

中等专业学校教学用书

輕稀貴金屬冶煉

湖南冶金學院冶金教研組編



中國工業出版社

76.3
3743

中等专业学校教学用书



輕稀貴金屬冶煉

湖南冶金學院冶金教研組

中國工業出版社

013913

本书是供中等专业学校重有色金属冶炼专业用的教材（68学时）。全书共分三篇：轻金属冶炼、稀有金属冶炼和贵金属冶炼。每一篇都选取了有代表性的金属进行论述，在论述中又按不同的金属着重介绍某一两种常用的冶炼方法。目的是力求学生能在规定的时间内对这三类金属和有关的冶炼方法能有比较全面的、清楚的了解。

本书由湖南冶金学院冶金教研组黄绍永（第一、三篇）和凌泽君（第二篇）编写，罗义寅审核。

轻稀贵金属冶炼

湖南冶金学院冶金教研组编

*

冶金工业部工业教育司编辑（北京猪市大街78号）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第110号）

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经销

*

开本787×1092¹/₁₆·印张9¹/₈·字数214,000

1962年12月北京第一版·1962年12月北京第一次印刷

印数001—640·定价(9-4)1.00元

*

统一书号：K15165·1827（冶金-277）

目 录

第一篇 輕金属冶炼

第一章 概述.....1	§ 1 鋁的性质、化合物及用途.....35
第二章 鋁.....2	§ 2 鋁的矿石.....37
§ 1 鋁的性质及用途.....2	§ 3 提鋁的方法.....37
§ 2 现代生产鋁的方法.....3	§ 4 硫酸法生产氧化鋁.....37
§ 3 氧化鋁的生产.....3	§ 5 氟化法生产氧化鋁.....40
§ 4 冰晶石及其它氟化盐的生产.....22	§ 6 氯化鋁的生产.....40
§ 5 炭素制品的生产.....25	§ 7 熔盐电解法生产金属鋁.....42
§ 6 鋁电解生产.....27	§ 8 金属热还原法生产金属鋁.....43
§ 7 原鋁的精炼.....34	§ 9 鋁合金的生产.....44
第三章 鋁.....35	

第二篇 稀有金属冶炼

第一章 总論.....47	第五章 鈦及稀土金属.....87
§ 1 稀有金属的概念.....47	§ 1 概論.....87
§ 2 稀有金属的工业分类.....48	§ 2 稀土金属及鈦的矿石原料.....91
§ 3 稀有金属矿石的特点及其处理.....49	§ 3 独居石精矿的处理.....91
§ 4 稀有金属在国民經济中的作用.....50	§ 4 純鈦化合物的制取.....94
第二章 鎢.....51	§ 5 稀土金属的分离.....95
§ 1 概論.....51	§ 6 稀土金属的生产.....98
§ 2 鎢的原料.....53	§ 7 金属鈦的生产.....100
§ 3 三氧化鎢的生产.....53	第六章 鎳.....102
§ 4 金属鎢粉的生产.....59	§ 1 概論.....102
§ 5 密致鎢的生产.....63	§ 2 鎳的原料来源.....103
第三章 鈦.....64	§ 3 鎳精矿的制取.....103
§ 1 概論.....64	§ 4 由鎳精矿制取鎳的純化合物.....105
§ 2 鈦的原料.....66	§ 5 金属鎳的制取.....106
§ 3 鈦化合物的生产.....66	第七章 錳.....106
§ 4 金属鈦的生产.....71	§ 1 概論.....106
第四章 鋇.....75	§ 2 錳的原料来源.....107
§ 1 概論.....75	§ 3 錳在鉛鋅生产过程中的行为.....107
§ 2 鋇的矿物、矿石及精矿.....77	§ 4 自含錳原料中提取錳(粗錳).....109
§ 3 二氧化鋇的生产.....78	第八章 鉍.....111
§ 4 鉍氟酸鉍的生产.....81	§ 1 概論.....111
§ 5 四氯化鉍的生产.....81	§ 2 鉍的原料来源.....113
§ 6 金属鉍的生产.....83	§ 3 自生产废料中提取鉍.....113
§ 7 鉍粉的可燃性及安全技术集刊.....85	第九章 鉍.....116
§ 8 密致可鍛鉍的生产.....86	§ 1 概論.....116

§ 2	锑的原料来源	118
§ 3	锑的富集方法概述	110
§ 4	由各类原料中提取锑的各种工艺 流程实例	119
§ 5	金属锑的制取	120
第十章	碲碲	121

§ 1	概論	121
§ 2	硒和碲的原料来源	123
§ 3	自銅电解精炼的阳极泥中富集硒 和碲	123
§ 4	硒的提取	124
§ 5	碲的提取	125

第三篇 贵金属冶炼

第一章	概述	126
§ 1	贵金属的矿物	126
§ 2	从矿石中提取金银的方法	127
§ 3	从重冶工厂的阳极泥中提取贵金 属	127
第二章	金	128
§ 1	金的性质及化合物	128
§ 2	重力选矿法提取金	129

§ 3	混汞法提金	130
§ 4	氰化法提金	133
§ 5	金的精炼	138
第三章	銀	138
§ 1	銀的性质及化合物	138
§ 2	混汞法提銀	139
§ 3	氰化法提銀	140
§ 4	銀的精炼	141

第一篇 輕金屬冶煉

第一章 概 述

有色輕金屬包括鋁、鎂、鈹、鈣、鋇、鋁、錳、鋰、鎳、鉀、銣和銿等金屬。它們之所以叫做輕金屬，是因為它們的比重小，比重最大的也不超過 3.6。它們的比重如下：

鋁.....	2.7	鋰.....	0.534
鎂.....	1.74	鈉.....	0.93
鈹.....	1.85	鉀.....	0.96
鈣.....	1.53	銣.....	1.52
鋇.....	2.6	銿.....	1.87
鋁.....	3.6		

這些金屬除了比重小以外，還具有下列一些共同的特性：它們的化學活性很大；與氧、鹵素、硫和碳的化合能力都很強；在電化順序上都占有最陰電性元素的位置。

這些性質決定了它們的冶煉方法的特点。因為它們與碳和氧等的化合力強，所以若採用碳還原其氧化物的冶煉方法，就會產生巨大的困難，例如用碳還原氧化鋁時，鋁蒸汽與多餘的還原劑交互作用而生成碳化物，或者與一氧化碳交互作用而重新變成氧化鋁。它們在電化順序上占有最陰電性的位置，所以不可能用電解它們的鹽的水溶液的方法來使它析出，因為這樣的電解，會使它們在陰極上析出時又生成各該金屬的氫氧化物。現代這些金屬的工業生產多採用熔融鹽電解的方法。

上述這些金屬應用最廣的要算鋁、鎂和鈹等。特別是鋁的應用就更為廣泛，在我國，鋁在應用的金屬中居第三位（僅次於鋼鐵和銅），鎂的應用也一天一天的增加。鈹的發現遲於鋁不久，但是它在工業技術上的應用，還是近三十來年的事情，它的應用也不及鋁鎂那樣廣泛，然而從發展上看，鈹的應用和消耗量正在日益增加著。

輕金屬冶金發展為一門工業系從十九世紀開始，這是因為在這個時期里關於電工學、電化學和電冶金學方面的各種巨大技術問題獲得了解決。

在輕金屬冶金史上可以分為三個階段，每一個階段的特征是採用一定的方法生產這些金屬。

第一階段主要是採用化學法，更正確地說是採用金屬熱還原法。在這個階段里，發現了鋁熱還原作用，並用以獲得游離狀態的鉀和鋇，同時，也查明了可能用金屬鎂把熔融冰晶石中的鋁置換出來。

第二個階段的特征，是廣泛採用電解熔融鹽的方法。這個方法，從上世紀末到現在都是生產各種最重要輕金屬的主要方法。熔融鹽的電解，最初是在 1807 年應用來獲得游離鉀和游離鈉。在 1830 年曾經用電解熔融氯化鎂的方法獲得了金屬鎂。在 1886—1888 年間曾經研究出電解冰晶石氧化鋁熔融體的過程，這應該是現代鋁工業的開始。

第三階段可以認為從本世紀二十年代後開始。這一階段的特征，是各種電熱還原過

程和各种金属热还原过程的作用日益增大，在许多领域内，这些过程在颇大程度上把生产这些金属的其他方法排挤掉了。但这些运用于现代轻金属冶金中的金属热还原过程，在其进行的条件方面，由于真空的应用而与十九世纪前半叶的原始金属热还原法有本质上的区别，并且标志着一个新的冶金部门——真空冶金的发展的开始。

第二章 铝

§1 铝的性质及用途

1. 铝的性质

铝是一种银白色的金属，它没有金属光泽。含铝 99.5% 的工业铝的熔点为 658°C，铝的沸点为 2056°C，在 20°C 时的铝的比重为 2.7 克/厘米³，熔化后的比重降低为 2.382 克/厘米³。

铝有良好的导电性，仅次于金、铂、银、铜等，但远远超过其他金属。纯度降低，则导电率也相应降低。铝具有良好的导热性、延性、展性和抗拉性能，也有较高的抗蚀能力。

铝很容易被碱、氨溶液及石灰乳等所腐蚀，易溶解于盐酸及氢氟酸中，硫酸对铝的作用很慢，铝与浓硝酸不起作用，也不溶解于其它有机酸中。

铝对氧具有强大的亲和力，因此它在空气中很容易复上一层薄的氧化铝薄膜。这种薄膜很结实，能保护铝免受进一步的氧化作用，这也是铝有强大的抵抗腐蚀性能的原因。

氢、氮、一氧化碳等气体在熔融铝中非常容易溶解，这些气体的一部分与铝化合生成化合物。气体在铝中的溶解度随着温度的升高而增加。

铝的其它一些性质如下：

原子序数13
原子价 3
原子量 26.97
熔化潜热，卡/克92.7
蒸发潜热，卡/克2300
燃烧热，卡/克分子399040
温度 0°~100°C 时的导热系数 (99.70% Al)，卡/厘米·秒·°C0.52
温度 0°C 时的热容量，卡/克·°C 0.209
温度膨胀系数 23.8×10^{-5}
温度 20°C 时的比电阻 (99.5% Al)，欧姆·平方毫米/米 0.029
弹性模数 (99.3% Al)，公斤/平方毫米7000
由液态变为固态时的收缩率，% 6.6
电极电位，伏特 -1.3
电化当量，克/安培·小时0.3354

2. 鋁的用途

純鋁的应用是不多的，大都以合金形式被应用到工业中。

杜拉鋁是重要的鋁合金之一，可以受种种机械加工。杜拉鋁的比重虽然不大(2.85)，但在机械强度方面却接近某几种軟鋼。硅鋁盟是最流行的鑄造用合金，它含有12~13%的硅，它的比重为2.6，收縮率又不大，因此被用以鑄造复杂的鑄件。

由于强度与比重的比率大、容易制造加工、热导率大以及外觀美好，因而由鋁合金制成的零件，不論是鑄造的或者是經由机械加工制成的，在飞机制造上、汽車工业上以及铁路运输上都有广大的用途。

在制造電纜、导电杆、凝电器和交流整流器等等电气工业技术上，鋁有广大的用途。鋁電纜的重量小，从而可以大大增加电杆間的距离，電纜不致受其本身重量的作用而折斷。

鋁的高度抵抗腐蝕的性质，使它在許多场合下成为制造化工机械所不可缺少的材料。例如制造硝酸、有机酸和食品用的器械等。

純鋁可用以鍍在其它金属的表面，保护該金属免受各种化学物质的破坏作用和大气的腐蝕作用。鋁的化学活性被利用以生产难还原的高熔点金属如鉻、錳、鎢等，最近也利用以生产硷土金属和硷金属。这种冶金方法称为鋁热还原法。

鋁在食品工业上有各式各样的用途，例如鋁箔制的包封、食品罐、瓶子的封口等。鋁及其合金也广泛用于日常生活和各种艺术上与裝飾上。

輕的鋁合金在軍事工业上的应用，使飞机、舰艇、装甲車、坦克、自动推进火器等本身的重量得以大大減輕，因而提高了这些武器的速度和机巧性。鋁及鋁合金粉末迅速燃烧放出强光和大量热能，被利用在燃烧弹及照明火箭和信号火箭上。

§2 现代生产鋁的方法

熔融盐电解法制鋁，是现代各国共同采用的方法。这个方法是将純氧化鋁置于装有熔融冰晶石的电解槽中进行电解，电解时，氧化鋁发生分解，鋁离子在阴极放电成为金属鋁而沉积下来，氧离子則在碳素阳极上放电而成为氧气，并与碳化合成一氧化碳和二氧化碳放出。定时由阴极取出鋁，并經常地分批地向电解槽中加氧化鋁来保証繼續电解。在电解过程中冰晶石会因操作及化学作用等引起成分改变，所以要調整冰晶石組成。因此，鋁电解生产过程，除需要主要原料氧化鋁生产外，还需要有碳素制品及冰晶石等輔助材料的生产。图 I—1 是电解生产鋁的总的工艺流程图。

除去熔融盐电解法外，用电热法制造鋁硅合金而后从合金中提取純鋁，已成为大有发展前途的一种炼鋁方法；此外，用低价氯化物蒸餾的原理从鋁矿直接提取金属鋁的方法，目前正进行研究，但尚不充分。本书只討論目前广泛应用的熔融盐电解法。

§3 氧化鋁的生产

1. 鋁矿石

常見的、应用較广的鋁矿石有下面几种：鋁土矿、霞石、明矾石和高岭土等。

鋁土矿 鋁土矿是生产氧化鋁的主要原料之一。我国和国外的氧化鋁生产工业多用它来作原料。

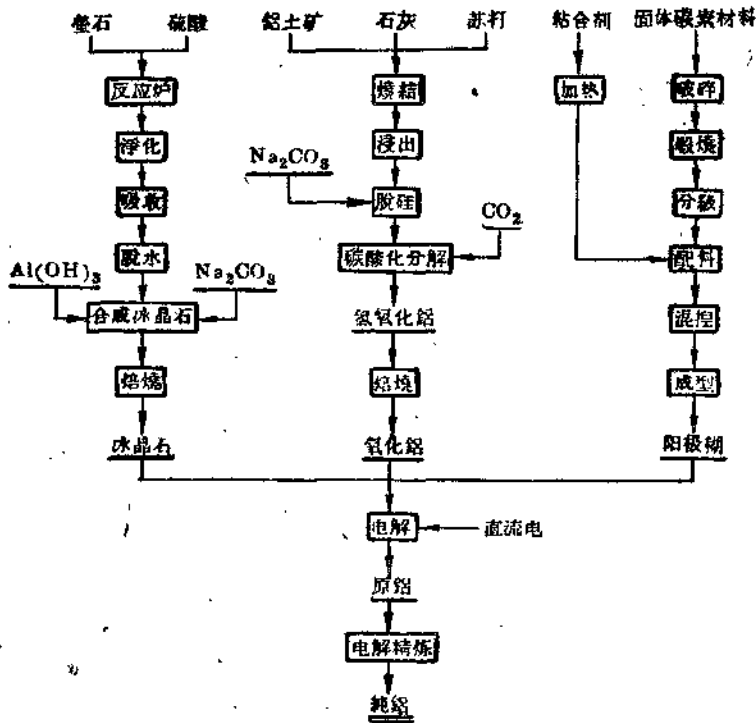


图 I-1 铝的生产工艺流程图

铝土矿是一种复杂的铝矿石，除含有氧化铝之外，还含有三氧化二铁、二氧化硅、氧化钛、氧化钙和氧化镁等杂质，此外，还含有少量的稀有元素如钒、镓等。

铝土矿是一种非晶质的土状矿物，有时呈多孔的粘土状，它的结构是多种多样的。由于含的杂质不同而呈现不同的颜色，可以从白色一直到深红色。比重为1.2~2.8，硬度界于1~7之间。

根据氧化铝存在于铝土矿中的矿物形态，铝矾土可以分为三水铝石型、三水铝石—一水软铝石型、一水软铝石型、一水软铝石—一水硬铝石型、一水硬铝石型五类。矿物形态对从铝矾土中提取氧化铝的生产过程有影响，从三水铝石型铝土矿中提取氧化铝比从一水铝石型铝土矿中提取氧化铝要容易得多，而从一水软铝石型铝土矿中提取氧化铝又比从一水硬铝石型铝矾土中提取要容易。

我国的铝土矿多为一水硬铝石型，含二氧化硅较高，储量很多，分布很广。此外，我国也有三水型铝石，其中含二氧化硅较低。

霞石 霞石是碱性的硅铝酸盐化合物，其分子式为 $(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 。这种矿石在苏联较多，常与磷灰石共生，称为磷灰霞石。用浮选法把磷灰石选出作肥料，剩下尾砂，可用作提取氧化铝的精矿，其中所含的氧化钠、氧化钾等贵重成分，可以作为综合提取的原料。

明矾石 明矾石是铝的硫酸盐，其分子式为 $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ 。它是天然的硫酸溶液作用于铝酸盐而生成的。这种矿石是一种综合性原料，生产过程中除从

中提取氧化铝外，还可以得副产品硫酸钾和硫酸铵等农肥。

我国明矾石储量极为丰富，它含二氧化硅很高，达到40%，使得矿石的利用受到限制，但我们已研究出处理的方法，如将明矾石煅烧后以碱液处理，可制取混合肥料，所得残渣再用来制造氧化铝。

高岭土 高岭土的主要成分是含水铝硅酸盐和石英，含 Al_2O_3 在15%左右。它可以作为电热法制取铝硅合金的原料。

除上面四种矿石外，往往也有以电厂的煤灰作为提取氧化铝的原料。

2. 氧化铝的生产方法

到目前为止，氧化铝的生产有如下三类：

酸法 生产氧化铝是将原矿石以适当的无机酸加以浸出处理，使矿石中的氧化铝变成相应的铝盐溶液，矿石中的二氧化硅基本上是不进入溶液中的渣物料，三氧化二铁或多或少地进入溶液中，然后将渣除掉，再把铝盐溶液进行中和处理，使铝呈氢氧化铝沉淀析出，再煅烧以脱水便得氧化铝。

电热法 是将铝矾土与碳混合，然后把这种混合物放在电炉中熔炼，这时，铝矿石中的杂质被还原成金属熔融物，把它从熔融的氧化铝中分出来，剩下的氧化铝熔体用高压空气进行粉碎，即获得粒度合乎要求的氧化铝。

前面两种方法目前都没有大量被采用，这是因为它们有许多严重缺点。采用酸法时，使用的设备必须耐酸，这种设备价格太贵，这个方法的过程中，铝盐和铁的化合物也很难分开，并且处理原料以后的酸也难以再生；采用电热法时，主要的缺点是要消耗大量的电能。基于这些缺点，所以目前多采用碱法而少用酸法和电热法。但酸法和电热法可以处理低品位的矿石，所以大有发展前途。

碱法 是用碱来处理铝矿石，使矿石中的铝成为铝酸钠进入溶液中。三氧化二铁基本上不进入溶液中，二氧化硅则有少量进入溶液中，然后将渣分离出来，得到比较纯净的铝酸钠溶液，再使铝酸钠溶液发生水解以析出氢氧化铝，继之以焙烧脱水就得氧化铝。

碱法又可分为干法和湿法，干法叫做烧结法，湿法叫做拜耳法。

拜耳法 是奥人拜耳1887年在俄国发明的。拜耳法的实质是将铝土矿破碎，磨细，然后与苛性碱溶液混合，放在压煮器内用高温压煮的方法，使铝土矿中的氧化铝变成铝酸钠转入溶液中，然后向铝酸钠溶液中加入晶种——氢氧化铝，并进行搅拌，于是铝酸钠水解而析出氢氧化铝沉淀，把这种沉淀焙烧脱水就得氧化铝。

烧结法 是百年前吕·查德里发明的方法，后来经苏联科学家的不断改进，发展成为处理低品位铝矿石的方法。这个方法的实质是将铝矿石、苏打、石灰（或石灰石）等磨细混合，制成生料浆或生料粒，然后在1200°C以上的高温下烧结，得到熟料，将熟料用含碱水溶液或水来浸出，使熟料中的氧化铝以铝酸钠溶入溶液中，得粗铝酸钠溶液，再进行脱硅，得到精液，然后，向精液中通入碳酸气，使铝酸钠溶液发生分解而析出氢氧化铝，把氢氧化铝焙烧脱水即得氧化铝。

3. 氧化铝的性质及用途

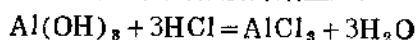
氧化铝又叫做刚玉，是一种较稳定的化合物，通常分为含水氧化铝与无水氧化铝两大类。一般所讲的是无水氧化铝，也就是氧化铝工厂中所制得的氧化铝。含水氧化铝就是

将铝酸盐溶液分解所得到的氢氧化铝，亦即生产氧化铝时的中间产品。我们了解一下它们的性质是非常必要的。

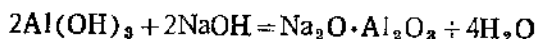
氧化铝分天然氧化铝和人造氧化铝，前者称为刚玉，后者是我们从矿石中提取出来的氧化铝。

人造氧化铝是一种白色颗粒状的粉末，它的熔点为2050°C。它的同素异构体中最常见的为 α -氧化铝和 γ -氧化铝两种。 α -氧化铝是将氢氧化铝加热至950°~1200°C以上所得到的产物。它有很大的安定性，不论在酸或是碱中都不溶解，硬度很大，故而叫做人造刚玉。这种氧化铝在存放时不吸收水分。 γ -氧化铝是三氢氧化铝加热至500~550°C所得到的脱水产物。这种氧化铝在自然界中并不存在。它溶于酸和碱中，存放时具有强烈的吸水性。

氢氧化铝是生产氧化铝时的中间产品，是一种白色的粉状物质，在工业上往往出现黄色或灰白色，这是由于杂质的污染所致。它是一种两性的化合物，既能与酸作用，也能与碱作用，把它看作碱性时，分子式可写成 $Al(OH)_3$ ，看成酸性时，分子式可写成 H_3AlO_3 。当氢氧化铝与酸作用时，生成相应的铝盐，如



但与碱液相互作用时，则生成铝酸盐，如



$Na_2O \cdot Al_2O_3$ 有时也可以写成 $NaAlO_2$ 形式，这就是铝酸钠。

氢氧化铝在一定浓度的酸液或碱液中，它的溶解速度与粒度有关，粒度大时溶解慢，粒度小时溶解快。此外，溶解速度与温度也有直接关系，温度高时溶解快，温度低时溶解慢。

氧化铝主要用来作电解炼铝的原料，此外，用在耐火材料工业和研磨工业。氢氧化铝主要用来生产氧化铝，此外，生产硫酸铝、合成冰晶石及合成氟化铝都用它作原料。

4. 铝酸钠溶液的性质

工业铝酸钠的浓度常按每升多少克来计算，并以氧化铝和碱的绝对浓度表示。这里所称的碱可以有两种状态：以氢氧化钠状态存在于溶液中的苛性碱和以碳酸钠状态存在于溶液中的碳酸盐碱。前者表成 $Na_2O_{苛}$ ，后者表成 $Na_2O_{碳酸}$ ，而两者之和则用 $Na_2O_{总}$ 表示。工业铝酸钠溶液中的氧化铝浓度和碱浓度的变化范围是比较大的，氧化铝浓度从60到250克/升，碱浓度从100到300克/升。

铝酸钠溶液的最重要特性是它的苛性比值，也叫做苛性化系数，常以 α_x 表示之。它的意义是指溶液中所含有苛性碱分子数与溶液中所含氧化铝的分子数之比，即

$$\begin{aligned} \alpha_x &= \frac{Na_2O_{苛} \text{分子数}}{Al_2O_3 \text{分子数}} = \frac{Na_2O_{苛} \text{重量}}{Al_2O_3 \text{重量}} \times \frac{102}{62} \\ &= 1.645 \times \frac{Na_2O_{苛} \text{重量}}{Al_2O_3 \text{重量}} \end{aligned}$$

式中62与102分别为 $Na_2O_{苛}$ 及 Al_2O_3 的分子量。

工业铝酸钠溶液的苛性比值常变动在1.25到4.5这个范围。

至于表示工业铝酸钠溶液的含硅量时，常使用铝硅比这个概念。所谓铝硅比，就是指每升溶液中所含的氧化铝重量与每升溶液中所含的二氧化硅重量的比值。显然，比值

越大，則溶液中含二氧化硅的量就越少，反之，比值越小，則說明溶液中所含二氧化硅的量就越多。

用碱法生产氧化铝时，在某些工序上要求氧化铝尽可能迅速和尽可能多地溶解于苛性碱溶液中，而在另外一些工序上又要求氧化铝尽可能迅速和尽可能多地自铝酸钠溶液中成氧化铝水化物结晶析出。因此，研究氢氧化铝在苛性钠溶液中的溶解度与苛性钠溶液的浓度和温度的关系，就有控制生产氧化铝的实际意义。图 I-2 表示了这种关系。图中标出了五个不同温度的曲线，这些温度是与生产密切相关的。30°C 与 60°C 是拜耳法生产氧化铝时，在其分解过程中溶液所保持的温度范围；95°C 是拜耳法中进行赤泥沉降和洗滌时所保持的溶液的温度，也是常压下浸出三水铝石型的铝土矿、浸出烧結法中的烧結块，以及粗铝酸钠溶液脱硅时所保持的温度；烧結法生产氧化铝时，其铝酸钠溶液在脱硅过程中溶液温度以控制在 150°C 为宜；而在浸出一水硬铝石型的铝土矿时，其溶液温度应保持在 200~220°C 为宜。

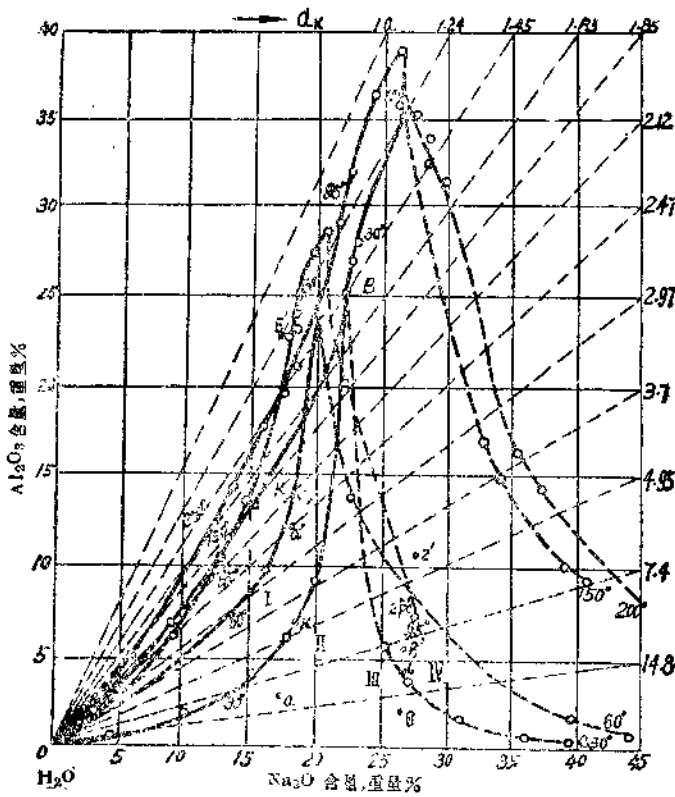


图 I-2 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ 系平衡图

图中曲线 ABC (30°C 的等温线) 是由 AB 和 BC 两段曲线相交组成的，B 点为曲线的极大点，过 B 点引垂线 BD，形成 I、II、III、IV 等四个区域，AB 上称为 I 区，AB 与 BD 之间称为 II 区，BD 与 BC 之间称为 III 区，BC 的上面称为 IV 区。所有位于 I 区的溶液，均为对 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 过饱和的铝酸钠溶液，会自发地水解而析出固相的氢氧化铝，力求达

到平衡状态，即移至AB曲线上。例如I区中的a'点，即为对30°C等温线来说氢氧化铝对铝酸钠溶液中的过饱和组成，此时会析出氢氧化铝固体，最后达到K点时，即成平衡状态。在I区内各点，如果距AB曲线越远时，则它的过饱和程度越大，此时溶液越不稳定，氢氧化铝析出的机会和数量也就越多。对位于II区内的溶液，是氢氧化铝未饱和的铝酸钠溶液，在此区域内，氢氧化铝会逐渐溶解于铝酸钠溶液中，直至达到AB曲线为止而成平衡状态。这个区内的溶液是稳定的，不会水解而析出氢氧化铝，相反的它只会发生氢氧化铝的溶解作用。所有位于III区内的溶液，都是对偏铝酸钠水化物($\text{NaAlO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$)的未饱和铝酸钠溶液，偏铝酸钠在此区内是不断溶解的，直到BC曲线上才达到平衡。同理，位于IV区内的溶液，都是对偏铝酸钠过饱和的铝酸钠溶液，会自发地析出固相 $\text{NaAlO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 。

对其它的平衡曲线也是如此。

由此可知，利用上述平衡图可以决定某种溶液在某温度下是否稳定及其稳定程度。这样，我们就能正确地控制铝土矿的浸出或者铝酸钠溶液分解的过程。

影响铝酸钠溶液稳定性的因素有下列各项：溶液的苛性比值；溶液的温度；溶液的浓度；存在于溶液中的杂质的种类和数量；溶液中晶种的存在；机械搅拌；溶液中二氧化碳的存在等。

铝酸钠溶液的苛性比值、浓度及温度对其稳定性的影响，可以从上图看出，从数字上来说，当 $\alpha_x = 1$ 时，铝酸钠溶液是很不稳定的； $\alpha_x = 1.4 \sim 1.8$ 时，在生产条件下是很稳定的；若 $\alpha_x \geq 3$ 时，则此溶液是极稳定的，可以长时间不发生水解。

当铝酸钠溶液的浓度和苛性比值均等时，溶液的稳定性随着温度的增加而降低，直至30°C为止。在同样条件下，温度低于30°C时，溶液又变得比较稳定。

溶液中氧化铝的浓度小于20克/升和大于250克/升时，溶液均处于稳定状态，中等浓度（100克/升）的溶液，其稳定性较低。

工业铝酸钠溶液中，经常含有二氧化硅、硫化钠和碳酸钠等杂质，会使溶液的稳定性增大。因为二氧化硅和碳酸钠的存在增加了溶液的粘度，而硫化钠的存在，则增加了苛性比值，这些因素都使得稳定性提高。

在溶液中如果有氢氧化铝晶核存在时，特别是在机械搅拌的情况下，会降低溶液的稳定性，迅速地发生水解作用。

若在溶液中有二氧化碳存在，会使溶液的稳定性降低，这是因为二氧化碳中和了溶液中的苛性硷，从而使苛性比值降低，所以溶液的稳定性也就降低。

铝酸钠溶液的本性或结构究竟如何，目前尚无统一的看法。这些不同见解可归纳如下三种：

(1) 铝酸钠溶液是由苛性钠溶液和氢氧化铝溶胶组成的胶态溶液，溶液中沒有铝酸钠这种化合物。依此见解，则铝酸钠溶液的分解过程，乃是氢氧化铝溶胶凝聚的过程。

(2) 铝酸钠溶液是真溶液，绝大部分铝以铝酸钠形式存在于溶液之中，只有极少量以氢氧化铝溶胶状态存在。

(3) 铝酸钠溶液是同时含有氢氧化铝溶胶和纯化合物铝酸钠的混合溶液，以氢氧化铝溶胶状态与以铝酸根离子状态存在于溶液中的铝的数量比例，视溶液浓度的大小、

温度的高低、苛性比值的大小以及溶液形成后经历时间的长短而定。

根据A.H.莱涅尔和C.H.庫兹涅佐夫对有关文献的考察和评述,对于持第一种见解的人已越来越少了,但对第二、第三种见解,目前仍在争论,并在不断的提出新的论据。

5. 拜耳法生产氧化铝

用拜耳法生产氧化铝是目前所采用的主要方法之一,此法多用于处理高品位的铝土矿,当二氧化硅含量在2~5%以下时,采用拜耳法是最经济的。此法的特点是流程较简单和能生产出质量较高的氧化铝。

拜耳法生产氧化铝的工艺流程如图 I-3 所示。

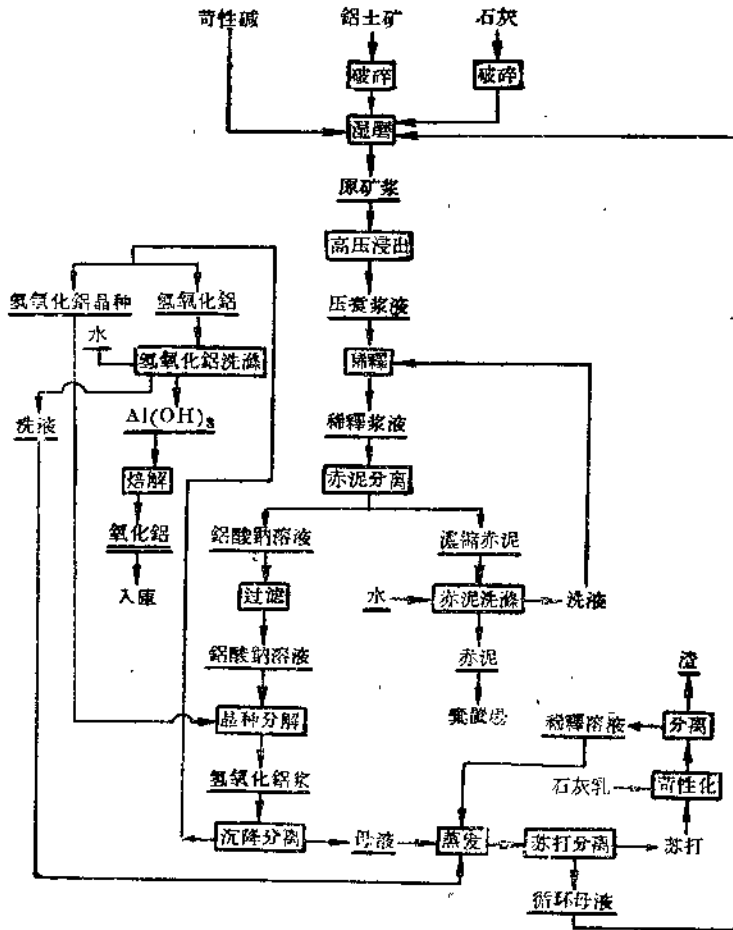


图 I-3 拜耳法生产氧化铝的工艺流程

下面对各主要技术作业分别进行叙述。

(1) 铝土矿的初步处理 氧化铝厂对铝土矿的初步处理通常包括破碎、细磨及焙烧等作业。

矿石运至氧化铝工厂后,首先要进行破碎。粗碎可在颚式破碎机中完成,其粒度应在100~150毫米;中碎多用对滚机或圆锥破碎机来实现,粒度应在20~50毫米左右;细磨方式有两种,即干磨和湿磨。处理的矿石如果是一水硬铝石型时,在细磨前,最好进

行焙烧，以提高矿石的可浸出性，因为 α -氧化铝是一种难于浸出的物质，经过焙烧后，它将转变为结晶结构不稳定的 γ -氧化铝。同时，在焙烧时因为失掉结晶水，所以在晶体内部出现空隙，有利于浸出。细磨过程目前多采用湿磨，因为它较干磨有如下的优点：湿磨时的灰尘少，改善了劳动条件；采用湿磨时，矿石可省去焙干过程；由于与碱溶液混合进行细磨，使矿石和碱液有充分的接触和湿润，这有利于高压浸出；此外，湿磨可延长机械寿命和简化工艺过程。

(2) 铝土矿的高压浸出 为了获得较高的浸出率，首先就要配制组成一定的原矿浆。原矿浆中所配入碱溶液的量，取决于铝土矿的成分，同时，应保证在浸出结束后，所得的铝酸钠溶液的苛性比值不过高或过低。如浸出后苛性比值仍然很高，则对生产设备没有达到有效的利用；若浸出后苛性比值很低，会使铝酸钠溶液发生水解，产生氢氧化铝沉淀，造成浸出率的降低。

压煮器浸出铝土矿的各项技术条件，对于氧化铝的浸出率有很大的影响。影响浸出的因素有：浸出时间、碱液的浓度、铝酸钠溶液的苛性比值、压煮器内的压力、石灰的使用、矿石的结构及粒度，以及搅拌情况等。

浸出时间：在浸出过程中，移入溶液中的氧化铝的数量，在没有达到平衡之前，是随着时间的增长而增多。浸出初期，在单位时间内移入溶液中的氧化铝数量，比浸出后期要多。矿石中的二氧化硅，在初期进入溶液中的量，随温度的增加而增加，到了后期，由于铝硅酸钠沉淀的析出，使得溶液中的二氧化硅量迅速降低。

碱液的浓度：在任何情况下，氧化铝的浸出率都随着碱溶液的浓度的增加而提高。铝酸钠溶液中的二氧化硅量，也随碱溶液浓度的增加而增多。在实践中，用含苛性碱达420克/升的溶液浸出铝土矿时，可以得到含三氧化二铝为400克/升的浓铝酸钠溶液。在这种情况下，氧化铝的浸出率可达到90%。但是浓铝酸钠溶液的粘性大，这给赤泥分离增加了困难，故在生产上通常使用含苛性碱300克/升的碱溶液来浸出铝土矿。

铝酸钠溶液的苛性比值：浸出铝土矿所用的碱溶液的苛性比值，对浸出率有重大影响。浸出率随溶液的苛性比值增加而提高，反之，苛性比值降低，则浸出率也相应降低。为了使浸出的速率增加，必须加大处理单位重量矿石的用碱量。实践中，用于浸出铝土矿的碱溶液的苛性比值通常是4.3~4.5，而浸出终了时的苛性比值为1.6~1.8。

压煮器内的压力：氧化铝的浸出率随着压煮器中的压力增大而提高，增加压力，可以缩短浸出时间。

石灰的使用：在处理浸出性较差的铝土矿时，往往加入一些石灰来提高其浸出率。因为氧化钙的水化物的加入，可使难浸出的一水铝石转变成易浸出的三水铝石。同时，氢氧化钙在矿石表面形成亲水薄膜，使碱溶液更容易渗透到矿石中去，从而提高了铝土矿的浸出率。

矿石的结构和粒度：矿石的结构对浸出的影响也很大，三水铝石是比较容易浸出的，而一水铝石就难浸出。主要原因就是因为它们的结构不同。因为晶格中各种离子或离子团的键的强弱是不同的，使不同晶格破坏的过程也不一样，结合力越强，则结晶越稳定，就越难溶解。在浸出时，矿物晶格的破坏是由于氢氧离子进入了晶格中，所以氢氧离子越容易进入，则越容易溶解，浸出率就高。反之，则浸出率降低。粒度越小，则接触面积增加，所以浸出率就增加，但对易浸出的矿石，则不需要过份的细磨。

搅拌情况：搅拌的目的是使矿粒在碱溶液中处于悬浮状态，均匀地分布在碱溶液中，以利于浸出。所以在浸出过程中要进行搅拌。

铝土矿的浸出是在压煮器中进行的，工业上多采用直接蒸汽加热的压煮器，如图 I-4 所示。在压煮器下面装有蒸汽喷嘴，由此向压煮器中喷入蒸汽，使原矿浆受到加热和搅拌。压煮器中的矿浆经由卸料管压出。容积约 25~35 米³，直径 1.6~2.3 米。

在某些工厂里也采用装有搅拌器的压煮器。这种压煮器密闭性较差，容易降低压力。而它的加热是采用蛇形管，比较缓慢，构造也比较复杂，检修的时间也长，由于这些缺点，所以用得并不广泛。

采用直接蒸汽加热的压煮器可以避免上述缺点，但直接加热时由于蒸汽的液化，使原矿浆被稀释，因而使得压煮过程的技术指标发生变化。

表 I-1 内列出了各种矿物形态的铝土矿的浸出条件。

(3) 赤泥的分离和洗涤 从压煮器内卸出的压煮浆液，由溶液和悬在溶液中的赤泥（此泥含有氧化铁，呈红色，故称赤泥）组成，浓度很高，必须加以稀释。稀释的目的有三：

一、稀释有利于进一步脱硅。因可溶性的硅酸钠在铝酸钠溶液中的溶解度，是随着铝酸钠溶液浓度的增加而增加的，稀释以后，降低了铝酸钠溶液的浓度，因而也降低了硅酸钠的溶解度，达到脱硅的目的。

二、可以降低铝酸钠溶液的稳定性，有利于以后晶种分解的进行。

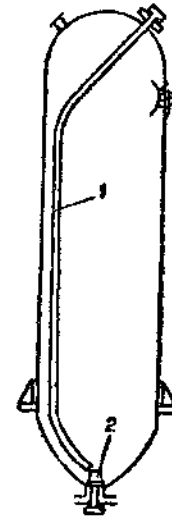


图 I-4 用直接蒸汽加热的压煮器
1—卸料管；2—蒸汽喷嘴

表 I-1 各种矿物形态的铝土矿的浸出条件

浸出条件	一水铝石型铝土矿	三水铝石型铝土矿
温度 (°C)	约 200	105
压力 (大气压)	13	1
时间 (小时)	3	1
溶液中含碱浓度 (克/升)	300	200
碱溶液的苛性比值	3.6~4.5	3.6~4.5
添加的石灰 (%)	3	无
粒度 (-370 目含量%)	75~80	65

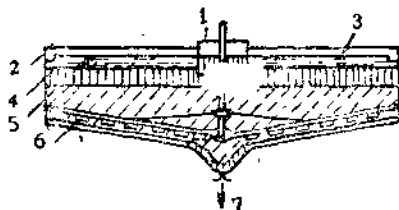


图 I-5 沉降槽简图
1—泥浆加料口；2—溢流槽；3—清液带；4—沉淀带；
5—泥渣浓缩带；6—稠密砂层；7—沉渣出口

三、稀释可以使铝酸钠溶液的粘度降低，因而大大增加了赤泥的沉降速度，利于赤泥的分离。

矿浆的稀释系在具有搅拌器的槽内进行，稀释矿浆时是把洗涤赤泥所得的洗液加入槽中。稀释的结果，矿浆的总容积增加一倍，稀释后的矿浆液固比变动于 20~30 范围内。

铝酸钠溶液与赤泥的分离是在沉降槽中进

行的，沉降槽的构造见图 I—5。

当沉降分离赤泥时，稀释的压煮浆液的温度应控制在 90~100℃，以免铝酸钠溶液发生水解，造成氧化铝的损失。在沉降过程中的溢流液中固体粒子允许含量为 1 克/升，赤泥中的液固比为 3.5:1。

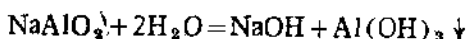
为了加速赤泥分离，通常向沉降槽中加入淀粉作凝聚剂。加入的淀粉量为赤泥量的 0.15~0.25%。

对沉降下来的赤泥要进行洗涤，借以回收被赤泥带走的铝酸钠溶液。洗涤后，赤泥送往弃置场，洗涤液供稀释压煮浆液用。

溢流液中若含有赤泥的微粒，还要进行清除，通常采用叶滤机以过滤去渣。

经过过滤去渣的铝酸钠溶液即为精制的铝酸钠溶液，冷却至 70℃ 左右后，送去进行晶种分解。

(4) 铝酸钠溶液的晶种分解 铝酸钠溶液很容易按下式水解：



析出的是结晶的氢氧化铝沉淀。

用机械进行搅拌和在降低温度的条件下，加入新的氢氧化铝作为晶种，均可加速铝酸钠溶液的水解。种子搅拌分解过程大体可以分为如下两个阶段：

一、铝酸钠溶液的水解；

二、氢氧化铝的结晶析出（包括晶核形成和晶粒长大两个过程）。

影响种子搅拌分解过程的因素有下列各项：铝酸钠溶液的苛性比值；溶液的浓度；温度；晶种的质量和数量；搅拌情况；铝酸钠溶液的纯度。

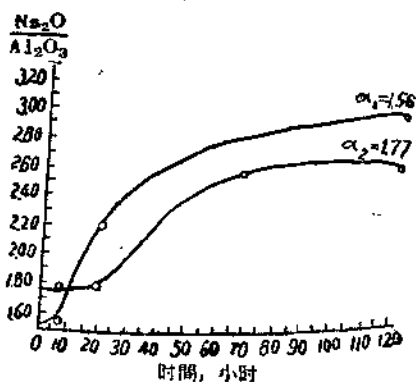


图 I—6 苛性比值对铝酸钠溶液分解速率的影响

图 I—7。当 $\alpha_k = 1.4$ 时，分解槽的最大生产能力为 42 公斤/米³·昼夜，最适宜的浓度为含 Al_2O_3 213 克/升。

当浓度降低时，氢氧化铝的结晶粒子是粗大的。

温度的影响：结晶过程包括晶核的形成和晶粒长大两个过程，温度对它们的影响很大。

苛性比值的影响：溶液被稀释后，它的稳定性降低，于是发生分解而析出氢氧化铝沉淀，随着沉淀的析出，溶液中的苛性比值便相应地提高（见图 I—6），从而又使溶液变为较稳定的状态。所以分解速度自始至终是一直下降的。

浓度的影响：实践中，已证明分解过程的生产能力与原溶液中氧化铝的浓度成正比关系，但分解速率则与原溶液中氧化铝的浓度成反比，所以片面的强调任何一方面都是不对的。稀释可以增加分解速度，当 α_k 值一定时，保证分解槽生产能力最高的含氧化铝的浓度只有一个。又当 α_k 变化时，它也发生变化，可以参看