



普通高等教育“十二五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU "12·5" GUIHUA JIAOCAI

# 有色金属冶金概论

代书华 主编



冶金工业出版社  
Metallurgical Industry Press



普通高等教育“十二五”规划教材

# 有色金属冶金概论

代书华 主编

北京  
冶金工业出版社  
2015

## 内 容 提 要

本书共分为7章,第1章介绍了氧化铝的生产方法,第2~7章分别论述了铝冶金、镁冶金、铜冶金、金银冶金、铂族金属冶金、稀土冶金等生产过程的基本原理、工艺流程、设备及工艺参数。

本书为高等院校冶金工程和材料工程专业的教学用书,也可供相关行业工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

有色金属冶金概论/代书华主编. —北京:冶金工业出版社, 2015. 8

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5024-7063-0

I. ①有… II. ①代… III. ①有色金属冶金—概论—高等学校—教材

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第201218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 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 杨秋奎 加工编辑 李维科 美术编辑 吕欣童

版式设计 孙跃红 责任校对 禹蕊 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-7063-0

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;固安华明印业有限公司印刷

2015年8月第1版,2015年8月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16; 14.5印张; 388千字; 224页

39.00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 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

# 前 言

本书为高等院校冶金类专业教材，是按照教育部高等院校培养高技能人才的培养目标和规格，以及应具有的知识结构、能力结构和素质要求，依据内蒙古工业大学材料科学与工程学院教学指导委员会审定的“有色金属冶金学”课程教学大纲，在总结近几年教学经验并征求相关企业技术人员意见的基础上编写而成的。

我国的有色冶金工业已进入“新材料时代”或“高新技术时代”。有色金属主要应用于电子、信息、通信、汽车、包括医疗器械在内的精密机电，以及传统的石油、玻璃、冶金等行业。有色金属产业的高速增长为我国有色冶金工业提供了良好的机遇，我国有色冶金工业的发展也必将为人类社会的进步做出应有的贡献。

“有色金属冶金概论”作为冶金工程、金属材料专业及材料物理专业的核心课程之一，其教学基本目的是：熟悉有色金属火法冶金和各类有色金属生产的基本过程；熟悉生产流程中工艺原理和基本设备；具有在生产一线操作的基本知识和技能；具有开发新材料，采用新工艺、新设备、新技术的初步能力。

几十年来，有色金属冶金技术得到了长足发展，有色冶金产业链不断延伸。为了适应有色金属冶金产业的高速发展，适应教学要求，编者编写了《有色金属冶金概论》一书。《有色金属冶金概论》共分7章，第1章介绍了氧化铝的生产方法、铝酸钠溶液、拜耳法生产氧化铝、烧结法生产氧化铝等基础知识和产业相关知识；第2~7章分别论述了铝冶金、镁冶金、铜冶金、金银冶金、铂族金属冶金、稀土冶金等生产过程的基本原理、工艺流程、设备及工艺参数。在编写过程中力求体现高等院校的教学特色，注重以职业需求为依据，贯彻“基于工作过程”的原则，且注意吸收国内外有关的先进技术成果和生产经验，充实必要的基础知识和基本操作技能。

由于编者水平所限，书中不妥之处，诚请读者批评指正。

编 者  
2015年6月

# 目 录

<b>第一章 氧化铝的生产</b> .....	1
第一节 概述 .....	1
第二节 氧化铝生产方法 .....	3
第三节 铝酸钠溶液 .....	5
第四节 拜耳法生产氧化铝 .....	11
第五节 烧结法生产氧化铝 .....	27
第六节 拜耳-烧结联合法 .....	39
习题 .....	42
<b>第二章 铝冶金</b> .....	43
第一节 概述 .....	43
第二节 铝的性质和用途 .....	44
第三节 铝电解用的原料 .....	45
第四节 炭阳极 .....	47
第五节 铝电解槽 .....	50
第六节 铝电解槽系列 .....	55
第七节 铝电解质体系 .....	56
第八节 铝电解质性质 .....	60
第九节 铝电解的两极反应 .....	63
第十节 铝电解槽的焙烧和启动 .....	68
第十一节 铝电解槽的常规作业 .....	69
第十二节 烟气净化 .....	77
第十三节 铝的电解精炼 .....	78
第十四节 炼铝新方法 .....	80
习题 .....	81
<b>第三章 镁冶金</b> .....	82
第一节 概述 .....	82
第二节 电解法炼镁生产工艺及技术参数 .....	84
第三节 硅热还原法炼镁的原理及应用 .....	93
习题 .....	96
<b>第四章 铜冶金</b> .....	97
第一节 概述 .....	97

第二节	反射炉炼铜 .....	101
第三节	密闭鼓风炉炼铜 .....	107
第四节	闪速炼铜 .....	109
第五节	炼铜新技术 .....	113
第六节	冰铜吹炼的原理及设备 .....	119
第七节	铜火法精炼过程 .....	123
第八节	铜电解精炼工艺及设备 .....	127
第九节	湿法炼铜 .....	131
	习题 .....	135
<b>第五章</b>	<b>金银冶金 .....</b>	<b>136</b>
第一节	概述 .....	136
第二节	混汞法提取金银 .....	137
第三节	氰化法提取金银 .....	139
第四节	从银锌壳中提取银 .....	142
第五节	从阳极泥中提取金银 .....	143
第六节	金银的电解精炼 .....	146
	习题 .....	148
<b>第六章</b>	<b>铂族金属冶金 .....</b>	<b>149</b>
第一节	概述 .....	149
第二节	铂族金属的富集方法 .....	150
第三节	铂族金属的分离工艺 .....	153
第四节	铂族金属的精炼 .....	159
	习题 .....	163
<b>第七章</b>	<b>稀土冶金 .....</b>	<b>164</b>
第一节	稀土的基本性质 .....	164
第二节	稀土的应用领域 .....	166
第三节	稀土元素的电子层结构及稀土元素化合物 .....	167
第四节	萃取法分离稀土元素 .....	174
第五节	离子交换法分离稀土元素 .....	188
第六节	稀土矿物原料及分解方法 .....	195
第七节	碱分解法处理独居石精矿 .....	196
第八节	含稀土氟碳酸盐精矿的硫酸分解法 .....	199
第九节	碱法处理含稀土氟碳酸盐精矿的工艺 .....	202
第十节	稀土金属的生产工艺 .....	205
第十一节	熔盐电解法制备稀土金属 .....	206
第十二节	金属热还原法冶炼稀土金属 .....	211
第十三节	稀土金属的制备 .....	216
	习题 .....	219
<b>参考文献</b>	<b>.....</b>	<b>220</b>

# 第一章 氧化铝的生产

## 第一节 概 述

### 一、氧化铝及其水合物

氧化铝水合物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 根据所含结晶水的数目<sup>[1]</sup> ( $n$ ) 的不同分为三水型、一水型和铝胶三大类, 其中三水型为  $n=3$  的氧化铝水合物, 包括三水铝石; 一水型为  $n=1$  的氧化铝水合物, 包括一水硬铝石  $\alpha\text{-AlOOH}$ 、一水软铝石  $\gamma\text{-AlOOH}$ ; 铝胶为含结晶水不完善的氧化铝水合物。

目前生产氧化铝的主要原料是铝元素以三水铝石、一水硬铝石及一水软铝石等形态存在的各类铝土矿。不同类型的铝土矿与氧化铝生产工艺流程的选择和技术条件的控制有着紧密关系, 所以对不同形态氧化铝水合物的性质应该有充分的了解。

### 二、铝土矿

铝是化学性质很活泼的元素, 在自然界中只以化合物状态存在。自然界中含铝矿物达 250 种, 其中主要矿物有铝土矿、霞石、明矾石、高岭土和黏土等。目前铝土矿是氧化铝生产工业最主要的矿物资源, 世界上 95% 以上的氧化铝出自铝土矿<sup>[2]</sup>。

#### (一) 铝土矿的化学成分和矿物成分

铝土矿是一种以氢氧化铝矿物为主的成分复杂的岩石。铝土矿的主要化学成分有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ , 少量的  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、硫化物, 以及微量的 Ga、V、P、Cr 等十几种到二十种元素的化合物。

铝土矿中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量为 50% ~ 70%, 其矿物成分有三水铝石  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、一水软铝石  $\gamma\text{-AlOOH}$  和一水硬铝石  $\alpha\text{-AlOOH}$ 。铝土矿的类型按上述矿物成分而分为三水铝石型、一水软铝石型、一水硬铝石型及各种混合型, 如三水铝石—一水软铝石、一水软铝石—一水硬铝石等。我国铝土矿主要为一水硬铝石型铝土矿, 也有少量的三水铝石型铝土矿。

铝土矿中的  $\text{SiO}_2$  主要以高岭石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 等硅酸盐矿物存在, 有的含少量的石英 (晶质  $\text{SiO}_2$ )、蛋白石 ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 及其他黏土矿物。

氧化硅是铝土矿的主要有害成分, 它是氧化铝生产中引起碱和氧化铝损失的主要因素, 在氧化铝生产中评价铝土矿的质量即以铝土矿中氧化铝和氧化硅的质量比为标准, 称为铝硅比 ( $A/S$ ), 目前工业生产中要求用拜耳法处理的铝土矿的铝硅比不低于 7, 用烧结法处理的应不低于 3.5。

#### (二) 铝土矿的质量标准

铝土矿的质量会影响生产技术条件的控制、设备的产能、能耗及产品质量等各方面。判断铝土矿质量的指标主要有氧化铝含量、氧化硅含量和铝土矿的类型。

(1) 氧化铝含量。氧化铝在铝土矿中的含量越高, 铝土矿中的杂质就会越少, 设备产能、能耗、产品质量等指标就会越好。

(2) 氧化硅含量。铝土矿中最主要的杂质是氧化硅和氧化铁。在碱法生产氧化铝工艺中, 氧化铁不溶于碱性溶液, 会直接进入渣中排掉。二氧化硅为酸性氧化物, 会溶解进入碱液中, 随后会以不溶性物质含水铝硅酸钠的形式析出, 造成氧化钠和氧化铝的损失。因此氧化硅是碱法生产氧化铝的最有害的杂质。铝土矿中表示氧化硅含量的指标是铝硅比。

(3) 铝土矿的类型。不同类型的铝土矿由于在拜耳法生产氧化铝时氧化铝溶出的难易程度不同, 所采取的工艺技术条件也不相同。三水铝石型矿最易溶出, 一水软铝石型矿次之, 一水硬铝石型矿最难溶出。所以铝土矿的类型对采用拜耳法工艺生产氧化铝意义重大; 而其对采用烧结法工艺生产氧化铝来说则意义不大。

### (三) 铝土矿矿石结构特点

铝土矿是由上述各种矿物组成的岩石, 由于其成分及生成地质条件的不同, 因而具有不同的颜色和结构形态。

(1) 粗糙状铝土矿。表面粗糙、一般常见颜色有灰、灰白、浅黄色等, 这是各地矿石的主要类别。

(2) 致密状铝土矿。表面光滑致密, 断口呈贝壳状, 颜色多为灰、青灰色。这种铝土矿中高岭石含量较高, A/S 多低于工业要求。

(3) 豆鲕状铝土矿。表面呈鱼子状或豆状, 胶结物主要是粗糙状铝土矿或致密状铝土矿。颜色多为深灰、灰绿、红褐或灰白色。豆粒或鲕粒在矿石中的比例不一。鲕粒的构造复杂, 一般由二至七层以上的同心圆组成, 这些同心圆可为同一矿物, 也可为不同的矿物。鲕心的成分也不相同, 如有的铝土矿鲕心为一水硬铝石, 有的是一水软铝石, 有的则为水云母, 此外还有的高岭石或石英碎屑, 这种矿石一般品位都低。

一般来说, 矿石越粗糙, 其品位越高; 反之, 矿石越致密, 品位越低。而呈豆鲕状质地坚硬者, 其品位也高。

我国各地铝土矿中一水硬铝石的晶体粒度也各不相同, 大者约达 0.06mm, 小者小于 0.01mm。高岭石通常多为 0.01mm 左右的细小晶粒。

### (四) 铝土矿的地质成因

铝是地壳中分布最广的元素之一, 它在地壳中的平均含量为 8.8%, 仅次于氧 (49.1%) 和硅 (26%) 居第三位, 而在金属元素中, 铝的含量居第一位。铝是一个典型的亲氧元素, 在自然界完全以氧化铝或铝硅酸盐矿物形式存在。

地表含铝岩石在风化作用下, 特别是由于水的作用 (因水中含有  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  等, 对岩石有较强的腐蚀分解作用), 使岩石发生分解, 其中 K、Na、Ca、Mg 等的化合物易溶解, 随水流失, 而 Fe、Al、Si 等的化合物则形成溶胶残留原地, 或搬运不远, 即被中和而凝聚沉淀。有的也可搬运较长的距离, 在适当的条件下沉积成矿。

我国大部分地区的铝土矿多是石炭纪和二叠纪 (距今约 3 亿年和 2 亿年) 时的沉积产物。

(1) 海相沉积型铝土矿。我国北方在奥陶纪 (距今 4 亿年), 南方 (西南) 在寒武纪 (距今 5 亿年) 以后, 由于地壳运动, 海水退去, 奥陶纪的石灰岩露出水面, 经受 1 亿多年的长期剥蚀风化, 造成了准平原岩溶 (喀斯特) 地形, 久经红壤化的石灰岩和古陆杂岩的充分分解, 于是给铝土矿的形成准备了良好的物质条件。

到石炭纪时, 海水漫漫准平原, 古风化壳上的残积物经海水的溶解、分离和搬运, 在凹凸不平的石灰岩基底上, 各种元素根据从溶液中析出的 pH 值不同的特性先后沉淀。一般顺序是



铁矿→铁铝岩→铝土矿→黏土。这层铝土矿即我国主要的铝土矿层，一般称为G层铝土矿。主要分布地区是山西、山东、河南、云南和贵州。

(2) 陆相沉积型铝土矿。G层铝土矿沉积之后，当条件适合时，海水和湖泊中所携带的氢氧化铝溶胶，又在不同层位上沉积形成黏土及铝土矿。到二叠纪时，我国北方上升为陆地，有高山高地，也有丘陵盆地，这时气候温暖潮湿，在一些盆地和部分沼泽地区，植物大量繁殖，于是形成了许多重要煤田。与此同时，在一些湖盆沼泽中的氢氧化铝溶胶，则在适合条件下沉积成黏土或铝土矿，如辽宁、山东、湖北的某些铝土矿。

但是，二叠纪时我国南方仍为海相沉积，其分布地区有湖南、四川、贵州、广西、云南等地。

(3) 玄武岩风化壳型铝土矿。福建、广东地处亚热带滨海地区，气候炎热，雨水充足。由于玄武岩很平缓地覆盖在第三纪（距今100万~600万年）地层上，不利于大规模搬运，经年复一年的风化分解，K、Na、Mg、Ca等的化合物易溶，随水流失，年年减少；残留下来的氧化铝、氧化铁等因此增多，富集成矿。这就是夹于红土中的铝土矿矿床。

### (五) 我国铝土矿资源的特点

我国铝土矿资源丰富<sup>[3]</sup>。目前已经探明的具有工业价值的铝土矿床，主要分布在河南、山西、广西、贵州及山东等地。我国铝土矿一般特点是高铝、高硅、低铁（只有广西矿为高铁）。因氧化硅含量较高，故铝硅比较低，多数在4~7之间，铝硅比在10以上的优质铝土矿较少。

除福建、广东有很少量的三水铝石型铝土矿外，我国其他地区均为一水硬铝石型铝土矿。

### (六) 国外铝土矿

世界铝土矿储量为245亿吨，包括潜在储量在内共350亿~400亿吨。如按世界原铝产量每年增长6%计算，铝土矿原料可满足今后150年左右的需要。

铝土矿储量丰富的国家有几内亚、澳大利亚、巴西、牙买加、印度、苏里南、印度尼西亚和希腊等。

国外铝土矿的一般特点是多数为三水铝石型铝土矿，欧洲如匈牙利、法国等为一水软铝石型铝土矿，希腊为一水硬铝石—水软铝石型铝土矿，而前苏联则各种类型都有。

在化学成分上，国外大多数铝土矿的SiO<sub>2</sub>含量都很低，而Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量一般较高。

## 三、其他铝矿资源

除铝土矿外，可用于生产氧化铝的其他原料主要有：

(1) 明矾石矿。明矾石矿主要成分为明矾石 $(K, Na)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ ，此外还含有大量石英等脉石。由于明矾石含有氧化铝、钾、硫酸根等有价值的成分，可以综合处理生产氧化铝、钾肥和硫酸。我国浙江、安徽有很大的明矾石矿床。前苏联、美国等都拥有丰富的明矾石矿。

(2) 霞石矿。霞石 $(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 常与长石、磷灰石等矿物伴生，经选矿后的霞石精矿可用于生产氧化铝、碱和水泥。我国云南和四川有储量很大的霞石矿。前苏联有丰富的霞石资源，尽管工业生产近70年，但处理霞石的氧化铝产量不到其氧化铝总产量的1/5。

## 第二节 氧化铝生产方法

### 一、电解炼铝对氧化铝质量的要求

氧化铝作为电解炼铝的原料，对它的化学纯度和物理性质须有一定的要求。

### (一) 氧化铝纯度

氧化铝纯度是影响原铝质量的主要因素。如氧化铝中含有比铝正电性更大的元素的氧化物 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 等), 在电解过程中, 这些元素将首先在阴极上析出, 使所得的铝不纯。氧化铝中含有比铝负电性更大的元素的氧化物 ( $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 等), 则在电解时会与氟化铝反应而破坏电解质的正常成分, 破坏电解过程。

氧化铝中的水也是有害成分, 将增加电解质中氟化物的水解而产生氟化氢损失。近代烟气净化系统已可解决这一问题, 因此对氧化铝中的灼减量可适当放宽。

各国对氧化铝的杂质含量 (主要是  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和灼减量) 都有自己的标准。我国现行氧化铝质量标准规定一级氧化铝的杂质含量为:  $\text{SiO}_2 < 0.02\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.03\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} < 0.50\%$ , 灼减量小于  $0.8\%$ 。

### (二) 氧化铝物理性质

氧化铝物理性质主要指  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量、真比重、容重、粒度、比表面积、安息角及磨损系数等。电解过程对氧化铝提出下列要求: 在电解质中溶解速度要快; 流动性好; 粉尘量小; 保温性能好; 吸附 HF 能力强, 这些都与上述诸性能有关。

按照氧化铝的物理特性, 可将其分成砂状、中间状和粉状三种, 见表 1-1。

表 1-1 工业氧化铝的分类和特性

特 性	分 类		
	砂 状	中 间 状	粉 状
通过 $45\mu\text{m}$ 筛网的粉料/ $\%$	<12	12~20	20~50
平均粒度/ $\mu\text{m}$	80~100	50~80	50
安息角 (angle of repose) / $(^\circ)$	30~35	35~40	>40
比表面积 (specific area) / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	>35	>35	2~10
真比重 (real specific gravity) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	<3.70	<3.70	>3.90
容重 (bulk density) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	>0.85	>0.85	<0.75
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\%$	25~35	40~50	80~95

对电解过程来说, 砂状氧化铝和粉状氧化铝都各有利弊。当前由于各国广泛采用中间下料的大型预焙阳极电解槽和干法烟气净化系统, 以控制环境污染, 于是要求使用流动性好、溶解快、吸附 HF 能力强和粉尘量小的砂状氧化铝, 这已成为一种发展趋势。国外某些原来生产粉状氧化铝的工厂, 大都已经改为生产砂状氧化铝。

我国正在制定电解用氧化铝物理性质的标准。根据我国实际情况并考虑到今后铝电解技术发展和环境保护的要求, 生产砂状氧化铝将是主要任务。

## 二、氧化铝生产方法分类

生产氧化铝的方法大致分为碱法、酸法、电热法和酸碱联合法<sup>[4]</sup>, 但目前用于工业生产的几乎全属于碱法。碱法生产氧化铝的基本过程如图 1-1 所示。

碱法<sup>[5]</sup>是用碱 (工业烧碱  $\text{NaOH}$  或纯碱  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 处理铝土矿, 使矿石中的氧化铝变为可溶的铝酸钠。矿石中的铁、钛等杂质和绝大部分的硅则成为不溶解的化合物。将不溶解的残渣 (俗称赤泥) 与溶液分离, 经洗涤后弃去或综合处理利用。将净化的铝酸钠溶液 (精液) 进行分解以析出氢氧化铝, 经分离洗涤和煅烧后, 得到产品氧化铝。分解母液则循环使用处理铝土矿。

碱法生产氧化铝有拜耳法、烧结法和拜耳-烧结联合法等多种流程。

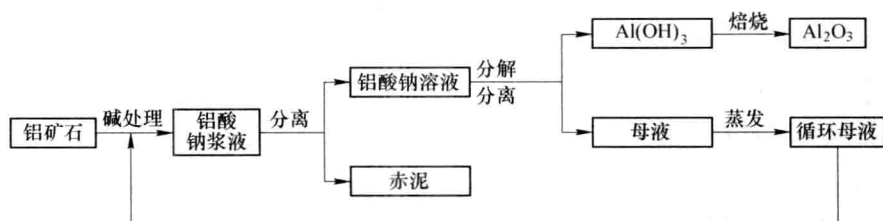


图 1-1 碱法生产氧化铝基本过程

碱法生产氧化铝分类及其优缺点见表 1-2。

表 1-2 碱法生产氧化铝分类及其优缺点

方法 \ 优缺点	优点	缺点
拜耳法	比较简单，能耗低，产品质量高，成本低	只限于处理较高品位的铝土矿（A/S 应大于 7）
烧结法	它可以处理低品位的铝土矿（A/S 应大于 3.5）	工艺较复杂，能耗高，产品质量和成本不及拜耳法
拜耳-烧结联合法	可处理品位中等的铝土矿（如 A/S 为 6~7）	

拜耳法是直接用含有大量游离 NaOH 的循环母液处理铝矿石，以溶出其中的氧化铝而获得铝酸钠溶液，并用加晶种搅拌分解的方法，使溶液中的氧化铝以 Al(OH)<sub>3</sub> 状态结晶析出。种分母液经蒸发后返回用于浸出另一批铝矿石。矿石中的主要杂质 SiO<sub>2</sub> 以水合铝硅酸钠（Na<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 1.7SiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O）的形式进入赤泥，造成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>O 的损失。

烧结法是将铝矿石配入石灰石（或石灰）、苏打（含有 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的碳分母液），在高温下烧结得到含固体铝酸钠的熟料，用稀碱溶液溶出熟料便得到铝酸钠溶液。经脱硅后的纯净铝酸钠溶液用碳酸化分解法使溶液中的氧化铝呈 Al(OH)<sub>3</sub> 形式析出。碳分母液经蒸发后返回用于配制生料浆。矿石中的主要杂质 SiO<sub>2</sub> 以原硅酸钙（2CaO · SiO<sub>2</sub>）的形式进入赤泥，不会造成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>O 的损失。

拜耳-烧结联合法兼有拜耳法和烧结法流程，兼具两个流程的优点，获得更好的经济效果。

酸法是用硝酸、硫酸、盐酸等无机酸处理含铝原料而得到相应的铝盐的酸性水溶液。然后使这些铝盐以水合物晶体（蒸发结晶）或碱式铝盐（水解结晶）形式从溶液中析出，也可用碱中和这些铝盐的水溶液，以氢氧化铝形式析出，煅烧后得无水氧化铝。酸法适合处理高硅低铁铝矿，如黏土、高岭土等。但它的缺点是耐酸设备昂贵，酸的回收困难，从溶液中除铁也困难。

酸碱联合法是先用电法从高硅铝矿中制取含铁、钛等杂质的不纯氢氧化铝，再用碱法（拜耳法）处理。这一流程的实质是用酸法除硅，碱法除铁。

电热法适合处理高硅高铁铝矿，其实质是在电炉或高炉内还原熔炼矿石，同时获得硅铁合金（或生铁）与含氧化铝的炉渣，二者借比重差分开后，再用碱法从炉渣中提取氧化铝。

### 第三节 铝酸钠溶液

碱法生产氧化铝都是通过不同的途径使氧化铝从铝土矿中溶出成为铝酸钠溶液，而杂质入

渣, 铝酸钠溶液经净化后分解析出氢氧化铝。因此碱法生产氧化铝的实质就是铝酸钠溶液的制备、净化和分解过程。铝酸钠溶液是生产过程中重要的中间产物, 掌握铝酸钠溶液的相关基本概念有着重要意义<sup>[6]</sup>。

### 一、铝酸钠溶液的特性参数

铝酸钠溶液中的铝酸钠实际上完全离解为钠离子和铝酸根阴离子。通常所说的铝酸钠溶液的结构, 是指铝酸根阴离子的组成及结构。

综合近年来较为确定的关于铝酸根阴离子结构的研究结果, 得出:

- (1) 在中等浓度的铝酸钠溶液中, 铝酸根离子以  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  形式存在。
- (2) 在稀溶液中且温度较低时, 以水化离子  $[\text{Al}(\text{OH})_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  形式存在。
- (3) 在较浓的溶液中或温度较高时, 发生离子脱水, 形成  $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$  二聚离子, 在  $150^\circ\text{C}$  以下, 上述两种形式的离子可同时存在。

#### (一) 铝酸钠溶液的组成

##### 1. 碱的类型和符号

工业铝酸钠溶液中有以  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  分子形式存在的  $\text{Na}_2\text{O}$ , 也有以  $\text{NaOH}$  分子形式存在的游离  $\text{Na}_2\text{O}$ , 另外还有以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  分子形式存在的  $\text{Na}_2\text{O}$  及以  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  形式存在的  $\text{Na}_2\text{O}$ , 以这些分子形式存在的  $\text{Na}_2\text{O}$  在工业上都有各自的名称。

(1) 苛性碱是指以  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  分子和  $\text{NaOH}$  分子形式存在的  $\text{Na}_2\text{O}$  (符号表示为  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{苛}}$  或  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{k}}$ )。

(2) 碳酸碱是指以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  分子形式存在的  $\text{Na}_2\text{O}$  (符号表示为  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{碱}}$  或  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{c}}$ )。

(3) 硫酸碱是指以  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  分子形式存在的  $\text{Na}_2\text{O}$  (符号表示为  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{碱}}$  或  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{s}}$ )。

(4) 全碱是指以苛性碱和碳酸碱状态存在  $\text{Na}_2\text{O}$  的总和 (符号表示为  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{全}}$  或  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{T}}$ )。

##### 2. 铝酸钠溶液的组成

铝酸钠溶液的组成是以溶液中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  (苛性碱) 的绝对浓度来表示的 (苛性碱包括化合为铝酸钠的  $\text{Na}_2\text{O}$  和以氢氧化钠形式存在的游离  $\text{Na}_2\text{O}$ , 浓度以  $\rho$  (单位  $\text{g/L}$ ) 表示)。

#### (二) 铝酸钠溶液的特性参数——苛性比值

铝酸钠溶液中的  $\text{Na}_2\text{O}$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的比值, 可以用来表示铝酸钠溶液中氧化铝的饱和程度, 是铝酸钠溶液的一个重要特性参数, 也是一项重要的技术指标。较为普遍的是采用铝酸钠溶液中的  $\text{Na}_2\text{O}$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔数之比, 写作  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比, 或称苛性比值, 以符号 “ $MR$ ” 或  $\alpha_{\text{k}}$  表示。工业铝酸钠溶液的  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比变化范围也很大, 大致为  $1.25 \sim 4.0$ 。不存在摩尔比  $MR \leq 1$  的铝酸钠溶液。

例题: 已知铝酸钠溶液的浓度为:  $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 100\text{g/L}$ ,  $\rho_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{T}}} = 120\text{g/L}$ ,  $\rho_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{c}}} = 20\text{g/L}$ , 计算该溶液的摩尔比  $MR$ 。

$$MR = \frac{n_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{T}}}}{n_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{\rho_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{T}}}}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \times \frac{102}{62} = \frac{\rho_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{T}}} - \rho_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{c}}}}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \times 1.645 = \frac{120 - 20}{100} \times 1.645 = 1.645$$

式中  $n_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{T}}}$ ,  $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  —— 铝酸钠溶液中苛性碱和氧化铝的物质的量, mol。

$\rho_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{T}}}$ ,  $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ,  $\rho_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{T}}}$ ,  $\rho_{\text{Na}_2\text{O}_{\text{c}}}$  —— 铝酸钠溶液中苛性碱、氧化铝、全碱和碳酸碱的质量浓度,  $\text{g/L}$ 。

#### (三) 铝酸钠溶液的硅量指数

铝酸钠溶液的硅量指数是指溶液中所含氧化铝和二氧化硅的质量的比值。通常用两者质量

浓度的比值计算得出：

$$\text{硅量指数} = \frac{\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)}{\rho(\text{SiO}_2)}$$

式中  $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)$  ,  $\rho(\text{SiO}_2)$  —— 铝酸钠溶液中氧化铝和二氧化硅的质量浓度, g/L。

铝酸钠溶液硅量指数的意义在于表示铝酸钠溶液的纯度。硅量指数越高, 则铝酸钠溶液中二氧化硅含量越低, 纯度越高, 析出的氢氧化铝杂质含量就会越少; 反之, 则相反。

## 二、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系

纯的铝酸钠溶液可以看成是  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  三元系。通过对  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  三元系平衡状态图的了解, 可以知道氧化铝在氢氧化铝溶液中的溶解度与溶液浓度和温度的关系, 以及在不同条件下的平衡固相, 从而得到生产技术参数。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  三元系平衡状态图是碱法生产氧化铝理论基础的重要组成部分<sup>[7]</sup>。

为了应用方便, 把在一定温度下的氧化铝溶解度与苛性碱浓度的关系用直角坐标图来表示。纵坐标表示氧化铝浓度, 横坐标表示氧化钠浓度。过  $O$  点的任一直线都为等苛性比值 ( $\alpha_k$ ) 线, 即在该线上的任一点溶液的  $\alpha_k$  值都相等。

图 1-2 为 30℃ 下  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  三元系平衡状态图。

### (一) 30℃ 下的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 三元系平衡状态图中点线的含义

**B 点:** 溶液在  $B$  点会同时与三水铝石固相和含水铝酸钠固相保持平衡共存, 是溶液对三水铝石和含水铝酸钠的饱和点。

**C 点:** 含水铝酸钠  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  和一水氢氧化钠  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  同时与溶液保持平衡, 是共饱和点。

**D 点:** 一水氢氧化钠  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  组成点, 它的成分为 53.5%  $\text{NaOH}$  和 46.5%  $\text{H}_2\text{O}$ 。

**E 点:** 含水铝酸钠  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  的组成点, 它的成分是 29.7%  $\text{Na}_2\text{O}$ 、48.8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 21.5%  $\text{H}_2\text{O}$ 。

**H 点:**  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  的组成点, 它的成分为 37.8%  $\text{Na}_2\text{O}$  和 62.2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

**T 点:** 三水铝石的组成点, 它的成分为 65.4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 34.6%  $\text{H}_2\text{O}$ 。

**M 点:** 一水铝石的组成点。

**OB 线段:** 该线上溶液的平衡固相是三水铝石, 是三水铝石在  $\text{NaOH}$  溶液中的等温溶解度曲线。它表明随着溶液  $\text{NaOH}$  浓度的增加, 三水铝石在其中的溶解度越来越大。

**BC 线段:** 该线上溶液的平衡固相是含水铝酸钠  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , 是含水铝酸钠在  $\text{NaOH}$  溶液中的等温溶解度曲线。它表明含水铝酸钠在  $\text{NaOH}$  溶液中的溶解度随溶液  $\text{NaOH}$  浓

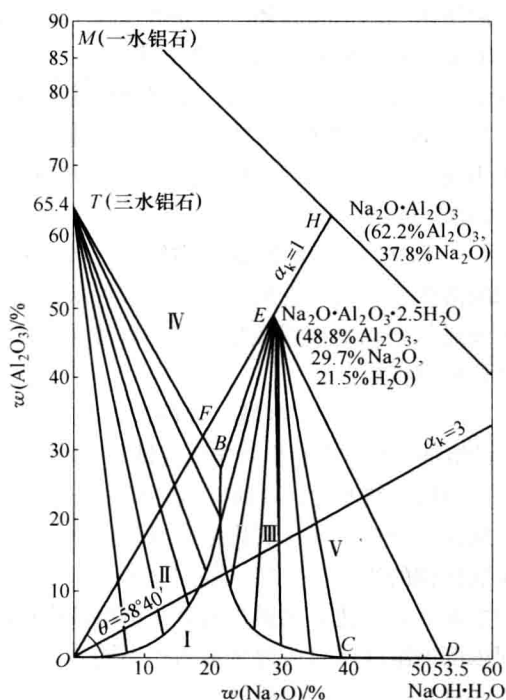


图 1-2 30℃ 下  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  三元系平衡状态图

度的增加而降低。

*CD* 线段：一水氢氧化钠  $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  在铝酸钠溶液中的溶解度曲线。

图中 *OBCD* 曲线是依次连接各个平衡溶液的组成点得出的，它也就是氧化铝在  $30^\circ\text{C}$  下的氢氧化钠溶液中的平衡溶解度等温线。

直线 *OEH* 是  $\alpha_k = 1$  的等苛性比值线，实践证明等苛性比值线等于 1 或小于 1 的铝酸钠溶液是不存在的，因此铝酸钠溶液的组成处于直线 *OEH* 的下方。在  $30^\circ\text{C}$  下 *E* 点和 *D* 点都是以固相形式存在，因此在 *ED* 线上及其右上方是属于固体的区域，不含有液相。所以铝酸钠溶液只能存在于 *OED* 区域内。因此对氧化铝生产来说，对 *OED* 区域的分析才有意义。

## (二) *OED* 区域分析

将 *OED* 区域分 5 个 (I、II、III、IV、V) 部分进行讨论。

(1) I 区 (*OBCD* 区域)。在 *OBCD* 饱和等温线下方的区域为 I 区，是氢氧化铝和含水铝酸钠的未饱和区，它有溶解这两种物质的能力。当其溶解氢氧化铝时，溶液的组成将沿着原溶液点与 *T* 点的连线变化，直到连线与 *OB* 线的交点为止，即这时溶液已达到平衡浓度。原溶液组成点离 *OB* 线越远，其未饱和程度越大，能溶解的氢氧化铝数量越多。当其溶解固体铝酸钠时，溶液的组成则沿着原溶液组成点与 *E* 点（如果是无水铝酸钠则为 *H* 点）的连线变化，直到连线与 *BC* 线的交点为止。

(2) II 区 (*OBTO* 区域)。*OBTO* (II 区) 内的溶液是氢氧化铝过饱和的铝酸钠溶液，可以分解析出三水铝石晶体。在分解过程中溶液的组成沿原溶液组成点与 *T* 点的连线变化，直到与 *OB* 线的交点为止，这时溶液达到平衡浓度，不再析出三水铝石晶体。原溶液组成点离 *OB* 线越远，其过饱和程度越大，能够析出的三水铝石数量越多。

(3) III 区 (*BCEB* 区域)。*BCEB* (III 区) 内的溶液是含水铝酸钠过饱和的铝酸钠溶液，会析出偏铝酸钠结晶。在析出过程中，溶液的组成沿原溶液组成点与 *E* 点的连线变化，直到与 *BC* 的交点为止。

(4) IV 区 (*BETB* 区域)。*BETB* 区域 (IV 区) 内的溶液是三水铝石和含水铝酸钠同时过饱和的溶液，会同时析出三水铝石和含水铝酸钠。在析出的过程中，溶液的组成点将沿着原溶液组成点与 *B* 点的连线变化，直到 *B* 点为止。析出这两种物质的比例可由连线与 *ET* 线的交点按杠杆原理得出。

(5) V 区 (*CDEC* 区域)。*CDEC* 区域 (V 区) 内的溶液是同时含水铝酸钠和一水氢氧化钠过饱和的溶液，会同时析出含水铝酸钠和一水氢氧化钠。在析出过程中，溶液的组成沿原溶液组成点与 *C* 点的连线变化，直到 *C* 点平衡为止。析出这两种物质的比例也可按杠杆原理得出。

从以上分析可知：氧化铝在氢氧化钠溶液中的溶解度随氢氧化钠的浓度增加而增加，但是当氢氧化钠的浓度达到某一限度 ( $\text{Na}_2\text{O}$  21.5%) 后，氧化铝的溶解度反而随着氢氧化钠的浓度增加而下降，使氧化铝在氢氧化钠溶液中的溶解度曲线出现最高值。出现这种情况的原因是不同浓度的溶液所对应的平衡固相不同。

在氧化铝生产中铝酸钠溶液的组成总是位于状态图的 I、II 区内。

## 三、不同温度下的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 三元系平衡状态图

通过上面的介绍可知， $30^\circ\text{C}$  下  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  三元系平衡状态图的特征<sup>[1]</sup>。如果这些特征仅仅存在于  $30^\circ\text{C}$  的温度条件下，而在其他温度条件下则不存在，那么，研究  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  三元系平衡状态图对生产就没有指导意义。所以，为了适应生产的需要，人们广泛研究了在

30℃、60℃、95℃、150℃、200℃等温度下的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在不同 $\text{Na}_2\text{O}$ 浓度的铝酸钠溶液中的饱和浓度，并绘出了上述各温度下的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 三元系平衡状态图，如图1-3所示。

由图1-3可见各个温度下溶解度等温线都包括两个线段，这两个线段的交点为该温度下溶解度的最大点。它说明在所有温度下，氧化铝的溶解度都是随溶液中苛性碱浓度的增加而急剧增长，但苛性碱浓度超过某一限度后，氧化铝的溶解度反而随溶液中苛性碱浓度的急剧增加而急剧下降，这是由于与溶液平衡的固相成分发生改变的结果。图1-3中溶解度等温线的左侧线段所对应的平衡固相为三水铝石，而溶解度等温线的右侧线段所对应的平衡固相为含水铝酸钠。

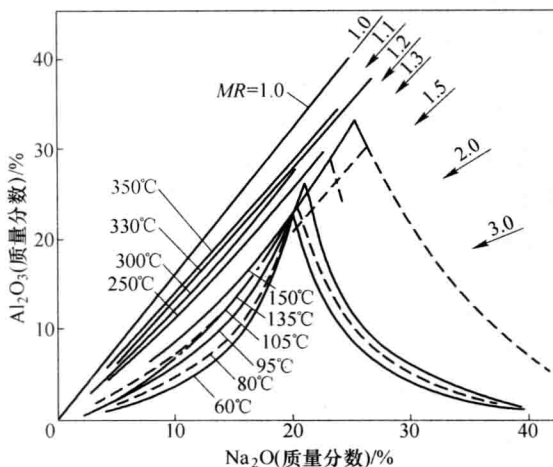


图1-3 不同温度下的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系状态图

另外，从图1-3中看到随温度升高，氧化铝溶解度等温线的曲率逐渐减小，即越来越直，它的两个线段所构成的夹角也逐渐增大，这样就使溶液的未饱和区越来越大，溶解度的最大点随温度升高而向 $\text{Na}_2\text{O}$ 浓度和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 浓度较高的方向推移，温度降低则相反。所以温度升高，溶液的未饱和区域扩大，有利于氧化铝溶解度的增加，使溶液能溶解更多的氧化铝；温度降低，溶液的过饱和区域扩大，有利于氧化铝溶解度的降低，使溶液能析出更多的氧化铝。

拜耳法生产氧化铝就是根据 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 三元系平衡状态图中氧化铝溶解度等温线的上述特点，利用浓苛性碱溶液在高温下溶出铝土矿中的氧化铝，然后再经冷却和稀释使氢氧化铝过饱和而结晶析出。

在氧化铝生产中，分解析出产物为三水铝石，而从图中看到溶解度等温线的左侧线段所对应的平衡固相除三水铝石外，还有一水铝石。这是因为随着温度的不同，溶液所对应的平衡固相发生了变化。图1-2中溶解度等温线的左侧线段 $OB$ 线所对应的平衡固相在75℃以下， $OB$ 线的平衡固相为三水铝石；而在75~100℃， $OB$ 线的平衡固相则变为三水铝石和一水铝石；在100℃以上， $OB$ 线的平衡固相为一水铝石，三水铝石消失；330℃以上，一水铝石与刚玉共为平衡固相。

#### 四、铝酸钠溶液的稳定性及其影响因素

铝酸钠溶液的稳定性是指从铝酸钠溶液制成到开始分解析出氢氧化铝所需时间的长短。作为氧化铝生产过程中的中间产物铝酸钠溶液从制成到分解析出氢氧化铝要经过赤泥沉降、脱硅、净化等多道工序，在此期间要保证铝酸钠溶液不能分解析出氢氧化铝，并且到分解工序时，要使铝酸钠溶液容易析出。因此，影响铝酸钠溶液稳定性的因素决定了氧化铝生产中的主要技术参数的选择。

在任何较高温度或高苛性碱浓度条件下制得的平衡或接近平衡的铝酸钠溶液，当进行冷却或稀释时，溶液都将处于过饱和状态。从制得过饱和的铝酸钠溶液到开始分解析出氢氧化铝所需时间的长短，可以衡量该铝酸钠溶液稳定性的高低。过饱和程度越大，溶液的稳定性就越低。铝酸钠溶液稳定的规律为：在其他条件相同时，溶液分子比越低，其过饱和程度越大；在

常压下溶液温度越低,等温线的曲率越大,所以当溶液分子比一定时,中等浓度(50~160g/L $\text{Na}_2\text{O}$ )的铝酸钠溶液的过饱和度大于更稀和更浓的溶液。

(1) 铝酸钠溶液苛性比值的影响。根据对铝酸钠溶液的理论分析及测定分析,常温下,当铝酸钠溶液的苛性比值 $\alpha_k$ 值在1左右时,铝酸钠溶液极不稳定,不能存在;当铝酸钠溶液的 $\alpha_k$ 值在1.4~1.8之间时,在工业生产条件下,铝酸钠溶液能稳定存在于生产过程中,不会大量分解析出氢氧化铝;当铝酸钠溶液的 $\alpha_k$ 值在3以上时,铝酸钠溶液极为稳定,不会析出氢氧化铝,并且还能继续溶解氧化铝。铝酸钠溶液在不同 $\alpha_k$ 值条件下的稳定状态决定了氧化铝生产中不同工序应采取的 $\alpha_k$ 值,所以 $\alpha_k$ 值是氧化铝生产过程中主要的生产技术指标。

(2) 温度的影响。提高温度会使铝酸钠溶液过饱和状态降低,稳定性增强,不容易分解析出氢氧化铝;而降低温度会使铝酸钠溶液过饱和状态增加,稳定性降低,容易分解析出氢氧化铝。因此在拜耳法生产氧化铝时,溶出的铝酸钠溶液在沉降、净化等工序要保持较高的温度。在晶种分解工序,则要采取热交换措施来降低温度使铝酸钠溶液分解析出氢氧化铝。

(3) 铝酸钠溶液浓度的影响。铝酸钠溶液浓度大小会对拜耳法生产氧化铝过程中的晶种分解工序产生影响。铝酸钠溶液浓度过大,溶液的黏度增大,使晶体粒子的扩散受到阻碍,导致氢氧化铝晶体析出速度变慢,溶液的稳定性增强,并且不容易长大成大颗粒;而铝酸钠溶液的浓度过小,又使微小氢氧化铝晶粒之间的接触机会减少,同样使氢氧化铝晶体析出速度变慢,溶液的稳定性增强,并且不容易长大成大颗粒。为保证溶出后的铝酸钠溶液浓度适宜,工业上在溶出后设有一个稀释工序,用赤泥洗液对铝酸钠溶液的浓度进行调整,并回收低浓度的赤泥洗液。

(4) 杂质的影响。

1) 二氧化硅。在拜耳法生产氧化铝工艺的溶出过程中,铝土矿中的二氧化硅会生成含水铝硅酸钠( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )<sup>[8]</sup>。该化合物在铝酸钠溶液中的溶解度很低,大部分会随着赤泥一起排掉,但有小部分会溶解在铝酸钠溶液中。在铝酸钠溶液中溶解的二氧化硅是以铝硅酸根阴离子状态存在,这种离子体积庞大,造成铝酸钠溶液的黏度增加,使溶液的稳定性增加。烧结法生产氧化铝工艺中,熟料溶出后的铝酸钠溶液含二氧化硅达到5~6g/L,即便使溶液的 $\alpha_k$ 值降到1.25,铝酸钠溶液也不会自发分解析出氢氧化铝,生产还能正常进行。

2) 碳酸钠和有机物。氧化铝生产过程中,铝酸钠溶液并不与空气隔绝,空气中的二氧化碳会与铝酸钠溶液中的苛性碱发生反应生成碳酸钠。随着生产的循环,碳酸钠会在铝酸钠溶液中逐渐积累,导致溶液的黏度增加,铝酸钠溶液的稳定性因此得到增强。

铝酸钠溶液中的有机物是由铝土矿带入的。有机物会附在晶核表面,导致其失去吸附能力,不再长大,使析出氢氧化铝晶体的速度减缓,铝酸钠溶液因此表现出稳定状态。

(5) 添加晶种的影响。铝酸钠溶液自发生成晶核的过程非常困难。在生产过程中,为提高生产率,就必须提高晶种分解速度,而添加氢氧化铝晶种是非常有效的办法之一。添加氢氧化铝晶种后,铝酸钠溶液的分解析出直接在晶种表面进行,而不需要长时间的晶种自发成核过程,所以铝酸钠溶液的分解析出速度提高,稳定性降低。

(6) 搅拌的影响。对铝酸钠溶液进行搅拌加强了溶液中粒子的扩散过程,并且会使溶液浓度均匀,有利于提高分解析出速度,使溶液的稳定性降低。另外,当有晶种存在时,搅拌会使晶种悬浮于铝酸钠溶液中,晶种与周围溶液接触充分,也有利于晶种吸附长大过程。所以在晶种分解工序要对铝酸钠溶液进行搅拌。



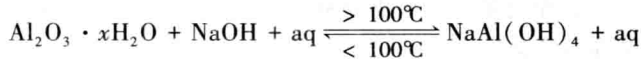
## 第四节 拜耳法生产氧化铝

### 一、拜耳法的原理和基本流程

#### (一) 拜耳法的原理

拜耳法经过一百多年的发展，虽然在生产设备、自动化控制等方面有了巨大的进步，但是它的基本工艺原理并没有改变。

拜耳法的基本原理就是使以下反应在不同的条件下朝不同的方向交替进行：



式中，当溶出一水铝石和三水铝石时， $x$  分别为 1 和 3；当分解铝酸钠溶液时， $x$  为 3。

首先，在高温高压条件下以 NaOH 溶液溶出铝土矿，使其中的氧化铝水合物按上式向右进行反应得到铝酸钠溶液，铁、硅等杂质进入赤泥；而向彻底经过分离赤泥后的铝酸钠溶液添加晶种，在不断搅拌和逐渐降温的条件下进行分解，使上式向左进行反应析出氢氧化铝，并得到含大量氢氧化钠的母液；母液经过蒸发浓缩后再返回用于溶出新的一批铝土矿；氢氧化铝经焙烧脱水后得到产品氧化铝。

从拜耳法生产氧化铝的原理可以知道： $\text{Na}_2\text{O}_k$  在整个生产过程中理论上是不消耗的，是循环使用的物质，所以生产上将  $\text{Na}_2\text{O}_k$  经历一次完整的溶出、稀释、晶种分解及分解母液蒸发过程称为一次拜耳法循环。

#### (二) 拜耳法循环

图 1-4 为处理一水硬铝石型铝土矿的拜耳法循环图。通过对该图分析能够更清晰的理解拜耳法的生产原理。

用于溶出一水硬铝石型铝土矿的循环母液的成分相当于图中 A 点，位于 200℃ 等温线的下方，表明此时循环母液是未饱和的，具有溶解氧化铝水合物的能力。在生产条件下，溶出温度是在 240℃ 以上，所以循环母液是远未饱和的，氧化铝能够迅速溶出。随着氧化铝的不断溶出，氧化铝浓度随之升高，当不考虑苛性碱及氧化铝由于脱硅等化学反应引起的损失时，溶液的组成应沿着 A 点与  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的组成点的连线变化，直到饱和为止。理论上，随着氧化铝的溶出，铝酸钠溶液的苛性比值随之下降，溶出液的最最终成分可以一直达到溶解度等温线上 B' 点。但在实际生产中，如果要达到 240℃ 等温线上则需要很长的时间，这是不经济的。所以由于溶出时间的限制，溶出过程在距离等温线上平衡点很远的 B 点结束。连接 AB 两点的线就被称为溶出线。

从压煮器中排出的压煮矿浆（溶出液）用赤泥洗液稀释，由于苛性碱和氧化铝的浓度同时降低，故稀释过程中溶液的组成由 B 点沿着等苛性比值线变化到 C 点。稀释之后温度下降到 100℃ 左右，溶液中的氧化铝浓度由高温时的未饱和转为低温下的过饱和，并且温度越低，

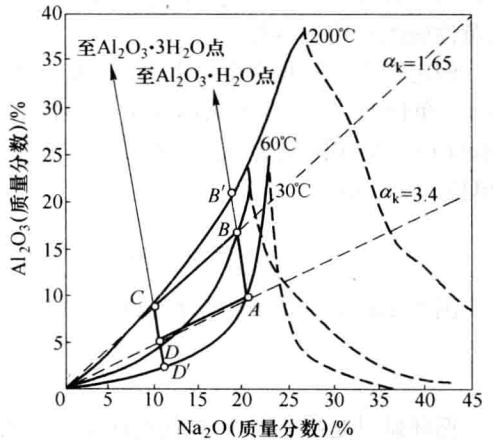


图 1-4 处理一水硬铝石型铝土矿的拜耳法循环图