



高等专科学校教学用书

972156
GAODENG
ZHUANKE
XUEXIAO
JIAOXUE
YONGSHU

TF82
0015



轻金属冶金学



冶金工业出版社

高等专科学校教学用书

轻金属冶金学

沈阳黄金学院 高子忠 主编

冶金工业出版社

(京)新登字 036 号

1. 高等专科学校教学用书

轻金属冶金学

沈阳黄金学院 高子忠 主编

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街盖碗院北巷 39 号)

新华书店总店科技发行所发行

航空工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 18 字数 420 千字

1993 年 10 月第一版 1993 年 10 月第一次印刷

印数 1~1300 册

ISBN 7-5024-1236-0

TF·291(课) 定价 8.45 元

前 言

本书是根据1990年冶金工业部“八五”高等专科教材出版规划,按照高等专科学校有色金属冶炼专业教学计划和轻金属冶金学课程教学大纲编写的。全书共19章,主要内容包括:拜耳法及烧结法生产氧化铝的基本原理和工艺,拜耳及烧结法的联合流程;铝电解的基本原理及工艺;无水氯化镁及光卤石制取镁的基本原理与工艺,以及硅热法炼镁的基本原理及工艺等。

本书简要介绍轻金属的主要性质、应用以及轻金属冶金工业在国内外的的发展。书中对于节约能耗、提高产品产量和质量、改善技术经济指标、应用计算机控制工艺过程、现代预焙阳极电解槽选择与计算都作了扼要的介绍和分析。每章后都附有一定数量的思考题供学生复习参考。

本书由沈阳黄金学院高子忠(第1~3、12、13、15~19章)田宝君(第4、5、6章)及长沙工业高等专科学校叶绍龙(第7~11、14章)编写,由高子忠任主编。

本书稿曾由东北大学李德祥、沈阳铝镁设计研究院刘润田、沈阳黄金学院刘克诚评阅,并提出许多宝贵意见,谨此表示衷心感谢。

由于编者水平所限,书中错误和缺点难以避免,敬请读者给予批评指正。

编 者

1992.4

EA57167

目 录

1 绪论	1
1.1 轻金属及其主要物理化学性质	1
1.2 轻金属的应用	1
1.2.1 铝及铝合金的应用	1
1.2.2 镁及镁合金的应用	2
1.2.3 其它轻金属的应用	3
1.3 轻金属冶金工业的建立和发展(以铝为例)	3
1.3.1 国外铝工业的建立和发展	3
1.3.2 我国铝工业的建立和发展	5
2 铝矿石及氧化铝生产方法概述	8
2.1 铝矿石	8
2.2 铝土矿	8
2.2.1 铝土矿的矿物成分和化学成分	8
2.2.2 铝土矿结构	9
2.2.3 铝土矿的标准	9
2.2.4 我国铝土矿资源的特点和国外铝土矿	10
2.3 其它铝矿资源	11
2.3.1 明矾石矿	11
2.3.2 霞石矿	12
2.3.3 高岭土及粘土	12
2.4 氧化铝的生产方法概述	12
2.4.1 电解炼铝对氧化铝质量的要求	12
2.4.2 氧化铝生产方法	14
3 氧化铝和铝酸钠溶液的性质	16
3.1 无水氧化铝及含水氧化铝	16
3.1.1 无水氧化铝	16
3.1.2 含水氧化铝(氧化铝水合物)	16
3.2 铝酸钠溶液的性质	17
3.2.1 铝酸钠溶液的组成	17
3.2.2 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系	18
3.2.3 铝酸钠溶液的稳定性	23
3.2.4 铝酸钠溶液的物理化学性质	24
3.2.5 铝酸钠溶液的结构	27
4 拜耳法生产氧化铝	29
4.1 拜耳法的原理及基本流程	29
4.1.1 拜耳法原理	29

4.1.2 拜耳法基本流程	32
4.2 铝土矿溶出	34
4.2.1 铝土矿溶出基本流程	34
4.2.2 铝土矿溶出过程的化学反应	38
4.2.3 铝土矿的氧化铝溶出率及碱损失量的计算	42
4.2.4 影响铝土矿溶出过程的因素	43
4.2.5 原矿浆的配料计算	47
4.3 赤泥浆稀释与赤泥分离及洗涤	48
4.3.1 赤泥浆稀释与赤泥分离及洗涤基本流程	48
4.3.2 赤泥浆稀释的意义	50
4.3.3 拜耳法赤泥沉降及压缩的性能	51
4.3.4 影响拜耳法赤泥沉降和压缩性能的因素	52
4.4 铝酸钠溶液晶种分解	53
4.4.1 铝酸钠溶液晶种分解基本流程	53
4.4.2 铝酸钠溶液分解过程的机理	55
4.4.3 种分分解率、分解槽产能及氢氧化铝质量	56
4.4.4 影响晶种分解过程的主要因素	57
4.5 氢氧化铝煅烧	60
4.5.1 氢氧化铝煅烧基本流程	60
4.5.2 氢氧化铝煅烧过程	62
4.5.3 氢氧化铝在煅烧过程中的变化	63
4.6 种分母液蒸发	64
4.6.1 种分母液蒸发流程	64
4.6.2 种分母液蒸发的意义	65
4.6.3 母液的杂质在蒸发过程中的行为	66
4.7 一水碳酸钠苛化回收	67
4.7.1 一水碳酸钠苛化方法	67
4.7.2 石灰苛化法的碳酸钠苛化率	68
5 碱石灰烧结法生产氧化铝	70
5.1 碱石灰烧结法的原理及基本流程	70
5.1.1 碱石灰烧结法的原理	70
5.1.2 碱石灰烧结法基本流程	70
5.2 生料烧结	72
5.2.1 生料烧结流程	72
5.2.2 生料烧结的化学反应	73
5.2.3 生料烧结过程	76
5.2.4 熟料质量及烧结温度范围	77
5.2.5 生料掺煤脱硫	78
5.2.6 生料配方	79
5.2.7 影响熟料质量的主要因素	80
5.3 熟料溶出	81
5.3.1 熟料溶出流程	81

5.3.2	熟料净溶出率及赤泥附液损失	82
5.3.3	熟料溶出的主要反应	83
5.3.4	熟料溶出的二次反应	84
5.3.5	影响二次反应的因素	85
5.4	铝酸钠溶液脱硅	87
5.4.1	铝酸钠溶液脱硅流程	87
5.4.2	铝酸钠溶液压煮脱硅过程	88
5.4.3	铝酸钠溶液常压添加石灰脱硅过程	90
5.4.4	从水化石榴石中回收氧化铝	92
5.5	铝酸钠溶液碳酸化分解	93
5.5.1	铝酸钠溶液碳酸化分解流程	93
5.5.2	碳酸化分解的反应	94
5.5.3	二氧化硅在碳酸化分解过程中的行为	94
5.5.4	影响碳酸化分解的因素	95
6	联合法生产氧化铝	99
6.1	并联法生产氧化铝	99
6.1.1	并联法流程	99
6.1.2	并联法的特点	99
6.2	串联法生产氧化铝	101
6.2.1	串联法流程	101
6.2.2	串联法的特点	101
6.3	混联法生产氧化铝	102
6.3.1	混联法流程	102
6.3.2	混联法的特点	103
6.4	联合法流程的选择	104
6.4.1	联合法流程合并的方案	104
6.4.2	选择联合法流程应注意的问题	105
7	铝电解质体系	106
7.1	有关的相图	106
7.1.1	NaF-AlF ₃ 系相图	106
7.1.2	Na ₃ AlF ₆ -Al ₂ O ₃ 系相图	108
7.1.3	Na ₃ AlF ₆ -AlF ₃ -Al ₂ O ₃ 系相图	108
7.2	铝电解质酸度	111
7.2.1	$\frac{\text{NaF}}{\text{AlF}_3}$ 摩尔比与质量比之间的关系	111
7.2.2	$\frac{\text{NaF}}{\text{AlF}_3}$ 摩尔比与游离 AlF ₃ %(质量)之间的关系	111
7.3	铝电解质的性质	112
7.3.1	密度	112
7.3.2	表面性质	113
7.3.3	电导率	115
7.3.4	粘度	116
7.3.5	迁移数	117

7.3.6	蒸气压	117
7.4	铝电解质中的添加剂	119
7.4.1	氯化钙	119
7.4.2	氯化镁	120
7.4.3	氯化锂	122
7.4.4	氯化钠	123
7.4.5	复合添加剂	123
7.4.6	各种添加剂性能的比较	124
8	铝电解机构	127
8.1	冰晶石-氧化铝熔液结构	127
8.1.1	电解机构的两种观点	127
8.1.2	冰晶石熔液的结构	128
8.1.3	冰晶石-氧化铝熔液离子结构	128
8.2	电极反应	129
8.2.1	阳极过程	129
8.2.2	阴极过程	129
8.2.3	实际电解过程反应式	129
9	两极副反应	131
9.1	阳极副反应	131
9.1.1	阳极气体成分	131
9.1.2	阳极过电压	131
9.2	阳极效应	132
9.2.1	阳极效应现象	132
9.2.2	临界电流密度	133
9.2.3	阳极效应发生机理	134
9.3	阴极副反应	135
9.3.1	铝的溶解本性	135
9.3.2	铝的溶解度	137
9.3.3	工业铝电解槽中的铝损失	139
9.3.4	钠的析出	140
9.3.5	碳化铝生成	142
10	铝电解槽电流效率及电能效率	144
10.1	概述	144
10.1.1	电流效率的概念及测定	144
10.1.2	电能消耗率和电能效率	147
10.2	影响电流效率的因素	148
10.2.1	电流效率降低的原因	148
10.2.2	电流效率与各种因素的关系	149
10.3	降低电能消耗的途径	153
10.3.1	电解槽的电耗分配	153
10.3.2	电解槽电压平衡	153
10.3.3	降低电能消耗	154

11 铝电解流程及铝电解槽	157
11.1 铝电解生产流程	157
11.2 铝电解槽的发展	157
11.3 铝电解槽结构	160
11.3.1 预焙阳极电解槽	160
11.3.2 自焙阳极电解槽	161
11.3.3 各种槽型的比较	163
12 铝电解槽的安装、焙烧和启动	165
12.1 铝电解槽的安装	165
12.1.1 施工前的准备和要求	165
12.1.2 新系列铝电解槽的安装	165
12.1.3 大修理电解槽的安装	168
12.2 铝电解槽的焙烧	169
12.2.1 新建系列电解槽的焙烧目的及原理	169
12.2.2 新系列自焙槽的焙烧	169
12.2.3 预焙槽的焙烧	172
12.2.4 大修理后电解槽的焙烧	175
12.3 铝电解槽的启动	175
12.3.1 准备启动(清槽、装料)	176
12.3.2 干法启动	176
12.3.3 液法启动	176
12.3.4 启动后期	177
13 铝电解槽的正常生产	180
13.1 正常生产电解槽的特征	180
13.2 铝电解槽正常生产保持的技术条件	180
13.2.1 槽电压	180
13.2.2 极距	180
13.2.3 电解温度	180
13.2.4 电解质成分	180
13.2.5 电解质水平和铝液水平	181
13.2.6 阳极效应系数	181
13.3 铝电解槽的操作	182
13.3.1 加料	182
13.3.2 阳极操作	183
13.3.3 出铝	186
13.3.4 电解质成分的调整	186
13.4 铝液之净化与铸锭	191
13.4.1 铝中杂质	191
13.4.2 原铝净化	192
13.4.3 原铝配料	194
13.4.4 原铝混合炉	194

13.4.5	其它炉型	195
13.4.6	铝的铸锭	195
14	电子计算机在电解槽上的应用	200
14.1	计算机控制电解槽的原理及应用	200
14.2	计算机的控制动作	200
14.2.1	槽电压的控制	200
14.2.2	自动预报效应和熄灭效应	201
14.2.3	加料控制	201
14.2.4	异常槽的判断和报警	201
14.2.5	收集数据、编制打印报表	202
14.3	实例	202
14.3.1	计算机控制项目	202
14.3.2	现场操作者与计算机间的日常联系	203
15	铝电解槽计算	204
15.1	铝电解槽结构计算	204
15.1.1	阳极结构参数的选择与计算	204
15.1.2	电解槽槽体结构选择计算	204
15.1.3	阴极结构参数的选择及计算	206
15.1.4	铝电解槽导电部件的选择与计算	206
15.2	铝电解槽电压平衡计算	207
15.2.1	阳极部分	207
15.2.2	电解质电压降	209
15.2.3	阴极部分电压降	209
15.2.4	阳极效应分摊电压	210
15.2.5	连接母线压降	211
16	镁冶金概述	212
16.1	镁冶金工业发展史	212
16.2	镁生产工艺流程	212
16.2.1	熔融盐电解法	212
16.3	镁矿石及其它含镁资源	215
16.3.1	菱镁矿	215
16.3.2	白云石	215
16.3.3	光卤石	215
16.3.4	海水、盐湖水	215
17	镁生产原料准备	217
17.1	氯化镁脱水	217
17.2	光卤石脱水	219
17.2.1	光卤石第一阶段脱水	219
17.2.2	光卤石第二阶段脱水	221
17.3	铵光卤石脱水	222
17.3.1	铵光卤石脱水反应	223

17.3.2 铵光卤石脱水生产工艺	223
17.4 氧化镁氯化制取无水氯化镁	225
17.4.1 氯化过程的理论基础	225
17.4.2 炉料制备	227
17.4.3 氯化炉	229
17.4.4 氯化炉内的氯化过程	230
18 电解法炼镁	233
18.1 镁电解质的组成及其物理化学性质	233
18.1.1 镁电解质的物理化学性质	233
18.1.2 镁和氯在电解质中的溶解度及镁电解质组成	240
18.2 镁电解的基本原理	241
18.2.1 镁电解质的分解电压	241
18.2.2 氯化镁熔体结构	242
18.2.3 镁电解两极反应	243
18.3 镁电解槽	244
18.3.1 有隔板镁电解槽	244
18.3.2 无隔板镁电解槽	246
18.3.3 各种类型镁电解槽的比较	247
18.4 镁电解的电流效率与电能效率	248
18.4.1 镁和氯的电化当量	248
18.4.2 镁的电流效率	248
18.4.3 镁的电能消耗	249
18.4.4 工艺条件对镁电流效率的影响	250
18.4.5 降低镁电解电能消耗的分析	253
18.5 镁电解工艺	254
18.5.1 电解槽安装	254
18.5.2 电解槽启动	254
18.5.3 电解槽操作	255
18.5.4 镁电解的改进	257
19 硅热法还原制镁	259
19.1 热还原法炼镁的发展	259
19.2 硅热法炼镁的理论基础	260
19.2.1 硅热法炼镁的热力学原理	260
19.2.2 氧化镁还原过程的平衡蒸气压及镁蒸气的冷凝	262
19.3 硅热还原法的生产工艺	263
19.3.1 硅热法炼镁的工艺流程	263
19.3.2 各种因素对生产技术指标的影响	263
19.3.3 外热式还原法(皮江法)	266
19.3.4 内热式还原法(玛格尼法)	268
19.4 镁的精炼	270
19.4.1 熔剂精炼法	271
19.4.2 升华精炼	273

19.5 镁锭的表面处理	274
19.5.1 重铬酸盐镀膜	274
19.5.2 阳极氧化	274
参考文献	275

1 绪 论

1.1 轻金属及其主要物理化学性质

轻金属包括铝、镁、锂、铍、铷、铯、钾、钠、钙、锶、钡、钛等比重在 4.5 以下的金属。其中最轻的金属是锂,比重为 0.534;最重的是钛,比重为 4.5。轻金属除了比重小以外,在其它物理化学性质方面也有许多相似之处。这些性质往往决定了从矿石中提取轻金属的方法。

轻金属的化学活性很大。所有轻金属与氧、卤素、硫及碳化合的亲合力很大,生成的化合物都非常稳定,因此在自然界中从未发现过以元素状态存在的轻金属。从化合物中提取轻金属要消耗大量能量,而且不容易得到纯金属。因此,这就给轻金属冶炼带来了许多困难。例如,用碳还原氧化铝需要 2000℃ 以上的高温,反应的一次产物是铝的碳氧化物 Al_4O_4C ,而不是金属铝,由铝的碳氧化物制取铝还是难以实现的。又如,用碳还原氧化镁时,不但需要很高温度,而且必须采取特殊措施,把反应产物镁蒸气 and 一氧化碳的混合物从高温迅速冷却至低温,才能得到纯度较高的镁粉,否则镁蒸气会与一氧化碳作用重新生成氧化镁。

轻金属的另一个重要性质是它们的负电性都很强,电解这些金属的盐类的水溶液不可能得到轻金属,在阴极上析出的只有氢气和该金属的氢氧化物,阳极析出的则是氧。所以只有电解含有相应轻金属离子而不含有游离氢离子的电解质,才能电解得到相应的轻金属。这样的电解质主要是熔盐。电解熔盐是现代工业上生产各种轻金属的主要方法。

主要轻金属铝和镁的主要物理性质列于表 1-1。

表 1-1 铝和镁的主要物理性质

物理性质	纯铝 99.5%	镁
熔点(℃)	660	650
沸点(℃)	2497	1107
熔化热(J/g)	396.7	371.6
气化热(J/g)	10847.1	5266.8
燃烧热(J/mol)	514.1	609.4
密度(g/cm ³)	20℃(固态)2.70 660℃(液态)2.3	20℃(固态)1.738 680℃(液态)1.55
比热(J/g·K)	25℃(固态) 0.898	20℃ 0.982
电阻率(μΩ·m)	20℃ 0.0265	20℃ 0.0445
导热率(J/cm·K·s)	20℃ 2.09	20℃ 1.46

1.2 轻金属的应用

1.2.1 铝及铝合金的应用

轻金属在工业上具有重要的意义。由于铝具有许多优良的特性,故其在工业部门中有非

常广泛的用途。宇宙飞船、飞机、船舶、火车、汽车及其它运输设备的制造,房屋、桥梁及构架建筑、电缆、电器、雷达各种轻、重型机械和精密仪表的制造,稀有金属冶炼等等,都需要使用铝或铝合金。

铝合金与钢比较,具有很大的强度-质量比,在工业上获得广泛的应用。压延铝合金,如硬铝合金 Al-Zn-Mg-Cu 合金,Al-Mg-Si 合金等,广泛用作结构合金材料。铸造铝合金,如 Al-Si 合金,不仅机械强度高,而且浇铸时具有流动性好,凝固时收缩率小等优异性能,故广泛用来制造汽车发动机。

铝用在电气工业上制造高压电线、导电板、电缆、电器及各种电工制品,可以显著地节省投资,因为铝的导电能力虽然只为铜的 65% 左右。但是按质量计算,铝比任何其它金属能够更好地导电。

铝还容易加工成薄板、铝箔、管、棒、线和型材,还能用一般的方法把铝切割、钻孔和焊接,节省投资和动力消耗。铝制轻工产品物美价廉。铝的导热性能好,广泛用来制造散热器,冷气设备、热交换器,电热器具和炊具等。

石油化工工业常用铝及铝合金制作各种耐腐蚀性的设备和储运用容器。同时,利用纯铝的耐腐蚀性良好这一性质,将铝包覆、喷镀、热镀在金属表面上,起到保护金属及装饰表面的作用。铝之所以具有良好的防腐性能,是由于铝表面在空气中生成一层致密坚硬的氧化铝薄膜,这层保护膜牢固地粘附在铝上,其厚度约为 $2 \times 10^{-5} \text{cm}$ 。此外,还可用阳极氧化或电镀的方法,在铝材或铝制品表面进行氧化处理,可使铝表面具有更大的耐腐蚀性,同时涂上色彩鲜艳的氧化膜,这种经久耐用、吸音性能好又美观的着色铝材,已广泛用作建筑材料。

铝还具有良好的光和热的反射能力,表面抛光后,能制作质量高的反光镜,又能作保温材料。铝可反射出多达 95% 的热线,是太阳能装置的好材料。

此外,铝没有磁性,在精密仪器中不会产生干扰,影响其性能。铝没有毒性,适宜作包装、贮藏材料。铝在撞击情况下不产生火花,故在易燃、易爆的要害部门的某些重要机构和零件通常用铝制造。铝在低温下其强度和机械性能尚有提高,即使温度降低到 -198°C ,铝仍不变脆,故在低温工程方面具有特殊的用途。

铝粉用途也很广。粗铝粉是炼钢的脱氧剂,也是铝热法的主要原料。可用它还原铬、锰、钨、钼、钙、锂等难还原的金属。细铝粉主要用作颜料、焰火及泡沫铝等。

铝及铝合金便于回收及再生,废铝再熔时所用的能量仅为生产原铝的 5%。现在德国、美国、日本等国家非常重视废铝的回收,这些国家的铝有四分之一是从废铝回收而得。

现在工业国家中铝的用途分配比例大致如下:建筑工业占 25%,交通运输工业占 20%,电力工业占 15%,食品工业占 15%,日用品工业占 10%,机械工业占 10%,其它占 5%。

1.2.2 镁及镁合金的应用

镁在工业技术上同样是很重要的。镁的化学活性高,在自然界中只能见到镁的化合物。镁在空气中会逐渐氧化,失去银白色光泽,覆盖一层致密的氧化物薄膜,此膜具有保护镁不再被氧化的作用。镁的氧化将随着温度的升高和粉碎程度的增大而加快。镁粉和片状镁或熔化状态的镁易于燃烧。镁能溶解于任何无机酸中。近些年来,镁及其合金越来越广泛地应用于民用工业,促进了镁的生产和消费逐渐增长。镁合金具有良好的铸造性能,容易进行机械加工和焊接。由于镁具有比重小,能与其它金属构成高强度的合金等性质,因而在结构材料方面主要用于航空、宇宙工业,导弹、原子能工业以及汽车制造工业。

镁常用来与铝配成高强度的冷加工 Al-Mg 合金材料。配制镁合金不仅强度高,而且还能提高抗腐蚀能力。往 Al-Mg 合金中加硅,用于对强度要求不高的可以进行热处理的合金,通常用在工程结构和建筑结构中。Al-Mg 合金中添加铜,目的在于提高合金的机械强度,常用于飞机制造,但耐腐蚀性较差,需要表面涂层,保护其不被大气腐蚀。锌加到 Al-Mg 合金中,能得到两种可以进行热处理的合金:一种是具有中等强度的可以焊接的镁合金;另一种是超高强度合金,其抗拉强度超过钢。在化工、冶金方面用作钛、锆、铍等的还原剂,是球墨铸铁的球化剂,是炼钢及金属铸造时脱氧剂。镁及合金粉末用于烟火工业,镁燃烧时发出闪耀夺目的白光,是产生人造光源的重要原料。

1.2.3 其它轻金属的应用

钛虽然于 20 世纪 50 年代才进入工业生产,由于钛具有优异的性能,不仅用于飞机制造上,而且还用于生产火箭、导弹及舰艇,是一种具有战略意义的金属。近年来,由于钛生产及加工工艺的改进,其成本逐渐下降,现已广泛应用于化学石油等工业。铍、锂合金在工业上的应用,特别在原子能工业上的应用正日益发展,锂应用于高能燃料,常用作火箭、飞机或潜艇的燃料。锂在冶金工业中用于制取锂铝,锂镁等机械性能好,抗腐蚀能力强轻合金,它有抵抗高速粒子穿透能力强的特点,通常用作卫星、宇宙飞船、飞机等的结构材料。钙、钡等其它轻金属在现代工业技术上都有一定用途,例如,在真空电器工业上,用钙钡作气体吸收剂,能获得高度真空。铅钡合金是一种耐磨合金,用于化工和印刷工业。

综上所述,轻金属及其合金具有极其优异的性能,过去由于工业技术比较落后,轻金属及其合金应用不广泛,有的局限于军事工业的需要。近十几年来,工业技术发展迅速,开发了具有高强度、化学稳定性大和耐腐蚀性强的轻金属合金,在这方面取得了巨大成就,从而促进了铝、镁等在民用工业中的广泛应用,而且其应用范围不断在扩大。

1.3 轻金属冶金工业的建立和发展(以铝为例)

轻金属冶金工业是在上世纪末开始建立的,它是发展最迅速的工业之一,在本世纪内,就铝而言,平均每年增长 8% 以上。在现代工业化国家铝的产量仅次于钢铁,成为第二大金属。早在六十年代初期铝的产量在有色金属中已经跃居于首位,并一直保持其领先地位。

通常轻金属的生产经过两个生产步骤完成。第一步矿石经过处理,精制得到很纯氧化物、卤化物,这主要由湿法过程来完成。例如制取纯的氧化铝、纯的无水氯化镁、纯的氧化铍等。第二步采用熔融盐电解,可以用来生产碱金属(锂、钠、钾)、碱土金属(镁、钙、铍、锶、钡)和土族金属(铝)等。其中最重要的应用是铝、镁、钛的生产,已经发展成为大规模工业化生产。一个世纪以来,熔盐电解已发展成为主要的提取冶金方法,在冶金、化工及国防工业获得了极其广泛的应用。

1.3.1 国外铝工业的建立和发展

金属铝最初是用化学法制取。即用一种化学活性比铝更大的金属置换铝化合物中的铝,使其还原析出。1825 年丹麦厄尔施泰(Oersted)用钾汞还原无水氯化铝,得到光亮粉状铝。1827 年德国韦勒(Wöhlar)用钾还原无水氯化铝,得到颗粒状铝。1854 年法国戴维(Deville)发现用钠代替钾还原 $\text{NaCl} \cdot \text{AlCl}_3$ 配合盐,制取单位质量铝比用钾消耗量少,更经济。同年在法国建立了第一个铝厂。后来,俄国别凯托夫(Бекетов)用镁还原冰晶石生产铝,也建立了铝厂。上述化学法制铝由于产量小,成本高,不久便停止了生产。

1886年美国霍尔(Hall)和法国埃鲁特(Horoult)两人分别在同一时间从冰晶石熔体中电解氧化铝制取纯铝获得成功。这种方法与化学法相比,电解成本比较低,而且产品质量好,故很快在工业上得到了应用,并一直沿用至今。1889~1892年奥地利化学家K. J拜耳发明了生产氧化铝的拜耳法,这个方法处理高品位铝土矿最简单、经济,获得了最广泛的应用,至今90%以上的氧化铝都是用这种方法生产的。由此可见,上述两项发明,奠定了现代铝工业的基础。

几十年来人们不断探索更为简单而经济的炼铝方法,但新法炼铝仍处于试验阶段。电解法仍然是目前工业生产金属铝的唯一方法。为此,氧化铝生产和电解炼铝是当代铝冶金工业两个主要过程。在可能条件下,这两个主要过程通常建立在一起,甚至还应与铝及铝合金加工组成一个联合企业,并要求尽可能靠近矿山和发电站。

随着电解炼铝的迅速发展,氧化铝生产已发展成规模较大的工业部门之一。据报导,1980年全世界氧化铝生产能力达到4100万吨。有人预计,2000年将达到6000万吨。本世纪初铝工业原料只有美国和法国两个产地,今天已遍布五大洲。主要原料铝土矿工业储量已达300亿吨以上,可供世界应用150余年,而且可以应用的铝工业原料范围已经扩大到低品位铝土矿。

随着科学技术的进步,氧化铝工业的新工艺、新技术和新设备不断涌现,氧化铝的技术装备水平迅速提高,工艺过程也不断强化和完善,大大提高了各项技术经济指标,也扩大了生产规模。目前世界最大的氧化铝厂澳大利亚格拉德斯通厂,氧化铝年生产能力为240万吨。新建或改建氧化铝厂年产量都在50万吨以上。年产能100万吨以上的氧化铝厂,其总产能约占国外氧化铝厂总产能的70%。工厂规模的大型化,可使劳动生产率提高,单位产品投资与成本降低,因而要求采用先进的大型化设备和高效设备。例如,在拜耳法生产中,采用管道溶出器代替高压溶出器进行铝土矿的溶出;用流态化煅烧炉代替回转窑进行氢氧化铝的煅烧;在母液蒸发中采用高效的降膜蒸发器和闪速蒸发器,在强化拜耳法赤泥分离方面用大型单层沉降槽代替老式五层沉降槽,用高槽深的沉降槽代替传统的下料筒式的多层沉降槽。前者使沉降槽的单位产能大大提高,底流固含增加50%。

近年来,氧化铝生产中,除采用上述大型化和高效设备外,在生产技术、生产自动化水平、环境保护、综合利用、降低能耗和生产多品种氧化铝等方面都有很大的发展。例如:为满足电解炼铝和干法烟气净化对氧化铝质量的要求,将生产粉状氧化铝的工艺改为生产砂状氧化铝的工艺;为适应市场对氧化铝种类的需求,增加了非冶金用多品种氧化铝的生产;在综合利用和环境保护方面,从生产氧化铝的母液中回收了镓、钒等伴生金属,将氧化铝生产过程产生的废渣——赤泥作为生产水泥和其他建筑材料的原料,解决了用霞石、明矾石为原料生产氧化铝的综合利用问题,实现了无废料生产的工艺过程;在生产自动化方面,实行了主要生产过程——高压溶出、赤泥沉降分离、晶种分解、蒸发及焙烧等工序的电子计算机控制。由于上述先进技术的采用,目前国外拜耳法生产氧化铝的综合能耗已低于 $1255 \times 10^4 \text{ kJ/t} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,劳动生产率达到 $0.8 \sim 1.0 \text{ 工时/t} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。

电解铝工业是在19世纪末建立起来的。自法国(1889年)英国(1890年)开始采用霍尔-埃鲁特冰晶石-氧化铝熔盐电解法以来,已有一百年的历史,铝电解生产技术已有了重大的发展。但至今电解法并没有根本性的变化。电解铝发展的主要特点是:不断地增加电流强度;提高电解槽的生产能力;采用先进生产技术改进电解槽电气与结构参数,实现自动控制,提

高各项技术经济指标。采用电解法以来原铝产量迅速增长,已由 1890 年电解法诞生时的年产量 180t,发展到 1980 年年产量达到 1560 万 t。近年来,由于能源危机,能源价格上涨,影响到铝产能的增长速度。但是,从铝产量总的发展趋势来看,今后还是要不断增加的。铝工业之所以能在不太长的时间内能迅速发展,显然是与电力、电器工业的发展,电极生产的改进,电子计算机的应用以及电解槽设计与生产技术的改善分不开的。电器工业为铝工业发展提供了大功率高效率的硅整流机组,电极工业的高度机械化,为铝工业提供了制造大型预焙炭块和连续预焙阳极的先进技术,使电解槽成为现代化的大型预焙阳极电解槽。目前这种大型槽的电流强度达到 200~280 kA,每昼夜每槽的铝产量可以达到 1.45~2.03t,电能消耗一般为 13.5~16 kW·h/kg 铝,有的甚至降低到 12.8kW·h/kg 铝。铝电解电流效率,目前一般达到 86~88%,这种大型槽及其它槽型有的达到 90~94%。近 20 年来,各国都在努力发展大型预焙槽,并将老式自焙阳极电解槽(电流强度低于 60kA)逐步改造。使上插自焙槽的电流强度达到 100~150kA,侧插槽达到 60~100 kA。由于自焙槽电耗指标落后,机械化水平低,环保的要求日益严格,国外新建厂已停止了发展自焙槽。

铝电解槽向大型化发展这是一个趋势。随电流强度的加大,出现的问题也在不断增加。比如,大型电解槽中心部分的热量较难散热,大型电极的电流分布也不易均匀,影响热的流动和电解质的运动。特别是电流产生的磁场随着电流强度的增大而不断增加,对电解槽操作的影响也越来越大,电流和磁场向量的综合影响会引起电解质回流、铝液倾斜和波动,甚至滚铝,从而对电解槽的操作,电流效率和电能消耗产生不利影响,造成经济损失。只有配置好母线、保持恒定电流和规整槽膛内型,才能抵消磁场影响。应当指出,在铝电解自动化方面,应借助计算机和数据处理,对电解重要技术参数进行连续监测,并调整极距、加料、预报和熄灭阳极效应,使大型电解槽工作过程达到最佳化。目前采用的中间加工大型预焙阳极电解槽,非常有利于对生产过程进行控制,有利于电解槽的中间散热、自动加料、能几乎完全捕集逸出的烟气(90~95%)。现代科学技术的进步,使发展中出现的问题不断得到解决,使生产技术经济指标进一步得到改善,并减少对环境的污染和提高产品的纯度。

1.3.2 我国铝工业的建立和发展

我国氧化铝工业是在解放后建立和发展起来的。三十年来,根据我国高硅铝土矿资源的特点,由科研、设计、生产及高等院校等部门相互协作,积极开展了一系列科研工作,并将研制成果及时用于生产,成功地采用碱石灰烧结法处理山东淄博地区铝土矿(A/S 3.2~3.5)生产氧化铝,并经过一系列的改进,使我国的烧结法指标不断改善,生产技术达到了较高水平,解决了我国高硅铝土矿的冶炼问题。同时,早在 1957 年就成功地从循环母液中回收镓,1963 年我国利用烧结法赤泥生产硅酸盐水泥的工厂投产,并研制与生产了油井水泥、耐酸水泥、炼钢用隔热剂及赤泥硅钙肥料等。将赤泥化害为利,变废为宝,取得了创造性的成就,有力地支援了工农业生产。

三十多年来,我国烧结法由于改革了生产工艺,采用了石灰湿法配料、低碱配方,生料加煤脱硫,减少二次反应技术,二次脱硅,高浓度二氧化碳分解等新工艺,生产低钠、活性、涂层用等多品种氧化铝,使我国的烧结法在碱耗、总回收率及综合利用方面居于世界领先地位,产品质量有显著提高。

我国铝土矿资源中,有一半以上是中等品位矿石,而且含铁量低。为了开发利用这些主要资源,60 年代,我国针对河南地区铝土矿特点研究成功了采用拜耳法与烧结法相联合的