

11

土法生产氧化铝

第三輯

(芒硝石灰气相烧結法)

国营氧化铝厂中心試驗室 著

冶金工业出版社

土法生产氧化铝（第三辑），国营氧化铝厂中心实验室 著

編輯：李建国 設計：童應莊 校對：夏其五

1958年10月第一版 1958年10月北京第一次印刷 30,000 册

787×1092 • 1/32 • 22,000字 • 印张 $1\frac{2}{32}$ • 定价 0.11 元

人民教育印刷厂印刷

新华书店发行

书号 1291

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲45号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第093号

本書是某國營氧化鋁廠的試驗報告，其中介紹了最近試驗成動的土法生產氧化鋁的“芒硝石灰氣相燒結法”。這種方法的優點是：生產中不消耗蘇打，反而有蘇打副產，燒結反應完全，溶出率高（達80%），設備簡單，適于地方中小型企业參考採用。

書內闡述了此法生產的基本理論，詳細介紹了所用設備及技術操作條件。

目 录

前言.....	1
一、芒硝石灰气相还原烧結法的基本理論.....	2
二、芒硝石灰气相还原烧結法的生产流程.....	3
三、原料准备.....	6
四、工艺設備，技术操作条件.....	11
五、芒硝石灰气相还原烧結法初步試驗結果.....	19
六、結語.....	30
附录.....	31

前 言

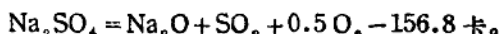
根据中共中央和国务院关于大力发展銅鋁工业的指示精神，即“在鋁的生产方面，应当积极研究少用电力的、既經濟又簡易的生产方法，以便在全国普遍推广”。并号召全党全民在繼續抓鋼鐵、抓机械的同时，必須象抓鋼鐵、抓机械一样地来抓銅鋁，把发展銅鋁工业当做一个战斗任务，突击完成。把銅鋁的产量提高到几倍于目前的产量。

为了祖国鋁工业的迅速发展，在祖国工农业大跃进的高潮鼓舞下，我們繼东北工学院試驗成功的芒硝輕燒法制造氧化鋁的成果，經過数十次的試驗，終于試驗成功了芒硝石灰气相還元燒結法。我們認為，此法不仅是适用于土法煉鋁使其遍地开花。而且也适用于建設中小型的氧化鋁厂。因为已知的制造氧化鋁的拜尔法和碱石灰燒結法均需消耗大量价格昂貴的苛性鈉和碳酸鈉，在目前，由于其他工业的迅速发展，碱的供应也十分紧张，此法更具有十分重大的經濟意义。因为采用此法不仅不消耗碳酸鈉，而且在生产氧化鋁的同时副产碳酸鈉，由消耗者变为生产者。同时也为天然芒硝合理利用方面开辟了新的道路。

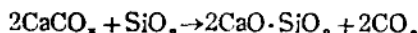
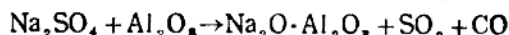
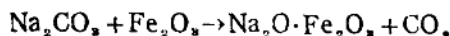
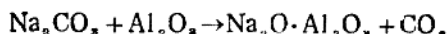
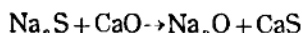
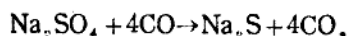
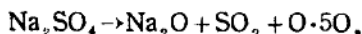
用电解法生产鋁的原料仍是氧化鋁。要鋁的产量增长只有生产足够而成本較低的氧化鋁才行。因为金屬鋁的成本中氧化鋁的生产成本已占去40~45%，因此改进现有的生产方法和創造新的生产方法具有十分重大的意义。

一、芒硝石灰气相还原燒結法的基本理論

无水芒硝——无水硫酸鈉 (Na_2SO_4) 于 888°C 时 熔
化, 是属于难以分解和不揮发的盐类。在高溫下硫酸鈉按下
式緩慢分解:



当以芒硝、石灰、鋁土矿混合料燒結时主要的化学反应
可能按以下方式进行:



燒結的結果所得的熟料主要由鋁酸鈉 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$),
鉄酸鈉 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 和二鈣硅酸 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 所組
成。这正与碱石灰燒結法所得的結果一样。

應該說, 我們对于芒硝石灰燒結法的反应机理尚不十分
明了, 今后应在这方面繼續加以研究。

鋁土礦和石灰石（石灰石在石灰爐中煅燒）破碎、磨細，加入返回的 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 混合鹽，同時補充過程損失的新硫酸鈉。物料經充分混勻，加入赤泥洗液或蒸發母液，使物料含水約 20%，然後壓成磚形（我們試驗的胚形尺寸 $40 \times 40 \times 160$ 毫米）。乾燥後，將料胚交錯地放入窰里（我們採用豎式燒磚窰，規範：直徑 0.5 米，高 0.7 米），料四周與空隙處填以燃料（焦炭或無煙煤），還原氣體——CO 是由窰底厚碳層的燃燒供給（我們採用複式爐條，爐條中間炭層厚 0.25 米），於溫度 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 的範圍內燒成 1~1.5 小時。所得的熟料不經磨細即可溶出。

熟料的溶出是在攪拌槽里進行，於槽內加入熟料、調整液（洗液與蒸發母液配制），於 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 下溶出 30 分鐘。溶出得到每升含 $80 \sim 100$ 克/升氧化鋁的鋁酸鈉溶液。然後將不溶的赤泥殘渣與溶出液過濾分離。溶液送去脫硅。赤泥用熱水洗滌，洗滌返回溶出。

脫硅是在脫硅鍋里添加石灰攪拌。脫硅條件：添加石灰 $10 \sim 15$ 克/升脫硅溫度約 105°C （常壓沸點），脫硅時間 4 小時。所得精液的 SiO_2 含量 $0.3 \sim 0.4$ 克/升，硅量指數 $200 \sim 250$ ，精液去碳酸化分解。析出的硅渣返回配料。

碳酸化分解系用石灰窰爐氣在 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 下進行。當溶液中氧化鋁含量約在 $10 \sim 15$ 克/升時，當溶液中已析出 $80 \sim 85\%$ 氧化鋁沉淀時，停止通氣。將氫氧化鋁泥漿過濾，所得氫氧化鋁因附着大量母液須用熱水洗滌數次，然後進行焙燒。過濾得的母液送去蒸發。由於燒結時 Na_2SO_4 不能完全還原及溶出時的二次反應生成硫酸鈉，致使母液中含有較多的 Na_2SO_4 ，因此首先須進行分離。蒸發可以在敞口鍋中進

行，溫度 $105 \sim 110^{\circ}\text{C}$ ，蒸发到原液体积的 $\frac{1}{3}$ 时， Na_2O 液度約 220 克/升以上时，大部的 Na_2SO_4 从溶液中析出，同时也有小部的 Na_2CO_3 析出。結晶的成分約为 Na_2SO_4 70~80%， Na_2CO_3 20~30%。結晶返回去配料。蒸发母液再稍許蒸发即析出較純淨的副产品碳酸鈉，其純度約 30~90%，并帶有少量的 Na_2SO_4 。所得 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 經焙烧得无水碳酸鈉母液返回与洗液配合去溶出新的熟料。

4、氢氧化鋁的焙烧是生产最終的一个工序，在大中型的工厂多采用筒形廻轉窑，在小型土法生产时可采用耐火材料制成的坩堝于反射爐里焙烧，焙烧溫度約 1200°C 。另外在小型或土法氧化鋁厂也可以考虑，只制造氢氧化鋁，再运集大厂集中焙烧比較合算。

三、原料准备

(1) 原料：芒硝石灰燒結法制造氧化铝的主要原料是鋁土矿，石灰石和芒硝。

鋁土矿：虽然在自然界中已知的含鋁矿物約 250 种以上，但是可以用作煉鋁的矿物并不太多。鋁土矿是最主要的煉鋁原料。世界上几乎所有的氧化铝的生产都是以它作为原料。

我国鋁土矿资源相当丰富，分布也相当广泛。在祖国东北、河北、河南、山东、山西、陝西、貴州、云南、广西、福建等省都埋藏着大量的鋁矿资源。这对于发展祖国的鋁工业提供了有力的保证。

芒硝石灰燒結法对于鋁土矿的要求与碱石灰燒結法大致相同。参照苏联国家标准 ГОСТ 972—50 的规定，矿石氧化鋁不低于 40%，鋁硅比不小于 2.6。对于含硅較高的矿石按理也能处理，但为了經济效果与合理使用起见，高硅矿石应以其他方法处理，譬如采用石灰燒結法。

石灰石：一般來說，凡是有鋁土矿的地区就有石灰石，于开采鋁土矿的同时也开采了石灰石，当然这是最理想的了。鋁工业对于石灰石的要求是：含 CaO 大于 52%， SiO_2 小于 1%， $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 小于 1%， MgO 小于 1.5%。

芒硝：海水、盐井以及硫酸盐湖中均有芒硝。为制盐工业的副产品，我国芒硝资源也較丰富。在北方沿海产盐地区，四川彭山，云南元謀、牟定等地均有产源。芒硝的杂质多为石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，食盐(NaCl)和苏打(Na_2CO_3)，

这些杂质对生产过程无大害处。

燃料：焦炭、无烟煤、木炭都可以应用。

(2) 配料：配料原则是保证使铝土矿中的氧化铝生成可溶性的铝酸钠， Fe_2O_3 生成铁酸钠， SiO_2 生成二钙硅酸。并获得较高的氧化铝溶出率。经我们的试验初步认为下述配方较为满意。

$$\frac{\text{Na}_2\text{O}_{\text{硫}}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = 1.0 \text{ (分子比)} \quad \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 2.2 \text{ (分子比)}$$

式中 Na_2O 硫表示硫酸钠。

配料计算举例：

铝土矿成分： Al_2O_3 55%， SiO_2 23%， Fe_2O_3 7%，灼减 13%，其他 2%。

无水芒硝：含 Na_2SO_4 95%，其他 5%。

石灰： CaO 90%，其他 10%。

配料计算以 100 公斤铝土矿为基础，须要配入的芒硝数量是：

按 $\frac{\text{Na}_2\text{O}_{\text{硫}}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = 1.0$ 计算，将上述数据代入则为：

$$\frac{\frac{X}{142}}{\frac{55}{102} + \frac{7}{160}} = 1.0$$

式中 142, 102, 160 分别为 Na_2SO_4 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 的分子量，X 为 Na_2SO_4 的重量。

解上式： $X = 1.0 (0.54 \div 0.044) \cdot 142 = 82.9$ 公斤。

芒硝中含有 95% 的硫酸钠，故须配入芒硝重量为：

$$\frac{82.9}{0.95} = 87.3 \text{ 公斤。}$$

須要配入的石灰重量按 $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 2.2$ 計算，將上述数据代入則為：

$\frac{y/56}{23/60} = 2.2$ 式中 56, 60 分別為 CaO 和 SiO₂ 的分子量， y 為 CaO 的重量。

$$y = 2.2 \times 0.383 \times 56 = 47.2 \text{ 公斤。}$$

石灰中含 CaO 為 90%，故須配入石灰重量為 $\frac{47.2}{0.9} = 52.5$ 公斤。

共計生料 234.5 公斤，其中：

矿石 100 公斤，占 42.6%；芒硝 87.3 公斤，占 37.2%；
石灰 47.2 公斤，占 20.2%。

(3) 原料的准备：

破碎：鋁土矿、石灰石都需要破碎，一般來說破碎到 20~60 公厘較為适宜。破碎可以由人工直接用鉄錘打碎，有條件的話可以用破碎机械。常用的有顎式、圓錐、对滾、鏈式等破碎机。石灰石送入石灰爐燒制石灰。破碎好的矿石和燒好的石灰均須磨細。要求矿石和石灰的細度在 120 目篩上殘留小於 15%。當然原料較細對於后面的燒結反應來說是有利的，但是必須要化費較大的動力和勞力。一般說通過 120 目篩就可以了，目前在大型的氧化鋁廠要求原料細度是在 170 目篩上殘留小於 10%。磨細的目的在於使反應加速和反應進行的比較完全。因為固體所起的化學變化及物理化學變化多在物體的表面進行，磨的愈細則表面積愈大，化學變化就進行得愈快。原料的磨細可採用人力、水力或畜力牽引的石磨和鉄碾子。條件許可的話可以採用球磨机。

石灰燒制：燒石灰完全可以採用現在民間所採用的土窖來進行。唯一的差別是目前民間所採用的土窖都不利用燒石灰時放出來的窖氣— CO_2 。但是在製造氧化鋁時需要用 CO_2 進行碳酸化分解以析出氫氧化鋁。因此需要將目前的土窖加以改進。我們的意見于窖的中心設一排氣管，外面接一個排風機，將窖氣經過噴水式洗滌塔洗淨後送去分解鋁酸鈉溶液。石灰經磨細後配料。

原料的混勻和成型：磨細的鋁土礦、石灰和芒硝按配料要求的比例用人工進行嚴格混勻，然後加入水（或赤泥洗液）使水分達 20% 左右，然後壓成 $40 \times 40 \times 160$ 公厘的磚胚形。原料混勻可以採用轉動加入卵石的圓筒混合器。成型可以採用民間制磚胚的辦法即以木制的模型加入混料而後以石杵打緊，也可以採用較為省力的利用杠杆原理製成的壓型機。對於料胚的要求是具有一定的強度，防止在搬運和裝窖時破裂。水分不宜過高。根據試驗，利用石灰和含鋁酸鈉的洗液製成的料胚能夠滿足此項要求。因為石灰本身系一良好的膠凝物質，加入小量的鋁酸鈉時間儉促尚有許多缺陷需要進一步改進。但是可以說經過數十次的試驗，證明，類似這樣的土窖是可承擔熟料燒結作業的。

利用還原性氣體（爐氣本身）燒結是本法的特点，一般多使用固體碳做還原劑與料摻合在一起進行燒結，反應的進行主要是靠固相反應或直接還原。開始時試驗也曾用固體碳直接還元，發現其效果不好，與料摻合的煤粉表面層已燃盡，而料中心的煤粉尚未燃燒。當煤粉多配的情況下物料易溶化，且氧化鋁溶出率與 Na_2SO_4 轉化率十分低。因此改為料內不配煤粉而用還原性爐氣還原的辦法進行試驗，試驗結果

証明利用气体間接还原比用固体煤直接还原，其效果好得多。从理論上来看也正是这样，因为气体甚易扩散，因而与各处物料接触良好，尤其在熟料多孔的情况下，气体扩散更易进行，还原性气体自料孔深入料中心处，在物料的深处同样进行反应。这样既无煤粉燃烧不全之弊，同时反应进行得比較完全。經驗証明气相还原燒結操作易于控制，溫度波动很小，氧化鋁溶出率較为平稳。

当用气体还原燒結时，保温阶段的初期溫度不宜过高，以防止物料表面熔化。如果物料过早熔化会妨碍气体扩散到物料深部，使反应难于繼續进行，其結果使 Na_2SO_4 轉化率降低，氧化鋁溶出率不高。如果在保温初期保持較低的溫度，使 Na_2SO_4 充分的轉化，而当生成鋁酸鈉和另外的化合物时，既或溫度提高也不致使物料熔化。如果燒成溫度在 $1000\sim1100^\circ\text{C}$ 时，初期应在 $1000\sim1050^\circ\text{C}$ 之間保持 1 小时，然后溫度升高到 1100°C 保持 30 分鐘。

熟料的品質应表现在 Na_2SO_4 轉化率和氧化鋁溶出率两方面。只有正燒結的料才会得到高的轉化率和高的溶出率。正燒結的熟料是多孔而稍具強度的，顏色深灰帶褐色。黃色、灰白色疏松的熟料表示未燒結。 Na_2SO_4 轉化率和氧化鋁溶出率均較低。深黑色帶玻璃光澤的物料表示过燒和熔化，轉化率和溶出率也会下降。因此燒出品質優良的熟料，是保証整个洗液其粘結性得到显著的改善。

四、工艺设备，技术操作条件

(1) 气相还原烧結 燒結作业是整个生产过程中的一个关键工序，熟料燒結的好与坏关系着氧化铝和苏打的回收，并影响以下工序，特别是碳酸鈉与硫酸鈉的分离作业。

我們試驗用的土窖构造见图2。

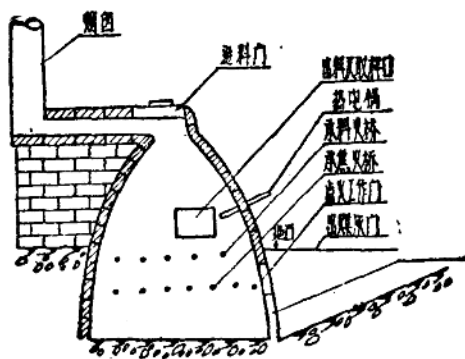


图2 小土窖示意图

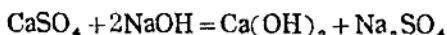
土窖全部用普通砖建成，当然最好用粘土砖建造。窖的直径0.5米，高0.7米，呈圆顶状与普通土法烧砖、烧石灰的小土窖没有两样。生料首先压成砖型，由爐頂装料口有規則的交錯装好，物料空隙处与料面上装焦炭（30~50公厘）下面火桥分两层，下层承焦炭，上层承料胚。点火口与出灰口均在爐的下部在地平以下。出料口在爐身中間。热电偶溫度計由爐身插入料中心。点火燒成时，进出料口密封，废气从烟囱排出。經試驗爐內还原气氛良好，还原气体—CO由爐

底厚焦层供給。

到目前該土窖只能进行間断操作，窖的构造是生产的主要关键。

当熟料燒結时，由于 Na_2SO_4 分解生成的二氧化硫爐气應該及时的排除。从反应式 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 0.5\text{O}_2$ 来看。如果及时排出 SO_2 气体，則反应就向右方进行。因此，爐子的排气十分重要。尤其当自然通风时更应注意排气問題。条件可能的話应加高烟囱或强制通风。

当熟料中生成 CaSO_4 时，溶出时它与 Na_2CO_3 和 NaOH 作用生成 Na_2SO_4 ，其反应如下：



同时由于 CaSO_4 的存在，溶出时生成难于分解的硫代鋁酸鈣— $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 使氧化鋁溶出率下降。

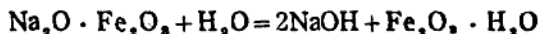
为了保証熟料的品质优良，在許多資料上記載，当燒結过程中通入水蒸汽时有良好的效果。东北工学院曾試驗当通入水蒸汽时，氧化鋁的溶出率可提高 10~20%。

关于爐气利用問題：芒硝燒結法燒結时排出的爐气中含有 SO_2 气体，因此不能象碱石灰法和石灰法一样用以碳酸化分解。而且爐气中含有的 SO_2 气体对于农业作物也十分有害。如果能够加以利用却是一件有价值的事。据資料上談，如果爐气中 SO_2 达 3% 时，可用以制造硫酸，这方面我們尚未进行試驗工作，以后将补充之。

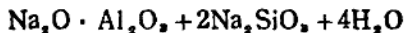
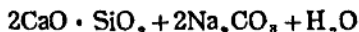
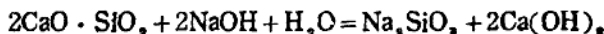
熟料燒結較适宜的条件是：燒成溫度 1000~1100°C，燒成時間 60~90 分鐘。

(2) 熟料溶出 从窖里出来的熟料是多孔疏松的，可用人工于石碾上稍加压研后送去溶出。

溶出的目的是将熟料中可溶解的铝酸钠用碱液抽出，与不溶性的铁酸钠，二钙硅酸分开。溶出时铁酸钠按下述反应进行水解：



因此在铁酸钠水解的同时产生出苛性碱。二钙硅酸于溶出时发生以下的反应：



反应的结果使 SiO_2 进入溶液并造成 Al_2O_3 和 Na_2O 的损失。

从生产实践的經驗得出，若降低溶出液苛性比值（即溶液中苛性 Na_2O 和 Al_2O_3 的分子比），溶出温度不过高，溶液与残渣分离迅速，是可以避免氧化铝因二次反应（副反应）所造成的损失。

熟料的溶出可以在带有搅拌器的铁筒内进行，在溶出过程中应不断的搅拌，可以用人工、水力、畜力带动，也可以用柴油机带动。当然有电力的地方还是用马达带动。

熟料溶出的最适宜的条件：

浸出温度 $75 \sim 80^\circ\text{C}$ ，浸出时间 30 分钟，溶出液氧化铝浓度 $80 \sim 100$ 克/升，苛性比值 $1.25 \sim 1.30$ 。浸出液固比 $2.5 \sim 3.0$ 。