

陈念贻 著

氧化铝生产的物理化学



821

上海科学技术出版社

氧化铝生产的物理化学

陈念貽 著

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书系统地阐述了氧化铝生产的主要问题,除了介绍氧化铝生产的主要物系外,着重叙述目前世界上应用最广的拜耳法和烧结法生产的物理化学原理,同时对明矾石综合利用及从氧化铝生产中回收铍的理论也加以说明。本书理论联系生产实际,对改进氧化铝生产技术有一定的指导意义。

本书可供冶金方面的研究人員、氧化铝厂的技术人員閱讀,也可供高等学校有色冶金专业教师和高年级学生参考。

氧化铝生产的物理化学

陈念貽 著

*

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业许可证出093号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店经售

上海大东集成联合印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 4 6/32 字数 108,000

1962年8月第1版 1962年8月第1次印刷

印数 1—1,200

统一书号: 15119·1674

定 价: (十四) 0.72 元

序 言

氧化铝工业是炼铝工业的重要部門之一。从第一个五年計劃开始,我国氧化铝工业得到了高速度的发展。随着社会主义建設对铝的需要日益增长,氧化铝工业必将得到更大的发展。

氧化铝工业虽已积累了許多工业技术經驗,但理論研究还不够,因而使很多技术帶有純經驗性质,这种情况已严重地妨碍了氧化铝工业技术的改进。近年来,氧化铝生产过程的理論研究在国内外都受到一定的重視,有关的研究报告日益增多。作者及其同事在中国科学院冶金研究所对氧化铝生产的若干物理化学問題进行了一些研究,在研究工作中也曾对有关的国内外文献进行了收集和整理。鉴于目前尙未有这方面的专著,而这些資料对研究人員、設計工作者、工厂的技术人員和高等学校有色冶金专业师生都有一定的参考价值,因此将它写成本书出版。除了国外文献外,本书也总结了我們自己的有关研究結果。

根据理論联系实际的原則,本书重点将放在对生产实际指导意义較大的理論上,取材則結合我国資源特点。对于氧化铝生产中的基本理論問題,亦給以較多的篇幅。

氧化铝生产的物理化学,牽涉的学科范围甚广,涉及到的問題非常复杂,若干問題在国际上长期爭論未决。作者的理論水平和生产知識均十分有限,叙述可能有錯誤。由于作者也参与了这方面的工作,作为百家爭鳴的一点意見,叙述上一定有偏見之处。所有这些,都欢迎批評和指正。

在本书出版之际,作者謹向鄒元炳先生和方敦輔、馮明仁等同志表示謝意,感謝他們的指导和帮助。

陈 念 貽

• 一九六一年于上海

目 录

第一章 概論	1
1. 氧化鋁生产物理化学的实际意义	1
2. 氧化鋁生产物理化学的理論意义	2
第二章 氧化鋁-水系和氧化鋁-氧化鈉系	4
1. 氧化鋁-水系	4
2. 氧化鋁-氧化鈉系	12
第三章 氧化鋁-氧化鈉-水系	15
1. 相平衡研究概况	15
2. 水合氧化鋁的溶解度	20
3. 水合鋁酸鈉及其溶解度	21
4. 三水軟鋁石在氫氧化鈉溶液中溶解的平衡常数	22
5. 水合氧化鋁在氫氧化鈉溶液中的溶解热	24
第四章 鋁酸鈉溶液的結構和性质	25
1. 鋁酸鈉溶液是否胶体溶液?	25
2. $\text{Al}(\text{OH})_4^{--}$ 及其聚合离子的存在問題	27
3. 鋁酸离子的价数問題	29
4. 多核鋁酸离子的存在問題	32
5. 鋁酸鈉溶液的物理化学性质	36
第五章 拜耳法溶出及赤泥沉降的物理化学	40
1. 水合氧化鋁在氫氧化鈉溶液中溶解的动力学	40
2. 水合氧化鋁在氫氧化鈉溶液中溶解的机理	41
3. 硬水鋁土矿溶出的催化与抑制	42
4. 含硅矿物在溶出时的行为	44
5. 含鈦矿物在溶出时的行为	48
6. 拜耳法氧化鈉損失的原因	49
7. 拜耳法赤泥浆液的胶体化学	49
第六章 拜耳法种子分解的物理化学	53

1. 种子分解产物的相组成	53
2. 种子分解的动力学	53
3. 种子分解的机理	54
4. 种子的活性	58
5. 产品氢氧化铝的结构	60
6. 氢氧化铝的周期细化	60
7. 杂质对种子分解的影响	61
第七章 拜耳法氧化铝烧成的物理化学	64
1. 氢氧化铝的脱水过程	64
2. 氧化铝的同质异形	65
3. 氧化铝的晶形转变	67
4. 矿化剂对晶形转变的影响	68
第八章 烧结法熟料烧成的物理化学	70
1. 熟料烧成的热力学	70
2. 与烧成有关的相平衡	74
3. 熟料的物相组成	81
4. 熟料烧成的动力学	84
第九章 烧结法熟料溶出及赤泥分离的物理化学	87
1. 熟料溶出的主反应	87
2. 熟料溶出及赤泥分离的副反应	88
3. 烧结法赤泥浆液的胶体化学	94
第十章 烧结法脱硅与碳酸化的物理化学	98
1. $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系的平衡固相	98
2. 水合硅酸铝钠在铝酸钠溶液中的溶解度	100
3. 氧化硅在铝酸钠溶液中的存在状态	102
4. 添加石灰对脱硅的作用	102
5. 碳酸钠、碳酸钾对脱硅的作用	103
6. 氯化钠对脱硅的作用	103
7. 温度对脱硅的影响	104
8. 水合硅酸铝钠晶种对脱硅的影响	105
9. 碳酸化过程的机理	106
10. 碳酸铝钠及其形成条件	107
11. 杂质在碳酸化中的行为	107

第十一章 明矾石综合利用的物理化学	109
1. 明矾石综合利用的流程	109
2. 明矾石的结晶构造	110
3. 明矾石热解产物的相组成	110
4. 明矾石热解的热力学	112
5. 明矾石热解的动力学	113
6. 还原焙烧的热力学	114
7. 有关硫酸钾、硫酸钠分离问题的相平衡	115
第十二章 镓回收的物理化学	123
1. 氢氧化镓和镓酸钠溶液的性质	123
2. $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ 系和 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系	123
3. $\text{Ga}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的共沉淀	125
4. 镓和碱性碳酸铝钠的共沉淀	125
5. 镓-汞系	125
6. 电解镓的电极过程	126

第一章 概 論

1. 氧化铝生产物理化学的实际意义

铝冶金工业建立到现在还不滿 80 年,但已发展成年产数百万吨的大規模的冶金工业。目前工业上的铝,几乎全部是先由铝矿制成氧化铝,然后电解制成的。氧化铝生产是炼铝工业的前半段,在炼铝工业中占有极为重要的地位。

氧化铝工业虽已有 70 余年的历史,并积累了不少工业生产的經驗,但氧化铝生产过程的物理化学理論,却长期处在落后状态。許多生产上的現象得不到理論上的闡明,使許多生产技术停留在經驗阶段。这种情况已严重地妨碍氧化铝工业的技术改进和发展。

我国的铝工业是第一个五年計劃期間建設起来的。1958 年以来更获得了迅速的发展。我国铝矿和水力发电資源丰富,为世界各国所少有。炼铝工业在我国有很大的发展前途。但我国铝矿資源特殊,主要是含硅較高的硬水铝土矿和明矾石,这种情况是其他主要产铝国家所沒有的。因此,我国的氧化铝工业生产技术,亦需要有若干特点,以便更合理地利用祖国丰富的資源。这就更需要理論研究工作的配合,这就为氧化铝生产的物理化学的研究者提出了光荣的任务。

氧化铝生产过程的理論研究的目的之一,是寻求强化氧化铝生产的方法。以拜耳法为例: $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系相平衡的研究可以給我們指出效率最大的拜耳法循环的路綫;溶出动力学和催化过程机理的研究可以提高溶出效率;赤泥沉降的胶体化学研究有助于掌握和改进赤泥分离这一生产中的薄弱环节;种子分解是全流程中最慢的过程,因此人們特別注意研究种子分解的动力学和机理,在这方面已作了大量的工作。这一类研究都为拜耳法的

強化提供了有價值的參考資料。

理論研究的另一目的，是提高氧化鋁回收率和減少氧化鈉損耗。以燒結法為例：熟料燒成相平衡和熟料相組成的研究，提出了選擇溶出率最高、氧化鈉損失最小的配方的方向；溶出過程副反應的研究，探明了氧化鋁損失的原因，提高了氧化鋁的回收率。這些都為提高氧化鋁回收率和減少氧化鈉損耗指出了方向。

理論研究也為提高產品質量的若干問題提出了方向，例如對脫硅的研究，對溶出液中含鐵懸浮體的研究，有助於降低氧化鋁中的氧化硅、氧化鐵的含量。

理論研究還有助於設計新流程。例如：在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系相平衡研究中發現的化合物 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 及其溶解度曲線，後來被用來設計提取氧化鋁的高壓水化法。又如：由於理論上認識到含氧化鐵的固溶體影響熟料的氧化鈉、氧化鋁的溶出率，就設計了還原燒結的新方法。

理論研究對了解、掌握和控制生產，以及避免和解決生產故障也有很大參考價值。只有當我們熟悉每個工序中過程的實質，才能更好地控制它，或有效地克服生產故障。

2. 氧化鋁生產物理化學的理論意義

氧化鋁生產流程較長，既包括高溫過程，也包括水溶液中的複雜過程。因此，它牽涉到一系列物理化學的學科。

氧化鋁生產牽涉到許多化合物、二元系和多元系。最主要的有氧化鋁、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系等。這些化合物、二元系和多元系的相平衡、熱力學性質、結晶構造等問題的研究，為物理化學積累了豐富的資料。

拜耳法和燒結法的溶出和赤泥沉降分離的工序中，牽涉到許多膠體化學問題。傳統的膠體化學的主要研究對象，是極稀的電解質溶液中的膠溶體，粒子大小在 0.1 微米以下。但是氧化鋁生產中所牽涉到的體系，則是濃電解質溶液內的懸浮體，其粒子多在

1 微米的数量级,甚至更大。在这些体系中,若干胶体化学现象,如凝集作用等,仍然起着很重要的作用。这些问题的研究,或许能为胶体化学开拓全新的领域。

拜耳法的种子分解和烧结法的碳酸化,包含着 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的结晶过程。和一般水溶液中结晶过程相反,这一过程极为缓慢,因此它在结晶成长理论上是一个极有兴趣的问题,近年来已引起许多研究人员的注意。这一问题对生产过程的强化也具有重大意义。

氧化铝生产牵涉到一系列的水溶液,其中最重要的是铝酸钠溶液。铝酸钠溶液具有若干特殊的性质,它的结构问题吸引了许多研究人员的注意。这一问题不但对氧化铝生产有重要价值,对络合物化学也有一定意义。

水溶液的结构和性质,与强电解质溶液理论有关。

氧化铝生产包括一系列异相化学反应,这些反应速度的研究,不仅有助于生产技术的提高,而且就化学动力学和物化流体力学 (Physico-Chemical Hydrodynamics) 的角度看来,也是很有兴趣的问题。

最后,应当附带提到:由于牵涉到类似或相同的体系,氧化铝生产的物理化学和水泥生产的物理化学,常常可以互相参考。不少研究工作,对这两门学科都有意义。

第二章 氧化鋁-水系和氧化鋁-氧化鈉系

1. 氧化鋁-水系

氧化鋁-水系包含一系列水合氧化鋁，它們是鋁土矿的主要成分，也是氧化鋁生产的中間产物——氫氧化鋁的成分。研究氧化鋁-水系的热力学、相平衡以及各种水合氧化鋁的性质，对掌握和改进鋁土矿的冶炼加工，具有重要的意义。

(一) 水合氧化鋁的种类

水合氧化鋁包括一系列化合物^[1]，茲簡述如下：

1) 三水軟鋁石(Gibbsite 或 Hydragallite)：为三水軟鋁石型鋁土矿的主要成分，也是氧化鋁生产的中間产物——氫氧化鋁的主要成分。

2) 拜耳石(Bayerite)：为弗利克(Fricke)所发现。用鋁酸鈉溶液急速碳酸化制成。

3) 拜耳石-b(Bayerite-b)：弗利克和舟木都发现拜耳石另有一种結構，称为拜耳石-b。

4) 新的三水氧化鋁：諾尔斯全德(Nordstrand)和舟木都认为氫氧化鋁胶老化时能生成另一种三水氧化鋁。

5) 一水硬鋁石(Diaspore)：为硬水鋁土矿的主要成分，亦可用水热法合成。

6) 一水軟鋁石(Boehmite)：为一水軟鋁石型鋁土矿的主要成分，可用水热法合成。

7) 准一水軟鋁石：氫氧化鋁胶在25°C以上老化，生成物近于一水軟鋁石，X光衍射譜略异，故可称为准一水軟鋁石。

8) 氫氧化鋁胶：由溶液中沉淀的胶状氫氧化鋁，X光分析可証明其为无定形物质。

实际上对氧化鋁生产有关的只有三水軟鋁石、一水軟鋁石、一

水硬鋁石和拜耳石四种。

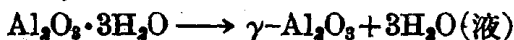
(二) 水合氧化鋁的热力学性质

水合氧化鋁化合物的热容、热函和自由能都已有若干研究测定的数据,但有些数据,由于各作者所用测量及计算方法不同,结果互相有出入。我们对热函的数据,首先介绍直接量热法测得的结果,同时列出间接测量法所得结果以资对照。对自由能的数据,则优先介绍直接测平衡常数所得结果。

三水軟鋁石的克分子热容根据魯斯(Roth)等^[2]测定为:

$$C_p = 7.314 + 0.05014T \text{ 卡/克分子}$$

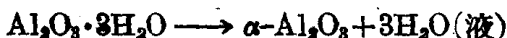
魯斯^[3]将三水軟鋁石、 γ -氧化鋁、 α -氧化鋁溶入氢氟酸与盐酸的混合溶液中,量得下列各反应在 20°C 时的热效应为:



$$\Delta H = 19.2 \text{ 仟卡}$$



$$\Delta H = -7.8 \text{ 仟卡}$$



$$\Delta H = 11.4 \text{ 仟卡}$$

庫茲涅佐夫(Кузнецов)^[4]据此算出 20°C 时三水軟鋁石的生成热为 615.34 仟卡/克分子 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

沙巴梯尔(Sabatier)^[5]用热分析法测得三水軟鋁石的脱水热为 46.4 仟卡/克分子。由于热分析法脱水产物是水蒸汽,所以换算成液体水时脱水热应为 17 仟卡/克分子左右。和魯斯用直接量热法所得数据 19.2 仟卡相比,可认为相当符合。

弗利克和赫提西(Huttig)^[6]分别用间接方法测得三水軟鋁石的脱水热为 36.4 仟卡和 43.1 仟卡。后者和魯斯及沙巴梯尔的数据也是相近的。前者则似乎过低。舟木^[7]用脱水平衡压对温度的关系求得脱水热为 96 仟卡,显然过高。

三水軟鋁石脱水反应的平衡常数,根据舟木测定为:

$$K_p = -\frac{21.0 \times 10^3}{T} + 47.40$$

据此算出脱水自由能为:

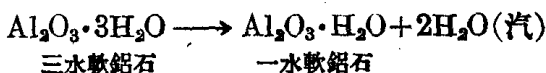
$$\Delta F^0 = 96.0 \times 10^3 - 216.0T$$

一水软铝石的脱水反应为:

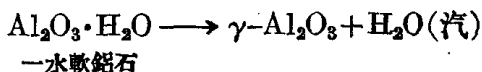


鲁斯用直接量热法测得 20°C 时 $\Delta H = 10.3$ 仟卡, 换算成形成水蒸汽则为 20.1 仟卡。库兹涅佐夫据此算出一水软铝石的生成热为 469.74 仟卡/克分子 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。弗利克^[6]用测量蒸汽压的方法亦求得 ΔH 为 20 仟卡。两数据相当符合。赫提西求得 $\Delta H = 31.8$ 仟卡。舟木用脱水 $\log K_p$ 对 $1/T$ 作图, 得 $\Delta H = 8.5$ 仟卡。与上述数据分歧较大。

卢梭 (Russel)^[9]用溶解平衡测定, 求得下列反应:



$\Delta H = 24.6$ 仟卡。根据前文叙述, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 脱水形成水蒸汽时 ΔH 约为 46 仟卡。据此可算出下列反应:



ΔH 应约为 20 仟卡, 这和鲁斯和弗利克的数据十分符合。因此可以认为 ΔH 在 20 仟卡左右是可信的。

一水软铝石脱水反应的平衡常数, 根据舟木测定为:

$$K_p = -\frac{1.86 \times 10^3}{T} + 2.79$$

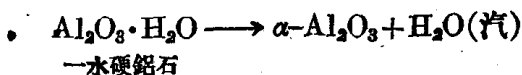
据此算出脱水自由能为:

$$\Delta F^0 = 8.51 \times 10^3 - 12.9T$$

一水硬铝石的克分子热容, 根据山口测定为:

$$C_p = 10.43 + 0.0076T \text{ (卡/克分子 AlOOH)}$$

沙巴梯尔用热分析法测量下列反应的反应热:



得 $\Delta H = 20$ 仟卡。舟木用 $\log K_p$ 对 $1/T$ 作直线的方法, 求得

$\Delta H = 29$ 仟卡。两者尚称符合。

舟木测得一水硬鋁石脫水反应的平衡常数为：

$$K_p = -\frac{6.35 \times 10^3}{T} + 9.1$$

据此算出脫水自由能为：

$$\Delta F^0 = 29.0 \times 10^3 - 41.5T$$

根据沙巴梯尔的脫水热数据，可算出一水硬鋁石的热函约为 477.7 仟卡/克分子 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

弗利克和賀厚賜 (Wullhorst)^[10]测定了拜耳石轉化为三水軟鋁石的热效应：



庫茲涅佐夫据此算出 20°C 时拜耳石的热函为 612.98 仟卡/克分子 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。其脫水热则为 46.24 仟卡/克分子。

舟木测得拜耳石脫水反应的平衡常数为：

$$\log K_p = -\frac{7.18 \times 10^3}{T} + 14.90$$

据此算出脫水自由能为：

$$\Delta F^0 = 32.7 \times 10^3 - 68.5T$$

根据上述各家数据，我們將三水軟鋁石、拜耳石、一水軟鋁石、一水硬鋁石的生成热、脫水热和脫水自由能可靠的数据列于表 2.1 中。

表 2.1 水合氧化鋁的热力学函数

	生成热(仟卡)	脫水热(仟卡)*	脫水自由能*(卡)
三水軟鋁石	615.34(20°C)	48.6**	$96.0 \times 10^3 - 216.0T^{**}$
拜耳石	612.98	46.24**	$32.7 \times 10^3 - 68.5T^{**}$
一水軟鋁石	469.74(20°C)	20.1**	$8.51 \times 10^3 - 12.9T^{**}$
一水硬鋁石	477.7	20***	$29.0 \times 10^3 - 41.5T^{***}$

* 产物为水蒸汽； ** 产物为 γ -氧化鋁； *** 产物为 α -氧化鋁

(三) 氧化铝-水系的相平衡

氧化铝-水系的相平衡已进行了若干研究。较肯定的结果是：拜耳石不是平衡相而是介稳相。其他三个水合物的关系，各家之间尚有若干分歧。

劳奔加耶 (Laubengayer)^[11] 用不同的水合氧化铝加水在高压釜内 $100 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 加热 $35 \sim 300$ 小时，将其产物视为平衡产物，作 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系平衡图，如图 2.1 所示。他认为 155°C 以下的平衡固相是三水软铝石； $155 \sim 280^{\circ}\text{C}$ 的平衡固相是一水软铝石； $280 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 的平衡固相是一水硬铝石。

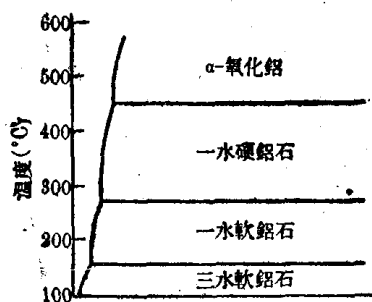


图 2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系 (根据劳奔加耶)

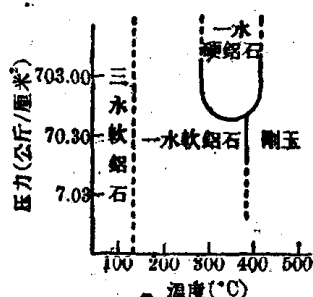


图 2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系 (根据奥斯本、罗)

库兹涅佐夫怀疑劳奔加耶所用的平衡时间不够，因此所得产物并非平衡产物。当然，有些结论，例如在高温时三水软铝石不如一水氧化铝稳定等，是无可争议的。

奥斯本 (Osborn) 和罗 (Roy)^[12] 用高压水热合成方法研究了同一问题。他们的结果和劳奔加耶的结果不完全相同，如图 2.2 所示。他们所绘的三水软铝石和一水软铝石间的平衡温度较低。他们还认为一水硬铝石只有在 $275 \sim 415^{\circ}\text{C}$ 和 140.5 公斤/厘米² 以上的高压下才是稳定的，其理由是在 140.5 公斤/厘米² 以下长期作用也没有一水硬铝石形成，而只形成一水软铝石；反之，在 140.5 公斤/厘米² 以上，一水硬铝石结晶成长甚速。显然，这种判断平衡的方法是不够严格的，还需要其他的证明。

舟木^[13] 用测量脱水平衡压的方法计算各种水合氧化铝的脱水自由能，从而估计它们的稳定性。从舟木的结果看来，一水软铝

石始終是介穩相，一水硬鋁石在高溫是最穩定的水合氧化鋁。這種結論和奧斯本及勞奔加耶都有所不同。

德魯斯寧娜(Дружинина)^[14]研究了一水硬鋁石在氫氧化鈉水溶液中的溶解度。從溶解度數據來看，203~220°C的一水硬鋁石溶解度較一水軟鋁石為小，可見在203~220°C一水硬鋁石即已較一水軟鋁石穩定。因此，根據舟木的數據所得的結論或許較接近於實際。

戶梭、愛德瓦斯(Edwards)和泰勒(Taylor)^[9]對三水軟鋁石、一水軟鋁石在氫氧化鈉溶液中溶解平衡的研究，也為水合氧化鋁的相平衡提供了重要資料。他們證明拜耳石溶度較大，故不是平衡相。三水軟鋁石和一水軟鋁石的轉化溫度據估計在27°C。

一水硬鋁石、一水軟鋁石、三水軟鋁石的穩定分界綫問題，不僅有理論上的價值，而且有重大的實際意義。如所周知：三水軟鋁石在拜耳法中最易溶出，可以採用較經濟的低溫稀苛性鈉溶液溶出的方法。一水軟鋁石溶出較難，一水硬鋁石溶出最難，需要高溫濃鹼液浸出，比較不經濟。這種情況如果是由平衡決定的，當然也就沒有改變的可能。但如果不是由平衡決定的，在浸出條件下一水硬鋁石不是平衡相而是介穩相，則在理論上存在着這樣的可能性：添加某種催化劑使一水硬鋁石變得比一水軟鋁石更易于溶出，從而對硬水鋁土礦的冶煉發生巨大的經濟效果。我國鋁土礦多屬硬水鋁土礦，因此這一問題對我國鋁工業特別有意義。

(四) 三水軟鋁石的制法、結構和性質

三水軟鋁石存在於三水軟鋁石型鋁土礦中，在我國福建省有此種鋁土礦^[18]。自然界純品甚為稀見。通常拜耳法及燒結法的中間產物氫氧化鋁，即系三水軟鋁石。用鋁酸鈉加三水軟鋁石作晶種，進行水解，即可制得三水軟鋁石。

梅加(Mogaw)^[15]研究了三水軟鋁石的結構。它是單斜系，近於六方對稱的結晶，空間群屬於 C_{2h}^5 ，晶格常數 $a_0=8.62\text{\AA}$ ， $b_0=5.06\text{\AA}$ ， $c_0=9.70\text{\AA}$ ， $\beta=85^\circ 26'$ 。

三水軟鋁石的比重為2.423，硬度為3.0，折光率 $\alpha=\beta$

$=1.577 \pm 0.002$, $\gamma = 1.595 \pm 0.001$, 受热后化为一水软铝石, 然后形成 γ -氧化铝。易溶于酸及苛性碱。

(五) 拜耳石的制法、结构和性质

弗利克^[16]用铝酸钠溶液水解, 制得了一种和三水软铝石不同的三水氧化铝, 为了纪念拜耳, 把它称为拜耳石。用铝酸钠溶液迅速碳酸化, 则形成拜耳石。若缓慢碳酸化则有三水软铝石形成。山口^[17]详细研究了拜耳石的各种制备方法, 他认为: 用 $8N$ 的氢氧化钠溶解金属铝, 至苛性比近于 1, 即开始析出拜耳石, 一日后析出完毕, 是一个较好的制法。用铝盐水溶液加氨水中和, 所得氢氧化铝胶用浓氨水处理, 也可制得较纯的拜耳石。

拜耳石为六方系结晶, 空间群属于 D_{3d}^1 , 晶格常数 $a_0 = 5.04 \text{ \AA}$, $c_0 = 4.74 \text{ \AA}$ 。比重为 2.53。

(六) 一水软铝石的制法、结构和性质

一水软铝石是天然出产的一水软铝石型铝土矿中的主要矿物成分。我国云南省有此种铝土矿^[18]。人工合成方法, 是用三水软铝石或氢氧化铝凝胶在高压釜内 200°C 以上水热合成, 或用三水软铝石或拜耳石加碱性溶液, 在高压釜内加热到 170°C 经 20 小时而成。

一水软铝石为斜方系结晶, 空间群属于 D_{2h}^{17} ①, 晶格常数 $a_0 = 12.2 \text{ \AA}$, $b_0 = 3.69 \text{ \AA}$, $c_0 = 2.85 \text{ \AA}$ 。比重为 3.01, 硬度为 4.0。

(七) 一水硬铝石的制法、结构和性质

一水硬铝石是天然出产的硬水铝土矿的主要成分, 我国许多地区的铝土矿均以一水硬铝石为主要成分^[18], 因此一水硬铝石的研究对我国氧化铝工业特别有意义。

一水硬铝石制备较为困难, 需要高压高温, 且需时甚长。劳奔加耶首先用一水软铝石加水在 $280 \sim 450^\circ\text{C}$ 之间加热, 并加 2% 的一水硬铝石作为种子, 制得了一水硬铝石结晶。

德鲁斯宁娜详细研究了一水硬铝石的水热合成法^[19]。她发现反应温度为 315°C , 加 5% 种子时, 转化在 158 小时完成。而在

① 霍姆(Holm)用核磁共振证明为 C_{2h}^{17}