固体废料的回收利用技术。主要内容包括氧化铝工业、电解铝工业、铝加工业、赤泥的综合利用、电熔棕刚玉除尘粉的利用、废旧阴极炭块和炭渣的综合利用以及铝灰的综合利用。

本书可供从事与铝工业及耐火材料相关的专业技术人员、科研院所研究人员以及高等院校相关专业的师生参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

铝工业固体废弃物综合利用 / 李远兵, 李淑静, 李亚伟著. —
北京: 冶金工业出版社, 2015. 3

ISBN 978-7-5024-6835-4

I. ①铝… II. ①李… ②李… ③李… III. ①铝工业—
固体废物—废物综合利用 IV. ①X756

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 045784 号

出版人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjgbs@cnmp.com.cn

责任编辑 杨盈园 贾怡雯 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6835-4

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2015 年 3 月第 1 版, 2015 年 3 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 17.75 印张; 344 千字; 273 页

66.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgy.tmall.com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

前 言

2014 年上半年，中国原铝产量为 11502kt，占世界原铝产量的 48.7%。铝工业的快速发展导致各种工业固体废弃物日益增多，如何解决废弃物堆放所带来的环境污染和资源浪费问题成为人们关注的焦点，而将工业固体废弃物资源化利用是一种经济有效的手段。

作者对铝工业废料回收利用技术进行了长期广泛研究，积累了较丰富的经验。本书较全面、系统地介绍了氧化铝工业、电解铝工业和铝材、铝制品加工业的工艺流程，深入分析目前国内产生量最大、影响最明显的几种铝工业废料的来源及国内外综合利用技术现状，对其在无机材料领域中的应用问题开展分析研究，实现新材料的合成。本书从铝工业废料分类和选用、无机非金属材料制备原理、制备工艺、制品的性能测试和表征研究等方面进行了详细论述，重点介绍了利用铝工业固体废弃物制备各种制品的工艺流程、产品性能及用途。本书在内容的组织安排上，力求少而精，通俗易懂，理论联系实际，切合生产的实际需要，突出行业的特点。

本书为作者多年来研究成果的结晶，与国内外同类图书相比，不仅研究内容范围广，而且将研究成果由实验室研究拓展至工业应用，为新材料制备过程中如何实现节省资源消耗、降低原料成本提出新的思路与解决途径，而且可为广大无机非金属材料冶金行业技术人员提供铝工业固体废弃物再利用信息和有益帮助，对铝工业固体废弃物开展综合利用具有极大的指导意义。

在本书的编写过程中，孙莉、胡建宝、祝泉等人于研究生期间参与了本书相关研究的大量工作，刘芳为书稿进行前期整理工作。在此一并表示感谢。

由于铝工业固体废弃物种类繁多，其综合利用技术涉及面广，

属于多学科交叉领域，加之作者时间有限，疏漏在所难免；此外，铝工业固体废料综合利用技术领域发展速度较快，许多新的工艺技术和成果在书中反映得不够全面，敬请广大读者谅解并给予批评指正。

作 者

2014年11月

目 录

1 氧化铝工业	1
1.1 铝土矿	2
1.1.1 矿物组成	2
1.1.2 铝土矿类型	4
1.1.3 铝土矿资源	5
1.1.4 铝土矿的品级指标	6
1.2 工业氧化铝	7
1.2.1 氧化铝	7
1.2.2 氧化铝生产工艺	9
1.3 电熔棕刚玉	16
1.3.1 棕刚玉生成原理	17
1.3.2 棕刚玉冶炼用原料	18
1.3.3 棕刚玉生产工艺	20
1.4 电熔亚白刚玉	23
1.4.1 电熔亚白刚玉的原理	23
1.4.2 亚白刚玉冶炼用原料	24
1.4.3 亚白刚玉冶炼工艺	24
1.4.4 亚白刚玉的理化性能指标	27
1.4.5 亚白刚玉的显微结构	27
1.4.6 亚白刚玉的应用	29
1.5 电熔白刚玉	32
1.5.1 电熔白刚玉生成原理	33
1.5.2 电熔白刚玉生产工艺	33
1.6 烧结刚玉	36
1.6.1 烧结刚玉的生产工艺	37
1.6.2 烧结刚玉显微结构及理化性能	41
1.6.3 烧结刚玉的优点及与电熔刚玉的对比	42
2 电解铝工业	43
2.1 铝的性质及用途	43



2.1.1	铝的性质	43
2.1.2	铝的用途	44
2.2	世界铝电解工业技术现状	45
2.3	铝电解原料及要求	46
2.3.1	铝电解原料——氧化铝	47
2.3.2	铝电解熔剂——氟化盐	48
2.3.3	阳极材料	51
2.4	铝电解基本理论知识	53
2.4.1	铝电解基本原理	53
2.4.2	铝电解质及其性质	54
2.4.3	添加剂对电解质性质的影响	57
2.4.4	两极副反应	57
2.4.5	铝电解槽结构	59
2.5	铝电解生产工艺流程简述	61
2.6	铝精炼	61
2.6.1	三层液电解精炼法	63
2.6.2	偏析法	65
2.6.3	区域熔炼法	67
3	铝加工业	69
3.1	铝加工业简介	69
3.1.1	铝加工业概念	69
3.1.2	铝加工产品品种及应用领域	69
3.1.3	铝加工业的发展现状与趋势	70
3.2	铝加工技术概述	73
3.2.1	铝及铝合金加工材的分类	74
3.2.2	铝加工方法的分类及特点	75
3.2.3	铝加工技术的发展现状与趋势	78
3.3	铝材加工工艺简介	81
3.3.1	铝及铝合金的熔炼与铸造工艺	81
3.3.2	铝合金板、带、箔材的生产工艺	85
3.3.3	铝合金管、棒、型、线材生产工艺	89
3.4	铝再生	94
3.4.1	国内外废铝回收工业	95
3.4.2	铝再生的工艺流程	96
3.4.3	炉渣及废杂铝灰料的再生利用	100

4 赤泥的综合利用	102
4.1 赤泥的来源及组成	102
4.1.1 赤泥的来源	102
4.1.2 赤泥的成分与矿物组成	102
4.2 赤泥的综合利用研究现状	104
4.2.1 回收有价金属	104
4.2.2 用作建筑材料	107
4.2.3 环境保护中的应用	110
4.2.4 利用赤泥生产硅钙复合肥	112
4.2.5 制备新型功能性材料	112
4.3 利用赤泥制备硅铁合金和铝酸钙水泥	113
4.3.1 硅铁合金	113
4.3.2 铝酸钙水泥	113
4.3.3 碳热还原赤泥制备硅铁合金和铝酸钙水泥	115
4.3.4 铝热还原赤泥制备铝硅合金和铝酸钙水泥	131
4.4 赤泥制备铝酸钙水泥的性能与应用	148
4.4.1 铝酸钙水泥的制备及性能分析	148
4.4.2 赤泥制备铝酸钙水泥的应用	151
5 电熔棕刚玉除尘粉的利用	154
5.1 电熔棕刚玉除尘粉简介	154
5.1.1 电熔棕刚玉除尘粉的来源	154
5.1.2 电熔棕刚玉除尘粉的化学组成与物相分析	154
5.2 电熔棕刚玉除尘粉的综合利用现状	156
5.3 电熔棕刚玉除尘粉制备泡沫玻璃	157
5.3.1 泡沫玻璃	157
5.3.2 电熔棕刚玉制备泡沫玻璃的部分工艺参数	164
5.3.3 泡沫玻璃不同孔结构受力的计算机模拟	185
5.4 电熔棕刚玉除尘粉制备泡沫玻璃的性能与经济效益分析	190
5.4.1 性能比较	190
5.4.2 成本估算	192
6 废旧阴极炭块和炭渣的综合利用	193
6.1 废旧阴极炭块综合利用	193
6.1.1 废旧阴极炭块简介	193

6.1.2	废旧阴极炭块回收利用现状	197
6.2	炭渣的综合利用	202
6.2.1	炭渣简介	203
6.2.2	炭渣的回收利用——浮选技术	206
7	铝灰的综合利用	209
7.1	铝灰的简介	209
7.2	铝灰的综合利用现状	210
7.2.1	回收铝	210
7.2.2	回收盐	211
7.2.3	回收氧化铝	211
7.2.4	合成净水剂	212
7.2.5	耐火材料	213
7.2.6	路用及建筑材料	214
7.2.7	炼钢脱硫剂	215
7.3	利用铝灰合成塞隆复合材料	215
7.3.1	塞隆的简介	215
7.3.2	铝灰合成塞隆的热力学分析	220
7.3.3	熔盐法铝灰合成塞隆复合材料技术	221
7.3.4	电弧法铝灰合成塞隆复合材料	237
7.4	铝灰合成塞隆复合材料在铁沟料中的应用	256
7.4.1	铁沟料的制备	256
7.4.2	铁沟料的性能分析	257
	参考文献	263



氧化铝工业

世界氧化铝工业有着一百多年的历史。法国萨林德厂被认为是氧化铝工业的诞生地。第一个氧化铝工业生产方法——烧结法就是 1856 ~ 1860 年在这里研究出来的。1958 年吕·查得里提出铝土矿——苏打烧结法生产氧化铝。由于在烧结过程中欧冠铝土矿中的 Al_2O_3 、 SiO_2 将与苏打反应，生成不溶性的铝硅酸钠，造成氧化铝和苏打的大量损失。1880 年由米尤列尔提出往苏打、铝土矿炉料中添加石灰石，使得烧结过程不生成或生成很少铝硅酸钠，大大减少了氧化铝和苏打的损失；后又改为添加石灰，以至发展成为今天的碱 - 石灰烧结法，这一方法是目前处理高硅铝土矿生产氧化铝的主要工业生产方法。1889 ~ 1892 年奥地利人拜耳发明了用苛性碱溶液直接浸出铝土矿生产氧化铝的拜耳法，为氧化铝的大规模生产和迅速发展开辟了道路。此法用于处理低硅铝土矿，特别是处理三水铝石型优质铝土矿时，其经济效果远非其他生产方法所能比拟。烧结法和拜耳法是目前生产氧化铝的主要工业方法。

1904 年世界氧化铝产量仅为 1000t，1941 年发展为 100 万吨，1987 年世界上氧化铝厂的总年产能达到 4300 万吨，一百多年来，随着世界铝需求的增加，氧化铝工业发展很快，2013 年世界氧化铝总年产量已达到 110.238 万吨。氧化铝生产国主要有中国、澳大利亚、美国、俄罗斯、巴西、牙买加、日本、德国、法国、苏里南和加拿大等。

国外氧化铝绝大多数采用拜耳法，其次是烧结法和联合法。多年来国外氧化铝生产在改革工艺流程，减低能耗，研制高效能、低消耗的大型专用设备，探索资源的综合利用，提高产品质量，增加产品品种，检测分析，操作控制自动化等方面都取得了很大进展。氧化铝工业发展中出现了从发达国家转向铝土矿生产国家的明显趋势，新建氧化铝厂靠近矿山和能源基地。氧化铝工业的另一个特点是工厂建设规模日益扩大。工厂大型化使劳动生产率提高，单位产品投资与成本降低。欧洲和日本的氧化铝工厂以生产粉状氧化铝为主，美洲则以生产砂状为主。由于现在广泛采用大型预焙阳极中间下料电解槽，以及为满足环境保护的要求，电解烟气净化由湿法改为干法，粉状氧化铝已无法满足生产要求。因此，铝电解用氧化铝逐渐向砂状型转化。氧化铝主要作为电解炼铝生产金属铝的原料，为了满足原铝增长的需求，世界许多国家正在大力发展氧化铝工业。氧化铝除主要供电解炼铝用以外，在其他工业部门也得到了广泛应用。这种非电解炼铝用氧化铝



属于多品种氧化铝。

我国铝工业发展非常迅速，对铝的需求越来越大。自 1954 年山东铝厂投产以来，又有郑州铝厂、贵州铝厂、山西铝厂相继投产，现在又相继建成中州铝厂、平果铝厂、重庆铝厂。形成了一个以我国中部地区为氧化铝生产基地，西北、西南地区为电解铝生产基地的比较合理的布局，氧化铝产量和品种将不断增加。根据我国铝土矿资源的特点和生产现状，我国氧化铝工业必须发展自己的技术，50 多年来，我国采用并发展了烧结法、首创了混联联合法，氧化铝总回收率和碱耗与国外同类工厂相比已达到了先进水平，并且用最经济的方法从循环母液中回收金属镓，成功地利用了氧化铝生产过程中的废渣——赤泥生产水泥，从而提高了氧化铝生产的综合效益。当前，我国氧化铝工业的主要技术发展方向是：继续发展具有我国特点的烧结法和联合法生产工艺，采用间接加热强化溶出，流态化焙烧等新技术和新设备。

1.1 铝土矿

地壳中铝的平均含量（质量分数）为 8.7%（折成氧化铝为 16.4%），仅次于氧和硅，居于第三位。由于铝的化学性质活泼，它在自然界只以化合物状态存在。地壳中的含铝矿物约有 250 种，其中约 40% 是各种硅铝酸盐，最重要的含铝矿物只有 14~15 种。世界上生产的氧化铝 95% 左右是从铝土矿中提炼出来的，可见铝土矿就是目前生产氧化铝以及电熔刚玉的主要矿石资源。

1.1.1 矿物组成

铝土矿亦称高铝矾土或铝矾土，是一种组成复杂，化学成分变化很大的矿石，其主要含铝矿物为三水铝石（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）、一水软铝石（或 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 勃姆石、波美石）和一水硬铝石（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 硬水铝石）。所谓铝土矿不是矿物名称，而是一水硬铝石、一水软铝石、三水铝石的混合物，其主要化学成分是 Al_2O_3 ，一般含量为 40%~80% 天然铝土矿化学成分中的杂质变化也很大，除 Al_2O_3 外，还有 SiO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 等，这些化学成分组成了如下的矿物：三水铝石、一水铝石，还有硅线石系矿物（即硅线石、红柱石、蓝晶石，其化学通式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ）、高岭石（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、金红石（ TiO_2 ），以及迪开石和含铁矿物等。

铝土矿的矿石构造为三水铝石多呈松散碎屑状，而一水硬铝石主要为石质块状。矿石结构有土状、致密状与豆鲮状。铝土矿可以具有白色到褐色之间的很多颜色，一般含铁高的呈红色，含铁低的呈灰白色、黄褐色及褐色。硬度变动于 1~7 之间。

氧化铝水合物是构成自然界各种类型铝土矿的主要成分，也可以利用诸多的



人工方法来制取。

结晶的氧化铝水合物通常按所含结晶水数目的不同，分为三水型氧化铝和一水型氧化铝两类。目前认为三水型氧化铝的同类异晶体包括：三水铝石、拜耳石和诺水石（或称新三水铝石）。一水型氧化铝的同类异晶体则包括一水软铝石和一水硬铝石。

除上述结晶的氧化铝水合物外，还有一种结晶不完善或者低结晶的氧化铝水合物，称之为铝胶，如拟薄水铝石和无定型铝胶，其结晶都不完善，属于铝胶类。

氧化铝水合物的分类、命名及表示符号见表 1-1。

表 1-1 氧化铝水合物的分类、命名及其表示符号

类别	组成	名称	常用符号
三水型氧化铝	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	三水铝石	$\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
		拜耳石	$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ 或 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
		诺水铝石	$\beta'\text{-Al}(\text{OH})_3$ 或 $\beta'\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
一水型氧化铝	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	一水软铝石	$\gamma\text{-AlOOH}$ 或 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
		一水硬铝石	$\alpha\text{-AlOOH}$ 或 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
铝胶	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	拟薄水铝石	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n = 1.4 \sim 2.0)$
		无定型铝胶	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} (n = 3 \sim 5)$

(1) 三水铝石。三水铝石是天然三水铝石型铝土矿的主要成分。它是氧化铝生产中从铝土矿提炼氧化铝的中间产品，工业生产称之为普通氢氧化铝（俗称氢氧化铝）。

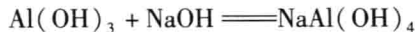
三水铝石结晶属单斜晶系，晶体呈鳞片形状，有玻璃光泽，硬度为 2.5~3.0，人造三水铝石的密度是 $2.42\text{g}/\text{cm}^3$ ，而天然山水铝石的密度则稍小，为 $2.34 \sim 2.39\text{g}/\text{cm}^3$ 。

三水铝石在热液中脱水后可转变为一水软铝石，转变温度为 $160 \sim 230^\circ\text{C}$ ，若在碱液中可加速其转变，且转变温度也可降至 120°C 。三水铝石在空气中加热会发生一系列脱水和晶型转变，而在 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ 高温下最终都能转变成为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

三水铝石是典型的两性化合物，能较快地溶于酸及碱溶液中。例如与硫酸作用生成相应的硫酸盐：



在苛性碱溶液中则生成铝酸钠：



一般来说，用酸溶解三水铝石应该满足溶解后溶液的 pH 值小于 4；而用碱溶解则应该保持溶解后溶液的 pH 值大于 12。反之，从铝盐或铝酸盐的溶液中析出 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，那么对于酸性溶液应该用碱中和使 pH 值大于 4，而对于碱性溶液

则应该用酸中和使溶液的 pH 值小于 12。

(2) 一水软铝石。一水软铝石是构成自然界中一水软铝石型铝土矿的主要成分。这种氧化铝水合物也很容易人工制得。如在溶出器中以 200℃ 左右的温度把三水铝石在水介质中溶出, 可得一水软铝石。

一水软铝石结晶属斜方晶系, 晶体呈极细小的透镜状, 通常以松散状或豆状集合体产出, 密度 $3.01 \sim 3.06 \text{g/cm}^3$, 硬度是 $3.4 \sim 4.0$, 在酸或碱溶液中都容易溶解, 溶解性能大致介于三水铝石与一水硬铝石之间。

(3) 一水硬铝石。一水硬铝石是构成自然界一水硬铝石型铝土矿的主要成分, 人工制造一水硬铝石比较困难。

一水硬铝石与一水软铝石相同, 结晶属斜方晶系, 晶体呈条状, 密度 $3.3 \sim 3.5 \text{g/cm}^3$, 硬度 $6 \sim 7$ 。一水硬铝石是氧化铝水合物中化学性质最稳定的化合物, 因此, 在酸和碱溶液中的溶解性比三水铝石和一水软铝石都差。

(4) 铝胶。自然界中存在的铝胶主要在铝土矿形成时起重要作用, 它是一种介稳状态物, 以后再结晶成三水铝石。

人工制造铝胶的方法很多。如低温中和铝盐溶液时可得无定型铝胶, 无定型铝胶属于胶体, 含有不定量的水分。另一方法沉淀出来的铝胶称为拟薄水铝石也称假一水软铝石, 带 $1 \sim 2$ 个结晶水, 颗粒极细, 它经过老化作用, 可以转变为拜耳石和三水铝石。铝胶可作为生产活性氧化铝和石油化工用催化剂的原料。

1.1.2 铝土矿类型

根据铝土矿中含有铝矿物存在形态的不同将铝土矿分为三水铝石型、一水软铝石型、一水硬铝石型以及混合物型四种类型。根据铝土矿的成因又可把它分为红土型铝土矿、沉积型铝土矿、岩溶型铝土矿、堆积型铝土矿四大类。

评价铝土矿的质量不仅看它的化学成分, 铝硅比的高低, 而且还要看铝土矿的类型。铝土矿中游离成分氧化铝的含量(质量分数)变动于 $45\% \sim 75\%$ 之间。与其他有色金属矿石相比, 铝土矿可算是相当富的矿。铝土矿中的二氧化硅是碱法(尤其是拜耳法)生产氧化铝中最有害的杂质。铝土矿中氧化铝与二氧化硅的质量比值称为铝土矿的铝硅比, 以符号 A/S 表示。铝硅比越高, 说明矿石中的二氧化硅含量越少。氧化铝生产要求铝土矿铝硅比和氧化铝含量越高越好, 因为这两项要求对氧化铝厂技术经济指标影响很大。处理铝硅比低的铝土矿较处理铝硅比高的铝土矿在工艺上要复杂得多, 并且单位产品的投资及成本较高。

铝土矿的类型对氧化铝的可溶性影响较大, 三水铝石最易溶于苛性碱溶液, 一水软铝石次之, 一水硬铝石最难溶。资料指出用苛性碱溶液溶出澳大利亚的三水铝石-一水软铝石混合型矿, 溶出温度 245°C , 苛性碱浓度 115g/L , 溶出时间只需 7min。用我国一水硬铝石型矿在 245°C , 用浓度为 240g/L 的苛性碱溶液需



要 150min 溶出。如果用同样容积的设备处理澳矿要比处理我国矿提高产能约 10 倍, 而且对以后生产工序的技术经济指标也有影响。由此可以看出, 铝土矿的矿石类型不同, 将对拜耳法生产氧化铝的投资和成本引起很大的差别, 但对烧结法的影响则不大。

1.1.3 铝土矿资源

1.1.3.1 世界铝土矿资源

世界铝土矿分布在世界 49 个国家中, 且分布很不均衡, 许多大型优质的铝土矿分布在赤道两侧的一些国家。几内亚、澳大利亚、巴西、苏里南、牙买加、喀麦隆、印度尼西亚等赤道地区国家有大量的新生代三水铝石型矿, 占世界铝土矿总储量 (350 亿吨) 的 80%。此外, 地中海北岸也是铝土矿资源比较集中的地区, 希腊、法国、匈牙利、前南斯拉夫等地中海地区的国家有中生代一水软铝石型铝土矿, 占世界铝土矿资源的 5%。我国的铝土矿属一水硬铝石型铝土矿。世界主要国家铝土矿储量及品位见表 1-2。

表 1-2 世界主要国家铝土矿储量及平均品位

序号	国别	储量 /亿吨	年开采量 /万吨	品位/%		矿物类型
				$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{SiO}_2)$	
1	几内亚	93.8	1560	40~50		三水铝石
2	澳大利亚	46	3619	47~52	4~5	三水铝石
3	巴西	33.2	875	55		三水铝石
4	越南	33				
5	牙买加	30	1150	50	2~3	三水铝石 一水软铝石
6	印度	26.5	200	45~60	1~5	三水铝石
7	苏里南	19.7	200	45~60	2~3	三水铝石
8	喀麦隆	18.8		40~44		三水铝石
9	中国	18.0	65	10~12		一水硬铝石
10	印尼	17.6	51.3	55	4	三水铝石
11	委内瑞拉	11.1	70	51		三水铝石
12	希腊	6.0	400	56~58	2~4	一水硬铝石 一水软铝石
13	前南斯拉夫	5	350	53	6.5	一水软铝石

1.1.3.2 我国铝土矿资源

我国铝土矿资源较为丰富, 其储量已查明的为 11.6 亿吨, 仅次于澳大利亚、

几内亚、巴西、牙买加等7国，居世界第8位。据地质学家著述，我国铝土矿矿床分三种明显不同类型，第一种是处于低洼地带的均匀层状矿床，主要位于河南省，但辽宁、山东和山西也有。这些矿床中的矿石，特别是河南矿，质量很高 ($w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 60\% \sim 70\%$, $w(\text{SiO}_2) = 6\% \sim 17\%$ 、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2\%$)。A/S 平均值为 5.78。其次，在低洼地带带有碎裂型矿床，最有代表性的是贵州修文矿区的厚水平矿体，山东和云南也存在这种矿体，很容易通过露天开采。铝土矿平均组成为： $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 70\%$ 、 $w(\text{SiO}_2) = 11\%$ 、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2\%$ 、 $w(\text{TiO}_2) = 2.9\%$ ，A/S 超过 6。第三种类型是由玄武岩风化后形成的矿床，在福建漳浦矿区就有这种矿，但矿床贫富不一，平均 A/S 大约为 2.2， Al_2O_3 含量约为 47.6%。这些已知矿床全部属于地台型，矿床主要为石炭纪的，其次是二叠纪的。一水硬铝石为主要矿物，仅有少量的三水铝石型铝土矿，大部分铝土矿都含有工业上可以利用的镓、锗还有铀。综上所述，我国铝土矿在质量方面的特点是含氧化铝和二氧化硅均高，含氧化铁低（也有少部分高铁的）。铝硅比多数在 4~7 之间，铝硅比 10 以上的优质铝土矿较少。我国各省区铝土矿的储量及平均品位见表 1-3。

表 1-3 中国铝土矿的储量及平均品位

序号	地区	储量/万吨	平均品位			
			$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{SiO}_2)/\%$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	A/S
1	山西省	65000	62.35	11.58	5.78	5.38
2	贵州省	41941.4	65.75	9.04	5.48	7.27
3	河南省	34000	65.32	11.78	3.44	5.54
4	广西壮族自治区	16566	54.83	6.43	18.92	8.53
5	山东省	5212	55.53	15.8	8.78	3.61

1.1.4 铝土矿的品级指标

无论是冶炼棕刚玉，还是生产工业氧化铝，对铝土矿的质量都有严格要求。我国对铝土矿按化学成分和用途分级见表 1-4。

表 1-4 铝土矿技术指标

品级	指标		
	化学成分		用途举例
	A/S	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	
一级品	≥12	≥73	刚玉型研磨材料、高铝水泥、氧化铝
		≥69	氧化铝
		≥66	氧化铝
		≥60	氧化铝



续表 1-4

品 级	指 标		
	化 学 成 分		用 途 举 例
	A/S	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	
二级品	≥ 9	≥ 71	高铝水泥、氧化铝
		≥ 67	氧化铝
		≥ 64	氧化铝
		≥ 50	氧化铝
三级品	≥ 7	≥ 69	氧化铝
		≥ 66	氧化铝
		≥ 62	氧化铝
四级品	≥ 5	≥ 62	氧化铝
五级品	≥ 4	≥ 58	氧化铝
六级品	≥ 3	≥ 54	氧化铝
七级品	≥ 6	≥ 48	氧化铝

注：一~六级品适用于一水硬铝石型，七级品适用于三水铝石型矿石。

1.2 工业氧化铝

1.2.1 氧化铝

1.2.1.1 氧化铝的基本性质

氧化铝在自然界的储量丰富。天然结晶的 Al_2O_3 被称为刚玉，如红宝石、蓝宝石即为含 Cr_2O_3 或 TiO_2 杂质的刚玉。大部分氧化铝是以氢氧化铝的形式存在于铝矾土和红土中的。

Al_2O_3 的相对分子质量为 101.94，密度 $3.4 \sim 4.0 \text{g/cm}^3$ 。 Al_2O_3 有很多种晶体结构，常见的有 α 、 β 、 γ 三种。近几年来，由于 $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在常温下具有复水性，可作为不定形耐火材料的高效结合剂，因而受到重视。

(1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。由于它与天然氧化铝矿物——刚玉近似，习惯上也把它称为刚玉。它是 Al_2O_3 所有变体中密度最大和最稳定的。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 属于三方晶系，熔点为 2053°C ，烧结时分散的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体可以相互反应而形成大尺寸的晶体。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不溶于水，仅缓慢溶于碱和强酸中，但可以被氢氟酸和硫酸钾钾腐蚀。

在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体结构中，氧离子作六方最紧密堆积，质点间距小，结构牢固，不易被破坏。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中化学结合键由离子键向共价键型过渡，因而常呈现好的晶型，如桶状、短柱状，少数呈短柱状或双锥面上有较粗的条纹。集体呈

致密粒状或块状。

α - Al_2O_3 具有共价键的特性,故有较高的硬度。刚玉的硬度为9,仅次于金刚石。熔融 α - Al_2O_3 也常作磨料。 α - Al_2O_3 及其单晶的性质见表1-5。 α - Al_2O_3 在所有的温度下都是稳定的,其他变体当温度达到1000~1600℃都不可逆地转变为 α - Al_2O_3 。

表1-5 α - Al_2O_3 的物理性质

晶系	三方	介电常数	$C//11.5(25^\circ\text{C}, 10^3 \sim 10^{10}\text{Hz})$
	$a=0.4578\text{nm}$		$C\perp 9.3(25^\circ\text{C}, 10^3 \sim 10^{10}\text{Hz})$
	$b=1.2991\text{nm}$	耐电压/ $\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$	4.8×10^7
真密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.99	体积故有电阻率/ $\Omega\cdot\text{m}^{-1}$	10^{17}
熔点/ $^\circ\text{C}$	2053	折射率	$C//1.768$
热导率/ $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	35		$C\perp 1.760$
热容/ $\text{J}\cdot(\text{g}\cdot\text{K})^{-1}$	0.75	硬度	12(莫氏)
热膨胀系数/ $^\circ\text{C}^{-1}$	$C//6.6 \times 10^{-6}$		2300(维式)
	$C\perp 5.366 \times 10^{-6}$		杨氏模量/GPa
介质衰损因数/kHz	1×10^{-5}	耐压强度/GPa	3

(2) β - Al_2O_3 。 β - Al_2O_3 长期以来作为 Al_2O_3 的一种变体,但严格来说它不是 Al_2O_3 的独立变体。它通常是由于 K^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等碱金属离子、碱土金属离子以及稀土离子(Ln)氧化物的存在而生成的。 β - Al_2O_3 的构成式为 $\text{R}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3=1:6$ 及 $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3=(1:10)\sim(1:12)$ 。当 Al_2O_3 晶体中的 Na_2O 含量(质量分数)为5%、 K_2O 含量为7%左右时, Al_2O_3 全部转变为 β - Al_2O_3 。

含Na的 β - Al_2O_3 具有较高的钠离子电导率,是一种很好的固体电解质材料。它是一个非计量化合物,一般来说 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3=(1:9)\sim(1:11)$ 。

β - Al_2O_3 是白色电熔刚玉和铝铬砖的主要成分之一,也是 β - Al_2O_3 陶瓷的主要成分。电熔 β - Al_2O_3 砖用于玻璃窑炉衬,抗碱侵蚀能力极强。

(3) γ - Al_2O_3 。 γ - Al_2O_3 是 Al_2O_3 的低温形态,等轴晶系,面心立方结构,属于具有缺陷型尖晶石结构。 γ - Al_2O_3 晶体尺寸很小,约零点几微米,以致在显微镜下都无法观察清楚。它通常由很多粒子聚在一起,形成多孔的球形聚集体。这种团聚体内含有25%~30%的气孔,活性很高,在吸附催化等领域应用广泛。 γ - Al_2O_3 结构疏松,密度为 $2.45\sim 3.66\text{g}/\text{cm}^3$,易于吸水,且能被酸碱溶解,性能不稳定,不能直接用于生产氧化铝陶瓷。添加适当的添加剂进行高温煅烧, γ - Al_2O_3 可全部转变为 α - Al_2O_3 。

(4) ρ - Al_2O_3 。一般认为 ρ - Al_2O_3 是结晶程度最差的 Al_2O_3 变体,是 Al_2O_3 各晶