

# 烧结法生产氧化铝中间物料物相组成分析<sup>\*</sup>

付平德<sup>1</sup>, 张继军<sup>1</sup>, 赵恒勤<sup>2,3</sup>, 韩颜卿<sup>1</sup>

(1. 中国长城铝业公司研究所, 郑州, 450041; 2. 中南大学冶金科学与工程系, 长沙, 410083; 3. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 郑州, 450006)

**摘要** 对碱石灰烧结法生产氧化铝中间物料物相组成进行了分析, 给出了主要物相的衍射数据, 对这些物相形成进行了初步探讨, 相信这些资料对碱石灰烧结法生产氧化铝具有重要的指导意义。

**关键词** 烧结法; 铝酸钠; 原硅酸钙; 铝酸钙; 铁酸钙; 铁酸钠

中图分类号: O657.34 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2001)06-0037-04

## Analysis of Mineral Phase Constituent of Intermediate Products in Alumina Works through Sintering Process

FU Ping-de, ZHANG Ji-jun, ZHAO Heng-qin, et al

(Research Institute of China Great Wall Aluminium Co., Zhengzhou 450041, China)

**Abstract**: In this article, analysis was carried out on minerals phase of intermediate products in the process of alumina through sintering process with alkali-lime. The formation mechanism of the minerals phase was discussed. The authors also give the list of X-diffraction data of the minerals, which will be of significance for the production of alumina.

**Key words**: sintering process; sodium aluminate; calcium silicate hydrate; calcium aluminate; calcium ferrite; sodium ferrite

中国长城铝业公司氧化铝厂采用的是碱石灰烧结法, 处理的是拜耳赤泥和低品位铝土矿。烧结法系统的物理化学反应很复杂, 物相种类繁多。我们只对本厂生产中以及本所试验中经常遇到的生料、熟料、熟料溶出过程中的二次反应产物以及烧结法赤泥进行物相

分析。

## 1 生料物相组成及其鉴定

我厂典型的生料物相组成是: 一水硬铝石、方钠石、方解石、锐钛矿、三水铝石、伊利

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2001-09-28

作者简介: 付平德(1970-), 男, 河南省信阳人, 毕业于中南大学应用物理专业, 从事X射线衍射物相万方数据  
分析工作。

石、高岭石、赤铁矿、铝酸钠、金红石、水化石榴石等。

一水硬铝石、伊利石、高岭石、赤铁矿、锐钛矿、金红石是铝土矿中固有物相。

方解石 :又称石灰石、碳酸钙 ,化学成分是  $\text{CaCO}_3$  ,是碱石灰烧结法中用来烧制熟料的原料。它是铝土矿、赤泥等物料中的常见物相。

表 1 三类方钠石的特征 d 值

|           |                 |      |      |       |       |       |       |       |       |
|-----------|-----------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ⅰ型<br>方钠石 | $d(\text{\AA})$ | 6.31 | 3.66 | 2.809 | 2.752 | 2.572 | 2.098 | 1.747 | 1.547 |
|           | $I/I_0$         | 45   | 100  | 45    | 20    | 70    | 50    | 21    | 21    |
| Ⅱ型<br>方钠石 | $d(\text{\AA})$ | 6.31 | 3.64 | 3.13  | 2.817 | 2.566 | 2.091 | 1.739 | 1.568 |
|           | $I/I_0$         | 60   | 100  | 20    | 70    | 80    | 50    | 25    | 30    |
| Ⅲ型<br>方钠石 | $d(\text{\AA})$ | 6.38 | 4.53 | 3.68  | 3.29  | 2.84  | 2.62  | 2.13  | 1.785 |
|           | $I/I_0$         | 78   | 20   | 100   | 32    | 20    | 41    | 48    | 24    |

三水铝石 :又称  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$  ,它具有复杂的结构 ,不同地区和不同方法人工获得的三水铝石衍射数据相差较大。

水化石榴石 :我厂生产中主要是铝水化石榴石 ,其化学分子式是  $:3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{SiO}_2 \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ 。其特征 d 值见表 2。

表 2 铝水化石榴石的特征 d 值

|                 |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $d(\text{\AA})$ | 5.07 | 4.40 | 3.33 | 3.12 | 2.78 | 2.27 | 2.03 | 1.66 |
| $I/I_0$         | 100  | 43   | 47   | 48   | 84   | 86   | 77   | 36   |

2 熟料的物相组成及其鉴定

我厂熟料主要有以下物相组成 :铝酸钠、

表 3 铝酸钠的特征 d 值

|                         |                 |      |      |      |      |       |       |       |       |
|-------------------------|-----------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| $\gamma\text{-NaAlO}_2$ | $d(\text{\AA})$ | 4.25 | 2.94 | 2.65 | 2.59 | 1.970 | 1.587 | 1.471 | 1.359 |
|                         | $I/I_0$         | 90   | 100  | 100  | 95   | 85    | 95    | 90    | 90    |
| $\beta\text{-NaAlO}_2$  | $d(\text{\AA})$ | 4.28 | 4.21 | 2.94 | 2.69 | 2.62  | 2.57  | 1.595 | 1.491 |
|                         | $I/I_0$         | 80   | 85   | 95   | 100  | 100   | 100   | 80    | 90    |

2.2 铁酸钠

$\beta\text{-Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  在铝土矿与赤泥的烧结熟料中与铝酸钠组成固溶体 ,很易水解。是  
万方数据

方钠石 :氧化铝生产中不同条件下可以生成三类方钠石 ,其特征 d 值见表 1。在高分子比溶液中温度不超过  $100^\circ\text{C}$  的条件下结晶生成Ⅰ型方钠石。在生产中Ⅰ型方钠石是引起氧化铝和碱损失的主要原因。Ⅱ型方钠石是高温时在高分子比溶液中( $\alpha_k > 4$ )生成的矿物 ,它也是引起氧化铝与碱损失的原因。Ⅲ型方钠石在低分子比铝酸钠溶液中生成。

$\beta\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、一水硬铝石、铁酸钠、有时有少量  $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{CaCO}_3$  ,少量  $\alpha'\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ,少量钠硅渣。在石灰烧结法中常见的熟料物相是 : $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  等。

2.1 铝酸钠

铝酸钠是碱石灰烧结法熟料中的主要物相 ,由于生成条件的不同 ,它有几中变体 :正方、六方、立方和斜方。晶型为针状或双晶。铝酸钠的比重为  $2.693\text{g}/\text{cm}^3$  ,化学组成 : $37.9\% \text{Na}_2\text{O}$  , $62.08\% \text{Al}_2\text{O}_3$  ,其特征 d 值见表 3。铝酸钠和铁酸钠组成的固溶体很容易溶解于铝酸钠溶液。

隐晶质化合物(呈淡绿色)  $\alpha\text{-Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  是在赤铁矿与浓碱溶液相互作用时生成的 ; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  与苏打在不超过  $500^\circ\text{C}$  的温度下相互作用亦可生成。两种铁酸钠的特征 d 值见

表 4。

表 4 两种铁酸钠的特征 d 值

|                                                        |                 |      |      |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------------------------|-----------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\beta\text{-Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  | $d(\text{\AA})$ | 4.43 | 4.27 | 3.02  | 2.83  | 2.68  | 2.63  | 1.66  | 1.54  |
|                                                        | $I/I_0$         | 75   | 75   | 100   | 75    | 100   | 100   | 75    | 75    |
| $\alpha\text{-Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $d(\text{\AA})$ | 5.36 | 2.68 | 2.585 | 2.491 | 2.196 | 1.596 | 1.513 | 1.456 |
|                                                        | $I/I_0$         | 30   | 8    | 30    | 55    | 100   | 10    | 40    | 8     |

2.3 原硅酸钙(  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  )

是碱石灰烧结熟料中主要的含硅矿物。它有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三种稳定的和  $\alpha'$ 、 $\beta'$  两种不稳定的同素异构体。但在烧结熟料中最常见的是  $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  和  $\alpha'\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ,本厂烧结熟料中的原硅酸钙主要以  $\alpha'\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ( 少量  $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ) 的形态存在。

对于氧化铝生产来说,  $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ( 我厂则是  $\alpha'\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ) 和  $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  最有意义。含有碱金属铝酸盐的熟料主要是  $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  和  $\alpha'\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 。  $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  是无碱的自粉碎的铝酸钙熟料或炉渣中的产物。以上三种  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  的衍射数据列于表 5。

表 5 三种  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  的特征 d 值

|                                               |                 |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$   | $d(\text{\AA})$ | 2.876 | 2.795 | 2.780 | 2.744 | 2.731 | 2.716 | 2.608 | 2.188 |
|                                               | $I/I_0$         | 35    | 100   | 90    | 95    | 40    | 40    | 65    | 65    |
| $\alpha'\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ | $d(\text{\AA})$ | 4.65  | 3.37  | 2.747 | 2.690 | 2.366 | 2.186 | 2.022 | 1.937 |
|                                               | $I/I_0$         | 30    | 30    | 100   | 75    | 30    | 50    | 30    | 30    |

2.4 铝酸钙与铁酸钙

二者是石灰烧结法熟料中的主要物相 , 其特征 d 值见表 6。在  $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$  系中可以生成  $6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  五种化合

物。但只有  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  对于氧化铝生产有意义。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{CaO}$  反应可生成  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。铝酸钙和铁酸钙在熟料溶出时最终将转变为水化石榴石或水化铁石榴石。

表 6 铝酸钙与铁酸钙的特征 d 值

|                                            |                 |      |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------------|-----------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$   | $d(\text{\AA})$ | 4.69 | 2.97  | 2.52  | 2.41  | 2.33  | 2.20  | 1.92  | 1.53  |
|                                            | $I/I_0$         | 13   | 100   | 42    | 27    | 7     | 10    | 20    | 20    |
| $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ | $d(\text{\AA})$ | 4.89 | 3.204 | 2.998 | 2.680 | 2.447 | 2.189 | 1.945 | 1.662 |
|                                            | $I/I_0$         | 95   | 25    | 45    | 100   | 50    | 40    | 30    | 30    |
| $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$     | $d(\text{\AA})$ | 4.63 | 2.66  | 2.52  | 2.23  | 2.11  | 1.828 | 1.526 | 1.508 |
|                                            | $I/I_0$         | 30   | 100   | 80    | 50    | 50    | 70    | 40    | 80    |

2.5 硅酸钠钙和钙铝黄长石

杨重愚指出 :对于碱比大于 1 的高碱配方 ,在烧结时多余的碱与原硅酸钙反应可以生成硅酸钠钙 ,它的生成使  $\text{Na}_2\text{O}$  的溶出率降低。而对于碱比低于 1 的低碱配方 ,则多

余的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  将与原硅酸钙反应生成钙铝黄长石 ,使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶出率降低。

2.6 熟料中的硫酸盐和硫化物

熟料中的硫酸盐和硫化物特征 d 值见表 7。

由于烧结用的原料和燃料中往往含有少量的硫化物或硫酸盐,它们在烧结过程中与碱反应可以生成  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的熔点为  $884^\circ\text{C}$ ,在熟料中含量超过一定限度时,容易在回转窑的烧结带后部和冷却机内形成结圈。影响窑和冷却机的正常运转。硫酸钠为无色晶体。它在铝酸钠溶液中的溶解度随溶

液中苛性碱浓度降低而升高。而当苛性碱浓度一定时,硫酸钠的溶解度随温度的升高而急剧增大。

为了消除硫的危害,一般采用生料掺煤的脱硫措施,使生成  $\text{FeS}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$  等。 $\text{FeS}$  为不透明矿物,在偏光镜下呈黑褐色,在溶出熟料时随赤泥排出。

表 7 熟料中硫化物的特征 d 值

|                       |                 |      |      |      |      |       |       |       |       |
|-----------------------|-----------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| FeS                   | $d(\text{\AA})$ | 5.40 | 2.98 | 2.66 | 2.09 | 1.923 | 1.719 | 1.634 | 1.469 |
|                       | $I/I_0$         | 20   | 40   | 60   | 100  | 30    | 50    | 30    | 30    |
| $\text{Na}_2\text{S}$ | $d(\text{\AA})$ | 3.77 | 3.28 | 2.31 | 1.98 | 1.63  | 1.50  | 1.33  | 1.26  |
|                       | $I/I_0$         | 63   | 13   | 100  | 25   | 20    | 10    | 31    | 8     |

2.7 烧结熟料中含镁的化合物

由于铝酸盐炉料中要配入石灰石,而石灰石中常含有白云石,所以炉料中会含有一定数量的  $\text{MgO}$ 。当碱和石灰配量不足时,可以产生尖晶石和堇青石。这些化合物的生成使氧化铝的溶出率降低。

3 熟料溶出中的二次反应产物

熟料溶出时,硅酸二钙与铝酸钠溶液的反应称二次反应。溶液的成份和温度对硅酸二钙分解形成的产物有很大影响。

铝酸盐溶液第一阶段脱硅形成的水合铝硅酸钠形态与温度等条件有关,在低温(低于  $100^\circ\text{C}$ )条件下结晶析出的是 A 型沸石,而在高温(高于  $140^\circ\text{C}$ )下结晶析出的则为方钠石。含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  150g/L 分子比为 1.7~1.8 的铝酸钠溶液在  $170^\circ\text{C}$  脱硅时析出的是单独的或带有方钠石单体的黝方石结构。当溶液中含  $\text{Na}_2\text{O}$  25g/L,脱硅时间超过 6h,溶液中出

现钙霞石结构的水合铝硅酸钠。添加石灰进行深度脱硅形成水化石榴石。

4 烧结法赤泥的物相组成

烧结法赤泥中常见的物相有:  $\alpha'-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\beta-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、赤铁矿、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$  及钠硅渣等。

5 结 语

烧结法生产氧化铝中间物料物理化学反应复杂,物相种类繁多,并伴生着众多的同素异构体,给物相分析鉴定工作带来很大难度;熟料溶出过程中产生的二次反应,由此造成了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  的损失,如何控制和抑制这些不良行为,是烧结法降低成本,提产达标关键之所在。

参考文献:

[1] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982.