

本书详细阐述了生产工艺和操作方法，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，而侧重介绍了生产操作，并讲解了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；熟料烧结；熟料溶出与脱硅；分解与蒸发；氢氧化铝焙烧和氧化铝生产分析。

这是其中《熟料溶出与脱硅》分册。

参加编写的人员有：谭鸿喜（执笔）、赵云峰、王恩波、杨叙伦、景寇学、方德文、蒋玉峻等。中南矿冶学院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
熟料溶出与脱硅
《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 4 7/8 字数 125 千字

1975年12月第一版 1975年12月第一次印刷

印数0,001~4,600册

统一书号：15062·3212 定价（科二）0.43 元

概 述

一、熟料溶出与脱硅的目的和任务

经过烧结的碱石灰熟料，其主要成分为铝酸钠 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、铁酸钠 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 及硅酸二钙 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)。此外，根据配料和烧成制度的不同，还可能有少量的铝硅酸钠 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{SiO}_2$)、铝酸钙 ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$)、铁酸钙 ($\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 及钛酸盐 ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 及 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$) 等。

熟料溶出与赤泥分离的目的有以下三个：

第一、使熟料中的氧化钠 (Na_2O)、氧化铝 (Al_2O_3) 尽可能完全地转入溶液，以获得较高的溶出率；

第二、使溶液与不溶物（赤泥）尽快地分离，以减少氧化铝和碱的化学损失；

第三、使分离后的赤泥，尽可能地用热水洗涤干净，以减少碱和氧化铝的机械损失。

由于分离后的粗液含有一定量的二氧化硅（3~6克/升）与浮游物，影响产品质量，因而必须脱硅并分离硅渣。脱硅与硅渣分离的目的有以下两个：

第一、使溶液中的二氧化硅尽可能脱掉，获得较高的脱硅指数，以提高碳分的分解率，减少生产中氧化铝的循环量；

第二、硅渣分离后的精液含铁和悬浮物尽可能少，以保证氢氧化铝 ($\text{Al}(\text{OH})_3$) 的质量完全合乎要求。

无论是熟料溶出与赤泥分离，还是脱硅与硅渣分离，在达到各自目的的前提下都应尽可能地减少原材料的消耗，减少蒸汽、电力的消耗，节省人力，保证设备连续安全运转，以提高劳动生产率 and 设备产能，降低生产成本。

二、熟料溶出与脱硅的工艺流程

由烧结工序送来的经过破碎后粒度不大于50毫米的熟料，经过板式机计量，送入球磨机；一次赤泥洗液、碳分母液、种分母液分别经闸流量计计量后，与熟料按一定比例配合加入球磨机进行研磨和溶出。磨后浆液进入分级机，粗粒返回球磨机继续磨细。溢流经溶出槽用泥浆泵送到分离槽，进行赤泥分离。

赤泥分离后的底流流入底流槽，再经四次反向沉降洗涤（热水由后面加入）。一次洗液返回球磨机前的闸流量计中，洗后的赤泥加入循环水送赤泥堆场。赤泥分离所得溶液（粗液）送去脱硅。

粗液在脱硅机中于7公斤/厘米²的压力下进行脱硅。脱硅后的浆液再用沉降槽、叶滤机分离。分离后硅渣送到拜耳法赤泥洗涤工序，与拜耳法赤泥一道洗涤。分离后溶液（精液）送分解工序进行分解。

熟料溶出与脱硅的工艺流程如图1所示。

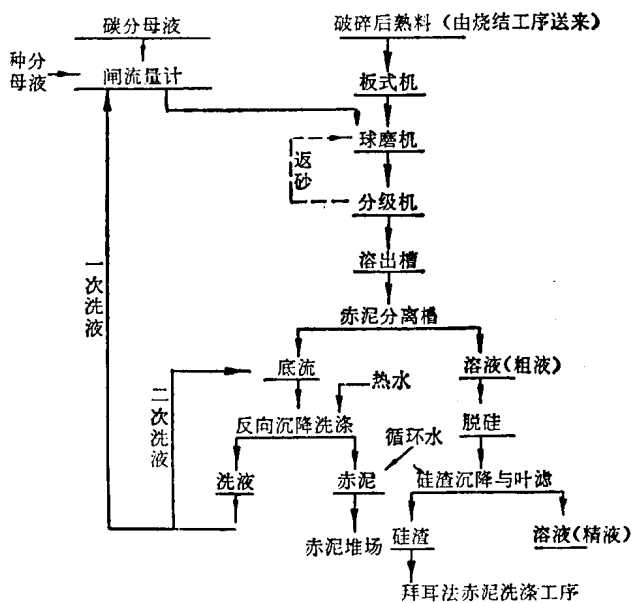


图1 熟料溶出与脱硅工艺流程

第一篇 熟料溶出

第一章 熟料溶出的原理

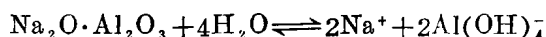
生料烧成与熟料溶出是决定烧结法系统经济效果的最主要的两个环节。如果熟料质量不好，固然会使溶出率降低，若溶出制度选择不当，尽管熟料质量良好，由于溶出过程一系列二次反应的结果，也不可能得到良好的溶出效果。所以选择最适宜的溶出制度，是十分重要的。为了获得良好的溶出效果，必须了解熟料各成分在溶出过程的行为。

第一节 溶出时主要成分的化学反应

熟料中主要成分是铝酸钠、铁酸钠和硅酸二钙等，它们在溶出时的行为分述如后。

一、铝酸钠

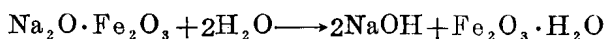
铝酸钠极易溶于热水中，在冷水中却溶解得较慢。溶出反应如下：



此反应是放热反应。

二、铁酸钠

铁酸钠不溶于水、苏打、苛性碱及铝酸钠溶液中，但与水接触则发生水解生成氢氧化钠。反应式如下：



此反应是吸热反应。

温度是影响铁酸钠水解的重要因素。在低温下（35℃以下）铁酸钠的水解速度极慢，随着温度的增高，铁酸钠的水解速度加

快。但即使在较高的温度下，铁酸钠的水解速度也比铝酸钠的溶出速度慢得多。因此熟料中若含大量的铁酸钠，溶出时间的选择，依铁酸钠的水解完全程度而定。

表 1 列出的是30分钟内用水溶出铁酸钠得到的数据。

溶出温度对铁酸钠水解速度的影响 表 1

溶出温度(°C)	95	85	75	65	55	45
水解率(%)	90	88	85	75	35	26

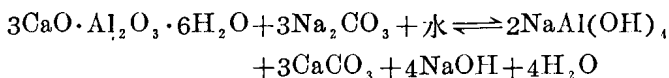
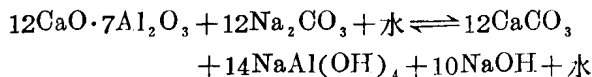
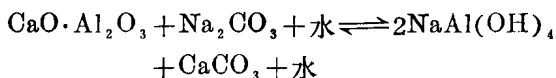
溶出液的碱浓度及熟料粒度对铁酸钠的水解都有影响。用碳酸钠、苛性钠及铝酸钠的稀溶液溶出时，由于溶液中 Na^+ 的存在，铁酸钠的水解速度比在纯水中为慢。

铁酸钠水解生成氢氧化钠，使溶液中苛性比值升高，增加铝酸钠溶液的稳定性。

熟料溶出的实质是使熟料中的铝酸钠溶入溶液，使铁酸钠在溶出过程中水解生成氢氧化钠进入溶液。因此铝酸钠的溶解和铁酸钠的水解成为溶出过程中的主要反应。

应该提到，当采用低碱高钙配料时，熟料中还有一定数量的铝酸钙，其中氧化铝的溶出程度对氧化铝的溶出率也有影响。

铝酸钙以及在溶出时水化生成的铝酸钙水合物 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 都能溶于苏打溶液中。反应式如下：



氢氧化钠溶液也能分解铝酸钙，但其作用程度远低于苏打溶液。这是由于氢氧化钙的溶解度大于碳酸钙的溶解度，氢氧化钙和铝酸钠溶液生成铝酸钙水合物的逆反应也相当强烈的缘故。

三、硅酸二钙

在碱石灰烧结熟料中，硅酸二钙主要是以 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 形态存在。实验研究和生产实践都证明：它的分解是使已经溶出的氧化钠和氧化铝又进入泥渣而损失的根源。由于硅酸二钙在溶出时的行为，对于烧结法生产的技术经济指标（氧化钠和氧化铝的溶出率）影响很大，因此冶金工作者对此做过大量的实验研究工作。但是，至今仍未取得完全一致的结论。

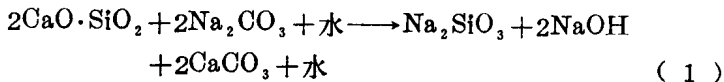
$\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 与铝酸钠溶液中的氢氧化钠、碳酸钠及铝酸钠都会发生反应。对于这类反应及由此引起的一系列反应，在工厂内称它们为二次反应或副反应，而将熟料中的氧化铝和氧化钠进入溶液称为一次反应或主要反应。由此导致氧化铝、氧化钠的损失，称为二次反应损失或副反应损失（在烧结过程中，由于氧化铝和氧化钠没有完全化合成相应的铝酸钠和铁酸钠而造成的损失为一次损失）。国外在工业条件下，氧化铝的这一损失常达 6~10%，而当溶出制度选择不当时，有时还要更大。

我国科研部门曾做过鉴定。他们将溶出半小时的赤泥放在岩石显微镜下观察，证明赤泥的主要成分是 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 。但若溶出时间较长，则 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的数量减少，而在 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 结晶外围，生成他种物质的微细结晶，同时赤泥中氧化铝含量也大为增加。因此他们得出如下结论：二次反应主要是 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 和铝酸钠溶液的化学作用。

这一结论与生产实践得出的结论是一致的。

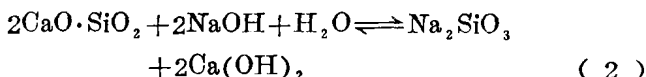
下面讨论 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 与碳酸钠、氢氧化钠、铝酸钠溶液之间的作用。

（一） $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 与碳酸钠溶液的作用



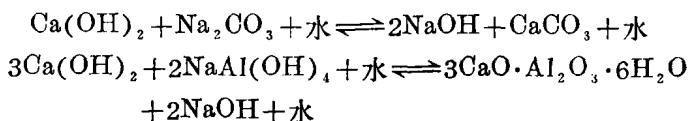
上述反应比较强烈，用含 Na_2CO_3 100 克/升的苏打溶液溶出 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ，二氧化硅的平衡浓度为 8~10 克/升。

(二) $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 与氢氧化钠溶液的作用



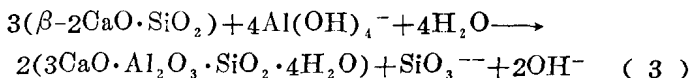
在 Na_2O 浓度相同情况下, 此反应不如反应 (1) 强烈。比如: 用含 NaOH 100 克/升的苛性碱溶液溶出 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 二氧化硅平衡浓度仅为 0.2 克/升。这是因为氢氧化钙的溶解度较碳酸钙的溶解度大的原因。

但是氢氧化钙在苛性碱溶液中的溶解度随氢氧化钠浓度的增加而减小, 因而用高浓度苛性碱溶液溶出 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 时, 溶液中二氧化硅含量将会增加。另外, 氢氧化钙被溶液中的碳酸钠或铝酸钠所消耗 (反应如下), 上述反应也能进行到更大程度。

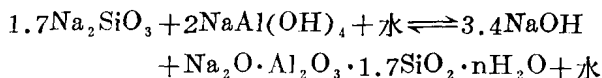


(三) $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 与铝酸钠溶液的作用

铝酸钠也可能直接和 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 作用。由于 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 溶解度较大, 当有 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 存在时, 溶液中的 Ca^{++} 和 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 OH^- 的浓度乘积大于水化石榴石 ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$) 的溶度积, 因此可能有下列一类反应发生:



由于 (1) (2) (3) 式生成硅酸钠 (Na_2SiO_3), 使溶液中硅酸钠越来越多, 当达到一定浓度时, 在高温下发生以下脱硅反应:



由上可见 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 能为溶液中的碳酸钠、氢氧化钠、铝酸钠所分解。根据质量作用定律及动力学观点, 可以肯定, 溶液中这些成分的浓度越大, 温度越高, 接触时间越长,

β -2CaO·SiO₂ 被分解的程度也愈大，二次反应损失也就愈大。这些将在第二节详细讨论。

(四) 二次反应过程和产物

上述分解 β -2CaO·SiO₂ 的三种成分中，哪一种是主要的？二次反应产物到底是什么？国内外各研究者存在着意见分歧。这些研究者的意见分歧，主要是由于控制条件的不同和检测方法的误差而引起的。

试验研究资料及我国的生产实践证明：在我国的生产条件下，造成二次反应损失的根本原因是熟料中的 β -2CaO·SiO₂ 在溶出、分离过程中被氢氧化钠所分解，其分解产物硅酸钠和氢氧化钙又与铝酸钠相互作用生成含氧化铝的不溶物进入赤泥的结果。我国采用低苛性比值溶出之所以能显著提高净溶出率，十分有力地说明氢氧化钠对二次反应的影响程度。

虽然碳酸钠与 β -2CaO·SiO₂ 的作用比氢氧化钠的作用强烈，但在我国生产条件下，溶出液的碳酸钠浓度在 30 克/升以下（只能满足苛化的需要），远较氢氧化钠浓度为低，溶出温度也不太高，故在一定程度上限制了碳酸钠对 β -2CaO·SiO₂ 的分解作用。当然，也不象有些研究者所认为的那样：碳酸钠对二次反应之所以能起促进作用只是因为它起了促进脱硅的作用，生成溶解度比沸石型化合物（ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ）更小的方钠石型化合物（ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ ）之故。应该认为：在溶出、分离过程中，碳酸钠也会分解 β -2CaO·SiO₂ 的（这由溶出初期加入碳酸钠后，溶液中二氧化硅浓度上升可以看出来），但和氢氧化钠对 β -2CaO·SiO₂ 的分解作用比较，它不是主要的。

因而二次反应过程大致可以归纳如下：

1. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2$
2. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{水} \longrightarrow 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3 + \text{水}$
3. $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaAl}(\text{OH})_4 + \text{水} \rightleftharpoons 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} + \text{水}$

4. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{水} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaOH} + 2\text{CaCO}_3 + \text{水}$
5. $3(\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 4\text{NaAl}(\text{OH})_4 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaOH}$
6. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{水} \rightleftharpoons 3\text{CaCO}_3 + 2\text{NaAl}(\text{OH})_4 + 4\text{NaOH} + \text{水}$
7. $1.7\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaAl}(\text{OH})_4 + \text{水} \rightleftharpoons 3.4\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{水}$
8. $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + x\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{水} \rightleftharpoons +3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2x\text{NaOH} + \text{水}$
9. $\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{水} \longrightarrow \text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{水}$

应该指出，以上一系列反应 2 和 6 式是有益的，其它所有反应都造成二次反应损失。其中 1, 3, 7, 8 四个反应危害最大。

二次反应产物主要是 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 所组成的固溶体（水合铝硅酸钙），另外还有少量的铝硅酸钠（ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，只是在当温度高，溶出后期才形成）。有时有少量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，这是由于铝酸钠溶液自发分解产生的。

第二节 影响熟料中氧化铝和氧化钠

溶出率的主要因素

影响熟料中氧化铝和氧化钠溶出率的因素很多，一般说来有以下几个方面。

一、熟料的性质

（一）熟料铝硅比（ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ，简写为 A/S）

熟料铝硅比对熟料中氧化铝和氧化钠的溶出率的影响很大。

表 2 是熟料铝硅比对溶出率的影响。

从表 2 可知，熟料溶出率随着熟料铝硅比的降低而降低。对

熟料A/S对溶出率的影响

表 2

熟 料 A/S	工 业 溶 出 率			
	Al ₂ O ₃		Na ₂ O	
	范 围	说 明	范 围	说 明
1.2~2.0	88~89%	A/S提高0.4, 溶出率提高1%	92~93%	A/S提
2.1~2.7	89~90%	A/S提高0.3, 溶出率提高0.5%	93.5~94.5%	高1.0,溶
2.8~3.3	91~94%	A/S提高0.2, 溶出率提高1.5%	94.5~96%	出率提高 2 %

此可以作如下解释：熟料铝硅比低，在烧结初期形成的铝硅酸钠就多，而分解铝硅酸钠需要较高的温度和较长的时间；即使分解的程度相同，未分解的绝对量也有所增加。所以熟料铝硅比低，氧化铝和氧化钠的溶出率也低。

另外，熟料铝硅比低，也说明熟料中 β -2CaO·SiO₂含量高，因而溶出时二次反应也较强烈，使二次反应损失增大。

（二）熟料的烧结度

熟料的烧结度对氧化铝和氧化钠溶出率的影响非常明显。下面是我国某铝厂取13~14个班的黄料和烧结料所作的工业溶出率对比试验的平均结果（表3）。

试验条件：

调整液：使用每班的现场调整液

溶出温度：90°C

溶出液固比：3.5

溶出时间：0.5小时，2小时

熟料细度：通过0.0315毫米筛（相当60*筛）残留16%。

从试验可以看出以下几点：

1. 黄料比烧结料溶出率低：半小时的初溶出率氧化铝低7.6%，氧化钠低2%；2小时的溶出率氧化铝低9.1%，氧化钠低4.2%。

2. 黄料比烧结料在溶出过程中损失为快：两小时比半小时氧

黄料和烧结料的溶出率的比较

表 3

溶出0.5小时 Al_2O_3 溶出率(%)			溶出2小时 Al_2O_3 溶出率(%)			
烧 结 料	黄 料	差 值	烧 结 料	黄 料	差 值	2小时比0.5小时 Al_2O_3 损失增加: 烧 结料为1.7%, 黄料 为3.2%
94.3	86.7	7.6	92.6	83.5	9.1	

溶出0.5小时 Na_2O 溶出率(%)			溶出2小时 Na_2O 溶出率(%)			
烧 结 料	黄 料	差 值	烧 结 料	黄 料	差 值	2小时比0.5小时 Na_2O 损失增加: 烧 结料为1.3%, 黄料 为3.0%
95.8	93.8	2.0	95.0	90.8	4.2	

化铝损失增加3.2%，氧化钠损失增加3.0%，这说明黄料反应不完全，二次反应更强烈。

我国另一铝厂为了摸清黄料对生产指标的影响，也曾进行过测定。现将正常烧结熟料与掺了30%黄料的该种熟料的溶出率的比较数据列于表4。

黄料对溶出率的影响

表 4

熟料名称	$\eta_{A初}(\%)$	$\eta_{A分}(\%)$	$\eta_{A净}(\%)$	化 学 损 失 分 布		
				未溶出部分 (%)	二次反应损失 (%)	合 计 (%)
正烧结熟料	89.03	80.68	81.4	10.97	7.63	18.6
正烧结熟料 +30%黄料	84.07	74.37	73.11	15.93	10.96	26.89

注: 1. 生产所用赤泥分离设备为沉降过滤器。

2. $\eta_{A初}(\%)$ ——氧化铝初溶出率, 在分级机溢流口取样。

$\eta_{A分}(\%)$ ——氧化铝分离溶出率, 在沉降过滤器底流口取样。

$\eta_{A净}(\%)$ ——氧化铝净溶出率, 在末次洗涤底流口取样。

由表4也可看出: 黄料不但有更多的氧化铝未溶出, 二次反应损失的氧化铝也多, 掺30%黄料后比不掺黄料的正烧结料氧化铝净溶出率降低9.29%。

黄料之所以降低溶出率，可以这样解释：熟料中氧化铝和氧化钠溶出的先决条件是在熟料溶出的条件下二者必须是可溶的，铝矿石中的氧化铝，大部分是呈一水硬铝石（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ）存在，在熟料溶出的条件下不可能溶入溶液。因而在碱石灰烧结中我们添加碱和石灰（或石灰石），使氧化铝和氧化钠分别变为铝酸钠和铁酸钠，以便熟料溶出时溶入溶液。如果熟料窑内烧结温度不够或烧结时间不够，则反应不完全，生成的不是铝酸钠和铁酸钠，当然溶出率就低。混联法（或串联法）生产氧化铝的熟料，其原料主要是拜耳法的赤泥和硅渣，而氧化铝和氧化钠在拜耳法赤泥和硅渣中，主要是呈钠硅渣（ $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1.7\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）和钙硅渣（ $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1.7\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）存在。若烧结温度太低或烧结时间太短，二者分解不完全，溶出时就会进入赤泥，造成氧化铝和氧化钠的损失。

除此之外，黄料易使赤泥变性（膨胀、粘结），给分离和洗涤带来困难，这也使氧化铝和氧化钠的净溶出率降低（这在后面将要谈到）。

如果熟料过烧结，氧化铝和氧化钠溶出率也会降低。原因是：第一，烧结时生成的铝酸钠在高温下（尤其是 1300°C 以上）会分解生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Na_2O ，前者不溶于酸、碱，后者挥发；第二，物料在高温下，容易生成含氧化铝（或含氧化钠）的三元化合物，熟料溶出时三元化合物一般不容易溶出来；第三，过烧结料物料熔化，硬度很大，湿磨时产量下降，溶出时溶液不容易渗透进去。因此，过烧结熟料，溶出率也低。

正烧结熟料，无论在化学性能上还是物理性能上都有利于溶出率的提高。

（三）熟料配比

熟料配比是决定熟料中物相的基本条件。如上所述，碱石灰烧结法是希望熟料中氧化铝化合成铝酸钠，氧化铁化合成铁酸钠，二氧化硅化合成硅酸二钙。故熟料配方一般都采用分子比 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1$ （简写为 $N/R=1$ ）， $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2$

(简写为 $C/S=2$)，即所谓饱和配料。然而，事物有它的共性，也有它的个性。由于熟料所用的原料成分、性质不同，在饱和配料附近，有的偏高，有的偏低。如我国有的铝厂熟料配方采用 $N/R=0.92\sim 0.95$ 、 $C/S=2.03\sim 2.07$ ，而另一铝厂采用 $N/R=0.92\sim 1.00$ 、 $C/S=2.05\sim 2.15$ 。

一般说来，高碱熟料（即 $N/R>1$ ）不但氧化钠溶出率较低（因可能形成 $mNa_2O \cdot nCaO \cdot pSiO_2$ 三元化合物），而且会引起溶出液苛性比值升高（尤其是在熟料含铁很高的情况下）增加二次反应损失。高钙熟料（即 $C/S>2$ ）氧化铝净溶出率比标准溶出率差值较大，这是因为：第一，生成铝酸钙的可能性大（尤其是低碱高钙配料时），因而氧化铝溶出时损失也大；第二，苛化反应结果，也会使溶出液苛性比值升高，增加二次反应损失；第三，熟料中游离氧化钙（ CaO ）多，会使赤泥沉降性能因而变坏。

低碱低钙熟料（尤其是当熟料中 $N/A<1$ 、 $C/S<2$ 时），生料中的氧化钠不足以使全部氧化铝和氧化钠变为铝酸钠和铁酸钠，生料中氧化钙也不足以使全部二氧化硅变为硅酸二钙。在这种情况下，烧结的生成物比饱和配料时复杂得多。熟料的成分除铝酸钠、铁酸钠、硅酸二钙外，可能还有 $mNa_2O \cdot nCaO \cdot pSiO_2$ ， $mCaO \cdot Al_2O_3 \cdot pFe_2O_3$ 等等其它的三元化合物。所以从理论上讲，低碱低钙配料，氧化铝、氧化钠的溶出率都不是很高的。生产实践证明也是如此。

二、生料加煤

国内外大量的试验研究资料及生产实践表明，生料加煤不但能改善窑内的热工制度、提高窑的产能以及脱硫等许多优点之外，而且熟料质量也较好，孔隙度较大，湿磨后赤泥粒度也没有两极分化现象。因而给提高磨机产能、改善赤泥沉降性能及提高溶出率创造了有利条件。

国外有资料说明，同样的生料，在温度 $1050\sim 1200^\circ C$ 下，生料加煤烧结时，氧化铝溶出率平均为 91.4% ；而在 $1125\sim 1175^\circ C$

下，生料不加煤烧结时，溶出率仅为88.4%。即加煤熟料氧化铝溶出率提高3%。

我国某铝厂做过生料加煤与生料不加煤两种熟料的工业溶出率试验。一般说来，生料加煤比不加煤熟料的氧化铝净溶出率提高1~2%。

三、溶出条件

(一) 熟料的磨细度

溶出反应与二次反应都是液相与固相之间的反应，固相的表面状态，对溶出率影响很大。粒度太粗，会使铝酸钠溶出不完全。粒度太细，又会增加二次反应损失。而且当粒度细到-200*筛时，赤泥还会丧失沉降能力，发生膨胀或粘结的现象，所以必须认真对待。

表5列出的是三种不同粒度的熟料在其它条件相同下，溶出30分钟和溶出后又经过四次沉降过滤器洗涤的溶出率情况。

表 5

熟 料 筛 号	- 20*~+60*	- 60*~+160*	- 160*
溶出30分钟后 Al_2O_3 溶出率(%)	92.2	93.68	94
溶出后又经过四次沉降过滤器洗涤的 Al_2O_3 溶出率(%)	92.0	93.0	88~89

由表5可看出，小于160*筛的熟料的初溶出率虽然较高，但由于在后来的分离洗涤过程中二次反应强烈，它的净溶出率最低。大于60*筛者，二次反应虽较小，但因为粒度太粗，溶出不完全，净溶出率也只有92%。而-60*~+160*筛者，净溶出率最高。

同时也可看出：若将-160*筛者，进行快速分离，快速洗涤，使分离与洗涤全部时间不超过30分钟，则-160*筛粒度的熟料，净溶出率比其它两种粒度熟料的净溶出率要高。

熟料最适宜的粒度与溶出方法和选用分离设备有关。所以应根据实际情况，通过试验来确定粒度范围。

生产实践经验表明，当用沉降过滤器分离时，赤泥细度一般控制在 $+60^* < 20\%$ 、 $-60^* \sim 160^* > 30\%$ 比较适宜。

（二）溶出液苛性比值

溶出液苛性比值的高低是决定二次反应损失大小的主要因素。在氧化铝浓度给定的条件下，提高溶出液苛性比值亦即提高氢氧化钠浓度，势必增加二次反应损失。这对溶出细磨熟料，尤为明显。

生产实践证明：采用熟料湿磨溶出时，溶出液的苛性比值达到1.25后再进一步提高，将使二次反应速度显著加快；但在1.20~1.25范围内，增高苛性比值，二次反应速度的增强比较缓慢。我国某铝厂依据这一点成功地实现了低苛性比值溶出（将溶出液苛性比值由1.5降至1.2），氧化铝净出率提高了6%左右。

另一铝厂也做过类似试验，试验结果是：当溶出苛性比值1.20~1.35时，氧化铝溶出率91.2~92.6%；溶出苛性比值1.43~1.46时，氧化铝溶出率88.2~89.2%。即溶出苛性比值低时，氧化铝溶出率要高2~3%。

目前，这两个厂都采用低苛性比值溶出（苛性比值1.20~1.25），氧化铝净溶出率一般都在90%以上。

采用低苛性比值溶出，溶出液的苛性比值虽只有1.20~1.25，但由于溶出液中二氧化硅含量较高（4~6克/升），所以铝酸钠溶液仍具有一定的稳定性，一般能维持16小时以上不发生水解。但在脱硅后，溶液中二氧化硅含量降到0.3克/升以下，溶液的稳定性就大为降低，必须加入一部分种分母液，把苛性比值提到1.5以上。

（三）溶出液的碳酸钠浓度

前面已经谈过，对 β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的分解作用，碳酸钠比氢氧化钠还要激烈。所以溶液中碳酸钠浓度太高，会增加二次反应

损失，同时也还可能生成钙水碱沉淀或结疤，这对于生产是不利的。不过，在低苛性比值溶出的条件下，碳酸钠浓度也不能太低，只要对碳酸钠浓度控制得适当，在一定程度上还能起到减少二次反应损失的作用。这是因为碳酸钠能够使熟料中的游离氧化钙以及 β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的分解产物氢氧化钙转化成为碳酸钙，从而避免了氢氧化钙与铝酸钠作用生成 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （或 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）造成氧化铝损失。

碳酸钠的适当含量，可以从图2中找到。

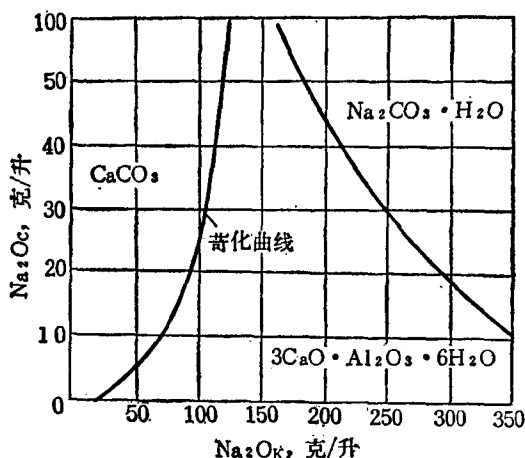


图2 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系中的部分平衡状态图

在生产中保持溶出液中的碳酸钠浓度在苛化曲线以上，就能保证苛化反应的进行。图2表明当碳酸钠含量在苛化曲线以下时，生成的不是碳酸钙而是 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，也就是说有氧化铝损失到赤泥中去了（因 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解度很小）。

溶液中碳酸钠，不但能减少氧化铝的损失，而且能起到抑制赤泥膨胀的作用，这在后面将要谈到。

应该指出， $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 平衡状态图中的

苛化曲线位置与氧化铝浓度（即与苛性比值）关系很小，但与温度有关。温度愈高，苛化曲线愈往下移，即 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 区域愈小；温度愈低，苛化曲线愈往上移，即 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 区域愈大。所以选择碳酸钠浓度还要考虑温度的高低（图2是在 95°C 下作出的）。

根据生产实践经验：溶出液苛性比值 $1.20 \sim 1.25$ 时，碳酸钠（以 $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ 表示）的浓度，用沉降槽分离一般控制在 $25 \sim 30$ 克/升，用沉降过滤器分离时一般控制在 $18 \sim 22$ 克/升即可。

（四）溶出温度

熟料溶出过程进行液相与固相间的反应。如果在两相界面上进行化学反应本身的速度，比起作用物向界面扩散的速度及生成物离开界面向液相内扩散的速度大得多，那么作用物与生成物的扩散，成为整个反应中最慢的一步，因此它的速度决定了整个反应速度。

反应速度（也即扩散速度）可用下式表示：

$$\vartheta = \frac{DF}{\delta} (C_{\text{平衡}} - C_{\text{溶液}})$$

式中 ϑ ——反应速度（扩散速度），

δ ——扩散层厚度，

D ——扩散系数，

F ——相界表面积，

$C_{\text{平衡}}$ ——平衡浓度，

$C_{\text{溶液}}$ ——反应时溶液浓度。

当熟料粒度一定时， F 是常数。当温度升高时，由于分子运动速度加快，粘度减小，扩散层厚度减小，扩散系数则增大，所以反应速度（扩散速度）也增大。

在一般温度范围内，温度每升高 10°C ，反应速度增加 $1 \sim 2$ 倍。提高温度，固然有利于有益反应的进行，同时也有利于二次反应的进行。由于铝酸钠的溶解、铁酸钠的水解一开始就以很大的速度进行，并且很快就接近于完成，而赤泥中 $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$