

前 言

在党的关怀和总路綫的照耀下，我所同志在七月中旬开始突击进行了土法制鋁的研究。經過了不分晝夜的努力，在实验室內获得了从煤灰中提煉金屬鋁的成功。繼之又在較大規模的工业性生产試驗中，解决了从煤灰制造氧化鋁或冰晶石的生产，在土法制造金屬鈉方面亦已获得了滿意結果。最后一步提煉金屬鋁，由于获得的鋁成小球狀分散在熔鹽中，还不聚集成块，虽然数次努力，尙未圓滿解决。現因全国各地对土法制鋁推广的要求甚急，故先把我們已經获得的經驗和存在的問題編成資料供大家参考。我們相信，这样做对土法制鋁的遍地开花是有好处的，大家动手研究，可以使土法制鋁工作大跃进。各單位在获得新的成就后請即通知我們，我們亦决心在最短時間內解决金屬鋁成块的問題，一待解决，即將資料补寄給各單位。

这本資料是我們匆促赶写完成，其中不免有錯誤和缺点，希望同志們指正。

一、概 論

鋁是最重要的有色金屬之一，由于它質輕不銹，強度和導電性都好，它在飛機制造，電機制造，日用品制造等工業中用途很廣。

目前世界各國煉鋁的方法，都是分兩步走，即先用鋁礦石制造氧化鋁，再用电解的方法制成金屬鋁：

(電解)

鋁礦 → 氧化鋁 → 金屬鋁

氧化鋁生產是煉鋁的第一步。

工業上生產氧化鋁的主要原料是鋁土礦，又名矾土，它的化學成分是含水氧化鋁，并含有氧化矽、氧化鐵等雜質，鋁土礦中含有40%以上的氧化鋁，有些好鋁礦，含氧化鋁達70%以上。

我國發現鋁土礦的有二百多個縣，其中較大的有遼寧本溪、復縣、河北臨榆(石門寨)、唐山(古冶、開平)、山東烟台、博山、淄川、河南巩縣、貴州貴陽、清鎮、修文、雲南昆明、福建漳浦、金門等地。鋁土礦是煉氧化鋁的最好原料，因為它含氧化鋁比較高。

除鋁土礦外，明矾石也是煉氧化鋁的好原料，它雖然含氧化鋁較少，但同時可提鉀肥，我國浙江平陽，福建福鼎，安徽廬江等縣都出產明矾石。

煤灰、粘土是最容易取得的含鋁原料，它們含氧化鋁一般約為20—40%，除氧化鋁外，主要含氧化矽和氧化鐵。由于它們含氧化鋁較低，工業上不常用作煉鋁原料。

鋁礦提煉氧化鋁的方法很多，現在將主要的幾種方法介紹

一下，并討論將它們改为**土法**的可能性。

工业上最常用的方法之一是所謂**拜耳法**，它是用燒碱（氢氧化鈉）溶液在高压釜（一种密封不漏气的鉄鍋，水在其中加热到一百度以上也不沸騰）內和鋁土矿粉一同加热，就生成鋁酸鈉溶液，把殘渣除去后，再分解制成氢氧化鋁，可以燒成氧化鋁。这个方法采用高压釜設備，改为**土法**是比較困难的。拜耳法还有一个缺点，就是它只能适用于含氧化矽低（小于7—8%）的鋁土矿，而不适用于煤灰、粘土或含氧化矽高的鋁土矿。

工业上另一种常用的方法是**碱石灰燒結法**，它的生产过程可用下图表示：

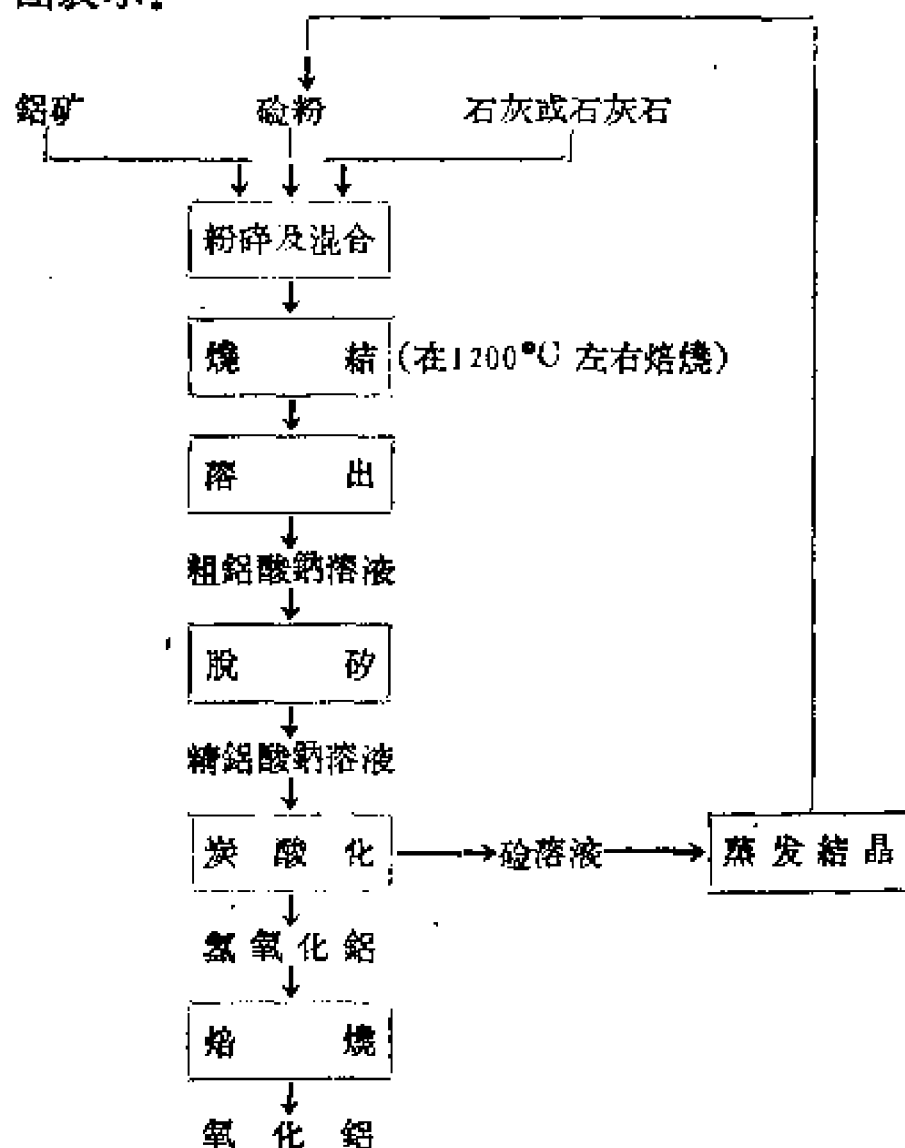


图1 碱石灰燒結法提煉氧化鋁的生产过程

我国山东張店的五〇一厂就是采用这种方法生产氧化铝的，最近河南焦作和四川重庆都用这种方法在土窖中，以铝矿为原料生产了氧化铝，我們也以粘土和煤灰为原料，試驗了同样的方法，我們发现：如果用含氧化矽高的粘土或煤灰做原料，配料比例(粘土、石灰和碱粉混合的比例)必須掌握得較準確，混合必須均匀，否則碱粉損失很大，这是一个大缺点。

当然，如果有含矽低的铝土矿，用碱石灰燒結法还是很合适的，在这方面，阮鴻儀先生(現在長春中国科学院应用化学研究所工作)在抗日战争时期的經驗，也很值得参考，他当时在昆明建立了一个小铝厂，用含矽低的铝土矿作原料，將铝矿粉碎加碱粉混合(由于含矽不到百分之七，他們不用石灰)，在反射炉中焙燒到 1200°C ，燒好后放在水缸內加稀碱水浸出，浸出后把不溶的殘渣分开(用靜置沉降法，殘渣沉在水缸底，上面溶液可取出，即和殘渣分开)，將溶液在 45°C 左右加入一部分氢氧化铝攪拌，就能生成大量氢氧化铝沉淀，用过滤法取出，放在反射炉中燒到一千度，就得到氧化铝，过滤时所得的溶液含有氢氧化鈉，用以制肥皂。

凡是要用氢氧化鈉(燒碱)为原料的工厂，自己需要用碳酸鈉(碱)生产的，都可以参考上述方法，試办氧化铝“卫星”工厂。

用鉀長石或霞石作原料，作碱石灰燒結法提煉氧化铝，可以副产鉀肥，这是很有利的。

用硫酸鈉加炭和石灰石(每百斤硫酸鈉加焦炭粉36斤，石灰石粉70斤)代替碱粉(每百斤硫酸鈉或每206斤混合物可代替50斤左右的碱粉)，也可以提煉氧化铝，硫酸鈉即皮硝，或称芒硝，我国出产很多，用这种方法不但降低成本，而且可以副产碱，很是有利。但这个方法产品往往含鉄，質量不好，是一

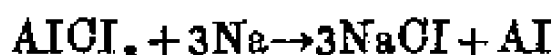
个缺点。

用粘土或煤灰作原料，最好的提煉方法是石灰燒結法，这种方法我們已試驗成功，準備在下面詳細介紹。

氧化鋁煉成后，可以用电介法制金屬鋁，或者出售給电介制鋁厂。这种“半土半洋”的方法仍然消耗大量电力，在我国目前电力緊張情況下，很难滿足鋁生产大跃进的要求，因此我們还要研究不用电的土办法煉鋁。

現在討論一下可能的土办法。

氯化鋁用鈉还原是19世紀采用过的方法，可以生产金屬鋁，反应如下：



因为制氯化鋁要用氯气，因此只有在有大量生产氯气的地区，才能考虑这一方法。

硫化鋁可能用鈉还原，若用鋅还原，可得鋅鋁合金，再把鋅蒸去可得鋁。我們研究的是冰晶石用鈉还原，并研究不用电力的土法煉鋁，本書对这种方法將詳細介紹。

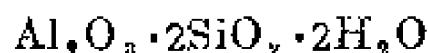
二、土法煉鋁的原料

含有鋁的矿石种类很多，最常見的就是粘土、高嶺土和煤灰，这些原料含氧化鋁約为百分之十五到四十。

鋁土矿含氧化鋁百分之五十至八十，是最好的煉鋁原料，明矾石除含鋁外还含有鉀和硫，可以綜合利用，因此，在有鋁土矿和明矾石等高品位矿石的地方，最好是采用鋁土矿或明矾石作原料。

在沒有鋁土矿或明矾石的地方，可以考虑用高嶺土、煤灰或粘土煉氧化鋁，最好的提煉方法就是石灰燒結法。

陶土的成分是含水矽酸鋁，它的化學式可用下式代表：



我國高嶺土(陶土)分布非常廣泛，比較著名的產地有江西景德鎮、星子、余干、江蘇蘇州、宜興、安徽祁門、福建德化、寧德、山東博山、廣東潮安、南海、湖南醴陵、四川榮經、健為、河北井徑、磁縣等。陶土含氧化鋁約36—39%，氧化矽約45%，對於陶瓷工業，含鐵的陶土是次級品，但對煉氧化鋁來說，含有一些鐵並沒有什麼害處。

粘土是不純的含水矽酸鋁，我國北方的粘土含氧化鋁常少於20%，華南粘土含氧化鋁有時可達40%或更多。如果粘土含鋁較多，就可以作為煉氧化鋁的原料。

煤灰也是不純的矽酸鋁，成分和粘土差不多，也可作煉氧化鋁的原料。

表1 某些高嶺土、粘土和煤灰的化學成分

高嶺土(產地：江西星子)

氧化矽	56.67%	氧化鋁	30.26%
氧化鈦	0.15%	氧化鐵	1.56%
氧化錳	0.03%	氧化鉀	4.51%
燒失量	9.18%		

高嶺土(產地：蘇州陽山)

氧化矽	49.32%	氧化鋁	36.96%
氧化鈦	0.05%	氧化鐵	0.17%
氧化鈣	0.18%	氧化鉀	0.10%
燒失量	13.67%		

粘土(產地：江蘇常州)

氧化矽	68.14%	氧化鋁	19.29%
氧化鈦	0.50%	氧化鐵	2.00%
氧化錳	0.04%	燒失量	5.20%

煤灰(德國某地)

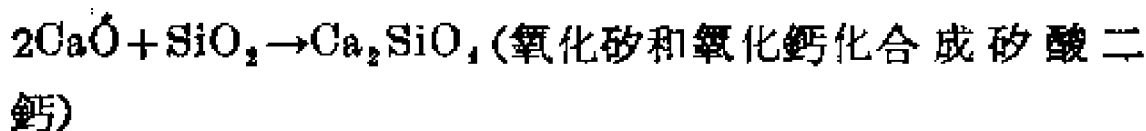
氧化矽	31.83%	氧化鋁	20.76%
氧化鐵	12.61%	氧化鈦	0.60%
氧化鈣	3.25%	氧化鎂	1.85%
燒失量	19.50%		

建立氧化铝厂时，应该选择好原料，选择的原則是：氧化铝含量越高越好，氧化矽含量越低越好，至于氧化鉄，含有百分之几，是没有什么大关系的。

石灰燒結法还需要两种補助原料，就是石灰石(或石灰)和碱。

石灰石的主要成分是碳酸鈣(CaCO_3)，石灰的成分是氧化鈣，它在我国分布很广，几乎每个省都有。应选择含矽較低的作原料。

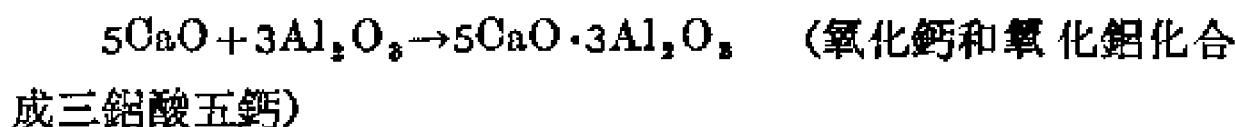
碱就是碳酸鈉。在有芒硝(皮硝)的地方，也可以用芒硝制碱，由于鈉可以循环使用，所以消耗量比較少。



三、石灰燒結法的主要操作原理

石灰燒結法的主要操作可用图 2 表示：

把粘土(或煤灰，或高嶺土)和石灰石(或石灰)按一定比例配合，在窑中燒到 $1300-1400^\circ\text{C}$ ，粘土和石灰便起了化学反应，生成矽酸二鈣和三鋁酸五鈣，其化学反应可用下列式子表示：



在窑中一部分料熔化为液体，所以原料起作用后的顆粒都粘在一起，就形成硬块，这叫做燒結。燒好的料叫熟料。

矽酸二鈣有一种奇特的性質，当热的矽酸二鈣冷却时，能自动地碎成粉末，所以熟料块冷却后就自动碎裂成了很細的粉

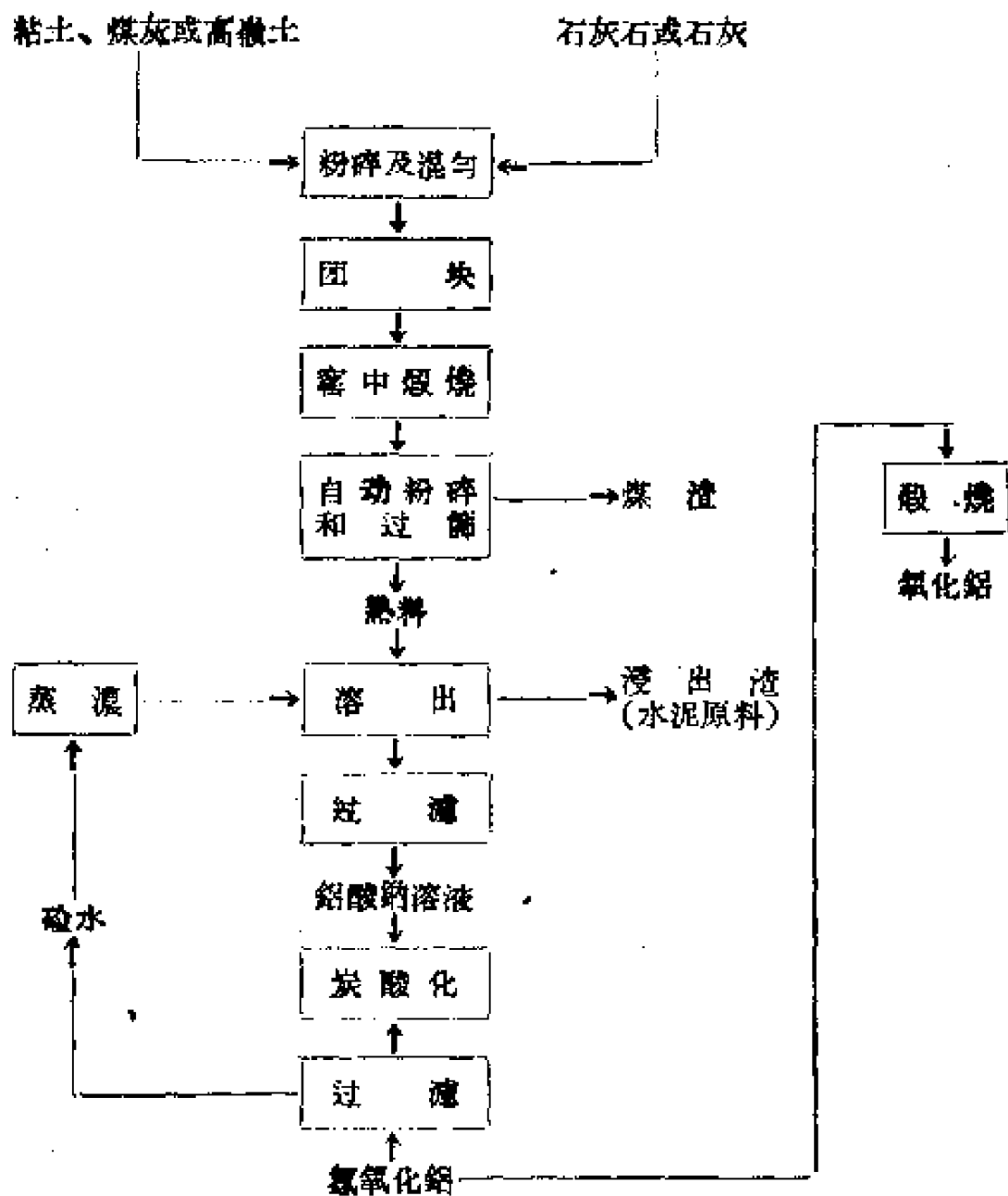
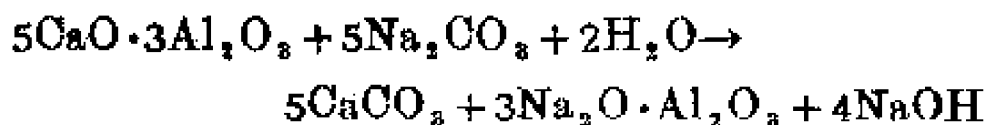


图 2 石灰燒結法的主要操作

末。

把熟料粉用稀碱水溶出，三铝酸五钙和碱水作用，氧化铝就溶解到碱水中变成铝酸钠，反应式如下：



氧化砂这时也有一些溶解，但我们只要再加一点熟料，氧化砂可以自动沉淀除去。

把不溶解的殘渣濾去以后，將溶液通入碳酸氣，純粹的氫氧化鋁就沉淀下來，剩下的是鹼溶液，可以循環使用。



氫氧化鋁濾出后煅燒，就得到成品氧化鋁。

四、原料準備及配料

石灰燒結法系將粘土、高嶺土或煤灰中的一種和石灰石分別粉碎至50~60網目，按配料要求之比例人工進行嚴格混勻，然後加水制團塊，經一天日晒干燥後便可入窯燒結。

如果採用火力發電廠的煤灰作原料，因其粒子已很細，則可取來直接進行配料，如果用石灰代替石灰石，則可把燒好的石灰堆置房中進行自動粉碎。這樣便可省去粉碎過程。當然粘土和高嶺土如亦為粉狀，則過篩後即可使用。

原料混勻的過程可象和泥一樣辦法進行。最好是在水泥地面上進行混料，當然也可在一般硬土地面上進行，但要注意避免劃入大量泥土，每100公斤料兩個人工應混合20分鐘以上，混勻的料顏色應一致。

制團塊有很多方法，可利用一切土法生產水泥中制團塊的方法，也可以用煤球機製成煤球狀團塊，這裡與制煤球不同處是料子很松須壓兩三遍，並且料子有粘模子現象；但在模子上撒些細干燥灰則可基本解決問題。用人工在模子中壓制團球亦可。

團塊除用日晒進行干燥外，也可利用一切可利用的余熱進行干燥，如利用石灰窯上面之廢熱氣進行干燥等。

配料計算：配料之目的主要是燒結成矽酸二鈣 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)，三鋁酸五鈣 ($5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)，鐵酸二鈣 ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)

主要設備之一，我們的土窯是臨時修建的，未能詳細考慮，因此僅提供參考，現將規格作大致介紹。

土窯總高度2280毫米，中段直徑為700毫米，上端和下端直徑皆較小，在距底部高460毫米處放置坩條，坩條以下設有一個大出料口，亦做鼓風口用（鼓風時，出料口用磚頭堵死，僅留一小鼓風口），窯體本身由300余塊耐火磚砌築，容積約1.5立方米。

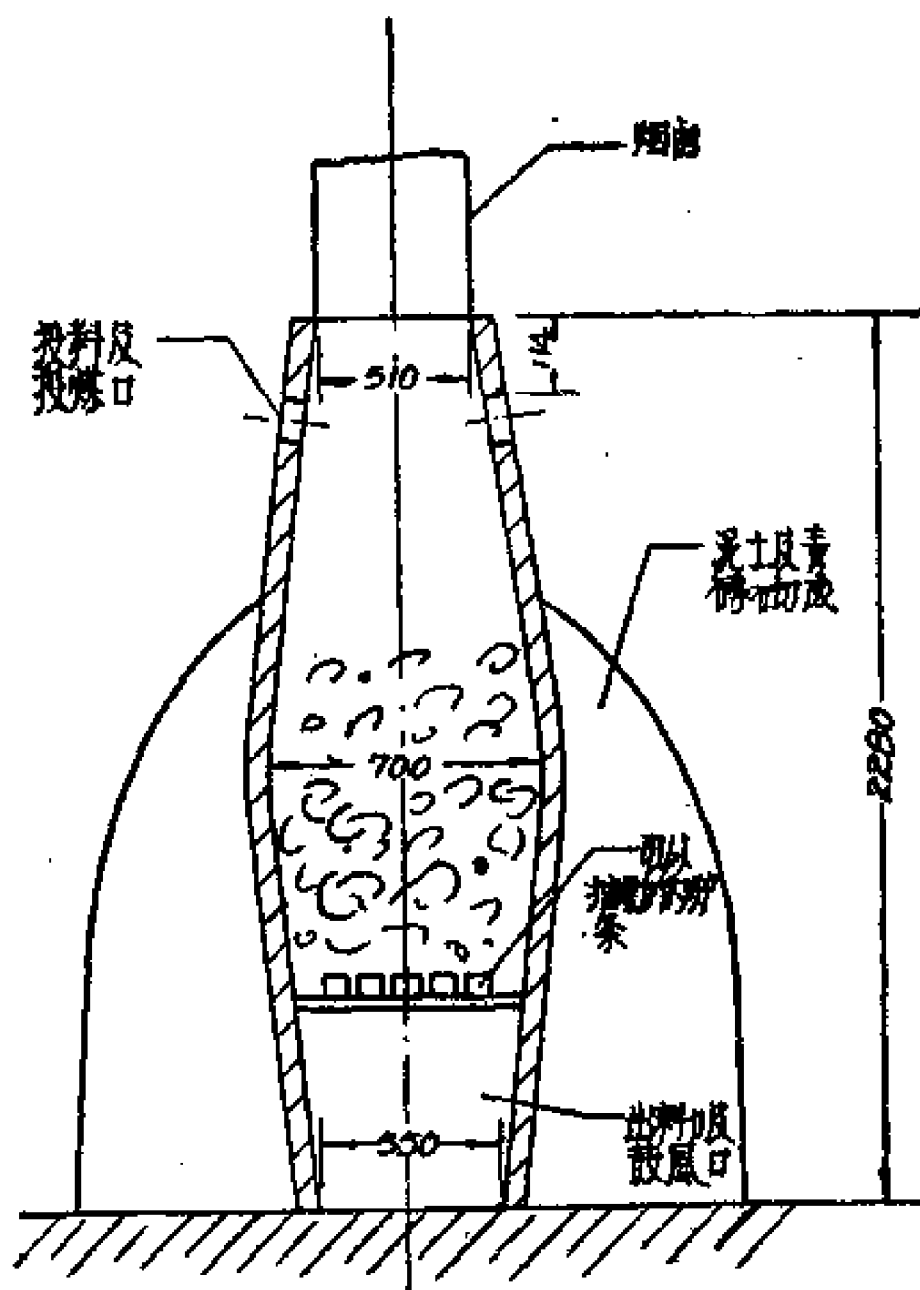


图3 土窯示意图

在土窯周圍堆置泥土和磚頭，以達到窯內保溫，並可作為加料台用。

在土窯上端設有兩個加料口及加煤口，窯頂設有煙囪，窯底用青磚鋪平，在窯身不同高度處有數個看火洞以便觀察窯內溫度及高溫帶位置，看火洞可用陶土管由外面通至窯牆內，或用磚砌成，詳細規格見圖3。

2. 土窯改進意見

我們這個土窯經過幾次短時間試驗，發現有下列缺點，現提出供各地建土窯時參考。

(1) 土窯直徑過小，致使容積不大，生產率很小，故應適當放大。

(2) 土窯太矮，致使出爐煙氣溫度过高，不但對利用煙氣不利(利用高溫度的煙氣，則需很長煙道冷卻)，並且大大浪費煤，致使爐子熱效率很低，因而土窯應大大加高。

(3) 土窯窯身不必全部用耐火磚砌築。由爐底至距爐條100毫米處可用普通磚砌築，內塗耐火泥；窯頂端相當大的一段亦可用普通磚砌築，內塗耐火泥，這樣可大大減少投資。

(4) 在爐條以上可留兩個狹長的門，以便出料時通料用，兩個狹門成直角位置(見圖4)。

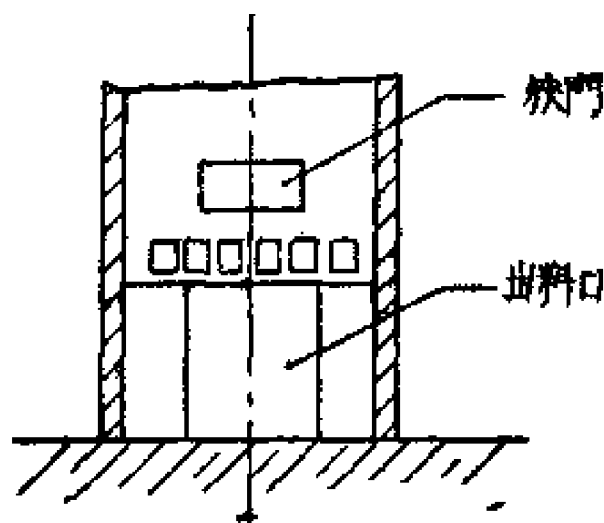


圖4 出料時通料用狹門

3. 燒結作業

開爐。在土窯砌好后進行，可加入木材烘窯，干燥后可續加入木材、煤進行開爐，並開始鼓風，當溫度燒至 1300°C 左右，即可進行投料，投料前應有足夠底火，免得投料後溫度升不起來，投料後窯內高溫帶溫度應升至 $1350—1400^{\circ}\text{C}$ 。

我們是用鼓風機鼓風，馬力為 $0.5—1$ 匹，試驗結果溫度可達 1400°C ，當然也可用風箱鼓風，爐子愈大，則鼓風機和風箱能力也應相應增大。

加料及出料。第一次料投入後視窯內溫度情況可每隔 $10—20$ 分鐘投煤或料一次，投煤和投料交換進行，每次投料及煤各為 $20—30$ 公斤。料投至距窯頂多高处，即可開始出料，以後每隔 1 小時余出料一次，出料時停止鼓風，打開出料門，取出之料稱為熟料，熟料在慢慢冷卻過程中會自動粉碎，然後可過篩（ $80、60—70$ 網目）與焦炭分離後送去浸出氧化鋁，未自動粉碎之料可進行破碎。如有未燒結之白色生料，則返回再燒。

燒結作業正常與否，可根據熟料在冷卻過程中自動粉碎的程度來判斷，自動粉碎的愈多，則燒結的愈好，也證明配料準確，混合得均勻；如自動粉碎的不多，或根本沒有，則燒結是不成功的。

燒結用煤及故障。我們用過淮南塊煤，發現有結瘤現象，改用大同塊煤後，就沒有這種現象。既然用灰份溶點較高的煤可防止結瘤現象，當然使用焦炭是最好的，缺點是價錢高。

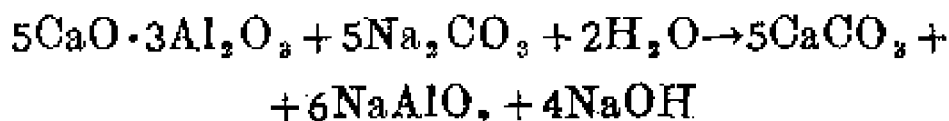
煤的消耗量完全可能大大減少到 500 公斤/每噸爐料以下。如果發生結窯現象，則可用鐵棒由爐頂或狹門及看火洞處通擊，如情況嚴重可停爐待冷卻時瘤料自動粉碎後再行開爐。

爐氣處理。燒結過程生成之爐氣可用來進行炭液化作用。

但事前炉气要经过重力除尘或旋蜗除尘，然后再用水洗，方可使用。所谓重力除尘即使烟气通过一間大箱子，使流速减慢而大粒灰尘便可沉下；旋蜗除尘是烟尘经过旋蜗除尘器产生离心力而將大粒灰尘除去，再用水洗法將烟气中細粒灰尘除去，則可經管子通入缸中去沉淀氧化鋁或冰晶石用。

六、碱水溶出

从窑內燒出来的料，冷后自动粉碎，將細粉篩出来，用稀碱(碳酸鈉)溶液处理，使熟料中的鋁酸鈣变成鋁酸鈉进入溶液中，矽鉄等成分，留在渣中，可以用过濾的方法与溶液分离，这一过程叫做溶出。溶出的反应式为：



熟料进行溶出之前，必須作一次分析，确定其中含氧化鋁的数量，按照这个数量来計算碱的用量。

碱重量 = $1.7 \times$ 氧化鋁的重量。

碱溶液的濃度，一般配成 5—10%，主要是看熟料中含氧化鋁的多少来决定，如果熟料中含氧化鋁的百分比低，必需用稀一些的碱溶液，否則液体和固体的比例很小，“泥漿”太稠，操作很难进行。通常碱溶液的濃度，可以这样来控制：即計算溶出以后的鋁酸鈉溶液中，每升含氧化鋁 40 克到 60 克左右。現举例如下：

用煤灰或高嶺土作原料燒成的熟料，含氧化鋁 15—20% 上下。現以 15% 計算。

称 1 公斤熟料，其中含氧化鋁 150 克。

应加碱 $150 \times 1.7 = 255$ 克。

若溶出率为80%，則有 $150 \times 80\% = 120$ 克的氧化鋁进入溶液。

現控制溶出后的溶液每升含氧化鋁40克，則120克的氧化鋁需用碱溶液3升。即將255克的碱溶解在3升水中，此溶液的濃度为8.5%。

在溶出的时候，先將碱溶液加热到 70°C 左右，然后加入熟料，同时进行剧烈的攪拌。若有結块現象，必需搗碎。溶出的時間約半小时，溶出完毕，倒入空气缸中讓重的殘渣沉到缸底，上面較清的溶液首先进行過濾，清液濾完后，再把殘渣過濾，濾完后用自来水洗2、3次。洗后殘渣可以丢掉，也可以用作水泥原料。

過濾是在砂濾缸中进行，砂濾缸就是普通的瓦缸或空气缸，中間加一有孔隔板，板上放一层粗布，布上堆泥砂，若是過濾冰晶石或氢氧化鋁时，砂上还要放一层布。

为了使熟料中的氧化鋁溶出得更多，而氧化砂溶出得較少，可以采取分段溶出的方案。

首先取熟料四分之三来作第一段溶出，此时，碱加入量較少，不足以与熟料中的鋁酸鈣全部发生作用。这样，大部分的鋁在这一过程溶出，而砂則溶出得較少。

其次，將第一段溶出后之渣加上剩下的四分之一熟料作第二段溶出。此时，碱用量可以由渣中的氧化鋁和熟料中的氧化鋁的和来計算，也可以用下式計算：

第二段碱重量 = 总的碱理論重量 - 第一段碱用量。

在第二段溶出时，時間尽可能縮短，这样可以防止大量的砂道入溶液。

兩段溶出的好处，就是氧化鋁的提取率高(80%以上)，溶液中含砂量低。

七、脫 矽

熟料溶出以后，所得的鋁酸鈉溶液含有相当多量的二氧化矽雜質。虽然采取分段溶出的方案，可以使溶液中的含矽量大大降低，但是为了得到品位高的氧化鋁或冰晶石，仍然需要进行脫矽的手續。

送去碳酸化以制造氧化鋁或冰晶石的鋁酸鈉溶液，其中所含氧化鋁和氧化矽的重量比不能低于 500 $\left(\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} > 500\right)$ ，这个比例叫做含矽指数。若含矽指数低，就表明矽的含量高，則以后作出的氧化鋁或冰晶石就不合規格(送去电介的氧化鋁，含矽量应在 0.1~0.2% 的範圍內)。

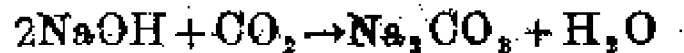
脫矽的过程是在敞口缸中进行，首先將要脫矽的溶液加热到 70°C 左右，然后加入石灰乳，并进行攪拌石灰乳的加入量为氧化鋁重量的 5% 左右。这样，矽就生成稳定的鋁矽酸鈣 ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 沉淀，这个沉淀物叫做白泥，由于顆粒較粗，容易下沉，可以采取沉降的方式除去。即脫矽过程停止攪拌以后，讓重的白泥下沉和清液分开，要是分得还不太清，再用過濾的方法將白泥除去，由于白泥中含有氧化鋁，必須从新进入燒結窯，加以回收。

脫矽剂除了用石灰乳以外，也可以用熟料，即条件和上述相同，加少量熟料到鋁酸鈉溶液中进行攪拌，也能达到脫矽的目的(即二段溶出的方法)。

脫矽以后的鋁酸鈉溶液就可送到下一道工序——碳酸化分解。

八、碳酸化分解

將脫砂以后的鋁酸鈉溶液通入二氧化碳氣，使溶液中的苛性鈉(燒鹼)變成碳酸鈉(蘇打)，其反應如下：



由於苛性鈉變成碳酸鈉以後，鋁酸鈉溶液就變得不穩定，發生水解，而得氫氧化鋁，其反應如下：



這樣一通入二氧化碳而使氫氧化鋁沉澱的過程，叫做碳酸化分解。

在製造冰晶石的時候，同樣也是通入二氧化碳氣，不同的是另外加入氟化鈉，最後的產物不是氫氧化鋁，而是冰晶石。

碳酸化最適合的溫度是70~80°C，在這溫度下得到的產物顆粒較大。

碳酸化也是在缸中進行，最好是在鉄桶中進行，才便於保持溫度。二氧化碳的來源就是燒窯時出來的煙氣，這種煙氣中含二氧化碳的濃度要看配料時是采用石灰或者石灰石而不同。配入石灰石，則二氧化碳的濃度大；若配入的是石灰，則濃度較小，約百分之十幾。二氧化碳壓力不夠不能通過，就用鼓風機。

煙氣中帶有大量的煙塵必須預先清除，否則就會把產品弄髒。除塵的設備如圖5所示，首先把煙氣引入一旋風除塵器中，使大粒的煙塵下沉，然後再引入一水塔中，水塔中裝有焦炭，氣體從下面引入，水從上面噴下，要是出來的氣體還不合格(每一立方米氣體中容許的灰塵在一克以下)，可以采取布袋過濾的方法。旋風除塵器可以用一個柴油桶作成，水塔可以用

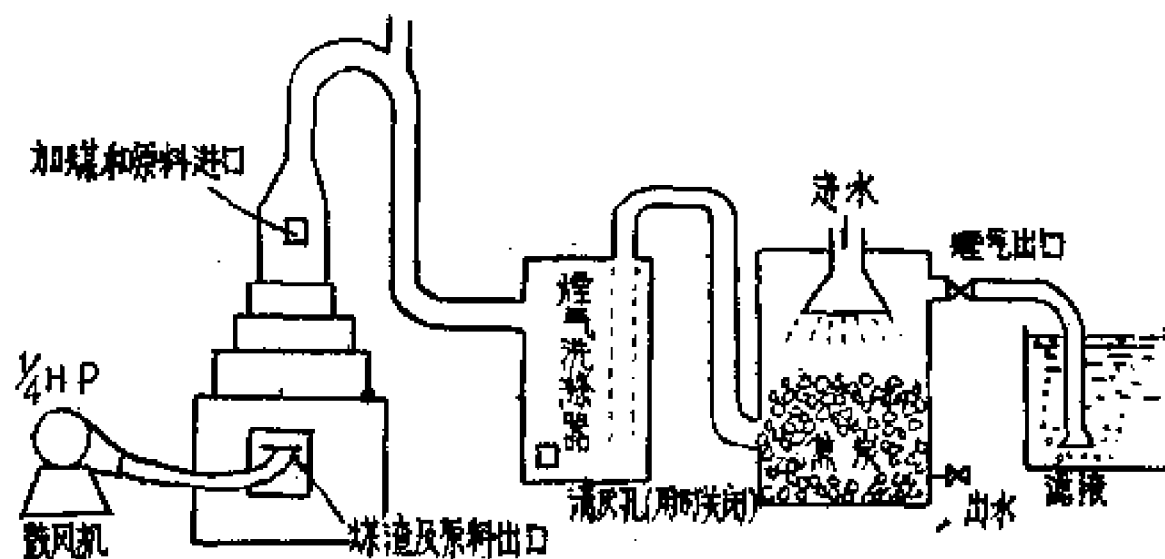


图5 除尘设备示意图

柴油桶，也可以用木桶。

碳酸化的过程是相当慢的，一般需 7—8 小时，尤其是二氧化碳浓度很稀的情况下，需要的时间更长。为了加快氢氧化铝的沉淀，可以在通入二氧化碳的时候，加入少量氢氧化铝作为种子。

在生产过程中，不采取完全碳酸化，即把溶液中的氢氧化铝全部沉淀出来。这样作的坏处在于：(1) 溶液中存在的小量二氧化矽都在碳酸化过程終了时沉出来，混入氢氧化铝中，使产品含矽量过高。(2) 过程最后沉出的氢氧化铝颗粒太小。实际上，通常溶液中还有每升 3—5 克的氧化铝时就停止碳酸化。

碳酸化结束以后得到的氢氧化铝或冰晶石过滤出来，溶液主要是含碳酸钠，经过蒸发使含量到 5—10% 以后，就循环去处理熟料；一部分经过苛性化后制成烧碱，作为制金属钠的原料。

九、氢氧化铝的焙烧

碳酸化后所得到的氢氧化铝，必需进行焙烧，赶走其中的水分，得到不易发潮的氧化铝，其对应如下：



焙燒可以在普通的火泥坩堝中進行。在 550°C 時，氫氧化鋁的水分實際已經除去，但所得的氧化鋁容易潮濕，不能用作電解的原料，所以必需保持 1000°C 以上的溫度一小時，所得的氧化鋁才不易潮濕。

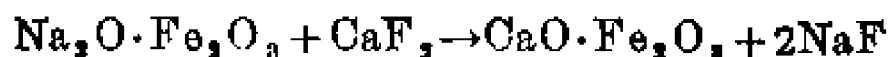
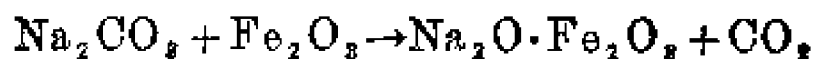
焙燒時必需加一有孔的蓋，使煙塵不致落入氧化鋁中。

較大規模的工廠，焙燒可在反射爐中進行。

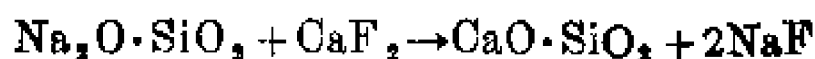
十、冰晶石的製造

冰晶石的製造可以分兩個步驟進行。

第一步是將螢石(CaF_2)加上蘇打和鐵礦石或矽藻土在高溫下進行煅燒，然後用水溶出氟化鈉，其反應如下：



或 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$



若採用螢石鐵礦和蘇打配料，其重量比為：



由於鐵礦來源方便，價錢便宜，適宜於遍地開花，現在着重加以介紹。

按照上述的比例將螢石、蘇打和鐵礦磨細稱好，混合均勻，壓塊放入土窯內煅燒到 $1000-1100^\circ\text{C}$ 半小時；冷後，將燒結塊粉碎到 $0.5-1$ 毫米大小，然後在 $50-55^\circ\text{C}$ 的溫度下用水來進行溶出，水的體積和燒結物體積之比為 $10:1$ ，希望得到每升含氟化鈉 $20-25$ 克的溶液，時間維持四十分鐘。溶出完畢後，進行過濾，殘渣扔掉，溶液進行第二步的處理以製成冰晶石。

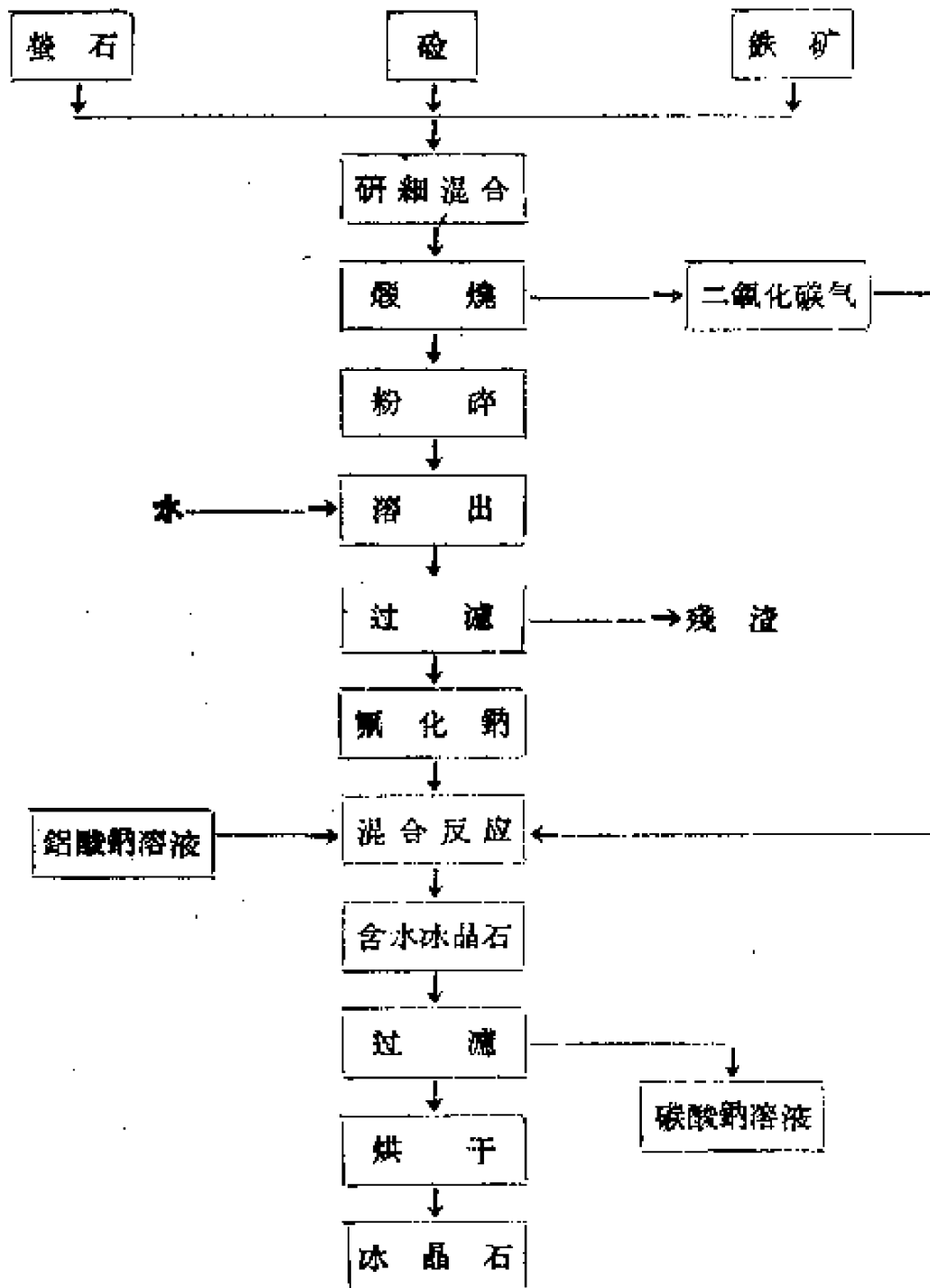


图6 制造冰晶石的过程

第二步是將制得的氟化鈉溶液加到鋁酸鈉溶液中，再通入二氧化碳，于是冰晶石就沉淀出来，其反应如下：



作用时必须保持70—80°C的温度，作用完成时间需要7—8小时，作用完毕后，將冰晶石过滤出来，进行烘干，碱溶液可以循环使用。在用鈉还原冰晶石制金屬鋁的过程中，附产的氟化鈉可以循环去作冰晶石。因此，除第一次必需用螢石碱鉄矿等制氟化鈉外，以后只要少量制造补充損失就够了。

制造冰晶石的过程见图6。

十一、土法煉鈉

我們的土法鍊鋁系采用鈉还原法，因此土法鍊鈉也就是土法鍊鋁必不可少的工序之一。这样一来，土法鍊鈉的經濟指标也就在很大程度上决定着土法鍊鋁的經濟指标。

我們在实验室内对土法鍊鈉获得成功，即进行較大規模的試驗，經過多次試驗証明这一操作方法和設備是可以行的，但由于時間短促，尙未能进行比較系統的試驗，因而可以想象这一操作方法和設備一定还有很多需要改进的地方，当我们把这个初步的方法介紹出来以后，經過各方面的改进和提高，我們相信在很短的时間內一定会得到更大的成功。

1. 操作方法及設備簡介

我們是用氫氧化鈉加碳还原来制取金屬鈉，并加入一定量的鉄粉或鉄屑作为催化剂（也可以不加），这个反应是按照下列反应进行的：



氫氧化鈉採用工業品（在正常生產時可用碳酸鈉加石灰製備），碳採用焦炭粉。先將焦炭和鐵粉拌合後，再將氫氧化鈉加入混合；此後，放入反應器內在 300°C 以下脫水約5小時以上，待其脫水完了，密閉反應器升高溫度，當溫度升高到 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 之間就開始反應。我們為了避免由於反應進行過於劇烈而沖開系統管道接頭，因而採取控制升溫。在4~5小時內逐漸將溫度升高至 950°C 左右，並保持1~2小時，以保證反應完全。在配料時我們使用了過量的碳。理論配合量氫氧化鈉與碳粉的比例應為10:1 $\frac{1}{2}$ ，但我們使用5:1，加入鐵粉的量為碳粉的 $\frac{1}{10}$ 。反應終了時在反應器內剩有未經反應的碳和反應產物碳酸鈉，反應發生的氣體經過管道逸出。上面所列举的配合量是我們初步得到的結果，是否是最理想的配合量，尚待今後進一步的試驗和廣大羣眾的創造。

我們使反應所產生的氣體經過一組串聯（包括三個大空瓶，一只盛滿火油，另兩只為空瓶）的大瓶。一方面以示反應速度，另一方面可以防止當反應器內反應終了，溫度降低，產生負壓時空氣倒流。我們採用的是不連續生產，每次停火時要防止空氣倒流，以免空氣進入反應器內發生爆炸，如是連續式生產這個問題即不存在。同時也正因為上述原因使我們在操作時要保持整個系統密閉，因而增加了設備和操作上的困難。

我們用的反應器是用廢鋼筒改裝而成，其示意圖如圖7，鋼筒是放在耐火磚砌的加熱爐中加熱，加熱爐的示意圖如圖8。

鈉的收集是用鋼管制的收集器，當反應器內溫度升高至 880°C 以上超過鈉的沸點時，鈉的蒸汽就從連通收集器的管中流出，但由於管道的溫度已降低到鈉的沸點以下，因此鈉又開始冷凝。但管道的溫度必須保持在 97°C 以上，以便這時的鈉尚

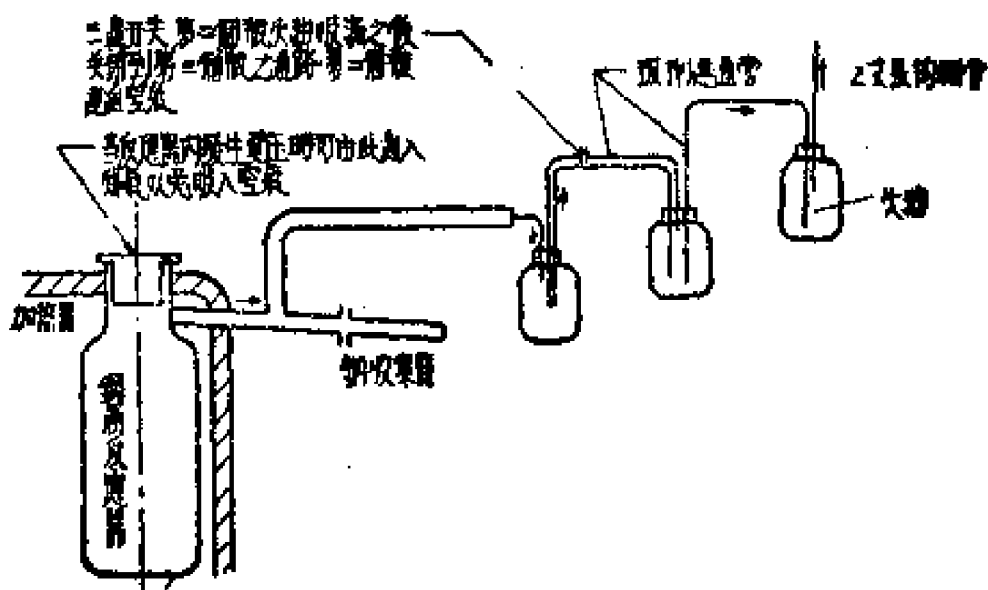


图 7 反应器示意图

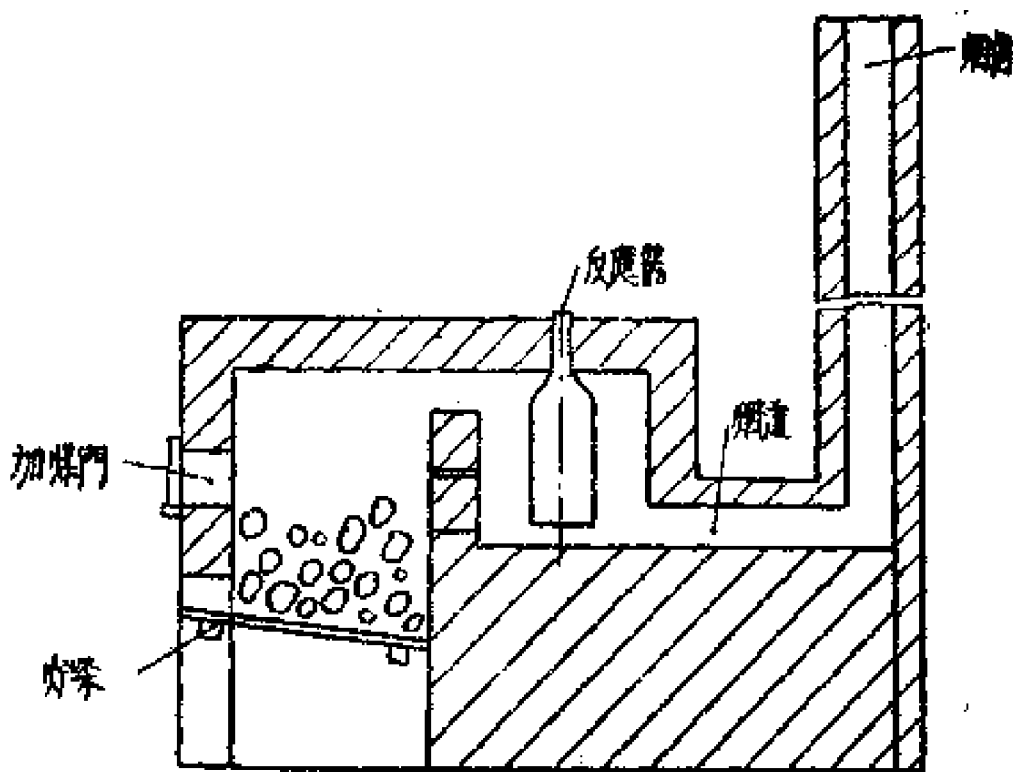


图 8 加热爐示意图

成溶体状态，可从冷凝管流入收集器。待炉内温度降低就可取下收集器，从收集器中取出金属钠，放入火油内储存（切勿放置在空气中以及和水相接触，以免爆炸）。

加热炉是用耐火砖砌成的，以煤为燃料。反应器直接与火

焰接触，在反应器外涂以耐火泥以减少鋼筒的剝落。在低温脫水时，我們采用二煤作为燃料。

2. 經濟指标

由于我們的設備小而又是断續生产，因而热效率低和收失率不正常也是可以理解的。我們一次試驗的收失率約为15%。我們制得150克鈉，耗煤約50公斤。从經濟角度来看，这样的数字是不能令人滿意的，但根据我們的估計要达到每1吨鈉耗煤量降低到30吨以下，可以从增加生产率和降低煤耗兩方面着手。

(1) 我們这次試驗并未裝滿整个容器，反应是在低温下进行的，操作是不連續的，在大量生产时这些問題都应糾正，因此把产率提高3~4倍是有可能的。

(2) 我們这次試驗所用的反应器較小，显然这样的加热炉可以加热比現在所用的加热器大4~5倍，而小加热炉改大2~3倍，热效率也可以大大提高。

根据这些有利因素，再加上推广到羣众中去以后，在集体的創造下，我們相信产量和煤耗量一定可以降低到小于1:30。也就是說制取一吨鈉只需要30吨以下的煤。

(3) 安全生产。鈉是活潑的金屬，在空气中即进行氧化，遇水即着火爆炸。因此在操作时不应將金屬鈉曝露在空气中，而应放入裝有火油的瓶中。尤其应特別注意在操作場所或儲存鈉的場所更应与水隔离。如遇火災切勿用水及其他灭火器撲灭。只能用干的碱粉、焦炭或黃沙灭火。在反应器中逸出大量的氫气，氫气在常温时是不会和空气中的氧起作用，但当温度升高至 700°C 或某一部分升高至 700°C 即起劇烈的反应而爆炸。因此应特別注意勿使氫氣着火和使反应器在高温时成負压倒

吸。逸出的氫氣應使其逸向空中点火燒掉，勿使在房屋內集聚。以免达到一定濃度后遇火即会爆炸。

在不連續的制鈉操作中，燒到 400°C 以前鈉收集器中可能冷凝水分，因此在燒到 400°C 時，可把鈉收集器取下，調換一個。

我們的試驗是不連續的，但在正式建廠生產時一定要採取連續式生產，因此對上述的裝置必須加以改裝，我們正在和有關方面联系准备在一、二个重点廠內建立一套連續生產的設備。

根据我們已經獲得的經驗，大型設備的反應器可以用鑄鐵做，在鑄鐵反應器外面塗一層耐火泥可以起保護作用。由于試驗時間還短，我們尚難确切說出反應器的使用壽命，但如果在鐵罐上塗鋁，可使用數月之久^①。

我們的加熱爐是用耐火磚砌成的。在工廠中建爐時可考慮採用青磚砌建，并在青磚表面加塗一層較厚的耐火泥來保護。

十二、煉金屬鋁

金屬鋁是用冰晶石加金屬鈉製造的，反應如下：



為了降低冰晶石的熔點，我們加入了氯化鈉，也可加一些氯化鉀。將原料冰晶石和氯化鈉，氯化鉀混合，在鐵坩堝中

① 塗鋁方法，請參閱下列資料：

何藻祥等	機械製造	1958年	第4期42~44頁。
朱 斌等	機械製造	1958年	第1期23~26頁。
張 一 公	哈爾濱工業大學學報	1950年	3月號。

熔化，热到 800°C 左右，加入金屬鈉就发生作用生成金屬鋁和氟化鈉。可在热时流出或冷后取出。

在冰晶石和鈉作用制金屬鋁方面，我們仅在實驗室中制得金屬鋁，尙未順利地大規模生产。因此尙不能提出具体的設備、条件和操作方法，但有几点意見，仅供各地試制时参考：

(1) 坩堝必須密閉，否則鈉会燃燒而不能得到金屬鋁。

(2) 鈉遇到水会爆炸，因此冰晶石和食鹽都应加热干燥以后，才和鈉放在一起。

(3) 温度不可太高，以紅色($700\sim 850^{\circ}\text{C}$)为度，如果燒到亮黃色(870°C 以上)，金屬鈉就要沸騰，汽化。

(4) 冰晶石和金屬鈉的比例理論上是210比69(重量)，但据我們初步試驗，冰晶石应过量一倍以上。否則开鍋时未用完的金屬鈉会燃燒。

(5) 坩堝材料是一个問題，用鉄坩堝結果較好，但产品可能混入鉄(根据我們的經驗，如果鋁液已沉到底部和鉄接触很長時間，則鋁中混入鉄，若鋁液成小球狀在底部，沒有和鉄底致密接触，則質量較好，因此我們建議使坩堝底部冷一些，这可能使冰晶石冷凝在底上，則鋁的質量可以提高)。

(6) 由于采用金屬鈉作还原剂，必須注意安全，操作人員須戴面罩，以防万一金屬鈉濺出燒伤面部。

(7) 金屬鈉較危險，不許遇水，也不許在空气中加热，应保存在火油內貯存在密閉容器中。工厂中不要貯存大量鈉，应随生产随使用，以保安全。

目前用鈉和冰晶石制鋁过程中，尙存在一个未解决的技术問題，即有一部分鋁成小球狀不易汇集，影响鋁的收率，这可能和熔鹽的比重、粘度有关，目前我們正在进行研究解决这一問題。

附录 原料化驗方法

粘土及煤灰中氧化鋁氧化矽的測定法

試劑:

(1) 甲基紅指示劑——取 20 毫升酒精，加入少量甲基紅指示劑至溶液呈深紅色即可。

(2) 1N 中性草酸鉀溶液——稱取 46 克化學純中性草酸鉀 ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$) 溶解於水，稀釋至 500 毫升。

(3) 2N 氯化鎂中性溶液——稱取 50 克化學純氯化鎂結晶 ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) 溶解於水，稀釋至 500 毫升。

(4) 化學純氟化鈉。

(5) 1N 標準鹽酸溶液——83 毫升濃鹽酸稀釋至 1,000 毫升，再測定濃度。

(6) 1N 標準氫氧化鈉溶液——稱取 40 克氫氧化鈉溶於水稀釋至 1,000 毫升。

1. 氧化鋁測定。在鐵坩鍋內，先置 10 克 $NaOH$ ，加熱熔融後，稍冷，稱入試樣 1 克，再加熱至熔融，約 10~15 分鐘後，稍冷卻。連坩鍋置於燒杯內，加熱水 50~100 毫升，加熱待熔塊全部溶出。取出坩鍋，用水洗滌、過濾，燒杯及濾紙用承各洗滌三次，濾液用鹽酸 (1+1) 中和至甲基紅變色 (甲基紅約加 0.5 毫升)，再加過量使溶液澄清。煮沸、冷卻後，加入 1N $NaOH$ 使它剛變黃色，然後加入 25 毫升 1N 標準 HCl 溶液，50 毫升中性草酸鉀溶液，以及 50 毫升中性氯化鎂溶液，用 1N $NaOH$ 逐滴滴定至甲基紅變黃色。同時進行一試劑的空白測定。從消耗的标准鹽酸中計算 Al_2O_3 的含量，計算公式為：

$$\% Al_2O_3 = \frac{0.017 \times (25 - 1N \text{ NaOH 消耗毫升數} - \text{空白消耗毫升數}) \times 100}{\text{樣品重(1克)}}$$

2. 氧化矽測定。將測定鋁後的溶液，移入塗臘的白色大瓷碗內，用竹筷攪拌，加入 1N HCl 40 毫升，再加入飽和 NaF 溶液 300 毫升，乙醇 25 毫升，攪拌 1~2 分鐘後，加 1N $NaOH$ 溶液回滴，至紅色消失為止，

且同时进行 NaF 的空白测定。从消耗的标准盐酸中计算的含量，计算公式为：

计算：

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{0.01502 \times (40 - 1N \text{ NaOH 消耗毫升数} - \text{空白消耗毫升数}) \times 100}{\text{样品重(1克)}}$$

空白测定法。在400毫升烧杯内，加入100毫升水，加甲基红约0.5毫升，加 HCl(1+1) 1 滴，煮沸，冷却后加入 1N NaOH 使它刚变黄色，然后加入 5 毫升 1N 标准 HCl 溶液，50 毫升中性草酸钾溶液，以及 50 毫升中性氯化镁溶液，用 1N NaOH 逐滴滴定至甲基红变黄色，所消耗的标准盐酸毫升数，即测定 Al_2O_3 时试剂的空白。

计算：测定 Al_2O_3 时，试剂空白消耗 HCl 毫升数 = 5 - 1N NaOH 消耗毫升数。

又将测定 Al_2O_3 试剂空白后的溶液，移入涂腊的白色大茶碗内，用竹筷搅拌，加入 1N HCl 5 毫升，再加入饱和 NaF 溶液 毫升，乙醇 25 毫升，搅拌 1~2 分钟后，加 1N NaOH 溶液回滴，至红色消失为止。所消耗的标准 HCl 毫升数，即试剂 NaF 的空白。

计算：测定 SiO_2 时，试剂空白消耗毫升数 = 5 - 1N NaOH 消耗毫升数。

如所配 NaOH 标准溶液，不是 1N，必须做一校正，以测定 1 毫升 NaOH 相当于 1N 标准 HCl 溶液的毫升数。

测定法：在烧杯内，自滴定管注入 10 毫升 NaOH 溶液，加水 100 毫升及甲基红 2 滴，用 1N 标准 HCl 回滴，至溶液刚呈红色为止。所消耗的 HCl 毫升数，除以 10，即 1 毫升 NaOH 相当于 1N 标准 HCl 的毫升数，在以上计算时，须加以校正。

石灰石中氧化钙的测定

试剂的配制

标准高锰酸钾 KMnO_4 0.2N 称 6.4 克， KMnO_4 溶解于水中移置入 1,000 毫升容量瓶中稀释至刻度，混合。

操作手续：

称0.5克样品，放入400毫升烧杯中，加10毫升水，加10毫升鹽酸，加热溶解，加150毫升水，加2克草酸鉀，加热溶解。加五滴甲基紅，加氫氧化銨中和至溶液，从紅色变为黄色。过量五滴，煮沸，冷却到室温过滤，水洗烧杯三次，洗沉淀三次，將沉淀放于原烧杯，加200毫升沸水，加10毫升硫酸(1+1)攪拌至沉淀溶解。用标准高錳酸鉀滴定至溶液变为粉紅色。

$$\text{計算：}\% \text{CaO} = \frac{0.2 \times 0.028 \times \text{滴定用去 } \text{KMnO}_4 \text{ 毫升数} \times 100}{\text{样品重}(0.5)}$$

分析室的基本設備

氫氧化銨 (NH ₄ OH)	500克	容量瓶	1,000ml	1只
氫氧化鈉 (NaOH)	500克	燒杯	400ml	4只
硫酸 (H ₂ SO ₄)	500克	表面皿	9cm	4块
硝酸 (HNO ₃)	500克	玻璃棒		2根
鹽酸 (HCl)	1,000克	漏斗	9cm	2只
中性草酸鉀(K ₂ C ₂ O ₄)	25克	漏斗架		1只
氟化鈉 (NaF)	500克	吸管	25ml 吸 50ml各	1支
氯化鎂 (MgCl ₂)	250克	滴定管	50ml	1支
甲基紅	1克	碱滴定管	50ml	1支
		小手秤	5公分 30公分各	1支
乙醇 (C ₂ H ₅ OH)	500克	洗瓶	500ml	2只
鐵坩堝 (30ml)	2只	量筒	10ml、50ml各	1只
		濾紙		1盒

