

文章编号: 1004 - 0609(2004)06 - 1031 - 06

强化烧结法生产氧化铝新工艺的研究与实践^①

李小斌, 刘祥民, 刘桂华, 彭志宏, 刘业翔

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 针对我国铝土矿资源特点和我国烧结法生产氧化铝的现状, 论述了强化烧结法生产氧化铝新工艺。采用铝硅比为 9.62 的矿石, 按照钙比为 1.3~2.0, 碱比为 1 进行配料, 在 1250 ℃ 以上进行熟料烧成。实验结果显示: 烧成的熟料溶出条件宽松, 二次反应程度弱; 溶出浆液在 170 ℃ 左右直接进行加压脱硅, 脱硅后溶液的硅量指数大于 200, 再加入适量的石灰进行深度脱硅, 即使溶液中氧化铝浓度超过 200 g/L 时, 精液的硅量指数也大于 600, 且得到的水化石榴石中二氧化硅饱和系数大于 0.28; 通过加入晶种和采用新的碳酸化分解工艺制度, 产品中的 SiO₂ 含量降至 0.025%, Na₂O 含量小于 0.37%; 加入表面活性剂, 不仅能将碳分母液蒸发至 Na₂O_T 浓度大于 300 g/L, 而且还可有效减缓表面上结疤的形成速度。部分结果已应用于工业实践中, 单台窑产能提高了 19.7%, 工艺能耗降低了 24.71%。

关键词: 强化烧结法; 氧化铝生产; 工艺; 应用

中图分类号: TF 821

文献标识码: A

Study and application of intensified sintering process for alumina production

LI Xiao-bin, LIU Xiang-ming, LIU Gui-hua, PENG Zhi-hong, LIU Ye-xiang

(College of Metallurgical Science and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Based on the Chinese bauxite character and the status of the traditional sintering process, the intensified sintering process was studied. In the charge, the mass ratio of alumina to silica is 9.62, calcium ratio 1.3 - 2.0, alkali ratio 1.0, and then the charge is sintered above 1 250 ℃. It is convenient for sinter to be leached, and the secondary reaction appears little. The slurry after sinter leaching is transferred into autoclave for desilicification at about 170 ℃, and the siliceous modulus of solution reaches more than 200. Then some lime is added for deep desilicification at normal pressure, the siliceous modulus of solution increases more than 600 even if the Al₂O₃ content is more than 200 g/L. The SiO₂ coefficient in hydrate garnet from deep desilicification is more than 0.28. Under conditions of the addition of seed and application of novel technology of carbonization, the contents of Na₂O and SiO₂ in product are less than 0.37% and 0.025%, respectively. When surfactant is added into spent liquor in the evaporation, the concentration of Na₂O_T can reach more than 300 g/L, and the scale on the heating surface can be abated obviously. With the application of intensified sintering process the output of every rotary kiln increases by 19.7%, in the same time the energy consumption of alumina production decreases by 24.71%.

Key words: intensified sintering process; alumina production; technology; application

基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999064910)

收稿日期: 2003 - 11 - 06; 修订日期: 2004 - 01 - 15

作者简介: 李小斌(1962 -), 男, 博士, 教授。

通讯作者: 刘桂华, 博士; 电话: 0731 - 8830453; E-mail: liugh303@163.com

1880年和1902年缪列尔和帕卡尔德在萨特里确立的两成分烧结法的基础上提出了三成分(碳酸钠、石灰和铝土矿)烧结法生产氧化铝工艺,该工艺的关键是使含硅化合物转变成 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$,较好地实现了铝硅分离,从而能处理品位较低的铝土矿,奠定了传统烧结法生产氧化铝工艺的基础^[1-3]。传统烧结法生产氧化铝时,存在熟料折舍比高、技术经济指标欠佳等弊端,因而通过提高矿石品位,降低熟料折舍比,提高产出率应是烧结法生产氧化铝工艺发展的主要方向。本文作者提出了强化烧结法氧化铝新工艺,即提高火法系统中氧化铝含量和湿法系统中氧化铝浓度,从而提高氧化铝产能。

基于拜尔法系统补碱的需要,前苏联对高铝硅比矿烧成进行了长期的生产实践,乌拉尔铝厂^[4]烧结法系统中矿石的铝硅比在10.4左右,博戈斯洛夫铝厂^[4]的烧结法系统和第聂泊铝厂^[2]烧结系统所用矿石的铝硅比大于7。我国也做过类似的研究^[5]。但这些实践与研究所用矿石的铁含量高(Fe_2O_3 20%以上),熟料容易烧结,且此烧结系统本身不生产氧化铝,工艺简单。因此,这些研究对我国强化烧结法生产氧化铝工艺的研究指导作用不大。

针对强化烧结法,本文主要研究高铝硅比矿的配料和烧成,熟料溶出中二次反应的规律,高浓度粗液的脱硅,高浓度铝酸钠溶液的碳酸化分解以及碳分母液的深度蒸发。

1 实验

1.1 原料

铝土矿取自中州铝厂,主要成分如表1所列。

表1 铝土矿的成分(质量分数,%)

Table 1 Ingredient of bauxite (mass fraction, %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	A/S
7.27	69.91	2.67	1.62	3.18	9.62

配料所用的Ca(OH)₂、Na₂CO₃、Na₂SO₄和K₂CO₃均为分析纯。

1.2 实验步骤

生料的配制是根据碱比 N_R 、钙比 C_R (均为摩尔比)进行的,计算公式如下:

$$N_R = ([\text{Na}_2\text{O}] + [\text{K}_2\text{O}]) / ([\text{Fe}_2\text{O}_3] + [\text{Al}_2\text{O}_3])$$

$$C_R = [\text{CaO}] / [\text{SiO}_2]$$

根据计算结果,准确称取各物料,均匀混好生

料,然后称取混匀的生料装入刚玉坩埚中,移入马弗炉(SX-8型,长沙实验电炉厂)中,在设定的温度下烧结一定时间,取出烧结后的样品冷却至室温,磨细后,密封备用。按照熟料溶出时设定的含量称取熟料,在DY8-群釜低压装置(中南工业大学机械厂,甘油为加热介质)进行溶出实验。在设定时间里取样,测定溶液中各组份浓度,渣相经充分洗涤后烘干,以进行物相分析。

1.3 分析方法

Na₂O_k和Al₂O₃的浓度采用容量法测定, SiO₂的浓度采用硅钼蓝分光光度法测定(7230G分光光度计,上海分析仪器总厂)。CO₂采用CYES-II O₂/CO₂气体测定仪(上海嘉定学联仪表厂)测定。

2 结果与讨论

2.1 配料与烧成

在烧结法生产氧化铝的过程中,配料与烧成的好坏直接影响整个生产工艺的经济指标。在新工艺中,各因素对熟料烧成的影响结果如表2所列。

实验结果表明,当碱比为1,钙比小于2,在1250℃以上进行熟料烧成时,熟料中的氧化铝和氧表2 不同配料条件下烧成温度对熟料烧成的影响

Table 2 Effect of temperature on sintering process under different conditions

Sample No.	Charge		Sintering temperature/℃	Extraction ratio/%	
	Alkali ratio	Calcium ratio		$\eta(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$\eta(\text{SiO}_2)$
1	1.0	1.3	1225	92.19	72.68
			1250	99.60	75.65
			1275	100	66.77
			1300	100	59.25
2	1.0	1.5	1225	95.88	71.88
			1250	96.41	70.10
			1275	100	66.87
			1300	100	54.17
3	1.0	1.7	1225	89.93	74.62
			1250	97.81	69.22
			1275	100	61.62
			1300	100	48.48

In addition, there are K₂O 7%, Na₂O_s 1.5% in charge, sintering time is 20 min. Sinter leaching conditions: temperature 90℃; time 20 min; amount of sinter 350 g/L. Solution for sinter leaching: Na₂O_k 77.12 g/L, Na₂O_e 12 g/L, Al₂O₃ 70.55 g/L.

化钠溶出率较高(大于 96%), 且随着烧结温度的升高, 二氧化硅的溶出率逐渐下降, 氧化铝溶出率也略有升高。通过改进烧结工艺制度, 得到的熟料为具有一定强度的多孔块状物, 高铝硅比矿烧结无困难。对熟料的 X 射线衍射谱进行分析, 熟料中的主要物相为: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 等。对烧成过程进行的热力学分析结果表明, 降低钙比时, 熟料中的 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含量增大, 且烧成温度的提高有利于 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的生成^[6]。

2.2 熟料溶出与分离

熟料成分为: Al_2O_3 43.9%, Na_2O 27.51%, SiO_2 4.56%, CaO 6.39%, K_2O 6.87%, Na_2O_s 1.48%, 熟料粒度小于 0.38 mm。氧化铝溶出率的变化规律如图 1 所示。

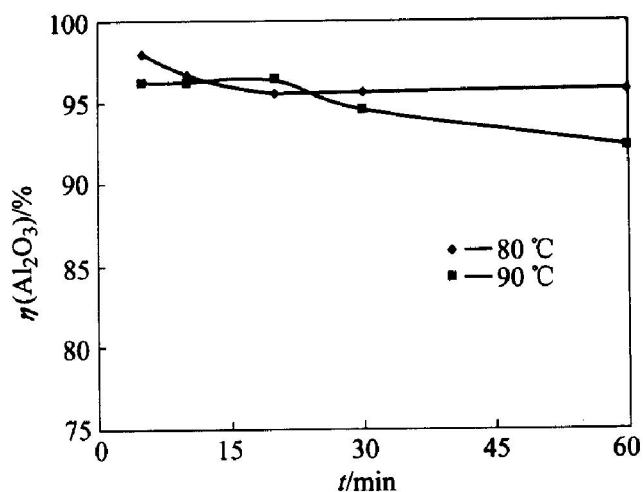


图 1 不同温度下熟料溶出时氧化铝的溶出率与时间的关系

Fig. 1 Relationship of Al_2O_3 extraction ratio and time at different temperature in sinter leaching process

(Sinter leaching condition: amount of sinter, 350 g/L; Solution for sinter leaching: Na_2O_k 85 g/L, Al_2O_3 78.55 g/L, Na_2O_c 13 g/L, α_k 1.78; Green liqor: Al_2O_3 203 - 210 g/L, SiO_2 10 - 11 g/L)

实验结果表明: 当溶出液中的 Al_2O_3 浓度大于 200 g/L 时, 在 30 min 以内熟料溶出比较充分(氧化铝溶出率大于 96%); 在 80 °C 溶出时, 随着时间的延长, 氧化铝溶出率变化不明显, 二次反应也不明显; 而在 90 °C 溶出时, 前 30 min 氧化铝浓度变化不明显, 但在 60 min 时氧化铝浓度降低。固相成分分析结果表明, 其主要原因是在熟料溶出后期发生了生成钠硅渣的脱硅反应, 这说明二次反应也不明

显。强化烧结法熟料溶出时, 二次反应程度弱的主要原因之一是熟料中的 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 含量增大。X 射线衍射分析结果和热力学计算结果也表明, 这种硅酸钙在熟料溶出前后稳定性较好^[6, 7]。

实验中还发现, 熟料溶出后得到的赤泥在高压条件下比较稳定, 又由于熟料在溶出过程中二次反应不明显, 且渣量较少, 因此在工艺实施中将溶出浆液直接进行脱硅。实验结果显示浆液沉降性能很好。这不仅改善了浆液的沉降性能, 而且省去了一次分离工序。

2.3 粗液脱硅

基于传统烧结法已有的生产设备, 粗液脱硅采用两段脱硅工艺, 即加压脱硅和常压深度脱硅, 以保证精液的硅量指数大于 600, 满足碳分的要求。

2.3.1 加压脱硅

温度对高浓度粗液加压脱硅的影响结果如表 3 所列。

表 3 温度变化对高压脱硅的影响

Table 3 Effect of temperature on desilication at high pressure

Temperature/ °C	Content of aluminate solution/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)				Mass ratio of Al_2O_3 to SiO_2
	Na_2O_k	Na_2O_r	Al_2O_3	SiO_2	
160	195.29	208.71	208.59	0.95	221
164	192.80	210.19	210.23	0.97	217
170	191.56	212.66	212.28	0.90	235

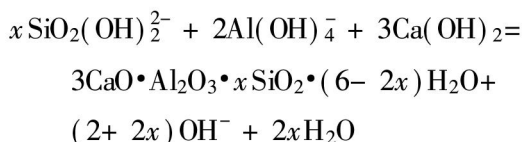
Initial solution: Na_2O_k 197.78 g/L, Al_2O_3 219.46 g/L, SiO_2 13.81 g/L, Na_2O_s 10 g/L, K_2O 60 g/L; time 60 min, seeds 60 g/L.

表 3 的结果说明: 粗液在 160~ 170 °C 脱硅时, 能使 93% 左右的 SiO_2 转化成钠硅渣, 脱硅后溶液的硅量指数大于 200。

2.3.2 常压深度脱硅

虽然加压脱硅后溶液的硅量指数大于 200, 但仍不能从经济上满足碳分生产氢氧化铝的要求, 因而需加入含钙化合物进行深度脱硅, 使其中大部分二氧化硅转化成水化石榴石, 并将精液的硅量指数提高至 600 以上。本文列出了加入石灰进行深度脱硅的部分实验结果(如图 2 所示)。

石灰脱硅的反应式如下:



根据实验结果和反应方程式, 石灰加入量越

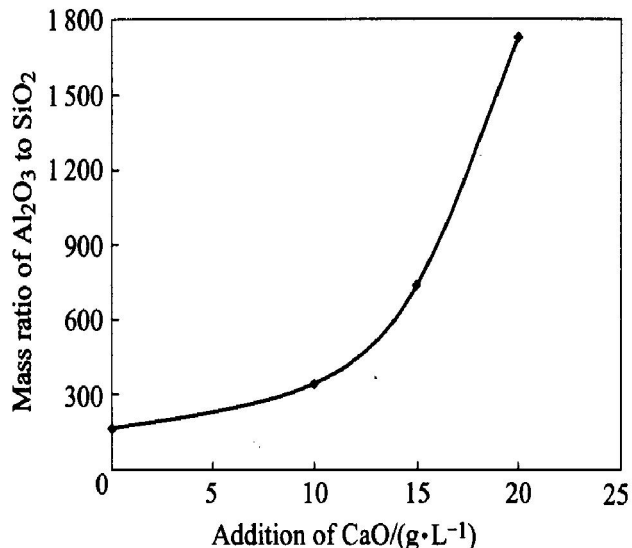


图2 石灰加入量对常压深度脱硅的影响

Fig. 2 Effect of addition amount of lime on deep desilication

(Initial solution: Na₂O_k 186.58 g/L, Na₂O_s 10 g/L, Na₂O_c 12.88 g/L, Al₂O₃ 209.81 g/L, SiO₂ 1.31 g/L, K₂O 60 g/L; time 90 min)

大, 脱硅效果越好, 精液的硅量指数也越高; 但石灰加入量太多, 氧化铝损失量就越多, 需处理的硅渣量也越多, 因此适宜的石灰加入量为 15 g/L 左右。实验结果表明, 随着脱硅时间的延长, 溶液中 SiO₂ 浓度渐渐降低, 硅量指数升高; 但在 120 min 以后溶液中 SiO₂ 浓度变化较小, 因而可认为脱硅时间在 120 min 左右为宜。同时, 研究中还发现, 加入活性更好的含钙化合物进行深度脱硅, 能大幅度降低 CaO 的加入量。

与传统烧结法深度脱硅相比, 在适宜条件下加入石灰进行深度脱硅的新工艺中得到的水化石榴石二氧化硅的饱和系数(*x* 值)较大, 钙硅渣中的铝硅比较低, 实验结果如表 4 所列。

表 4 常压深度脱硅的渣相化学成分

Table 4 Ingredients of residue after deep desilication

Amount of lime/(g·L ⁻¹)	Mass fraction/ %				<i>x</i>	A/S
	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO		
10	1.56	4.06	25.44	41.99	0.270	6.27
15	1.08	4.43	25.33	42.53	0.292	5.72
20	0.44	4.29	25.34	42.63	0.282	5.91

2.4 铝酸钠溶液的碳酸化分解

研究强化烧结法氧化铝生产新工艺的目的的一方面是为了提高产能, 降低生产成本; 另一方面也要

提高产品的质量, 满足现代铝电解对氧化铝物理、化学质量的要求。研究了在碳分过程中分解率 η (Al₂O₃) 与氢氧化铝中的 SiO₂ 和 Na₂O 含量之间的关系, 实验结果如表 5 所列。

实验结果表明, 控制一定的碳分条件(如加入适量的晶种), 在碳酸化分解率达到 93% 左右时, 氢氧化铝中的 SiO₂ 含量降低至 0.025%, Na₂O 的含量降低至 0.37%, 即化学质量达到了氢氧化铝国家二级品标准。进一步研究的结果表明, 在碳酸化分解过程中, 产品中 SiO₂ 含量主要受钠硅渣平衡溶解度的影响。通过控制工艺条件, 降低 HCO₃⁻ 浓度, 阻止丝钠铝石的形成, 能明显降低产品中的 Na₂O 含量^[8-11]。

2.5 碳分母液的深度蒸发

强化烧结法氧化铝生产新工艺中碳分母液深度蒸发是确保工艺水份平衡的关键。据初步估算, 采用铝硅比为 8 左右的铝土矿进行生产, Na₂O_T 浓度应介于 280~ 320 g/L 间。而目前碳分母液蒸发后 Na₂O_T 浓度在 220 g/L 左右, 且结疤严重, 水洗和酸洗设备频繁。本文研究了加入表面活性剂进行碳分母液深度蒸发的技术。实验结果如图 3 和 4 所示。

在类似于强制循环蒸发器的研究实验中, 添加适当的表面活性剂, 不仅可以使碳分母液蒸发至 Na₂O_T 浓度大于 300 g/L, 而且还可有效减缓加热表面上结疤的形成速度, 大大延长机组的运行周

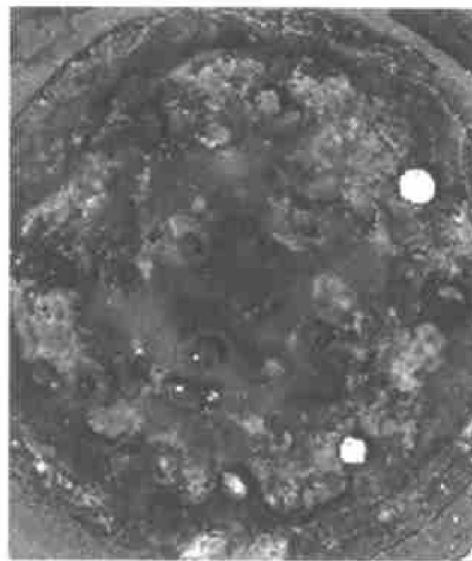


图 3 碳分母液未加表面活性剂蒸发 6 h 后蒸发器的照片

Fig. 3 Photo of heating equipment without addition of surfactant after 6 h evaporation

表 5 不同条件下碳分氢氧化铝中 Na₂O 和 SiO₂ 的含量

Table 5 Contents of Na₂O and SiO₂ in aluminium hydroxide after carbonization at different conditions

Carbonization conditions				Pregnant solution			η(Al ₂ O ₃) / %	Product				
Seed ratio	Concentration of CO ₂ / %	Velocity / (m ³ ·h ⁻¹)	Time / min	ρ(Al ₂ O ₃) / (g·L ⁻¹)	α _k	ρ(Na ₂ O _c) / (g·L ⁻¹)		w(SiO ₂) / %	w(Na ₂ O) / %			
0.15	34	0.26	182	195.85	1.59	14.70	87.70	0.058	-			
			190				91.03	0.044	0.30			
			165				191.02	1.58	16.09	90.05	0.052	-
			174							92.42	0.048	0.35
			155				185.93	1.60	16.08	87.78	0.037	0.27
			165							92.13	0.044	0.26
			130							92.70	0.034	0.36
0.15	32	0.25	146	193.04	1.57	17.50	90.70	0.031	-			
			154				93.06	0.031	-			
			162				190.42	1.56	9.00	90.05	0.025	0.37
			172							93.83	0.029	-
0.25	32	0.25	152	195.62	1.54	7.50	88.73	0.035	-			
			167				92.37	0.032	0.28			

Siliceous modulus of pregnant liquor is 600 ~ 1100

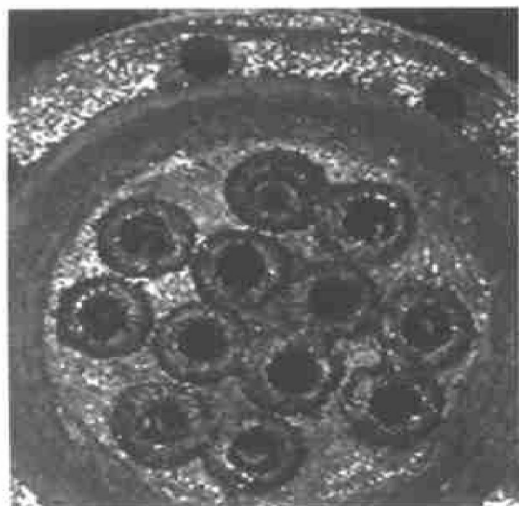


图 4 碳分母液加表面活性剂(0.015 g/L)蒸发 16 h 后蒸发器的照片

Fig. 4 Photo of heating equipment with addition of surfactant after 16 h evaporation

期,降低能耗和清理费用。

2.6 工业实践

强化烧结法氧化铝生产新工艺^[12]从 1999 年 11 月起在中州铝厂逐步实施以来,为保证生产的平稳过渡,首先提高矿石的铝硅比,然后逐渐提高湿法系统中氧化铝浓度。在新工艺逐步实施中已取得很

好的成绩,主要指标如表 6 所列。

工业运行初步结果表明,采用强化烧结法生产氧化铝新工艺后,熟料中氧化铝含量增加了,熟料的折合比降低了,赤泥产出率降低了,单台窑产能提高了 19.7%,工艺能耗降低了 24.71%。

3 结论

1) 采用铝硅比为 9.62 的矿石,按照钙比为 1.3~ 2.0,碱比为 1.0 配料,在 1 250 °C 以上进行熟料烧成,熟料烧成无困难。

2) 熟料溶出条件宽松,二次反应程度弱,溶出浆液直接进行加压脱硅,浆液沉降性能好。

3) 在适宜的深度脱硅工艺制度下,即使溶液中氧化铝浓度超过 200 g/L,精液的硅量指数也能大于 600,得到的水化石榴石中二氧化硅饱和系数大于 0.28。

4) 采用新的碳酸化分解工艺制度,产品的 SiO₂ 含量降低至 0.025%,Na₂O 含量小于 0.37%。

5) 加入表面活性剂,不仅能将碳分母液蒸发至 Na₂O_r 浓度大于 300 g/L,而且还可有效减缓加热表面上结疤的形成速度。

表6 逐步消化吸收强化烧结法与传统烧结法生产氧化铝的主要指标对比

Table 6 Technical index comparison between intensified and traditional sintering process

Period	A/S of bauxite	A/S of sinter	Al ₂ O ₃ content of sinter	Al ₂ O ₃ net leaching ratio of sinter	Na ₂ O net leaching ratio of sinter	Output of red mud	Operation ratio of kiln/ %	Output of rotary kiln / (t·h ⁻¹)	t specific sinter per ton Al ₂ O ₃	Energy consumption of per ton Al ₂ O ₃ / kg
1998	4.77	3.30	34.79	86.80	95.51	46.70	88.53	52.99	4.09	1821.00
2000	6.48	4.42	37.99	89.97	97.30	38.23	92.41	55.81	3.57	1447.30
Jan. - May of 2001	6.83	4.61	38.81	90.97	97.58	34.71	94.03	56.58	3.49	1371.70

REFERENCES

[1] 李小斌, 张宝琦, 程裕国, 等. 强化烧结法氧化铝生产工艺[P]. 中国专利: ZL99109676, 2002, 12, 4.
LI Xiao-bin, ZHANG Bao-qi, CHENG Yu-guo, et al. Intensified Sintering Process for Alumina Production [P]. CN, ZL99109676, 2002, 12, 4.

[2] Lainr A I. Alumina Production[M]. Moskwa: Metallurgy, 1962. 11 - 135.

[3] Eremin N I. Process and Equipment in Alumina Production [M]. Moskwa: Metallurgy, 1980. 12 - 156.

[4] Arljuk B I. Sinter's Leaching [M]. Moskwa: Metallurgy, 1979. 10 - 145.

[5] 中南工业大学氧化铝课题组. 平果铝土矿两成份炉料烧结苛化补碱的试验研究[A]. 第七届全国氧化铝学术会议论文集[C]. 峨嵋: 中国有色金属学会, 1992. 90.
Institute of Alumina of Central South University of Technology. Studies on soda supplement into Bayer process by way of sintering process of PINGGUO bauxite and soda[A]. Proceedings of the Seventh alumina forum in China[C]. EMei: The Nonferrous Metals Society of China, 1992. 90.

[6] LIU Gu-hua, LI Xiao-bin, PENG Zhi-hong, et al. Behavior of calcium silicate in leaching process[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(1): 213 - 216.

[7] LIU Gu-hua, LI Xiao-bin, PENG Zhi-hong, et al. Stability of calcium silicate in basic solution[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(5): 1235 - 1238.

[8] 李小斌, 刘祥民, 苟中入, 等. 铝酸钠溶液碳酸化分解的热力学[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 1005 - 1010.
LI Xiao-bin, LIU Xiang-ming, GOU Zhong-ru, et al. Thermodynamics of carbonization of aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4): 1005 - 1010.

[9] 彭志宏, 李小斌, 苟中入, 等. 铝酸钠溶液碳酸化分解产品中的Na₂O[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1285 - 1289.
PENG Zhi-hong, LI Xiao-bin, GOU Zhong-ru, et al. Impurity Na₂O in carbonization precipitation from sodium aluminate solution with high Al₂O₃ concentration[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1285 - 1289.

[10] 苟中入. 高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解的机理与工艺[D]. 长沙: 中南大学, 2002.
GOU Zhong-ru. The Mechanism and Technology of Carbonization of Aluminate Solution with High Concentration [D]. Changsha: Central South University, 2002.

[11] LI Xiao-bin, PENG Zhi-hong, LIU Gu-hua, et al. Intensifying digestion of diaspore and separation of alumina and silica[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(3): 671 - 677.

[12] 赵东峰. 强化烧结法生产氧化铝的技术经济效果[A]. 第四届全国轻金属冶金学术会议论文集[C]. 青岛: 中国有色金属学会, 2001. 210.
ZHAO Dong-feng. Economic effect of intensified sintering process for alumina production[A]. The proceedings of the 4th forum of light metals metallurgy in China[C]. Qingdao: The Nonferrous Metals Society of China, 2001. 210.

(编辑 李艳红)