

# 在硅铁制镁装置上生产钙和铝酸钙

曹大义

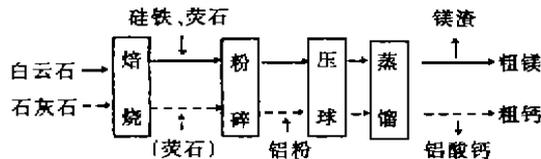
(建中成都科贸中心 四川 成都 610041)

**摘要** 阐述了利用硅铁制镁装置生产金属钙和铝酸钙的工艺技术状况并系统地介绍了铝酸钙的综合开发项目。

**关键词** 硅铁制镁 铝热还原法制钙 金属钙 铝酸钙 铝酸钙水泥

## 1 硅铁制镁与铝热还原法制钙工艺技术的相似性

镁与钙是化学元素周期表二族元素中相邻的二个元素,二者的化学性相近,制取工艺流程相似,二者都有氯化物熔盐电解制取工艺,也都有真空热还原法制取金属的流程,尤其是后者,二者的工艺技术条件大同小异,可以在同一装置上进行两种金属的生产,硅铁制镁装置可以生产镁也可以生产钙。所不同的是原料与还原剂之间的差别,制镁用白云石为原料硅铁为还原剂,制钙用石灰石为原料铝粉为还原剂。二流程的相似性如附图。



附图 镁、钙生产工艺流程

图中实线为硅铁制镁工艺流程,虚线为铝热还原法制钙工艺流程。目前,国内有几百家镁厂停产,其中一些设计较好的厂家可以进行钙的生产,尤其是有回转窑焙烧装置的厂家,可以将工艺产渣铝酸钙焙烧为高品质铝酸钙水泥,经济效益非常显著。

## 2 铝热还原法制钙

### 2.1 工艺技术条件概况

铝热还原法制钙所用原料为优质石灰,经粉碎后与铝粉混合压制成球,装入还原罐进行高温高真空还原蒸

馏,钙以气态出料球进入罐的冷凝端,凝成固体钙,这些工序都与制镁相同,可以在硅铁制镁装置上进行。主要技术条件是:

作业温度 1150℃ ~ 1250℃

真空残压 <10Pa

作业时间 8 ~ 16h

铝粉粒度 1mm

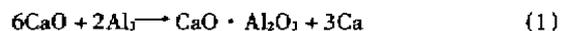
由于热力学缘故,钙还原比镁还原需要的作业温度要高点,真空残压要低些。还原作业结束后不宜立即开罐取钙,以免热钙燃烧,万一发生燃烧,用水扑灭易引起爆炸,只能用于氟化钙粉扑灭。原料石灰的吸水性应采取防范措施,最有效的办法是粉碎与制球二工序都采用热料作业。

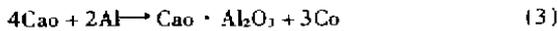
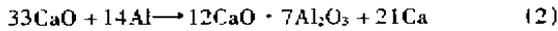
还原剂铝粉粒度不宜太细,1mm大小即可,其含氧量应在0.1%以下,铝粒的形状与制造方法有关,用箔制的铝粒,质地松散,比表面积大,活性好,容易取得好的工艺效果。

产品粗钙称冠状钙,系商业称呼,因形似皇冠而得名。这种钙可以直接上市,也可以铸成锭,车成屑,破碎成钙粒或加工成钙缆出售,产品不同价格各异,技术含量越高,价格越高,钙粒价为4600美元/t。我们由小试到中试获得粗钙化学成分为(g/t): Fe43 - 250, G10 - 13, Mn100 - 200, Ni30 - 110, Mg1000 - 2600, K5 - 18, Na3 - 90。

### 2.2 工艺技术过程分析

铝热还原法制钙的化学过程,据文献报导,在作业条件下是按下列三式进行的,





三式的配料不同,产出各异,若以产出单位质量钙为基数,进行投入产出分析,三式的各关系量如附表:

附表 三种不同反应制取铝酸钙的比较

反应式		(1)	(2)	(3)	
投 入	石灰粉	2.8	2.2	1.81	
	铝粉	0.4488	0.4488	0.4488	
	石灰:铝粉	6.24	4.96	4.17	
	球料量	3.249	2.649	2.319	
金属钙		1	1	1	
产 出 钙	铝组	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.848 (37.71)	0.848 (51.46)	0.848 (64.29)
	酸成	CaO	1.401 (62.29)	0.801 (48.54)	0.471 (35.71)
	总量		2.249	1.648	1.319

注:括号内为铝酸钙化学成分百分率值

表中数据表明,铝热还原法制钙的配料工作很重要,按(1)式配料,每产一单位质量钙需装罐球料3.249质量单位,而(3)式只需2.319,显而易见,(3)式的作业产出率高,消耗低,设备利用率也高;产渣铝酸钙含Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>最高(64.29),质地上乘、经济效益显著,是本工艺最佳抉择。

表中单位质量钙产出的耗铝量是个常数,不因配料不同而有差异,这是个理论信息值,可用其计算生产耗铝的利用率,其式为

$$\text{铝利用率} = \frac{P_1 \times W_1 \times 0.4488}{P_2 \times W_2} \times 100\%$$

式中:P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>分别为产出钙和耗用铝的品位,W<sub>1</sub>、W<sub>2</sub>分别为产出钙和耗用铝的质量值。

### 2.3 高纯钙的生产

在真空热还原工艺中,镁的还原挥发先于钙,可以利用这一特征制取含镁低品位在99.0%以上的高纯钙。其工艺过程是这样的,将铝热还原法制钙分二步进行,先按(1)式配料,使原料中90%以上的镁还原蒸馏出来,得高镁钙。再将渣作原料,配入铝粉,制成球,再进行还原蒸馏,所得产品即为高纯钙。文献报导,当用含Mg0.25%含CaO97%的石灰为原料,配入铝粉压制成630mm的球,在1160℃及10<sup>-2</sup>t的条件下进行8h作业

后,产品钙的成分(g/t)Mg2800,Al610,Fe13,Mn83。产渣的主要成分为3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及CaO,含Mg<200g/t。以此渣为原料配入铝粉,用相同的技术条件进行再还原蒸馏,产品钙品位为99.0%,含Mg及Al均为500g/t,产值主要组成为12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,并有少量3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

## 3 铝酸钙的开发

铝热还原法制钙产渣统称铝酸钙,质地纯,潜在价值高,是本工艺流程的另一产品。其中七铝酸+二钙及铝酸-钙是铝酸钙特性水泥系列产品的主要矿物组成,具有快凝、早强、高强及耐高温优异性能,可用其制取高品质铝酸钙水泥产品。

### 3.1 制取快凝早强添加剂

七铝酸十二钙晶体中钙和铝配位不规则,晶体结构疏松,孔隙发育,促进水化过程加速发展的作用显著,有加速凝结提高早期强度的性能,常用于抢修、抢建工程,用量为10%~15%。铝热还原法制钙反应(2)产的铝酸钙即七铝酸十二钙,可做添加剂用。

### 3.2 制取超早强铝酸盐水泥

这是大型窑炉喷射施工常用的耐火材料,规定化学成分为(%):Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>53左右,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><3,SiO<sub>2</sub><7。其中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以铝酸-钙形成存在,是水泥的主要矿物组成,水硬活性很高,凝结正常,硬化迅速,是水泥早期强度的主要来源。铝热还原法制钙反应(3)产的铝酸-钙,质地纯,可供配制超早强水泥之用。规定水泥比表面积为330~400m<sup>2</sup>/kg,初凝时间应不早于30min,终凝时间不迟于6h,6h抗压强度为44MPa。

## 4 结束语

(1) 硅铁制镁装置用铝热还原法生产金属钙,技术上是可行的,企业厂家可挖掘技术潜力,扩大产品品种。

(2) 副产铝酸钙可用现有设备磨制铝酸钙特性水泥,上市供应,是企业获得良好效益的有力因素。

### 参 考 文 献

- 1 日本专利,昭60-194027
- 2 向才旺等.水泥应用 北京:中国建材工业出版社,1999:278

(责任编辑 吕金龙)