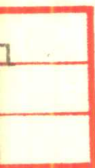


冶金生产技术丛书

YEJIN SHENGCHAN JISHU CONGSHU

联合法生产氧化铝

基础知识



冶金工业出版社

冶金生产技术丛书

联合法生产氧化铝

基础知识

《联合法生产氧化铝》编写组 编

冶金工业出版社

《联合法生产氧化铝》详细阐述了氧化铝生产工艺和操作技术，也叙述了生产的基础理论。编写中注意了理论与实践的结合，由浅入深地叙述工艺原理，而侧重介绍生产操作，并讲解一些简易计算方法等。本书共分为八个分册：联合法生产氧化铝基础知识；原料制备；高压溶出；熟料溶出与脱硅；分解与蒸发；氢氧化铝焙烧；氧化铝生产分析。

本书适合有关的生产工人阅读使用，也可供有关生产管理人员、技术人员和学校师生参考。

本书是其中“基础知识”分册。参加编写的人员有：李元杰(审阅)、单世谱(执笔)、顾时明、颜尚华、齐文才、朱兴东、陈献斌、罗克斌等。中南矿冶学校轻冶教研室对全书进行了校阅。

冶金生产技术丛书
联合法生产氧化铝
基 础 知 识
《联合法生产氧化铝》编写组 编

冶金工业出版社出版
新华书店北京发行所发行
冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 5 11/16 字数 140 千字

1975年6月第一版 1975年6月第一次印刷

印数0,001~8,500册

统一书号：15062·3178 定价(科二) 0.49 元

毛主席语录

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

人民，只有人民，才是创造世界历史的动力。

一个粮食、一个钢铁，有了这两个东西就什么都好办了。

入门既不难，深造也是办得到的，只要有心，只要善于学习罢了。

1953

出 版 说 明

在毛主席的无产阶级革命路线指引下，冶金工业战线上的广大职工，继续贯彻执行**鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义**的总路线，高举“**鞍钢宪法**”的光辉旗帜，坚持独立自主，自力更生，艰苦奋斗，勤俭建国的方针，抓革命，促生产，不断地取得革命与生产的新胜利。

为了适应冶金工业发展的需要，我们组织编写了一套《冶金生产技术丛书》，介绍冶金工业采矿、选矿、有色金属冶炼和加工，炼铁、炼钢、轧钢、金属材料等有关生产技术操作和基本知识，将分册陆续出版，供冶金工人阅读，并给从事于冶金工业的干部和技术人员参考。

《联合法生产氧化铝》是这套丛书之一。

目 录

第一章 氧化铝的性质和用途	1
第一节 氧化铝的性质	1
第二节 氧化铝的用途	3
第三节 铝电解生产用的氧化铝.....	5
第二章 铝矿石	7
第一节 铝土矿	7
第二节 其它铝矿石	9
第三章 铝酸钠溶液的性质	10
第一节 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系 相 图	10
第二节 工业铝酸钠溶液的稳定性	23
第三节 铝酸钠溶液的物理化学性质	26
第四章 氧化铝生产方法	30
第一节 概述.....	30
第二节 拜耳法生产流程	32
第三节 烧结法生产流程	33
第四节 联合法生产流程	34
第五章 混联法生产氧化铝概述	37
第一节 混联法工艺流程	37
第二节 混联法生产平衡的控制.....	38
第三节 烧结法生料掺煤脱硫.....	44
第六章 原料制备	49
第一节 概述.....	49
第二节 破碎.....	50
第三节 磨矿.....	54

第四节	石灰煅烧	57
第五节	配料	59
第七章	高压溶出	66
第一节	概述	66
第二节	高压溶出	66
第三节	赤泥分离洗涤及过滤	82
第四节	铝酸钠溶液叶滤	92
第八章	熟料烧结	96
第一节	烧结过程的物理化学反应	97
第二节	烧结设备及其操作	100
第九章	熟料溶出和脱硅	105
第一节	概述	105
第二节	熟料溶出	106
第三节	赤泥分离及洗涤	116
第四节	铝酸钠溶液脱硅及叶滤	119
第十章	分解和蒸发	125
第一节	概述	125
第二节	种子分解	126
第三节	碳酸化分解	133
第四节	氢氧化铝分离及洗涤	138
第五节	蒸发	144
第十一章	氢氧化铝焙烧	152
第一节	焙烧的基本原理	153
第二节	焙烧设备及其操作	156
第十二章	氧化铝生产成本	160
第一节	成本构成	160
第二节	氧化铝总回收率和碱耗	161
第三节	氧化铝生产的主要单耗	163
第四节	安全、连续、平衡和满负荷生产	164

第五节 综合利用.....	165
附 录	167
一、铝酸钠溶液的物理数据表	167
二、氧化铝生产中某些固体物料的比重、容重和比热表	168
三、NaOH水溶液的比重表	169
四、NaOH溶液的电离度及pH值表.....	170
五、铝酸钠溶液比重的计算公式.....	170
六、硫酸钠在25℃氢氧化钠水溶液中的溶解度和相律平衡表	170

第一章 氧化铝的性质和用途

第一节 氧化铝的性质

氧化铝属于两性的氧化物，既可以与碱作用生成铝酸盐，又可以与酸作用生成该酸的铝盐。

铝的氧化物分为无水氧化铝和含水氧化铝两类型态，下面分别叙述它们的性质。

一、无水氧化铝

无水氧化铝 (Al_2O_3) 的同质异构体已发现有几种。这些 同质异构体虽具有相同的化学成分，但其晶格结构及化学性质却各不相同。在氧化铝生产中有重要意义的同质异构体是 α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 两种。

α - Al_2O_3 在氧化铝同质异构体中化学 性质最 稳定 者是 α - Al_2O_3 ，它在自然界中以刚玉状态存在，红色的 叫做红宝石，蓝色的叫做蓝宝石。

在氧化铝生产过程中，各种氧化铝水 合物 经 高温 (900~1200°C) 煅烧都能转变成 α - Al_2O_3 。

纯刚玉的熔点是2050°C，沸点是2980°C，比重是3.9~4.0，硬度很高，仅次于硬度最高的金刚石。

由于 α - Al_2O_3 有坚固、完整的晶格，故其化学性质也极为 稳定。它不具吸湿性，在常温下实际上不与酸或碱溶液发生作用。在高温烧结时它与碱(Na_2CO_3 、 K_2CO_3)的反应速度也比 γ - Al_2O_3 慢得多。颗粒比较大的 α - Al_2O_3 在熔融冰晶石中也难溶解。

γ - Al_2O_3 在自然界中不存在 γ - Al_2O_3 ，除一水硬 铝石 (α - AlOOH) 以外的各种氧化铝水合物，在500°C脱水后都能转变成 γ - Al_2O_3 。在850~900°C加热 γ - Al_2O_3 可以转变成 α - Al_2O_3 ，但此

时转变速度很慢。将温度提高到1200°C时，转变速度非常快。由 γ - Al_2O_3 转变成 α - Al_2O_3 ，比重增加，体积则收缩约14.3%。

γ - Al_2O_3 的比重是3.42。它具有很大的分散性，化学性质较为活泼，易溶于酸或碱溶液，吸水性很强，储存或运输时会吸收大量水分。

二、氧化铝水合物的性质

氧化铝水合物有 γ 及 α 两种类型。属于 γ 类型的有三水铝石 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ ，一水软铝石(γ - AlOOH)等；属于 α 类型的有一水硬铝石(α - AlOOH)等。

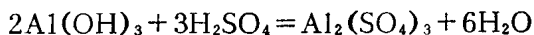
γ 类型氧化铝水合物脱水后成为 γ - Al_2O_3 ，继续加热至900~1200°C则转入 α 类型，成为 α - Al_2O_3 。而一水硬铝石加热脱水即直接变成 α - Al_2O_3 。

氧化铝水合物像氧化铝一样是两性的化合物，既可溶解于酸溶液，也可溶解于碱溶液。在各种稳定的氧化铝水合物中，最容易溶解于苛性钠溶液的是三水铝石，其次是一水软铝石，最难溶解的是一水硬铝石。

三水铝石 结晶属单斜晶系，晶体呈层状，有玻璃光泽，结晶的解理面完整，所以在溶出过程中，搅拌时容易碎裂成小片。硬度为2.5~3.0。天然三水铝石的比重为2.34~2.39。人造三水铝石的比重为2.424。天然三水铝石是构成自然界中三水铝石型铝土矿的主要成分。

三水铝石在热液中脱水后转变为一水软铝石，其转变温度在水中约为160~230°C，在碱液中则下降为95~150°C。

三水铝石的碱性强于酸性。在酸性溶液中，生成该酸的铝盐，例如在硫酸中：



在碱性溶液中则生成铝酸盐，例如在氢氧化钠中：



当溶液的 $\text{pH} \leq 4$ 时，氢氧化铝按碱式解离成 Al^{3+} ；当 $\text{pH} \geq 12$

时，则按酸式解离成 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 。因此，用酸溶解氢氧化铝应保持溶解后溶液的pH值小于4，而用碱溶解则应保持溶解后溶液的pH值大于12。三水铝石在酸或碱溶液中都有较大的溶解度和溶解速度。

一水软铝石 其化学式是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\gamma\text{-AlOOH}$ 。结晶属斜方晶系，晶体呈片状，结晶的解理完整，晶体遭到破坏时，裂为晶层碎片。比重是3.0，硬度是3.5~4.0，是构成自然界中一水软铝石型铝土矿的主要成分。在酸或碱溶液中都较易溶解，大致介于三水铝石与一水硬铝石之间。

一水硬铝石 其化学式是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\alpha\text{-AlOOH}$ 。结晶属斜方晶系，晶体呈条状，结晶没有完整的解理面，晶体遭到破坏时，裂为晶棒段。比重是3.3~3.5，硬度是6~7，是构成自然界中一水硬铝石型铝土矿的主要成分。

一水硬铝石是 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系中化学性质最稳定的化合物，因此用湿法处理一水硬铝石型铝土矿比较困难。

一水硬铝石加热到 500°C 转变成刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)，但是新生成的刚玉在晶格的完善性上与高温煅烧所得的刚玉有极大的不同，晶格处于尚在转变中的介安状态，而且由于大量水分的析出，晶体出现孔隙，所以低温焙烧所得的刚玉具有比一水硬铝石更大的化学活性，较易与碱液作用。所以，有的工厂将一水硬铝石型铝土矿预先焙烧，然后用碱液溶出。

第二节 氧化铝的用途

氧化铝主要用于电解生产铝，它占氧化铝总产量的90%以上。此外还供硅酸盐、耐火材料、机械、无线电、冶金、化工、制药等工业部门使用。

在机械制造工业部门，高级砂轮是用刚玉制成的。而生产刚玉的原料是氧化铝。氧化铝还可以用作机械加工的抛光粉。

在硅酸盐工业上，氧化铝是制造各种玻璃的原料。氧化铝在

玻璃的组成中约占3~5%，可以提高玻璃的熔点、粘度及强度。高级陶瓷也是用刚玉制造的。氧化铝还是生产高级耐火材料的主要原料。硬质合金高温炉的填料、保温料必须用氧化铝。

最近，氧化铝还被用作生产分子筛的原料。

无线电工业也离不开氧化铝。目前，电子管灯丝涂层用的低钠微尘刚玉是以氧化铝为原料加工制成的。

冶金工业部门对氧化铝的需求也日益增加。熔炼电渣钢、高级优质钢材、合金钢使用的合成矿渣，其中含氧化铝30~50%。

氧化铝在化工部门的用途是多种多样的。用 γ - Al_2O_3 生产的氯化铝又可供染料、橡胶、医药、石油等有机合成应用。

活性氧化铝在化学工业、炼油工业、制药工业上可用作催化剂、触媒载体以及脱色、脱水、脱酸、脱气、干燥等物理吸附剂。

氧化铝质量的分级

表 1

等 级	化 学 成 分 ， %				
	Al_2O_3 不少于	杂 质 不 大 于			
		SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	灼 减
一	98.6	0.02	0.03	0.50	0.8
二	98.5	0.04	0.04	0.55	0.8
三	98.4	0.06	0.04	0.60	0.8
四	98.3	0.08	0.05	0.60	0.8
五	98.2	0.10	0.05	0.60	0.8

氢氧化铝质量的分级

表 2

等 级	化 学 成 分 ， %				
	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	灼 减	水 份
零级	0.2	0.04	0.6	34~35	18
一级	0.25	0.05	0.6	34~35	18
二级	1.0	0.3	5.0	31~34	不 规 定

氧化铝和氢氧化铝质量的分级如表 1 和表 2 所示。

随着我国工农业生产的高速发展,科学技术水平的不断提高,可以预见氧化铝的用途将日益宽广,对氧化铝及氢氧化铝的质量也将不断的提出更高的要求。

第三节 铝电解生产用的氧化铝

现代铝的生产以电解法为主。每生产一吨金属铝消耗将近 2 吨氧化铝。氧化铝的质量直接影响所得金属铝的纯度和电解生产的技术经济指标。作为铝电解原料的氧化铝,其质量指标主要有化学纯度、灼减、吸湿性、 α - Al_2O_3 的含量、粒度和安息角等。

一、化学纯度

氧化铝中往往含有 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 等杂质。

电解用氧化铝必须具有较高的纯度,是因为其中所含比铝更正电性元素的氧化物杂质(如 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 等),在电解时将优先被还原为元素,并在阴极析出进入金属铝中,使铝不纯。而氧化硅和比铝更负电性的金属氧化物杂质(如 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 等),则与电解质(AlF_3 、 Na_3AlF_6)作用,生成 SiF_4 、 NaF 、 KF 、 CaF_2 等,使电解质的 AlF_3 含量降低,改变了电解质的正常组成,不利于电解操作,且增加了价贵的氟化铝的消耗。 KF 还会渗入阴极炭块,使阴极炭块破坏。 SiF_4 则是有毒气体。

电解法生产金属铝主要使用1~3级氧化铝。

二、灼减

氧化铝的灼减主要是氢氧化铝焙烧后氧化铝中残存的结晶水,它也是有害的杂质。因为水会与 AlF_3 发生作用而生成 HF ,造成氟的损失,改变电解质的正常组成,又使电解车间卫生条件恶化。此外当灼减高的氧化铝与高温熔融的电解质接触时,则会发生电解质爆溅,危及操作人员的安全。

电解用的氧化铝，要求灼减不大于0.8%。

三、吸湿性及 α - Al_2O_3 的含量

γ - Al_2O_3 有很大的吸水性，贮存或运输时吸收大量水分，在吸收水分后转变成 γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。使氧化铝的灼减增高。正如上面说的，氧化铝灼减高会使电解质分解，潮湿的氧化铝加入电解槽还可能危及人身安全。

氧化铝中 α - Al_2O_3 的含量反映了氧化铝的焙烧程度。氧化铝的吸湿性随着 α - Al_2O_3 含量的增多而减小。所以，电解用的氧化铝要求含一定数量的 α - Al_2O_3 。一般氧化铝贮存不久、运输距离不长者， α - Al_2O_3 含量40~50%，即可满足电解要求。有的工厂添加矿化剂，焙烧时， α - Al_2O_3 含量可达90%以上。

四、粒度及安息角

氧化铝的粒度必须适当，过粗在电解质中溶解慢，甚至沉淀；过细则容易飞扬损失，恶化环境卫生。铝电解使用不流动的不飞扬的“面粉状”氧化铝获得较好的经济效果。氧化铝粒度一般在30~90 μ 之间。

氧化铝的安息角与氧化铝的粒度组成和颗粒形状有关。球状的粗粒，安息角最小；表面粗糙的粗粒安息角较大；松散结合的聚合颗粒或微小的角状结晶体安息角最大。

氧化铝在电解质中的溶解速度对铝电解操作影响甚大，氧化铝由于溶解太慢而沉淀会破坏铝电解的正常操作。安息角较大的氧化铝在电解质中较易溶解；在电解过程中能够很好的覆盖于电解质结壳上；飞扬损失也较小。

目前，电解用氧化铝的安息角一般为30°~40°，也有采用40°~50°的。

第二章 铝 矿 石

铝是地壳中分布最广的金属元素，约占地壳成分的8.8%，仅次于氧和硅。由于铝的化学性质极为活泼，故只以化合物状态存在于自然界。现在已知的含铝矿物约有250种之多，其中各种铝硅酸盐类约占40%。常见的含铝较富的矿物是长石、霞石等。这些原生矿物在外力作用的情况下，生成新的次生含铝矿物，如铝土矿、高岭土、明矾石、绢云母等。

第一节 铝 土 矿

铝土矿是目前生产氧化铝最重要的原料，全世界生产的氧化铝约有95%是以铝土矿为原料的。我国氧化铝生产，目前也基本上用铝土矿作原料。

一、铝土矿的成分和物理性质

铝土矿是一种含铝的水合物，其主要成分或为三水铝石，或为一水硬铝石，或为一水软铝石，或为其中几种的混合物。其主要杂质为氧化铁、氧化硅、氧化钛以及少量的钙、硫、镁的化合物，此外还含有微量钠、钾、铬、钒、镓、锆等元素的化合物。

就外表来看，铝土矿有的为坚硬的岩石，有的松软如粘土；它的结构亦是多种多样的，有豆状，片状等；在颜色方面，可以具有从白色到赭色之间的一切可能有的颜色，但多半是灰白色、褐红色。

铝土矿的比重一般为2.5~3.5，硬度为5~9。

二、铝土矿的类型

铝土矿的类型有一水硬铝石型、一水软铝石型、三水铝石型，以及各种混合型铝土矿。铝土矿的类型是由其成矿年代决定的：最老的类型是刚玉，一水硬铝石；最年轻的类型是三水铝

石；其他类型的成矿年代则介于两者之间。

我国的铝土矿分布很广，贮量丰富。已经发现的铝土矿大多是一水硬铝石型的，三水铝石型的很少。其特点是，氧化铝和氧化硅含量高，铁含量波动大。几处铝土矿的化学组成见表 3。

几处铝土矿的化学组成 表 3

编 号	化 学 组 成 %					类 型
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	A/S	
1	65~70	8~10	5~10	3~4	7~9	一水硬铝石
2	55	16	12	2.5	3.5~3.7	同上
3	47	8.6	16		5.5	三水铝石

三、铝土矿的规范

铝土矿不仅用于生产氧化铝，而且还用于人造刚玉、高铝水泥、耐火材料等生产部门。各应用部门对铝土矿化学组成的要求不一样，各种用途的铝土矿的规范列表 4。

我国铝土矿规范 表 4

级 别	Al ₂ O ₃ 含量% (以干料计) 不小于	铝 硅 比 不低于 不小于	用 途
1	70	12.0	刚玉研磨材料，氧化铝
2	65	7.0~9.0	刚玉研磨材料，氧化铝，高铝水泥
3	60	6.0	氧化铝，高铝水泥
4	50	3~3.5	氧化铝
5	45	7.0	氧化铝
6	40	3.5	氧化铝

注：用作氧化铝时，含硫量第1~3级应不大于0.7%；第4~5级不大于1%；第6级不大于1.5%。

在氧化铝生产方面，衡量铝土矿质量的最主要标准是氧化铝含量和铝硅比（氧化铝与氧化硅之重量比）。因为这两个指标对氧化铝生产工艺技术及成本影响最大。关于铝土矿的其它杂质如铁、硫、碳酸盐、有机物等对不同生产方法也有不同的影响。

第二节 其它铝矿石

一、明矾石

明矾石是复硫酸盐矿物，可用作氧化铝生产原料的有钾钠明矾石。钾明矾石的化学式是 $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ ，钠明矾石的化学式是 $Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ 。

明矾岩是一种白色或淡红色致密块状的岩石，也有别种颜色的。明矾岩除含明矾石矿物以外，还含有高岭土、石英、赤铁矿等。明矾岩比重一般是2.58~2.75。由于其生成条件及伴生矿物的不同，硬度也有所不同。当其伴生矿物是石英时，其硬度为7.0；是高岭石时为2.0~2.5；是叶腊石时则为1~2.0。明矾石本身的硬度为3.5~4.0。

我国明矾石资源丰富，许多地区都已发现，明矾石矿中明矾石含量（即矾化程度）一般小于50%，以钾明矾石为主，矿中尚含有某些稀有元素等。这些资源不仅为氧化铝工业、硫酸工业提供了原料基地，而且也是重要的钾盐原料基地。

二、粘土和高岭土

铝在高岭土和粘土中主要以高岭石 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 状态存在。高岭土和粘土之间的区别在于石英、氧化钙、氧化镁、氧化铁等杂质的含量有所不同。在高岭土中这些杂质的含量很少。在许多粘土中，高岭石是其基本组成部分，但是还含有氧化铁、氧化钾、氧化钠、氧化钙、氧化镁等，有时还有氧化钛、硫酸酐及有机物等。

我国粘土和高岭土矿床几乎遍及全国，有许多矿产的粘土质量较好。例如广东某矿粘土成分为： Al_2O_3 36%、 SiO_2 50%、 Fe_2O_3 1.2%、 R_2O 1.5%、灼减10%。含铁低的粘土是酸法生产氧化铝和电热法生产铝硅合金的原料。粘土还是水泥、耐火材料及陶瓷等工业的原料。