

冶金生产技术丛书

YEJIN SHENGCHAN JISHU CONGSHU

联合法生产氧化铝

熟料烧结



冶金工业出版社

冶金生产技术丛书

联合法生产氧化铝

熟料烧結

《联合法生产氧化铝》编写组 编

冶金工业出版社

本书详细阐述了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本知识；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；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。

这是其中的“熟料烧结”分册。参加此分册编写工作的人员有：张贤春（执笔），顾湜明（审核），龙跃，李德甫，刘居敬等。全书又经中南矿冶学院轻冶教研室协助校阅。

冶金生产技术丛书
联合法生产氧化铝
熟料烧结
《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 2 7/8 字数 69 千字
1975年4月第一版 1975年4月第一次印刷
印数00,001~06,000册
统一书号：15062·3171 定价（科二）0.25 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。

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，夺取革命与生产的新胜利。

为了适应冶金工业发展的需要，根据广大冶金工人学习生产技术知识的迫切要求，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，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	概述	1
第二章	熟料烧结原理	3
第一节	固相反应及其影响因素	3
第二节	熟料烧结主要反应	6
第三节	物料在熟料窑中的反应	11
第四节	熟料的配方	13
第三章	影响熟料烧结产、质量的因素	16
第一节	熟料的质量标准及其影响因素	16
第二节	熟料窑的台-时产能计算和影响熟料产量的主要因素	22
第四章	熟料窑	32
第一节	概述	32
第二节	$\phi 4 \times 100$ 米熟料窑的结构	34
第五章	熟料窑的操作	48
第一节	开窑	49
第二节	停窑	52
第三节	熟料窑操作条件的控制	53
第四节	熟料窑故障处理	60
第六章	熟料窑的热平衡	65
第一节	熟料窑热平衡的计算项目	65
第二节	熟料窑热平衡计算举例	66
第三节	降低煤耗的途径	72
第七章	煤粉制造、排烟收尘和中碎系统	75
第一节	煤粉制造系统	75
第二节	排烟收尘系统	78
第三节	中碎系统	82

第一章 概 述

在联合法生产氧化铝过程中，熟料烧结是其中的一个工序。在这个工序里，主要是采用回转窑（又称熟料窑）处理生料浆，经过烧结而获得熟料。

生料浆是原料制备工序把拜尔法碱赤泥浆（由拜尔法赤泥、蒸发结晶碱、硅渣、碳分蒸发母液等组成）、铝矿石、石灰石、石灰、碱粉等原料，按照生产中规定的配比磨制成的。它的主要化学成分有：氧化铝、氧化钠、氧化铁、氧化钙、氧化钾、氧化钛、硫酸根、二氧化碳和水。另外，还有少量的氧化镓和氧化钒等。生料浆通过熟料窑烧结成熟料后，送到熟料溶出工序去溶出其中的氧化铝和氧化钠。

熟料烧结的任务是：在熟料窑中加热生料浆，使其组成发生化学反应，生成尽可能多的可溶性铝酸钠和铁酸钠，以便在熟料溶出工序获得较高的氧化铝、氧化钠的溶出率，而有害成分则生成不溶性的原硅酸二钙和钛酸钙等化合物。另外，熟料还应该具有适当的可磨性和沉降性能，以便提高熟料在溶出工序中的湿磨产能和赤泥分离效果。

熟料烧结生产流程如图 1 所示。

从图 1 可看出，由原料制备工序供给的生料浆先进到料浆槽，再经高压泵和喷枪喷入熟料窑尾部脱水，脱水后的生料浆称生料。生料经过熟料窑烧结生成的熟料先在冷却机内冷却，再由中碎系统输送到熟料溶出工序。

中碎系统主要由裙式机、颚式破碎机、斜斗式提升机、皮带运输机、熟料贮仓等组成。它在熟料烧结工序起熟料运输、破碎和贮存作用。

熟料窑中的烧结反应是在高温下进行的。熟料窑的热能由煤

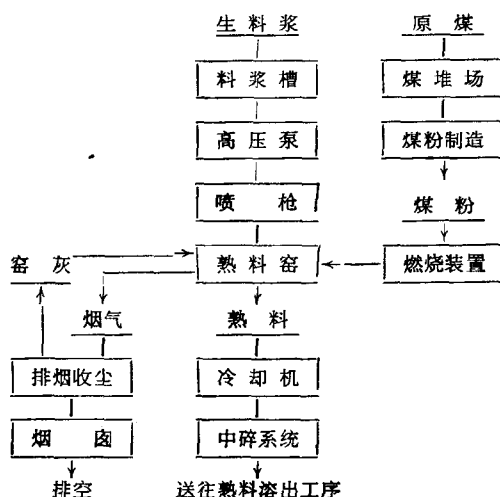


图 1 熟料烧结生产流程

粉燃烧产生，所以熟料烧结工序设有煤粉制造系统。煤粉制造系统使用的设备有：抓斗桥式吊车、颚式破碎机、皮带运输机、原煤仓、风扫式煤磨、煤粉分级设备和煤粉仓等。

由于采用喷入法喂料，在熟料窑排出的烟气中挟带大量生料。这一部分生料数量相当于熟料重量的 70~110%。因此，熟料烧结工序必须很好地进行收尘。通常，排烟收尘系统配备有旋风收尘器、排烟机、电收尘器和烟囱等。收集的窑灰由返灰螺旋输送机和提升机再返回窑内。

由这几个系统组成的熟料烧结工序是一个连续的生产过程。它要求各系统有机地配合，否则就不能保证正常生产，也就无法完成它在生产中所负担的任务。

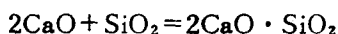
第二章 熟料烧结原理

熟料烧结工序使用的生料浆是由多种原料配成的，因此生料的矿物组成比较复杂。根据物相分析，其主要矿物组成为：铝硅酸钠、铝硅酸钙、一水硬铝石、碳酸钠、碳酸钙、含水铝酸三钙、水赤铁矿、高岭石，此外还有少量的硫酸钠、氢氧化铝、钛酸钙、氧化钛和氧化钾等。

在常温下，这些固体矿物之间几乎不起化学反应。所以，生料烧结反应必须靠熟料窑加热来完成。生产实践表明，生料在熟料窑中进行的烧结反应很大程度上是在固态下进行的，并且在出现部分液相时结束。

第一节 固相反应及其影响因素

固相反应是指固体与固体之间的化学反应。在固体物质中，晶格质点（分子、原子、离子）以晶格接点为中心，处于不断振动状态，其振幅随温度升高而扩大。在足够高的温度下，振幅可以大到使质点脱离自己的中心位置，而进入另一种与其相邻的晶体内，同时另一种晶体的质点也可进入这一晶体中。这样就使质点互相连续不断地进行晶间扩散。假如，这两种不同的质点按其本性而言，是属于能发生化学反应的两种物质，晶间扩散的结果便会发生化学反应生成新的化合物。固相反应就是依靠这种晶间扩散进行的。比如，固体氧化硅与固体氧化钙放在一起加热，氧化钙的质点便进入氧化硅，氧化硅的质点也进入氧化钙，经过一段时间，这两种固体的质点相互扩散，便完成如下固相反应：



所以，固相反应是借扩散作用进行的。如果要固相反应连续不断地进行，反应物的质点必须借扩散作用穿过反应产物层。因

此，固相反应不仅与化学反应速度有关，而且与晶体间扩散速度有关。由于化学反应速度较快，而扩散速度较慢，因此固相反应速度的快慢主要决定于扩散速度的快慢。由此可知，凡影响扩散速度的因素均能影响固相反应。影响固相反应的因素主要有如下一些：

1. 温度：由固相反应的基本原理可知，温度升高造成晶间扩散，从而导致固相反应的发生。因此，温度是影响固相反应的主要因素。在生产实践中，固相反应温度的高低是由物料性质决定的。不同成分的物料，反应温度不同。如果加热温度超过物料反应所要求的温度时反而可能产生不良影响，使要求的反应产物不能稳定地存在。例如，熟料烧结中温度过高，反而会使熟料过烧，造成氧化铝和氧化钠的溶出率降低、可磨性变坏。烧结温度对熟料溶出率的影响如表 1 所示。

从表 1 可看出，烧结温度在 1220°C 时，熟料溶出率（包括氧化铝、氧化钠的溶出率）最好。烧结温度再提高，熟料溶出率则有下降的趋势。

烧结温度对熟料溶出率的影响

表 1

烧结温度 (°C)	1160	1180	1200	1220	1240	1260
氧化铝溶出率 (%)	88.66	93.25	94.15	94.66	94.36	94.02
氧化钠溶出率 (%)	94.16	95.19	95.12	95.30	95.13	95.10

2. 原始物质的结构：固相反应是高温下不同固体质点扩散的结果。原始物质结构的紧密程度也影响着固相反应的速度。例如，用氧化铝的两种晶型 (γ - Al_2O_3 、 α - Al_2O_3) 分别与碳酸钠一起加热，在同一温度下获得的铝酸钠不一样， γ - Al_2O_3 型比 α - Al_2O_3 型多。这就是因为 γ - Al_2O_3 型晶格比 α - Al_2O_3 型晶格疏松，有利于晶格质点的相互扩散的缘故。同样，非晶型的氧化硅比晶型的氧化硅有较大的化学活性。这是由于非晶型氧化硅没有完整的晶格结构，有利于参与反应的物质质点扩散。另外，如

果参加反应的物质在加热时发生多晶型转变，这种转变将导致晶格松散，或使物质质点处于运动状态，则都会促进质点的扩散，结果也使固相反应速度加快。

总之，凡是原始物质的结构松散、物质质点处于运动状态，均可促进固相反应进行。

3. 固体物质的粒度：粒度愈小，反应物之间的接触面就愈大，固相反应就可以在更多的接触点上进行，而且由反应产物形成的扩散层也较薄，从而可以加快反应速度。

粒度对固相反应速度的影响，可以用下式表示：

$$K = \frac{a}{r^2}$$

式中 K ——反应速度常数；

a ——一定条件下，包含浓度与扩散系数的不变值；

r ——反应物颗粒半径。

上式表明，粒度变小则反应速度急剧增加。但是，粒度过小将使破碎设备的产能降低，电耗也增高，破碎介质消耗量也增大，所以经济上变得不合理。

4. 反应时间：在一定的反应温度下，反应时间愈长，反应愈完全。但是在工业生产中，反应的时间太长影响设备的产量，通常熟料烧结时间的长短是由熟料窑内加热速度与物料前移速度决定的。在保证熟料质量的前提下，应尽量缩短物料在熟料窑内的停留时间。

5. 矿化剂：固相反应过程中，加入矿化剂可以加速反应。例如，在氧化铝生产中，曾试验往生料中添加1%的氟化钙。将添加氟化钙的熟料与不添加氟化钙的熟料在工业条件下进行溶出比较便发现：添加氟化钙的熟料的氧化铝初溶出率比不添加氟化钙的熟料的氧化铝溶出率高1~4%。

第二节 熟料烧结主要反应

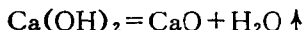
由于生料矿物组成复杂，在熟料窑中发生的烧结反应也很复杂，有些反应至今仍未研究清楚。在这里，只能根据生料主要物相组成择其主要烧结反应加以叙述。

1. 碳酸钙分解：石灰石中含有大量的碳酸钙。碳酸钙加热分解按下式进行：



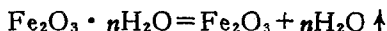
分解一公斤碳酸钙吸收的热量为425千卡。在熟料窑中，废气中含有16~20%的二氧化碳。石灰石分解在600°C左右开始，到900°C时，分解将达到较快的速度。

2. 消石灰脱水：消石灰脱水按下式进行：



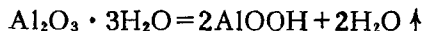
一公斤消石灰脱水时吸收的热量为210千卡。脱水温度在500~580°C之间。

3. 含水氧化铁脱水：含水氧化铁就是上面提到的水赤铁矿。含水氧化铁中的水分子，随拜尔法溶出条件不同而不同。在300~350°C温度范围内，含水氧化铁脱水按下式进行：

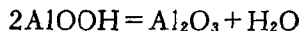


4. 氢氧化铝与一水硬铝石脱水：含水氧化铝脱水一般认为是按下述过程进行的。

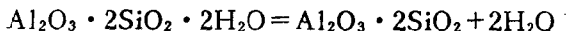
温度在225°C左右时，氢氧化铝脱水，反应为：



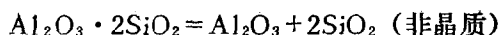
温度在500~560°C时，一水硬铝石脱水反应为：



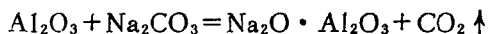
5. 高岭石脱水与分解：高岭石在450~600°C时，脱水反应按下式进行：



温度在900~1050°C时，分解反应为：



6. 氧化铝与碳酸钠之间的反应：氧化铝与碳酸钠之间的反应按下式进行：



此反应是吸热的，每克分子氧化铝于反应时吸收31千卡热。反应开始温度为500~700°C。在800°C时，反应要经历25~35小时才能完成。在1150°C时，该反应在1小时内便可全部完成。温度在1250~1300°C以上时，铝酸钠则会发生分解反应而生成氧化铝，并使部分氧化钠挥发，这将造成熟料中的氧化铝溶出率降低。

由上述反应式可知，一分子氧化铝必须与一分子氧化钠化合。这就是生产中配料的根据。如果增加氧化钠，使氧化钠与氧化铝的分子比大于1，其反应情况可用表2列出的实验结果来说明。

Na_2CO_3 与 Al_2O_3 分子比不同的混合物在
不同温度下烧结试验结果

表 2

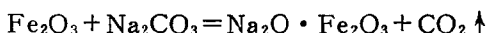
烧 结 时 间 (小时)	混 合 物 中 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$ (分子比)	800°C 已反应的 Al_2O_3 (%)	1000°C 已反应的 Al_2O_3 (%)	1100°C 已反应的 Al_2O_3 (%)
1	1.0 : 1.0	23.2	95.1	99.0
1	1.5 : 1.0	31.5	94.1	80.8
1	3.0 : 1.0	29.3	86.9	65.7
5	1.0 : 1.0	57.9	—	—
5	1.5 : 1.0	81.5	—	—
5	3.0 : 1.0	81.0	—	—

从表2可看出，在低温下（<800°C）增加氧化钠可以促进铝酸钠的生成，但在高温下（>1000°C）反而阻碍反应进行。在生产时，烧结带物料温度一般在1200~1300°C之间，可见增加氧化钠是不利的。

氧化铝与碳酸钠的反应产物应当称为偏铝酸钠。但习惯上称

它为铝酸钠。熟料烧结的主要任务就是尽可能地使氧化铝转变成铝酸钠。

7. 氧化铁与碳酸钠之间的反应：氧化铁与碳酸钠之间的反应按下式进行：



这个反应是吸热的，每克分子氧化铁反应吸热量为 34.3 千卡。反应在 700°C 时就比较强烈了。反应产物——铁酸钠大约在 1300°C 时熔化。它与原硅酸钙生成低熔点固熔体，在熟料烧结时起到粘结剂作用

8. 氧化铝、氧化铁与碳酸钠反应能力的比较：由于在熟料窑中，氧化铝与氧化铁均与碳酸钠反应。这两种反应的强烈程度，可用下面实验数据来说明，见表 3 列出的数据。

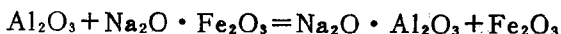
温度对 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ (分子) = 1 : 1 : 1

物料之间的反应影响

表 3

烧 结 温 度 (°C)	烧 结 时 间 (小时)	已 反 应 的 (%)	
		Al_2O_3	Fe_2O_3
700	3	9.0	44.6
800	2	29.0	58.8
900	1	65.3	27.8
1000	1	76.1	23.6
1150	1	80.0	15.1

从表 3 可看出，在低温下主要是发生了生成铁酸钠的反应。当温度由 800°C 提高到 900°C 时，反应产物成分发生显著的变化，此时已反应的氧化铝增加了 $65.3 - 29.0 = 36.3$ (%)，而已反应的氧化铁减少了 $58.8 - 27.8 = 31.0$ (%)，这是由于发生了下述取代反应的结果：



这也证明，在低温下氧化铁与碳酸钠的反应比氧化铁与氧化铝的反应更强烈，而在高温下则相反。

9. 氧化钙与氧化硅之间的反应：氧化钙与氧化硅之间能反应生成四种化合物：

① 偏硅酸钙 ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)：熔融温度为 1540°C ；

② 二硅酸三钙 ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$)：在 1475°C 时分解为原硅酸钙与熔体；

③ 硅酸三钙 ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)：在 1900°C 时分解为原硅酸钙及氧化钙；

④ 原硅酸钙 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)：熔化温度为 2130°C 。原硅酸钙有三种同质异晶体，它们是： α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ，在 $2130 \sim 1420^\circ\text{C}$ 范围内稳定； β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ，在 $1420 \sim 675^\circ\text{C}$ 范围内稳定； γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ，在低于 675°C 时稳定。

为了了解各种化合物生成的次序，可用氧化钙与氧化硅分子比为 $1:1$ 的炉料在 1200°C 温度下加热的试验曲线来说明，其结果示于图2。

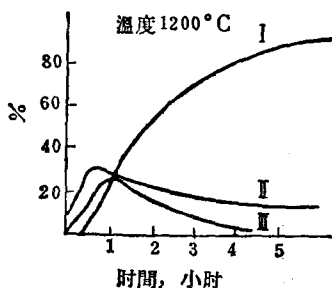
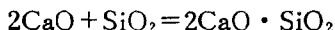


图2 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 的反应过程

I—偏硅酸钙；II—原硅酸钙；III—二硅酸三钙

从图2可见，混合物在 1200°C 时，优先生成的是原硅酸钙，半小时内达到最高值；其次生成二硅酸三钙、偏硅酸钙。

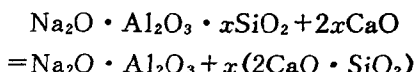
氧化钙与氧化硅反应生成原硅酸钙按下式进行：



这个反应的开始温度为 1100°C 。在 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ 的温度范围

内，发生强烈的放热反应，放热量为28.4千卡。在生产实践中，用 x 衍射分析熟料物相组成时，发现熟料中氧化钙与氧化硅是以 β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 形态存在。

10. 钠硅渣与氧化钙之间的反应：在工厂里，称铝硅酸钠为钠硅渣。钠硅渣用分子符号 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ 表示。分子式中的 x ，根据操作条件不同在1.7~2范围内变化。钠硅渣在高温下被氧化钙分解，可用下式表示：



分解温度大约在1200~1300°C范围内变化。钠硅渣与氧化钙混合物进行烧结试验表明：混合物中氧化钙与氧化硅的分子比为2时，得到氧化铝与氧化钠的溶出率最高，这证明钠硅渣是按上式分解的。但用铝土矿、钠硅渣、碱和石灰混合物进行烧结时，发现分子比 $\text{Na}_2\text{O} : (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1.0$ ，而 $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ 分子比在1.8~2.0之间，对氧化铝溶出率无明显的影响，如图3所示。

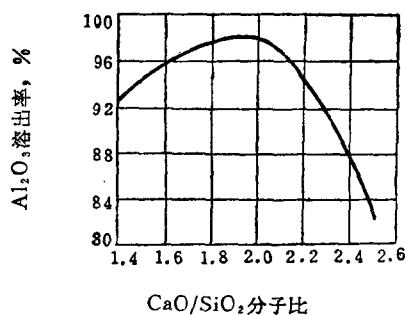
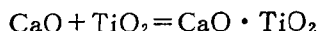


图3 CaO/SiO_2 分子比与 Al_2O_3 溶出率的关系

当混合物中氧化钙含量过低时，例如分子比 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1.6$ 或更低时，钠硅渣所需的氧化钙不足，会引起氧化铝溶出率下降。当混合物中氧化钙与氧化硅的分子比过高时，可能生成硅酸三钙等难溶化合物，也会使氧化铝溶出率降低。

氧化钛与氧化钙之间的反应：氧化钛与氧化钙之间的反应可用下式表示：



氧化钛与氧化钙之间的反应，即使有碳酸钠存在的情况下，也生成偏钛酸钙（ $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ ）。同时，氧化钛与氧化钙之间的反应比氧化硅与氧化钙之间的反应更强烈。所以在配制生料浆时应该加入与氧化钛作用的氧化钙。

12. 生料中的其他杂质：生料中含有硫酸钠。生产中用符号 Na_2O_s 表示硫酸钠中的氧化钠，例如测定熟料中 Na_2O_s 为 3.1% 时，则熟料中含硫酸钠为 7%。硫酸钠在生产中是以逐渐积累的方式增加的，当积累到一定程度时，将造成熟料烧结和以后蒸发操作困难，因此必须采取措施除去。

生料中的微量杂质氧化镓（ Ga_2O_3 ）、氧化钒（ V_2O_5 ）和氧化铬（ Cr_2O_3 ）等在烧结过程中都能与氧化钠化合。它们在生产过程逐渐积累，当积累到一定程度时，便可以作为副产品提取。

第三节 物料在熟料窑中的反应

生料在熟料窑中发生反应是分阶段进行的。由于熟料窑有一定的斜度和转速，生料在熟料窑中，从窑的冷端向窑的热端移动，并在温度的作用下，经过烘干、预热、分解、烧结和冷却几个阶段，才变成熟料。与上述阶段相对应，熟料窑也大致地划分为：烘干带、预热带、分解带、烧结带和冷却带。生料在各带的行为，分别叙述如下：

一、烘干带

长 15~20 米。生料加热到温度 105~120℃。烟气进此带温度为 700~800℃，出此带温度为 180~250℃。这一带的主要作用是烘干生料浆中的物理水，生料浆一般含物理水 38~40%。生料浆烘干后，就称生料。

二、预热带