

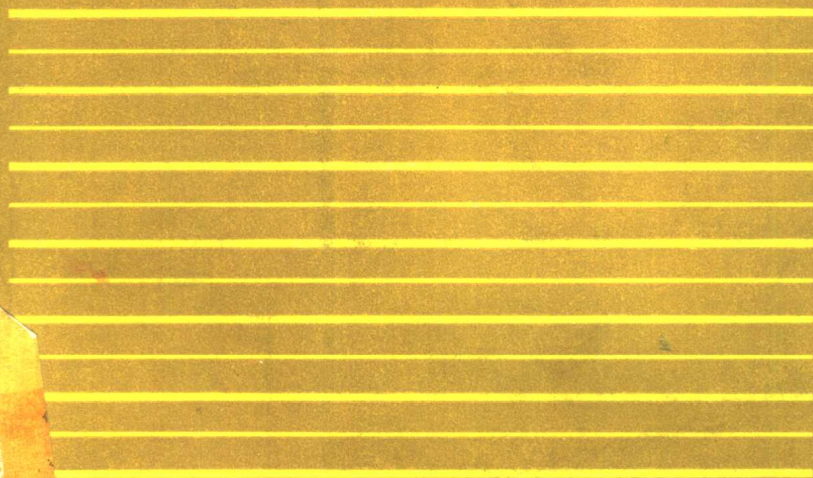
926758

• 高等学校教学用书 •

轻金属冶金学



GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU



冶金工业出版社

高等学校教学用书

轻金属冶金学

中南工业大学 杨重愚 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

轻金属冶金学

中南工业大学 杨重愚 主编

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张21 $\frac{3}{4}$ 字数516千字

1991年6月第一版 1991年6月第一次印刷

印数00,001~3,500册

ISBN 7-5024-0837-1

TF·194(课)定价5.55元

前 言

本书根据高等院校有色金属冶炼专业（本科）教学计划和轻金属冶金学课程教学大纲编写的，全面阐述了铝、镁、铍、锂、钙、锶、钡等主要轻金属的原料、辅助材料、性质、用途、冶炼基本原理和生产工艺过程。书中对于原料的综合利用、节约能耗、强化生产和环境保护方面的技术成就和发展趋势也作了扼要的介绍和分析。本书为高等学校有色金属冶炼专业教学用书，也可供其它专业师生和工程技术人员参考。

本书由中南工业大学杨重愚主编。氧化铝生产篇由黄际芬编写，铝冶金篇由秦瑞卿编写，镁冶金篇由梁世芬编写，其余部分由杨重愚编写。

本书初稿曾由东北工学院、南方冶金学院、贵州工学院及中南工业大学有关同志审阅并提出宝贵意见，谨此表示衷心感谢。

由于编者水平所限，书中错误和缺点在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

1989年12月

6A157/28

绪 论

在有色金属之中，轻金属发展较晚，十八世纪末被陆续发展后，十九世纪初才得以分离为单独的金属，本世纪才开始工业生产。然而轻金属的生产发展迅速，铝的产量在1956年超过了铜，跃居有色金属之首，成为产量仅次于钢铁的金属。

顾名思义，轻金属是以其轻而划为一类的，通常是指比重小于3.5（钡的比重）的金属，其中包括铝、镁、铍和碱金属及碱土金属，有时也将比重为4.5的钛，和通常称之为半金属的硼和硅（比重分别为2.35及2.33）列为轻金属。在轻金属中最重要和最有代表性的是铝和镁。目前铷、铯和镱都还没有工业生产。铷和铯有时也列为分散金属，钾和钠在传统上作为化工产品，而钛则常被划为稀有金属。

除了比重小以外，轻金属划成一类还与它们的物理化学性质和冶炼技术有着许多共同的特点有关。例如它们与氧、卤族元素、硫和碳的化合物都非常稳定。在电化次序表上，又都是负电性很强的元素。

轻金属的这些属性使得用碳直接还原其氧化物成金属的过程很为困难。以碳在高温下还原氧化铝的反应为例，反应的一次产物是铝的碳氧化物 Al_4O_3C ，而不是金属铝或碳化铝，而从碳化铝是很难制取金属铝的，碳还原氧化镁的作用在高温下虽然可以得到镁蒸气，但反应中镁的平衡蒸气压远低于该温度下镁的饱和蒸气压。只有将反应产物迅速冷却，使镁的饱和蒸气压急剧降低到反应所得的镁蒸气压力之下；或者是在高温下立即将反应产生的一氧化碳与镁蒸气分离开来，才有可能使镁成为金属产出。前一种做法难度很大并且很不安全，后一种做法则是根本不可能的。碱金属和碱土金属也都与镁相似，不适于采用碳热还原方法制取，而只能以沸点更高的金属为还原剂，由金属热还原法来制取。

轻金属的负电性都很强，通过电解其盐类的水溶液的方法来制取金属是不能如愿以偿的。因为这时阴极析出的是氢和该金属的氢氧化物，阳极析出的则是氧。质言之，电解的只是水而已。所以只有用非水溶液电解质才能电解得到轻金属，这样的电解质主要是熔盐。轻金属的某些有机物也可以用作电解质。但熔盐电解实际上是生产各种轻金属的主要的，有时甚至是唯一的工业方法。

在以熔盐电解方法生产轻金属时，为了保证产品纯度，电解质熔体中比产品金属更正电性的杂质含量必须低于技术规范要求，以免其先于产品金属在阴极析出。因此专门建厂以生产纯化化合物作为电解原料。以铝工业为例，便包括着氧化铝生产、氟化盐生产、阳极炭素材料生产以及电解炼铝过程四个组成部分。

轻金属化合物也常常是用途广泛的商品，而不只是作为制取轻金属的半成品。

轻金属性能优越，用途广泛，并且可以与其它许多金属构成各种各样的合金，在国民经济的各个部门广泛应用，成为不可缺少的金属材料。

轻金属的资源极其丰富。根据罗涅夫（Ronev）和雅鲁舍夫斯基（Yaroshevskiy）1976

年的估计,地壳中含(%) SiO_2 57.1, Al_2O_3 15.0, Fe_2O_3 2.5, FeO 6.0, CaO 8.4, MgO 3.15, Na_2O 2.5, K_2O 1.7。目前发现的铝土矿资源已超过250亿吨,甚至在下一个世纪也不患匮乏。而且铝土矿中铝含量很高,相对于那些资源日渐枯竭,矿石中有用金属含量很低的金属来说,这些无疑是轻金属得天独厚的优势。

铝工业的发展速度是很高的。1960~1980年的二十年间,全世界铝的消费量翻了两番,平均年增长率为6.9%。1980年全世界的产铝国家共有39个,原铝生产能力约1830万吨,年产量约1620万吨。1980年世界的氧化铝产量为3440万吨,铝土矿为9150万吨。

铝的生产技术也在不断完善,消耗指标大幅度降低使铝的价格在常用有色金属之中按体积而言是比较便宜的。下面是根据1977年价格计算出的几种常用金属对铝的比价:

金属	铝	铜	铅	锌	钢
比重	2.7	8.95	11.37	7.2	7.85
按量计	100	150	55	62	18
按体积计	100	497	232	165	52

五十年代初期,铝价曾经是钢锭价格的20倍。

其它轻金属的生产在第二次世界大战后也有了长足的发展,它们对于一些基本金属的比价也有了降低。

我国的轻金属冶金工业主要是在全国解放以后创建起来的。1954年我国第一座氧化铝厂和电解铝厂相继建成投产,镁和其它轻金属随后也都有了工业生产。在以后的几个五年计划中各自也都有了不同程度的发展。根据我国资源的特点,我国冶金工作者通过自己的实验研究和经验总结,对于轻金属生产工艺作出了许多改进,使之日趋完善,其中很多改进是富有创造性的,为轻金属冶金科学技术的发展作出了可贵的贡献。1982年我国明确提出了在有色金属工业中“优先发展铝”的方针。铝的产量正以高于国民经济总的发展速度增长。老企业的改造和扩建以及新企业的建设都在加速进行并陆续试车投产,铝工业呈现出大发展的形势。

本书以铝、镁为重点,同时兼顾及铍、锂、钙、钡等轻金属及一些主要辅助材料,对各个生产过程的基本理论、工艺设备和生产特点进行系统的阐述。轻金属冶炼中的许多过程,如铝土矿的高压溶出、各种方式的熔盐电解和金属热还原都很具特色并且有着典型意义。目前世界上已经出现了生产能力分别达到270万吨、40万吨和12万吨的氧化铝厂、金属铝厂和镁厂。这些工厂都是用大型高效设备装备的。降低能耗是提高轻金属生产效益的主要目标,在此同时对于原料的综合利用,新型资源的开发和环境保护也进行了很多工作。这些方面的进展在本书中都力求作出较全面的反映。

目 录

绪论

第一篇 氧化铝生产

第一章 氧化铝生产概况	1
第一节 氧化铝生产概况.....	1
第二节 氧化铝及其水合物的性质.....	2
第三节 铝土矿及其它炼铝资源.....	6
第四节 氧化铝生产方法概述.....	10
第二章 铝酸钠溶液	15
第一节 铝酸钠溶液特性参数.....	15
第二节 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系.....	16
第三节 铝酸钠溶液的性质.....	23
第四节 铝酸钠溶液的结构问题.....	27
第三章 拜耳法生产氧化铝	29
第一节 拜耳法的原理和基本流程.....	29
第二节 铝土矿溶出过程的化学反应.....	31
第三节 铝土矿溶出过程的工艺.....	36
第四节 赤泥的分离与洗涤.....	46
第五节 铝酸钠溶液的晶种分解.....	51
第六节 氢氧化铝的煅烧.....	61
第七节 分解母液的蒸发与一水碳酸钠的苛化.....	66
第四章 碱石灰烧结法生产氧化铝	70
第一节 碱石灰烧结法的原理和基本流程.....	70
第二节 铝酸盐炉料烧结过程的物理化学反应.....	72
第三节 铝酸盐炉料烧结过程的工艺.....	77
第四节 铝酸盐熟料的溶出.....	81
第五节 铝酸钠溶液的脱硅.....	86
第六节 铝酸钠溶液的碳酸化分解.....	91
第五章 生产氧化铝的联合法流程	96
第一节 各种联合流程的特点.....	96
第二节 联合法工艺流程的分析.....	98
第六章 生产氧化铝的其它方法	100

第一节	石灰石烧结法	100
第二节	高压水化学法	101
第三节	酸法	103
第四节	由明矾石生产氧化铝	106
第七章	铝土矿的综合利用	109
第一节	镓的回收	109
第二节	钒的回收	111
第三节	赤泥的综合利用	111

第二篇 铝 冶 金

第八章	铝电解生产概论	113
第一节	铝冶金发展概况	113
第二节	铝电解槽及电解槽系列	113
第三节	炭阳极生产工艺	119
第四节	冰晶石及氟化盐生产	125
第九章	铝电解质的物理化学性质	130
第一节	铝电解质的熔度	130
第二节	铝电解质的密度	134
第三节	铝电解质的导电率	136
第四节	铝电解质的粘度	138
第五节	铝电解质熔体的表面性质	140
第六节	铝电解质的蒸气压	144
第七节	铝电解质的离子迁移数	145
第十章	铝电解过程的机理	147
第一节	冰晶石-氧化铝熔体的结构	147
第二节	铝电解机理	150
第三节	电解质组分的分解电压	152
第四节	阳极过电压和阳极效应	157
第十一章	铝电解生产中的电流效率	162
第一节	电流效率概述	162
第二节	电流效率降低的原因	164
第三节	电流效率与电解参数的关系	169
第四节	磁场对电流效率的影响	175
第十二章	铝电解生产的电能效率和能量平衡	179
第一节	电能效率	179
第二节	铝电解槽的电压平衡	180
第三节	铝电解槽的能量平衡方程式	182
第四节	铝电解槽的能量平衡计算基础	184
第五节	铝电解槽的节能途径	188

第十三章	铝电解的正常生产工艺	191
第一节	铝电解的正常生产及技术条件.....	191
第二节	铝电解槽的常规作业.....	192
第三节	铝电解槽的电子计算机控制.....	194
第四节	铝厂烟气净化.....	195
第五节	原铝生产的经济分析.....	197
第十四章	原铝的精炼	200
第一节	原铝的质量.....	200
第二节	三层液电解精炼.....	200
第三节	凝固提纯法制取高纯铝.....	203
第四节	有机溶液电解精炼.....	204
第十五章	新法炼铝	206
第一节	氯化铝融盐电解法.....	206
第二节	电热法熔炼铝硅合金.....	211
第三节	铝硅合金提取纯铝.....	217
第十六章	再生铝的生产	219
第一节	概述.....	219
第二节	再生铝生产工艺.....	220

第三篇 镁 冶 金

第十七章	概论	223
第一节	镁的性质和用途.....	223
第二节	炼镁原料.....	225
第三节	镁的生产方法.....	228
第四节	镁冶金的发展概况.....	230
第十八章	氯化镁生产及其氯化过程	231
第一节	氯化镁生产.....	231
第二节	氯化镁氯化的基本原理.....	233
第三节	各种因素对于氯化过程的影响.....	236
第四节	氯化镁的氯化工艺.....	238
第十九章	从氯化镁溶液制取无水氯化镁	241
第一节	氯化镁水合物脱水的基本原理.....	241
第二节	低水氯化镁水合物的制取.....	246
第三节	低水氯化镁的彻底脱水.....	249
第四节	光卤石脱水.....	251
第二十章	氯化镁电解	255
第一节	镁电解质的物理化学性质.....	255
第二节	氯化镁电解的基本原理.....	265
第三节	镁电解的电流效率和电能效率.....	271

第四节 镁电解生产工艺	276
第二十一章 热还原法炼镁	280
第一节 热还原法炼镁概述	280
第二节 硅热法炼镁的基本原理	281
第三节 皮江法炼镁的工艺	286
第四节 半连续硅热法炼镁	290
第五节 镁的不同生产工艺的比较	295
第二十二章 粗镁精炼	297
第一节 粗镁中的杂质	297
第二节 镁的精炼方法	298
第三节 镁锭表面的防腐处理	301
第二十三章 镁生产中的安全技术和三废处理	303
第一节 镁生产中的安全技术	303
第二节 镁生产中的消防技术	304
第三节 镁生产中的三废处理	305

第四篇 稀有轻金属冶炼

第二十四章 铍的冶炼	309
第一节 铍的性质、化合物和用途	309
第二节 氧化铍的制取	310
第三节 金属铍的制取	313
第四节 铍合金材料的生产	316
第五节 铍的毒性和劳动防护	317
第二十五章 锂的冶炼	318
第一节 锂的性质、化合物和用途	318
第二节 锂盐的制取	320
第三节 金属锂的制取	325
第二十六章 碱土金属的冶炼	328
第一节 碱土金属的性质和用途	328
第二节 钙及其合金的制取	329
第三节 金属锶和钡的制取	332
参考文献	336

第一篇 氧化铝生产

第一章 氧化铝生产概况

第一节 氧化铝生产概况

随着炼铝工业的迅速发展,氧化铝生产已发展成为一个大型的工业部门。氧化铝产量迅速增长,1904年世界氧化铝产量仅有1000吨,1941年则达到100万吨,1980年已达到了3340万吨,本世纪末世界氧化铝产量预计可达6000万吨。目前主要的氧化铝生产国有澳大利亚、美国、苏联、法国、西德及牙买加等。目前世界上最大的氧化铝厂是澳大利亚的格拉德斯通厂,其年生产能力为270万吨。

氧化铝90%以上是用于电解炼铝,但是电子、石油、化工、耐火材料、陶瓷、磨料、防火剂、造纸以及制药等许多部门也需要各种特殊性能的氧化铝和氢氧化铝。国内外不少氧化铝厂都致力于发展多品种氧化铝的生产,例如活性氧化铝、低钠氧化铝、喷涂氧化铝、 α -氧化铝、 γ -氧化铝、填料氧化铝、微粉氢氧化铝、高纯氢氧化铝、粗粒氢氧化铝、氢氧化铝凝胶及低钠氢氧化铝等。这些非冶金用的多品种氧化铝约占整个氧化铝产量的8%,长期增长率为5%,高于冶金用氧化铝。目前非冶金级氧化铝品种已近200种,仅美国铝业公司就有150种,各具优良的物理化学性能,用途广泛,价格远高于冶金用氧化铝,经济效益显著,其开发正方兴未艾。

当前氧化铝生产绝大部分采用铝土矿为原料。与许多常用金属面临资源枯竭的威胁相反,铝土矿的储量是逐年增长的,使铝工业具有无可比拟的资源优势,据估计全世界铝土矿资源在250亿吨以上。几内亚、澳大利亚和巴西是铝土矿储量最多的国家,越南和印度最近来也发现大量铝土矿矿床,成为铝土矿资源丰富的国家。到1980年止,全世界有经济开采价值的铝土矿储量为188亿吨。霞石与明矾石也得到工业应用。苏联的基洛瓦巴德氧化铝厂就是以明矾石矿为原料的,而沃尔霍夫,皮卡列夫及阿钦氧化铝厂,则是以霞石矿为原料,实现了对这些资源的综合利用。除此之外,粘土、粘土页岩和煤矸石,煤灰等也是铝工业取之不尽的后备资源。

目前铝的工业生产仍然用冰晶石-氧化铝熔体电解法进行,估计在今后相当长的一段时间内仍难由其他的方法取代,作为炼铝原料的氧化铝是必不可少的。当前世界上95%的氧化铝由拜耳法生产,只有少数工厂用碱石灰烧结法,拜耳-烧结联合法生产,这些方法都属于碱法范畴。由于原料各有特征,工厂的外部条件互不相同,故生产也各具特点。

第二次世界大战以后,科学技术的进步促进了氧化铝生产技术的巨大发展,涌现了一批年产100万吨以上氧化铝的大厂,它们的产能占全世界整个产能的一半还多,生产规模的扩大促使了单体设备的大型化和高效化。几乎所有工序都出现了新型设备,生产过程的

检测和控制也日益走向自动化,很多设备和工序都已实现自动作业,有些工厂甚至已经实现了全盘的自动控制。

新技术的应用还包括许多新型表面活性物质,如絮凝剂、助滤剂、副反应抑制剂、清洗剂的开发,很多工序的作业因而得到显著的强化和完善。

这些技术进步的成果使新型氧化铝厂的技术经济指标大幅度改善。以拜耳法产出的一吨氧化铝的综合能耗而言,已由战后初期的30Gj(吉焦)左右降低到14~20Gj。

为了更好地适应电解炼铝的需要,砂状氧化铝日益地取代了粉状氧化铝,因为前者具有一系列的优点,特别是在电解质中易于溶解,对氟化氢等气体有着较强的吸附能力,能够实现铝电解含氟烟气的干法净化,解决了长期以来令人棘手的环保问题。目前西方国家生产的氧化铝中砂状的已占80%。预计新建氧化铝厂均将以此为产品。

为了适应不同矿区铝土矿的特点,对于铝土矿原料的物质组成和结构的研究日趋细致和深入,氧化铝生产工艺也在此基础上不断完善。

在氧化铝生产中,对于原料的综合应用和环境保护也比以往更加重视,正在向无废料生产的方向发展,很多工厂在生产氧化铝的同时还制得了镓、氧化钒、铬和水泥等产品。并且提出了利用霞石生产氧化铝和钾、钠碳酸盐后的泥渣生产硅酸钠、高铝水泥和波特兰水泥的设想。

所有这些都使氧化铝生产的科学技术水平达到了一个新的高度,并且为今后的发展展示了良好的前景。

我国铝工业是在解放以后才建立和发展起来的。自从1954年第一个氧化铝厂投产以来,氧化铝产量和品种不断增加,产品质量日益提高,科技队伍逐渐扩大,在生产技术上取得了一系列重要成果。不仅根据我国高硅—水硬铝石型铝土矿资源特点,成功地掌握和发展了碱—石灰烧结法,在工业上实现了混联法,而且在赤泥综合利用和镓回收方面也取得了创造性的成就,氧化铝的总回收率、碱耗、综合利用等方面达到较高水平。但是,近二十年来国外氧化铝生产取得了巨大进展,特别是在节能方面尤为突出。相比之下,我国氧化铝生产存在着能耗高、装备水平低、自动控制水平低,劳动生产率低等问题,有待迅速解决。

第二节 氧化铝及其水合物的性质

氧化铝水合物是铝土矿中的主要矿物。从铝土矿或其他含铝原料中生产氧化铝,实质上是将矿石中的 Al_2O_3 与 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 等杂质分离的过程。氧化铝水化物和杂质的性质是确定生产方法和作业条件的基本依据。因此,研究氧化铝水合物的性质对掌握氧化铝生产的工艺是十分重要的。

一、氟化铝及其水合物

1. 命名法 不同国家和地区对氧化铝及其水化物原用不同的命名法。

根据氧化铝水合物在加热时互相转变的情况,哈伯(F. Haber)在1925年曾经将氧化铝及其水合物分成 γ 和 α 两个系列。

γ 系列	α 系列	分子式
三水铝石	—	$\text{Al}(\text{OH})_3$
拜耳石	—	$\text{Al}(\text{OH})_3$

一水软铝石
 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

一水硬铝石
 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

AlOOH
 Al_2O_3

氧化铝水合物实际上是由 OH^- 、 O^{2-} 和 Al^{3+} 构成的，其中并不存在水分子。由于这个名词沿用已久，在本书中仍继续地沿用。

三水铝石、拜耳石、诺耳石是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ （习惯上常写成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）的同质异晶体。一水软铝石和一水硬铝石则是 AlOOH （常写成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）的同素异晶体，它们的结晶构造与物理化学性质都不相同。

氧化铝水合物加热时只在本系列内转变，而不易转变为另一系列的氧化铝水合物。

美国铝业公司对氧化铝水合物命名，按照惯例用 α 表示自然界含量最多的那种水合物，而将一水软铝石和一水硬铝石的符号分别定为 $\alpha\text{-AlOOH}$ 和 $\gamma\text{-AlOOH}$ ，正好与哈伯的表示方法相反。

目前在国内外文献中应用最广的是这两种命名法。表1-1为两种命名法的对照关系。我国及本书中采用哈伯的命名法。

表 1-1 氧化铝及其水合物在不同命名法中的名称

组 成	矿物名称	美国常用符号	哈伯所有符号
$\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	三水铝石 (gibbsite或hydrargillite)	$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ 或 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (α -aluminatrihydrate)	$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ 或 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	拜耳石 (bayerite)	$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ 或 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (β -aluminatrihydrate)	—
	诺耳石① (nordstrandite)	新- $\beta\text{Al}(\text{OH})_3$ 或新 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (new β -trihydrate)	—
AlOOH 或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	一水软铝石 (Beohmite)	$\alpha\text{-AlOOH}$ 或 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (α -alumina monohydrate)	$\gamma\text{-AlOOH}$ 或 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	一水硬铝石 (diaspore)	$\beta\text{-AlOOH}$ 或 $\beta\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (β -alumina monohydrate)	$\alpha\text{-AlOOH}$ 或 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Al_2O_3	刚 玉 (corcndum)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

① 有的文献中将诺耳石称为拜耳石Ⅱ，甚至 $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ 。

2. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系 在自然界中 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系的结晶化合物有三水铝石、一水软铝石、一水硬铝石和刚玉等矿物，这些化合物也都可以用人工的方法制得，其他形态的氧化铝及其水合物在自然界中很少发现。在工业生产条件下，铝酸钠溶液在进行晶种分解和碳酸化分解时都能生成拜耳石，但它是不稳定的产物，在分解的最终产物中仍是三水铝石，拜耳石的含量很少，甚至完全没有。

图1-1为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系在高压下的平衡状态图。

从状态图可以看出，在较高的压力下，三水铝石加热后直接转变为一水硬铝石，并不须要先生成一水软铝石的中间过程。在较低的压力下，三水铝石首先转变为一水软铝石，然后再转变为一水硬铝石。因此，可以认为一水软铝石是三水铝石在低压下转变为一水硬

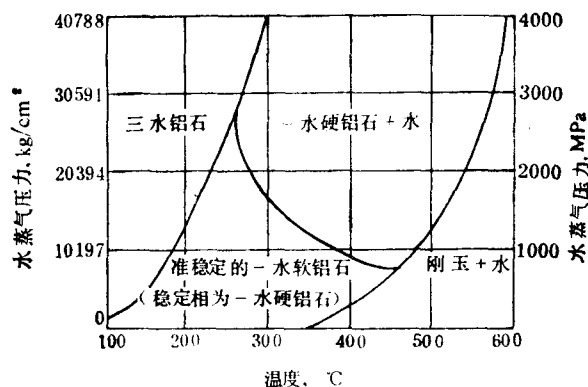


图 1-1 高压下的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系平衡状态图

铝石时出现的介稳中间相，在状态图上不应有其稳定区。但在较低的压力下一水软铝石转变为稳定的一水硬铝石的速度非常缓慢，因此在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系状态图上仍然标出了一水软铝石介稳存在的区域。当温度更高时，一水硬铝转变为刚玉。

氢氧化铝在空气中加热脱水是一个复杂的相变过程，从三水铝石脱水到最终变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，中间经过一系列的变化，存在着一系列过渡物相。三水铝石及其他氧化铝水合物脱水相变过程见图1-2。

图上方框表示该物相存在的温度范围。从图可见，三水铝石和拜耳石脱水转变成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 有两种不同的途径（a 和 b），它决定于脱水条件。见表1-2。

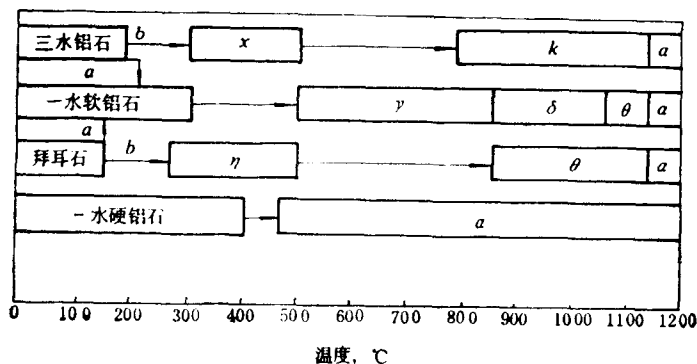


图 1-2 氧化铝水合物脱水相变过程

在工业生产中为了获得具有一定 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量，灼减较低并且吸湿性差的氧化铝，同时加速煅烧进程，氢氧化铝是在 1100°C 左右或更高（ $\sim 1200^\circ\text{C}$ ）的温度下进行煅烧的。因为低温下煅烧的产物及其他中间物相的吸湿性较强，而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不具有吸湿性。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量实际上标志着煅烧的程度。

二、氧化铝及其水合物的物理化学性质

1. 物理性质 氧化铝及其水合物由于结构不同，而有不同的物理性质。常见的几种

表 1-2 氧化铝水合物脱水过程与条件的关系

条 件	有利于按途径(a)转变的条件	有利于按途径(b)转变的条件
压 力	$>0.1\text{MPa}$	0.1MPa
气 氛	湿空气	干空气
加热速度	$>1^\circ/\text{min}$	$<1^\circ/\text{min}$
氢氧化铝粒度	$>100\mu\text{m}$	$<100\mu\text{m}$

表 1-3 氧化铝及其水合物的物理特性

矿物名称	三水铝石 $\text{Al}(\text{OH})_3$	拜耳石 $\text{Al}(\text{OH})_3$	一水软铝石 AlOOH	一水硬铝石 AlOOH	刚 玉 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
晶 石	单斜晶系 (假六方晶系)	单斜晶系	斜方晶系	斜方晶系	斜方六面体
比 重	2.42	2.53	3.01	3.44	3.98
折光率(平均)	1.57	1.58	1.66	1.72	1.77
莫代硬度	2.5~3.5		3.5~4	6.5~7	9.0

铝矿物的折光率、比重和硬度是按下列次序递增的：三水铝石→一水软铝石→一水硬铝石→刚玉。它们最重要的结晶状态及物理特性见表1-3。

2. 化学性质 金属铝属于周期表中第三周期的第三族元素。其氧化物及水合物是典型的两性化合物，它们不溶于水，但可溶于酸和碱。在中性介质中，氢氧化铝的电离常数很小，但碱式电离常数大于酸式电离常数，因此通常氢氧化铝略显碱性。

氧化铝及其水合物的两性性质，使氧化铝生产既可以用碱法也可以用酸法。

不同形态的氧化铝及其水合物的化学活性，即在酸和碱溶液中的溶解度及溶解速度是不同的。三水铝石与拜耳石化学活性最大、最易溶，一水软铝石次之，一水硬铝石特别是刚玉很难溶。因为刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)具有最坚固和最完整的晶格，晶格能大，化学活性最差，即使在 300°C 的高温下与酸和碱的反应速度也极慢。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的化学活性较强、在低温下焙烧获得的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 其化学活性与三水铝石相近。同一种形态的氧化铝及其水合物，由于生成条件不同，性质也不相同，甚至有较大的差异。例如，水热法生成的一水硬铝石的化学活性往往最差。在 500°C 左右焙烧一水硬铝石所得的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，其化学活性与自然界产出的刚玉或者在 1200°C 煅烧氢氧化铝所得到的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 迥然不同，与焙烧前的一水硬铝石也不同，前者活性要比后三者大得多。故在适当的温度下焙烧一水硬铝石型铝土矿，能够加速溶出过程，提高氧化铝的溶出率。其原因是在较低温度下焙烧得到的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，晶格处于一种尚未完善的过渡状态，晶粒很细，表现出较高的化学活性，同时由于水的脱除，产生了较多的晶间空隙，有利于碱溶液的渗透。但随着焙烧温度的提高， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶格越来越完善，强度越来越高，其化学活性也急剧降低。

最近还发现：在氧化铝及其水合物的晶格中， Al^{3+} 的位置可以被 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 所代替，使其化学性质发生改变。例如在一水铝石中出现类质同晶替代后，它们与碱溶液的反应能力显著降低，所以各地铝土矿中氧化铝水合物的化学性质是千差万别。某些一水软铝石甚至出现比一水硬铝石化学活性更差的反常现象。

第三节 铝土矿及其它炼铝资源

一、主要含铝矿物

铝是地壳中分布最广的元素之一，其平均含量为8.8%（如以 Al_2O_3 计，则为16.62%），仅次于氧和硅而居第三位，按金属元素而言，铝则占第一位，由于铝的化学性质活泼，它在自然界只能以化合物状态存在。地壳中含铝矿物约有250种，其中以铝硅酸盐形式存在的含铝矿物占40%，最重要的含铝矿石有铝土矿、明矾石、霞石等。详见表1-4。

表 1-4 铝的主要矿物

名称与化学式	含 量 (%)		
	Al_2O_3	SiO_2	R_2O
刚玉 Al_2O_3	100	—	—
一水软铝石 $Al_2O_3 \cdot H_2O$	85	—	—
一水硬铝石 $Al_2O_3 \cdot H_2O$	85	—	—
三水铝石 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	65.4	—	—
蓝晶石 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$	63.0	37.0	—
红柱石 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$	63.0	37.0	—
硅线石 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$	63.0	37.0	—
霞石 $(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	32.3~36.0	38.0~42.0	19.6~21.0
长石 $(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	18.4~19.3	65.5~69.3	11.0~11.2
白云母 $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	38.5	45.2	11.8
绢云母 $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	38.5	45.2	11.8
石榴石 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	23.5	55.0	21.5
高岭石 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	39.5	46.4	—
明矾石 $(Na, K)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$	37.0	—	11.8
丝钠铝石 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot 2H_2O$	35.4	—	21.5

铝土矿绝少以纯的状态形成工业矿床，而是与其他各种脉石矿物共生的。

二、铝土矿

1. 铝土矿的类型 铝土矿是目前氧化铝生产中最主要的原料，同时也是制取耐火材料高铝水泥和刚玉磨料的重要矿产资源。

铝土矿是一种组成复杂，化学成分变化很大的矿石，其主要成分为三水铝石，一水软铝石和一水硬铝石等氧化铝水合物，按其所含氧化铝水合物的类型不同，铝土矿可分为一水硬铝石型，一水软铝石型，三水铝石型以及各种混合型（如三水铝石—一水软铝石型，

及一水软铝石——水硬铝石型)等。有的一水硬铝石型铝土矿中含有少量刚玉。通常可通过矿石灼减的测定、差热分析, X-射线分析, 红外光谱分析以及结晶光学分析等方法来鉴别铝土矿的类型。当矿石中杂质水合物含量不大时, 根据矿石的灼减便可以判别它们是三水铝石型还是一水铝石型。铝土矿的类型不同, 氧化铝及其水合物溶出的难易程度就不同, 因此鉴别铝土矿的类型对于拟定溶出条件有着重要的意义。

表 1-5 铝土矿的品级标准GB—3497—83 (全国矿产储量委员会1984年3月制定)

品 级	A/S不小于	Al ₂ O ₃ (%)不小于	用 途
I	12	73 69 66 60	制取磨料, 高铝水泥和氧化铝 制取氧化铝
II	9	71 67 64 50	制取氧化铝, 高铝水泥
III	7	69 66 60	制取氧化铝
IV	5	62	制取氧化铝
V	4	58	
VI	3	54	
VII	6	48	制取氧化铝 (限于三水铝石型)

铝土矿中氧化铝的含量变化很大, 低的不足30%, 高的可达80%以上。与其它有色金属的生产相比, 只需四吨左右的铝土矿便可以生产一吨金属铝, 这也是炼铝过程的一个有利条件。

如前所述, 铝土矿的类型对氧化铝的可溶性影响甚大。三水铝石最易为苛性碱溶液溶出, 一水软铝石次之, 一水硬铝石的溶出条件则苛刻得多, 而刚玉在一般工业溶出条件下不与苛性碱反应。因此, 铝土矿的类型影响它的处理方法、作业条件和技术经济指标。

2. 铝土矿中的杂质 铝土矿中除氧化铝及其水合物外, 还含有种种杂质, 主要是氧化硅、氧化铁, 其次是二氧化钛, 少量的钙和镁的碳酸盐以及钠、钾、铬、钒、镓、磷、氟、锌和其他一些元素的化合物, 有机物等。

铝土矿中SiO₂主要是以高岭石Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O, 绿泥石, 水白云母等硅酸盐矿物存在, 有时含少量石英(晶质SiO₂)、蛋白石(非晶质SiO₂·nH₂O)及其他粘土矿物。

氧化硅在铝土矿中的含量高者可达到20%以上, 低者可到1%以下。随着氧化硅在铝土矿中存在的型态不同, 其化学活性也不同, 蛋白石的活性最大, 其次是多水高岭石、高岭石, 石英的活性最小。由于氧化硅是一种酸性氧化物, 能溶解于强碱性溶液中, 因此在碱法生产氧化铝中, 特别是拜耳法中氧化硅是很有害的杂质。而在酸法生产氧化铝中, 在溶出过程就能将大量的氧化硅除去, 因此, 用酸法处理氧化硅含量高的铝土矿, 原则上