

宜興陶都
矽酸鹽工業研究所



陶瓷原料氧化鋁 的土法提煉

輕工業出版社

內 容 介 紹

氧化鋁是提煉金屬鋁的原料，也是高鋁質陶瓷中的主要原料。在目前高級耐火材料缺乏，高强度陶瓷積極試制当中，氧化鋁的需要將与日俱增。

本書用極少篇幅，介紹了用土法提煉氧化鋁的方法；有簡單理論的說明，也有燒結工艺的介紹，很适合各地耐火材料厂、陶瓷厂以及鋁金屬冶煉工厂中的广大工人及技術人員閱讀。



陶瓷原料氧化鋁的土法提煉 宜興陶都硅酸鹽工業研究所編著

輕工業出版社出版
(北京市广安門內白廣路)
北京市書刊出版業營業許可証出字第099号

北京市印刷一厂印刷

新华書店發行

787×1092 公厘 $\frac{1}{32}$ · $\frac{20}{32}$ 印張 · 12,000 字

1959 年 3 月 第 1 版

1959 年 3 月 北京第 1 次印刷

印數: 1—4,000 定價 0.12 元

統一書号: 15042·635

陶瓷原料氧化鋁的土法提煉

宜興陶都硅酸鹽工業研究所編著

輕工業出版社

1959年·北京

目 录

前 言

一、概論	4
二、石灰燒結法的主要操作原理	5
三、原料准备及配料	7
四、燒結工艺	10
五、碱水溶出	12
六、脫硅	14
七、碳酸化分解	15
八、氫氧化鋁的焙燒	19
九、赤泥的处理及碳酸鈉的回收	20

前 言

在党的关怀与总路綫的照耀下，我所同志在一九五八年十一月下旬开始突击进行土法制氧化铝的試驗性生产。經過不分晝夜的努力，利用土法設備，从煤灰中提煉氧化铝获得成功。

随着祖国陶瓷工業的發展，陶都的面貌，日新月异。在以鋼为綱的偉大年代里，陶都人民与全国人民一起开展了全民性的大煉鋼鉄运动，同时在“以陶代鋼”的正确指导下，开始了陶瓷机械的生产，为祖国节省了大量鋼鉄。为了給發展高强度陶瓷及高級耐火材料准备条件，我所根据中国科学院冶金陶瓷研究所“土法煉鋁資料”进行了大胆的試驗。在試驗过程中並获得了中央輕工業部駐陶都工作組刘秉誠工程师的热誠指导，以及陶瓷实验工場、衛生陶瓷厂的大力支持，在这里深表謝意！

由于我們技术水平有限，仅在較大規模的工業性生产中作了几次試驗；並因時間的限制，不能作較系統的探討，只把在生产中摸出的一些膚淺的知識，記錄下来供大家参考。其中錯誤和缺点，在所难免，希望同志們給予指正！

陶都硅酸鹽工業研究所

1959年1月

一、概 論

氧化鋁是鋁的金屬氧化物。氧化鋁只生成一種氧化物 Al_2O_3 ，它大量存在于自然界的鋁矽土礦床中。氧化鋁薄膜能保護金屬內部不使其氧化及與水反應。同時又是兩性氧化物，它既能與酸作用，又能與鹼作用。

氧化鋁是提煉金屬鋁的原料。目前世界各國煉鋁工業都是分“兩步走”，即先用鋁礦石製造氧化鋁，再用电解的方法製成金屬鋁。鋁是最重要的有色金屬之一，由於它質輕不朽，強度和導電性都好，因而廣泛地用於航空工業，汽車工業、電機工業及日用品工業中。

在陶瓷泥料中都含有較高的氧化鋁，特別是高強度陶瓷和高級耐火材料更需要這種原料。陶瓷工業的發展，其原料是一主要因素，高鋁質陶瓷原料將佔有很重要的地位。

工業上生產氧化鋁的主要原料是鋁土礦（鋁矽土） $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和冰晶石 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ ，含氧化鋁在 40% 以上，更高的達 70% 左右。此外，利用明礬石 $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 也是煉氧化鋁的主要原料，同時還可提煉鉀肥。煤灰、粘土是最易取得的含鋁原料，它們含氧化鋁一般約為 20~40% 左右。除氧化鋁外，主要含氧化硅和氧化鐵。

目前生產氧化鋁的方法主要有三種：濕鹼法（拜爾法），干鹼法（燒結法）及聯合法。

用濕鹼法時第一步（浸出）是用苛性鹼溶液直接處理鋁礦石，使氧化鋁化合成可溶于水的鋁酸鈉。它有成本低，制出的氧化鋁純度較高等優點。但濕鹼法對所用的鋁礦石有一定的要求，即二氧化硅不高于 2~5%。

用干碱法时，首先是使矿石与石灰石（或石灰）在迴轉爐中燒結，藉以获得固态的鋁酸鹽，因而可以采用含二氧化硅更高的原料。在湿碱法中用碱来中和矿石中的二氧化硅，而干碱法却是用更便宜的原料——石灰石。

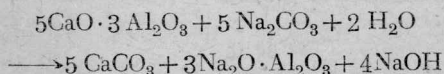
我們所用之煤灰含二氧化硅較高（达 48.74%），因而最好的提煉方法是石灰（石灰石）燒結法，然后再以碱溶液处理所燒之熟料，使得可溶性的鋁酸鈉。

二、石灰燒結法的主要操作原理

把煤灰和石灰（或石灰石）粉碎，过篩混匀后，按一定比例配合，做成泥团。干燥后，在窑中燒到 1300~1400°C。煤灰和石灰便起了化学反应，一部份料熔化为液体，就形成硬塊，这叫做“燒結”。燒好的料叫“熟料”。熟料的化学成分是：硅酸二鈣（ $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ），鉄酸二鈣（ $2\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ）和三鋁酸五鈣（ $5\text{CaO} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ）。

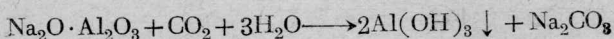
硅酸二鈣有一种奇特的性質，即当热的硅酸二鈣冷却时就能自动地碎成粉末，所以熟料塊冷却后就能自动碎裂成很細的粉末，然后再行过篩，去掉煤渣及杂质。如果燒塊不能自动碎裂时，就說明煨燒温度或配料成份尚不适当。

把熟料粉用稀碱水溶出，三鋁酸五鈣与碱水作用，氧化鋁就溶解到碱水中变成鋁酸鈉。反应式如下：

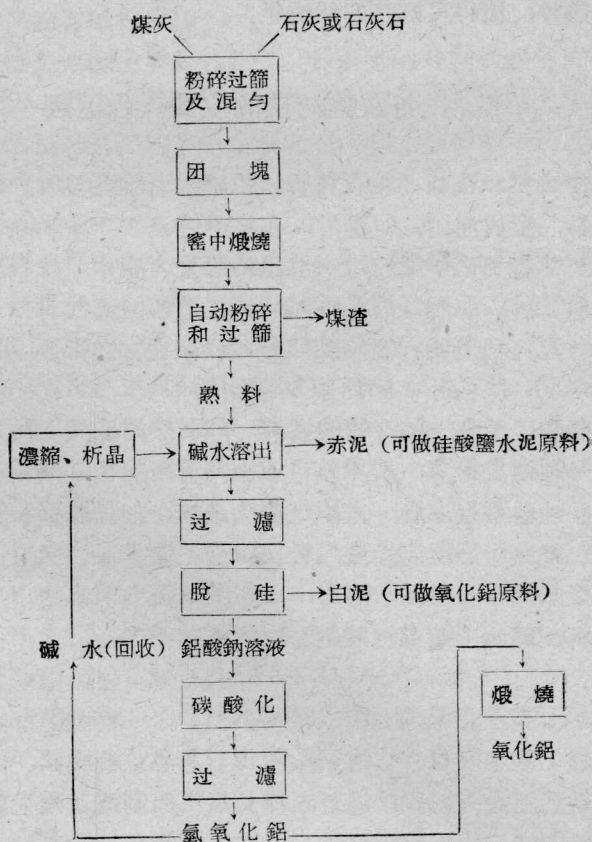


氧化硅这时也有些溶解，可用石灰乳进行脫硅，使氧化硅能自动沉淀除去。但硅能否除尽是氧化鋁制造过程中質量上的关键性問題，操作时应仔細进行。

把不溶解的殘渣濾去以後，將溶液通入碳酸氣，純粹的氫氧化鋁就能沉澱下來和鹼溶液分離。鹼溶液可以回收循環使用。



氫氧化鋁濾出後進行煨燒，就得到成品氧化鋁。



三、原料准备及配料

(一) 原料的选择及准备

适当的选择原料是用石灰(石灰石)燒結法土法制造氧化铝的基本关键。

对煤灰的选择: 应该尽量选择高铝煤灰为原料。煤的品种及燃烧完全的程度对含铝量的多少大有影响。现选烘房煤灰(通过80孔)进行化学分析。其化学成分如下:

氧化硅	48.74%	氧化铝	34.08%	氧化铁	5.40%
氧化钙	1.99%	氧化镁	微量	氧化钛	0.043%

所选高铝煤灰, 其化学成分应适合下列要求:

$Al_2O_3 > 30\%$; $Al_2O_3/SiO_2 > 1.0$ (最低不应 < 0.7 , 但也不宜 > 2.5); $Fe_2O_3 + TiO_2 < 10\%$ 。

把选定之煤灰以60~80孔筛筛选, 去其粗渣(因煤渣含铝量低)堆放一起, 准备配料。如选用过细的筛筛过之煤灰末, 其含铝量较高。如采用粗筛, 其中夹杂一部分煤粉, 虽可作为燃料, 但就是含铝量较低。

对石灰(石灰石)的选择: 石灰(石灰石)燒結法中, 石灰(石灰石)的化学成分对这一工艺过程有很大的影响。石灰石的化学成分是碳酸钙($CaCO_3$)。在石灰石中, MgO 的含量在可能的条件下不应超过 0.7% ; 否则, 将使燒成的熟料溶出率降低 10% 。应该注意, 石灰石中含有大量的 SiO_2 是很不利的。在配料时配入大量石灰石, 会大大降低熟料的铝硅比($\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$ 比), 所以应选择含硅量较低的石灰石做原料。

石灰石在我国分佈很广, 几乎每个省都有。陶都青龙山所

产之石灰石不但質量很好，而且蘊藏量很大，这是極為有利的。陶都青龍山石灰石之化学成分如下：

SiO ₂	0.51%	Al ₂ O ₃	0.08%	Fe ₂ O ₃	0.71%
CaO	54.43%	MgO	0.77%	燒失量	43.33%

煅燒石灰石可獲得石灰， $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\text{加熱}} \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$ （碳酸鈣受熱分解，生成石灰，並放出二氧化碳）。

石灰的化学成分如下：CaO 86.97%。

对溶出时碱的选择：碱就是碳酸鈉（Na₂CO₃）。在溶出熟料时，可完全利用 Na₂CO₃ 溶液。在开始生产时，只需准备碱粉就够了。以后溶液中 Na₂CO₃ 可以循环使用，所以消耗量比較少。碱在生产过程中不能避免損耗，故需經常补充。当溶出，洗滌的条件进行較好时可以減少碱的損失。

对燃料的选择：燒結熟料需要很多燃料，如有条件可尽量采用灰份溶点較高的煤，以防爐渣結瘤現象。焦炭是最好的燃料，缺点是价錢高。無烟煤是中小窑爐比較經濟的燃料。

碳酸气（CO₂）的来源：可以利用在燒熟料时之爐气。如二氧化碳濃度不够，还可另外燒石灰石，把分解放出之二氧化碳送去进行碳酸化分解。

（二）配料

把准备好的煤灰及石灰用 60~80 孔的篩篩选，按一定配比均匀混和，然后加水制成团塊，晒干后方可入窑燒結。

在混料时要特別注意其均一性。可在水泥地上、大敞缸或其它一些硬土地面上进行。但要注意不使泥土混入料中，混匀之料顏色应均一。

制团塊时可用手以土法捏塑成团，也可用煤球机制成煤球狀团塊。这里与制煤球不同处是，料子很松，須压兩三遍，並且料有粘模現象。可在模子上散些細干煤灰，即可基本上解决

問題。团塊要求越紧越好，这样好使化学反应过程进行得更完全。

团塊除可用日晒进行干燥外，也可利用一切可能利用的余热进行干燥。如利用龙窑背，倒焰窑頂上之廢热气进行干燥，当然也可在烘房內制团、干燥。

配料計算：配料之目的主要是燒結成硅酸二鈣 ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)，鉄酸二鈣 ($2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) 和三鋁酸五鈣 ($5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) 三种化合物。

經過計算得到一个簡單的配料計算公式：

100 公斤煤灰，需石灰量 = $(1.87 \times \text{煤灰中 } \text{SiO}_2 \text{ 含量} + 0.915 \times \text{煤灰中 } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 含量} + 0.35 \times \text{煤灰中 } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ 含量}) + \text{石灰中 } \text{CaO} \text{ 含量}$ 。現举一例。

所选原料：陶都实验工場煤房之煤灰，其主要化学成分如下：

SiO_2	48.74%
Al_2O_3	34.08%
Fe_2O_3	5.40%

陶都青龙山石灰厂之石灰，自动粉碎后約含 CaO 60% 則 100 公斤煤灰需要配入石灰量 = $(1.87 \times 48.74 + 0.915 \times 34.98 + 0.35 \times 5.40) \div 0.6 = (91.14 + 31.18 + 1.89) \div 0.6 = 104.22 \div 0.6 = 207$ (公斤)。

石灰出窑自动粉碎后一兩天內，其中氧化鈣含量总是在 60% ~ 70% 左右。

用石灰石配料，則按所选之原料中氧化鈣含量进行計算，一般約 50% 左右。

四、燒結工藝

生料准备好以后，即可进行燒結。燒結可在不同形式的窰内进行。窰的選擇應該适应燒結成物料的燒結特性。

(一) 土窰構造

我們是采用土窰进行生产的。所謂土窰即类似土高爐之豎窰(似煤油灯罩式的)，为制取氧化鋁最主要設備之一。

土窰总高度 2800 公厘，中段直徑是 800 公厘，上端和下端直徑皆較小。在距底部 500 公厘处放置爐条，爐条以下設有一大出料口及一鼓風口。土窰內層用耐火磚砌筑，並鏜以耐火泥。爐子外層及爐条下面部分均可用青磚砌筑。在土窰上端設有兩個加料口(亦是投煤口)，窰底以青磚鋪平。窰頂設有烟窗(烟窗最好用适合口徑的鉄桶。在桶身的不同部位还得开兩個与除塵接管相适应的孔)，在窰身不同高处开有数个看火洞以便观察窰內温度及高温帶位置。看火孔可用陶管砌成。在爐条以上可留个狹門，以便出料时作通料用。

在土窰周圍堆置泥土和乱磚塊，以达到窰內保温目的，並可作为加料台用，同时可对土窰起加固的作用。

土窰結構圖可參看圖 1。

(二) 燒結作業

开爐——在土窰砌好后，可加入木材、硬柴和煤进行烘爐。但必須緩緩地进行，不使火力过猛而影响爐子的寿命。待土爐干燥后就可进行开爐。开爐时先加入些碎木材或其它易燃物起火，等底火相当好时就可加煤，並开始鼓風。当温度燒至 1300°C 左右，即可进行投料。投料前应有足够的底火，免得投料后温度升不起来。

我們是用鼓風機鼓風，馬力約1~2匹。試驗結果，溫度可達1350°C。

為了在窯內能燒成熟料，且能保證窯的正常操作，要求物料有較寬的燒成溫度。在高溫下，燒結溫度能借人力所掌握的范围，要求在40~50°C以上。燒結溫度愈寬，愈容易掌握。石灰燒結法之燒成溫度，一般在1300~1400°C之間。在操作

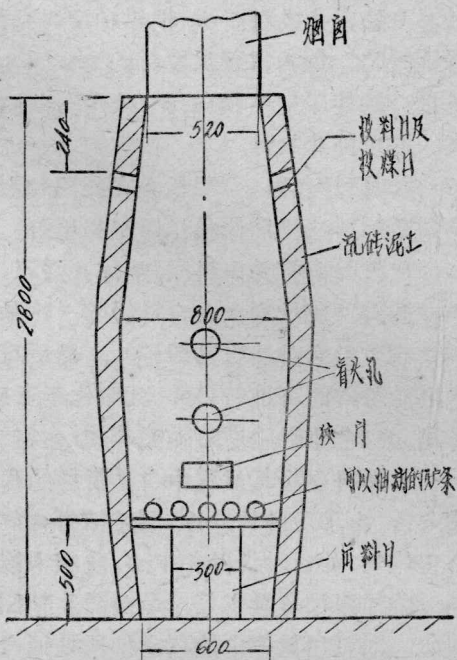


圖 1 土窯結構圖

上應很好地控制溫度及投料的均一性，以防止生燒及過燒的現象發生。生燒會使化學反應進行得不夠充分，因而會使熟料溶出率大大降低。過燒不但會影響熟料的溶出率，而且要多耗燃料，更嚴重的是熔融物料將在窯壁上形成結瘤現象，使物料不能下降，迫使窯停止使用。

就燒結鋁酸鈣熟料來說，在燒結溫度下保持的時間應該大於一小時。時間過短會使熟料的溶出率和自動粉碎降低。燃料的燒結時間，在燒窯內決定於燃料的快慢，窯內通氣速度的快慢和窯內四周散熱量的多少。

加料及出料——第一次料投入後視窯內溫度情況可每隔15

~25分鐘投煤或料一次，投煤和投料交換進行。煤燒時間應短於料燒時間。每次投煤及投料各為20~30公斤，投煤量應少於投料量。煤耗盡量控制在500公斤/每噸料。料投至窯頂2/3處高，即可停止加料。

如加料不均，可用鐵條在狹門和看火孔處進行攪動，使之均勻分佈。這樣將使熱料燒結得更好。

出料時應打開出料門，並停止鼓風。取出之料稱為熟料。熟料在緩緩冷卻過程中會自動粉碎（這是硅酸二鈣的特性，在冷至600°C左右就能自動粉碎）。然後可過篩使之與煤渣分離。未自動粉碎的可進行粉碎（其中化學反應沒有進行得完全）。未燒結之白色生料，則可返回再燒。

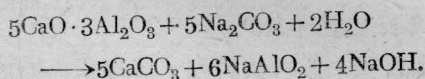
由熟料在冷卻過程中自動粉碎的程度可判斷燒結作業的正常與否。自動粉碎的愈多，則燒結得愈好，也證明配料準確，並混合得均勻。如自動粉碎得不多，或根本沒有，則燒結是不成功的。

燒結用煤質量不好，是會發生結瘤現象的。如果發生結瘤現象，則可用鐵棒由爐頂或狹門處通擊。如情況嚴重，可停爐，待冷卻後瘤料自動粉碎後再行取出。

五 鹼水溶出

（一）溶出的目的

經過篩後自動粉碎的熟料，用稀鹼（碳酸鈉）溶液進行處理，使熟料中的鋁酸鈣變成鋁酸鈉進入溶液中，硅、鐵等成分則留在渣中，可以用過濾的方法與溶液分離。這一過程叫做“溶出”。“溶出”的反應如下：



(二) 溶出时碱量的计算

熟料进行溶出之前，必须进行一次分析，确定其中含氧化铝的数量。按照这个数量来计算碱的用量。

碱重量 = $1.7 \times$ 氧化铝的重量，

碱溶液的浓度，一般配成 7~9%，主要是看熟料中含氧化铝的多少来决定。要是熟料中含氧化铝的百分比低，必须用稀一些的碱溶液。否则，液体和固体的比例（即液固比）很小，“泥浆”很稠，操作很难进行。通常碱溶液的浓度，可以这样来控制，即计算溶出以后的铝酸钠溶液中每升含氧化铝 40~60 克左右。现举例如下：

用煤灰作原料烧成的熟料，含氧化铝 15~20% 上下，现以 15% 计算。

称 1 公斤（1000 克）熟料，其中含氧化铝 150 克，

应加碱 $150 \times 1.7 = 255$ 克，

若溶出率为 80%，则有 $150 \times 80\% = 120$ 克的氧化铝进入溶液。

现控制溶出的溶液每升含氧化铝 40 克，则 120 克的氧化铝需用碱溶液 3 升。即将 255 克的碱溶解在 3 升水中，此溶液的浓度 8.5%。

(三) 溶出作业

在溶出的时候，先将碱溶液加热到 70—80°C 左右，然后加入熟料，同时进行剧烈搅拌。若有结块现象必须捣碎。溶出的时间约半小时，熟料溶出后先将清液过滤。溶出后的固体残渣谓之赤泥。溶液跟赤泥经旋流分离再过滤而得的溶液谓之粗液。溶液可送去脱硅，赤泥内尚含有铝酸钠溶液，应用热水洗涤数次。热水温度为 90~95°C 左右。洗涤水为赤泥的五倍，这样处理的赤泥可制硅酸盐水泥。

溶液之過濾是用滑石粉布袋做濾布。把布袋拆开洗淨，並用四根竹杆支起，下放一普通陶缸。濾布應很緊密，故採用兩層已足可把溶液濾清，當然亦可採用真空過濾器過濾。

為了使熟料中的氧化鋁溶出得更多，而氧化硅溶出得較少，可以採取分段溶出的方案。

首先取熟料 $3/4$ 來作第一段溶出。此時，鹼加入量較少，可足夠與熟料中的鋁酸鈣全部發生作用。這樣，大部分的鋁在這一過程溶出，而硅則溶出得較少。

其次，將第一段溶出後之殘渣加上剩下的 $1/4$ 熟料做第二段溶出。第二段溶出時，鹼重量為總的鹼理論重量與第一段溶出時鹼用量的差來計算。在第二段溶出時，時間儘可能縮短，這樣可以防止大量的硅進入溶液。兩段溶出的優點，就是氧化鋁的提取率高（達 80% 以上），溶液中含硅量低。

六 脫 硅

(一) 脫硅的目的

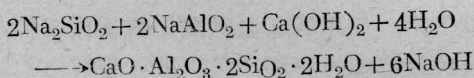
熟料溶出後，所得鋁酸鈉溶液中含有相當多的二氧化硅 (SiO_2) 雜質（一般氧化鋁濃度為 $80\sim 100$ 克/升時， SiO_2 含量約 $3\sim 4$ 克/升）。若不事先除去，將影響氧化鋁成品的質量。所謂脫硅，就是在一定的條件（溫度及攪拌等）下，在溶液中加入石灰乳，使溶液中的二氧化硅生成不溶解的化合物沉淀析出，借以達到溶液淨化的目的。

(二) 脫硅過程的作業

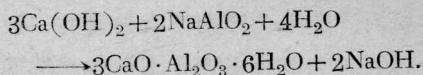
脫硅作業在灶上的鐵鍋中進行。先將鋁酸鈉溶液在煮沸的狀態下長時間的加熱，促使 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 與 NaAlO_2 的交互作用加速進行，使生成的鋁硅酸鈉晶體迅速成長析出，並可加入些硅

渣作为种子，使这一过程加速进行。

首先將待脫硅的浸出液中 Al_2O_3 的濃度提高到 100~120 克/升，这一点可以通过濃縮做到。然后加入石灰乳（由石灰加水制成）进行攪拌，加石灰乳脫硅所用的石灰，以每一升要脫硅的溶液加入 15 克 CaO 来計算。時間进行四小时以上。这样，硅就生成稳定的鋁硅酸鈣 ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 沉淀，这个沉淀物叫做“白泥”。其石灰脫硅的反应如下：



石灰的加入量不宜过多，过多时会造成更多的氧化鋁損失。其反应如下：



送去碳酸化以制造氧化鋁的鋁酸鈉溶液，其中所含氧化鋁和氧化硅的重量比不能低于 500 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 > 500$)，这个比例叫做含硅指数。若含硅指数低，則表明硅的含量高。

脫硅以后，应采取沉降的方法將溶液与硅渣分离。分离时，仍可用濾布將上層清液過濾。脫硅后的鋁酸鈉溶液謂之精液，可送到下一道工序——碳酸化分解。由于白泥中含有氧化鋁，必須从新进入燒結窑，加以回收。

七 碳酸化分解

(一) 原理 將脫硅以后的鋁酸鈉溶液通入二氧化碳气 (CO_2)，目的是使鋁酸鈉分解，使溶液中的苛性鈉变成碳酸鈉。其反应如下：

