

## 含硼铝酸钙熟料的高温成矿机理及其浸出性能

潘晓林, 董凯伟, 侯宪林, 于海燕, 涂赣峰, 毕诗文

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110819)

**摘要:** 以分析纯化学试剂 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为原料, 研究添加不同 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 三元系在 1350℃ 烧结时铝酸钙熟料的自粉性能、物相形成规律、微观组织形貌及其元素分布和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸出性能, 并通过 XRF、XRD 和 SEM-EDS 等手段探讨其作用机理。结果表明: B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 促进 2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> 的生成, 并抑制 β-2CaO·SiO<sub>2</sub> 向 γ-2CaO·SiO<sub>2</sub> 的转变, 明显降低熟料的自粉性能; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在铝酸钙熟料中均匀分布, 其加入使铝酸钙熟料中 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶胞参数增加, 固溶至铝酸钙晶体中引起晶胞的膨胀; 铝酸钙熟料的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率随着 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加急剧下降, 当 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量由 0 增加到 0.20%(质量分数)时, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率由 95.01% 降低至 72.03%, 添加 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后铝酸钙熟料中生成的 2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> 和难以浸出的 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是其 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率明显降低的主要原因。

**关键词:** CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三元系; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 铝酸钙; 物相组成; 浸出

**中图分类号:** TF821

**文献标志码:** A

## High-temperature metallogenic mechanism and leaching property of calcium aluminate clinker with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

PAN Xiao-lin, DONG Kai-wei, HOU Xian-lin, YU Hai-yan, TU Gan-feng, BI Shi-wen

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** Calcium aluminate clinkers containing different contents of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system sintered at 1350 °C were obtained by using analytical reagents of CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as raw materials. The pulverization, mineralogical formation characteristic, microstructure, elemental distribution and alumina leaching property of clinkers were studied by XRF, XRD and SEM-EDS. The results show that B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promotes the formation of 2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> and inhibits the conversion of β-2CaO·SiO<sub>2</sub> to γ-2CaO·SiO<sub>2</sub>, which deteriorates the pulverization property of calcium aluminate clinker. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> distributes uniformly in the calcium aluminate clinker, and the crystal parameters of 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> increase with the increase of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition, indicating that B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forms solid solutions in calcium aluminates to increase their crystal cell parameters. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leaching rate of calcium aluminate clinkers decreases quickly with the increasing of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition, which decreases from 95.01% to 72.03% as the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition increases from 0 to 0.20% (mass fraction). The main reason of the obvious decrease in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leaching rate of calcium aluminate clinker is the formation of 2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> and the unleached 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in sodium carbonate solution.

**Key words:** CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> ternary system; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; calcium aluminate; phase composition; leaching

针对 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 三元体系, 关于铝酸钙的基础研究及其应用始终是国内外科研工作者们研究的重点和热点, 主要体现在耐火材料、氧化物陶瓷、

玻璃及水泥工业、冶金炉渣和地球化学等诸多领域, 其应用非常广泛<sup>[1-4]</sup>。由 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 三元相图<sup>[5-7]</sup>可知, 铝酸钙化合物包括 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(C<sub>3</sub>A)、

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51374065, 51174054)

**收稿日期:** 2013-05-20; **修订日期:** 2014-04-20

**通信作者:** 潘晓林, 讲师, 博士; 电话: 024-83686460; E-mail: panxl@smm.neu.edu.cn

$12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_{12}\text{A}_7)$ 、 $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3(\text{CA})$ 、 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CA}_2)$ 和 $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CA}_6)$ 等。YI等<sup>[8]</sup>和CHEN<sup>[9]</sup>分别利用燃烧法和机械活化法合成了不同的铝酸钙化合物,并研究了其晶体结构;SINGH等<sup>[10]</sup>研究了各种铝酸钙化合物的形成动力学;MOHAMED等<sup>[11]</sup>和IFTEKHAR等<sup>[12]</sup>分别研究了 $\text{C}_3\text{A}$ 和 $\text{CA}$ 的形成机制和微观形貌特征;GRZESZCZYK<sup>[13]</sup>和OSTROWSKI等<sup>[14]</sup>分别研究了 $\text{Na}_2\text{O}$ 在 $\text{C}_3\text{A}$ 和 $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 的固溶行为;TÖLDSEPP等<sup>[15]</sup>和STÖBER等<sup>[16]</sup>分别研究了掺杂了 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Ce}^{3+}$ 等离子对 $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 和其他铝酸钙化合物晶体结构和物化性能的影响。

然而,对于铝酸钙在氧化铝提取工业的基础研究及其应用,在国际上却报道很少。以往研究表明<sup>[17]</sup>,在所有铝酸钙化合物中, $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 在碳酸钠溶液中的活性最高,最容易溶解,CA在碳酸钠溶液中有较好的溶解性,而其他铝酸钙化合物溶解性能较差。同时,伴生杂质元素对铝酸钙熟料的物相组成和浸出性能也会产生重大影响。YU等<sup>[18]</sup>研究了掺杂不同 $\text{Na}_2\text{O}$ 含量的铝酸钙化合物的配位势能,揭示了铝酸钙晶体的微观结构单元分布和矿物组成随宏观组分和烧结温度变化的规律,获得了钠离子对高温下铝酸钙晶型转变和表面形貌的影响规律;王波等<sup>[19-20]</sup>研究了 $\text{MgO}$ 对铝酸钙熟料中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 赋存状态、表面形貌、晶体结构、自粉性能和浸出性能的影响,结果表明 $\text{MgO}$ 能够形成四元化合物 $20\text{CaO}\cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ,同时部分 $\text{MgO}$ 会固溶至 $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 晶体中,引起晶胞的膨胀和晶面间距的增加。

铝土矿中一般含有少量的B元素,其主要以电气石形式存在,同时为了降低熟料烧结温度,往往加入一定量的含硼矿化剂(如硼砂),而有关B对铝酸钙熟料物相形成规律和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 浸出性能的影响及其作用机理研究还未见报道。在非氧化铝生产领域中,郑怀礼等<sup>[21]</sup>研究认为在烧结铝酸钙水泥熟料时加入含硼矿化剂,会降低铝酸钙水泥的煅烧温度,同时促使铝矾土中的Al—Si键断裂,将铝矾土中的Al释放出来;束奇峰等<sup>[22]</sup>认为 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的加入不仅会降低冶金炉渣的固、液相温度,而且会使炉渣易于形成玻璃态渣;张玉柱等<sup>[23]</sup>认为硼有细化晶粒、促进矿相均匀分布、松弛应力的作用,可明显改善烧结矿的粉化性能。本文作者以分析纯化学试剂为原料,通过添加不同含量 $\text{B}_2\text{O}_3$ ,研究 $\text{CaO}\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元系铝酸钙熟料的自粉性能、物相组成和浸出性能,并对其作用机理进行探讨,为含硼铝酸钙熟料生产氧化铝工艺提供理论依据。

## 1 实验

### 1.1 原料与设备

试验过程中使用的 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 均为分析纯试剂。

试验过程中所使用的设备为箱式高温电阻炉、恒温水浴、荷兰PANalytical PW3040/60型X射线衍射分析仪( $\text{Cu K}_\alpha$ 辐射、管电压40 kV、管电流40 mA)、日本岛津SSX-550型扫描电镜(操作电压15 kV)。

### 1.2 铝酸钙熟料的烧结

$\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系试验原料的质量分数为49.70%  $\text{CaO}$ 、40.24%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和10.06%  $\text{SiO}_2$ 。 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的添加量为0~0.20%(质量分数)。将不同配比的试验原料在聚乙烯混料罐中混合2 h,装进石墨坩埚,然后放入高温电阻炉中在1350 °C烧结1 h,随炉冷却至200 °C以下取出,熟料烧结成矿温度曲线如图1所示。

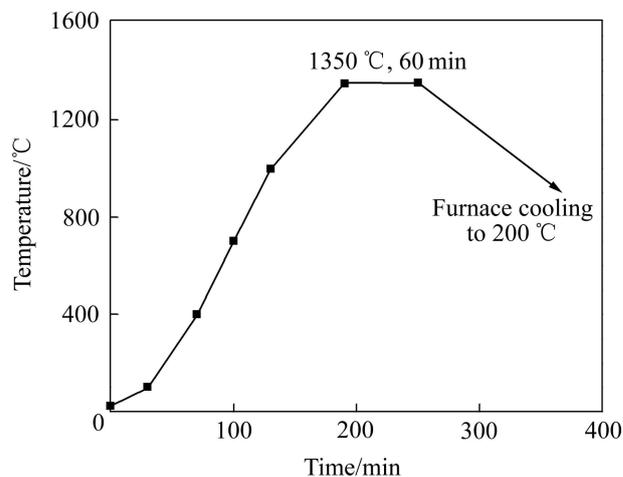


图1 铝酸钙熟料烧结成矿温度曲线

Fig. 1 Sintering temperature curve of calcium aluminate clinker

### 1.3 铝酸钙熟料的浸出

为了消除熟料粒度对熟料浸出性能的影响,将烧结后的铝酸钙熟料球磨至粒度小于0.1 mm。采用碳酸钠溶液进行标准浸出,浸出条件如下: $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 浓度为80 g/L(以 $\text{Na}_2\text{O}$ 计),浸出液固比为10:1,浸出温度为80 °C,浸出时间为30 min。浸出完毕后将浸出料浆干过滤,滤渣用热水洗涤并烘干,用X-荧光分析仪(XRF)分析其固相成分;滤液采用容量法检测其苛碱浓度( $N_K$ )、全碱浓度( $N_T$ )和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 浓度( $A_0$ )。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 浸出率

按式(1)计算:

$$\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{(w_{\text{A}}/w_{\text{S}})_1 - (w_{\text{A}}/w_{\text{S}})_2}{(w_{\text{A}}/w_{\text{S}})_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $(w_{\text{A}}/w_{\text{S}})_1$  为熟料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SiO}_2$  质量分数的比值;  $(w_{\text{A}}/w_{\text{S}})_2$  为浸出渣中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SiO}_2$  质量分数的比值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{B}_2\text{O}_3$ 对铝酸钙熟料自粉性能的影响

图2所示为添加不同  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量的铝酸钙熟料表现形貌。从图2可以看出, 不含  $\text{B}_2\text{O}_3$  的铝酸钙熟料为面

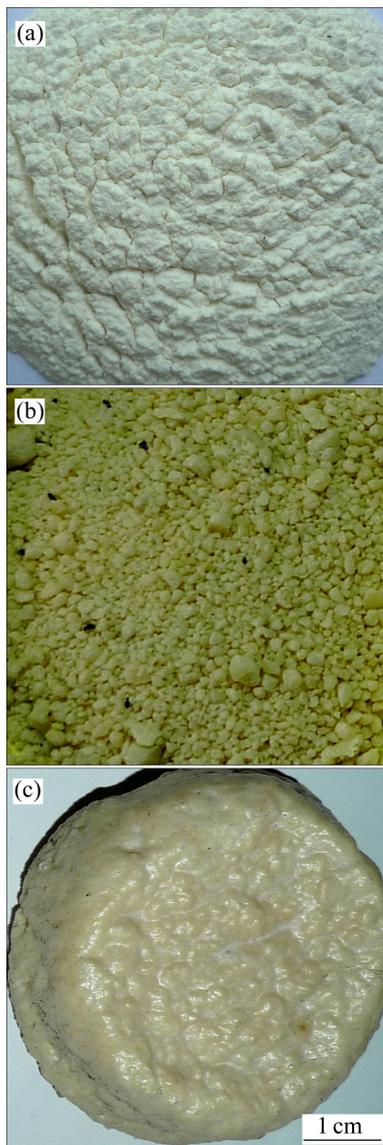
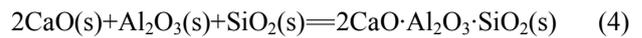
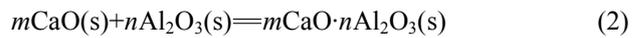


图2 不同  $\text{B}_2\text{O}_3$  添加量铝酸钙熟料的表现形貌

Fig. 2 Appearance morphologies of calcium aluminate clinkers with different  $\text{B}_2\text{O}_3$  additions (mass fraction): (a) Without  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; (b) 0.10%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; (c) 0.20%  $\text{B}_2\text{O}_3$

粉状, 自粉性良好; 而随着  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量的增加, 熟料的自粉性能变差。当  $\text{B}_2\text{O}_3$  的加入量为 0.10%(质量分数)时, 大部分熟料以玻璃状大颗粒形式存在; 当  $\text{B}_2\text{O}_3$  的加入量为 0.20%时, 熟料已经烧结成块, 完全不能自粉。可见,  $\text{B}_2\text{O}_3$  对铝酸钙熟料的自粉性能影响非常明显。

由  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  三元相图<sup>[5-7]</sup>可知, 本文作者所研究的  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  三元体系在 1350 °C 烧结过程中可能发生的主要反应如式(2)~(4)所示。



其中,  $\text{CaO}$  与  $\text{SiO}_2$  反应生成  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(\text{C}_2\text{S})$ , 而  $\text{C}_2\text{S}$  具有多种晶型<sup>[24]</sup>, 如  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\alpha'_H$ ,  $\alpha'_L$  和  $\alpha$  等, 这些不同晶型的  $\text{C}_2\text{S}$  在不同条件下可以发生相互转化。在铝酸钙熟料降温过程中,  $\text{C}_2\text{S}$  由  $\beta$  晶型向  $\gamma$  晶型转化(转化温度为  $(700 \pm 20)^\circ\text{C}$ )。由于两种晶型的相对密度不同 ( $\beta$  型的密度为  $3.28 \text{ g/cm}^3$ ,  $\gamma$  型的为  $2.97 \text{ g/cm}^3$ ), 在转化过程中将导致熟料体积增大(一般增大 10%左右), 使晶体内部出现了内应力, 引起熟料的自发粉化。由图2可知,  $\text{B}_2\text{O}_3$  的加入能够抑制铝酸钙熟料的自粉性能, 表明其能够阻碍  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  向  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  的转变。这是由于  $\text{B}_2\text{O}_3$  能进入  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  的晶格, 与之形成固溶体, 冷却时将  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  包裹起来阻止其体积膨胀, 从而阻止  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  向  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  的转变, 这与束奇峰等<sup>[22]</sup>的研究结果一致。事实上, 与  $\text{B}_2\text{O}_3$  类似,  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等均能起到稳定  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  的作用<sup>[25]</sup>。

### 2.2 $\text{B}_2\text{O}_3$ 对铝酸钙熟料物相组成的影响

由式(2)~(4)可知, 在  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  三元体系中,  $\text{CaO}$  可以分别与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  生成二元化合物铝酸钙和硅酸二钙, 同时能够生成三元化合物钙铝黄长石, 其分子式为  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2(\text{C}_2\text{AS})$ 。其中, 对于氧化铝生产而言, 铝酸钙的理想物相为  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  和  $\text{CA}$ , 硅酸二钙的理想物相为  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , 而由于  $\text{C}_2\text{AS}$  不能溶解于碳碱溶液中, 因此, 不希望其在烧结熟料中出现。

对  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量为 0~0.20%的铝酸钙熟料进行 XRD 分析, 其结果如图3所示。由图3可以看出, 当不含  $\text{B}_2\text{O}_3$  时, 铝酸钙熟料主要由  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 、 $\text{CA}$ 、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$  和  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  等物相组成。当添加  $\text{B}_2\text{O}_3$  后, 熟料中有少量  $\text{C}_2\text{AS}$  生成。随着  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量的增加,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 、 $\text{CA}$  和  $\text{C}_2\text{AS}$  相的衍射峰强度基本不变,  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  的衍射峰强度增加,  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  的衍射峰强度减弱。

根据 X 射线衍射数据采用 Rietveld 全谱拟合法对

熟料中的  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S、 $\beta$ -C<sub>2</sub>S 和 C<sub>2</sub>AS 含量进行半定量分析, 其结果如表 1 所列。由表 1 可知, 随着 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加, 铝酸钙熟料中 C<sub>2</sub>AS 的生成量变化不大, 但  $\beta$ -C<sub>2</sub>S 与  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S 的相对含量变化很大。当不含 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时, C<sub>2</sub>S 主要以  $\gamma$  晶型存在; 随着 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加,  $\beta$  晶型的含量逐渐增加,  $\gamma$  晶型的含量逐渐降低; 当 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入量为 0.20% 时, C<sub>2</sub>S 主要以  $\beta$  晶型存在。这与铝酸钙熟料的自粉性能相吻合, 说明 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能够抑制  $\beta$ -C<sub>2</sub>S 向  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S 的转变。

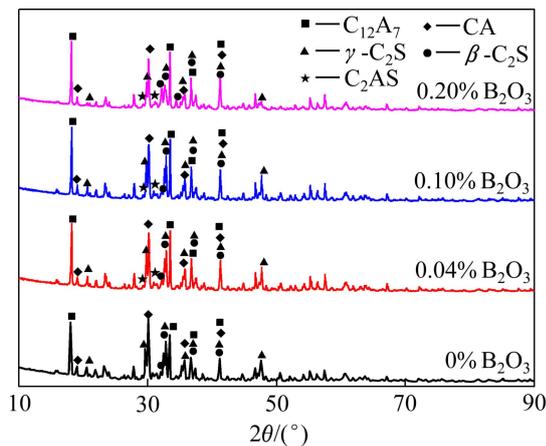


图 3 不同 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量铝酸钙熟料的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of calcium aluminate clinkers with different B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions

表 1 不同 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的铝酸钙熟料中各物相含量半定量分析结果

Table 1 Semiquantitative analysis results of phases in calcium aluminates clinkers with different B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions

w(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/%	w( $\gamma$ -C <sub>2</sub> S)/%	w( $\beta$ -C <sub>2</sub> S)/%	w(C <sub>2</sub> AS)/%
0	26	3	0
0.02	24	5	2
0.04	20	10	2
0.10	11	18	3
0.20	7	23	3

表 2 不同 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的铝酸钙化合物的晶胞参数

Table 2 Crystal parameters of calcium aluminates clinkers with different B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions

w(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/%	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>				CA			
	a/Å	b/Å	c/Å	V/Å <sup>3</sup>	a/Å	b/Å	c/Å	V/Å <sup>3</sup>
0.04	11.981	11.981	11.981	1719.6	8.652	8.115	15.200	1067.2
0.10	11.984	11.984	11.984	1721.1	8.707	8.110	15.195	1073.0
0.20	11.992	11.992	11.992	1724.5	8.653	8.174	15.412	1090.0

C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 为立方晶系, 属于 *I-43d* 空间群, 而 CA 为单斜晶系, 属于 *P2<sub>1</sub>/n* 空间群, 利用 Celref 软件根据  $a=d/\sqrt{h^2+k^2+l^2}$  计算出不同 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量铝酸钙熟料 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 和 CA 的晶胞参数如表 2 所列。由表 2 中数据可知, 随着 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的增加, 铝酸钙熟料中 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 和 CA 的晶胞参数和晶胞体积均逐渐增加, 说明 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能够固溶进铝酸钙晶体中, 引起了其晶胞的膨胀和晶面间距的增加。而 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在铝酸钙化合物中的这种固溶作用必然引起其稳定性的变化。

### 2.3 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对铝酸钙熟料微观形貌的影响

通过扫描电镜(SEM)对烧结熟料微观形貌进行分析, 其结果如图 4(a)所示。从图 4(a)可以看出, 加入 0.20% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的铝酸钙熟料在 SEM 背散射电子图像中其形貌分成 3 个区域: 灰白色区域、灰色区域和灰黑色区域, 3 个区域两两相邻并相互包裹。对上述 3 个不同的区域进行 EDS 分析, 其能谱图分别如图 4(b)~(d)所示。由图 4(b)可知, 灰白色区域物相(见图 4(a)中区域 1)主要由 Ca、Si 和 O 等元素组成, Ca 原子与 Si 原子的摩尔比约为 2:1, 结合 XRD 结果可知, 该区域物相为 C<sub>2</sub>S 相, 为块状物, 尺寸在 2~10  $\mu\text{m}$  之间。由图 4(c)可知, 灰色区域物相(区域 2)主要由 Ca、Al 和 O 等元素组成, Ca 原子与 Si 原子的摩尔比接近 12:7, 为 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 相, 其形状不固定, 主要分布在 C<sub>2</sub>S 的间隙中。由图 4(d)可知, 灰黑色区域物相(区域 3)也主要由 Ca、Al 和 O 等元素组成, 但 Ca 与 Si 的相对含量与 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 相明显不同, Ca 原子与 Si 原子的摩尔比接近 1:1, 为 CA 相, 其形状也不固定, 主要分布在 C<sub>2</sub>S 的间隙中。由于铝酸钙熟料中 C<sub>2</sub>AS 的生成量很小, 故在电镜中未检测出来。

为获得各元素在添加 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 铝酸钙熟料中的分布, 对图 5(a)所示区域进行 SEM 面扫描, 其结果如图 5(b)~(f)所示。由图 4 可以看出, 元素 Ca、B 和 O 在扫描面中分布比较均匀, 元素 Al 则主要分布在铝酸钙

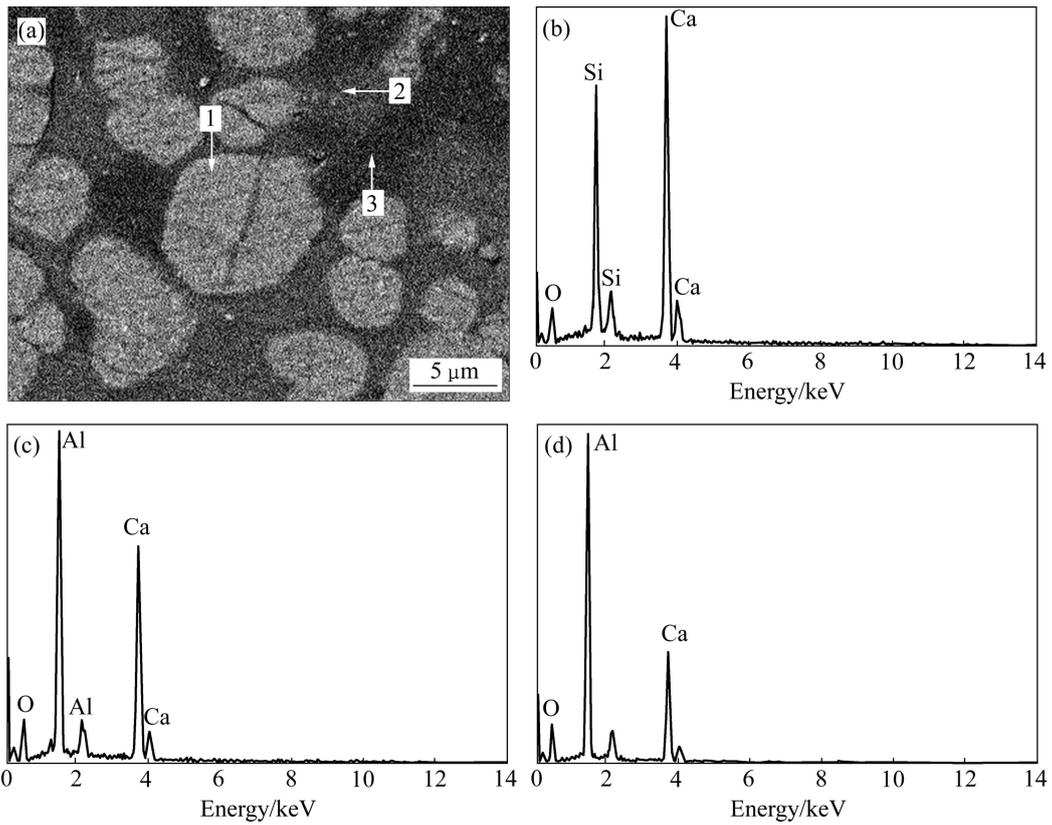


图 4 添加 0.20%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 铝酸钙熟料的 SEM 形貌及其 EDS 能谱

Fig. 4 SEM image (a) and EDS spectra ((b)–(d) corresponding to points 1–3 in (a), respectively) of calcium aluminate clinker containing 0.20% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

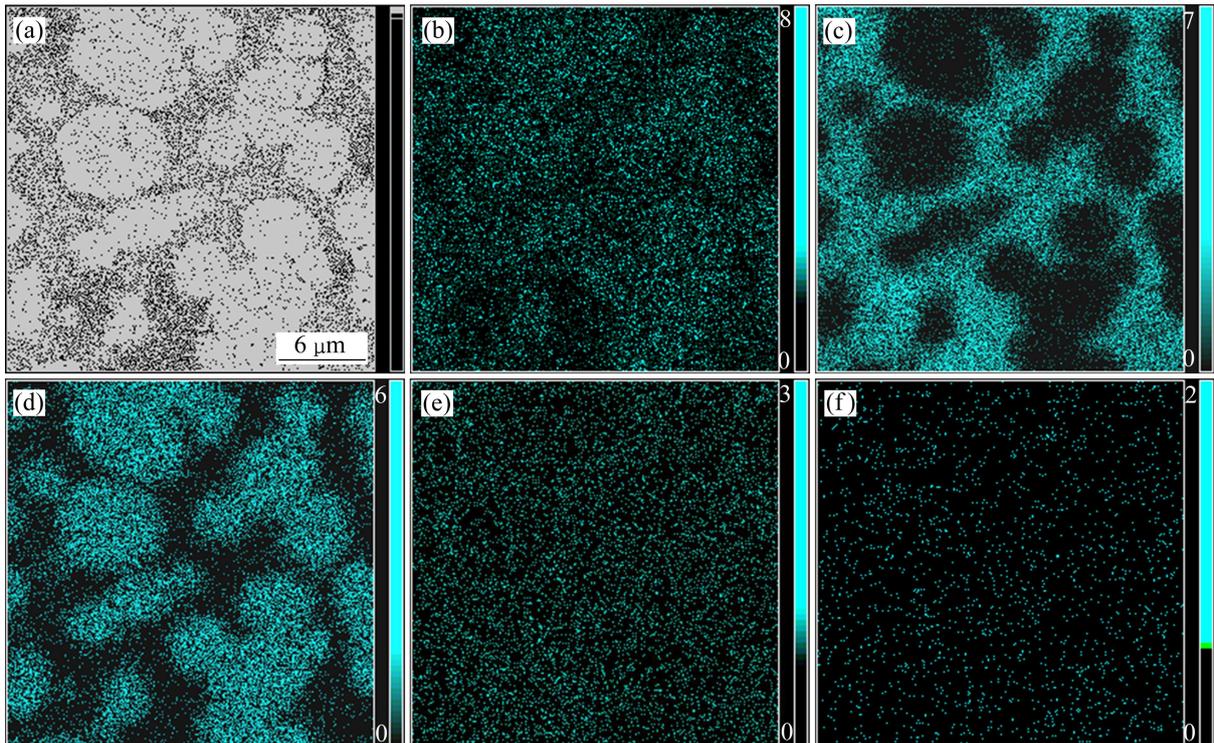


图 5 添加 0.20% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的铝酸钙熟料中的元素分布

Fig. 5 Element distribution in calcium aluminate clinker containing 0.20% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) SEM image; (b) Ca; (c) Al; (d) Si; (e) O; (f) B

相所在的灰色和灰黑色区域,元素 Si 主要分布在 C<sub>2</sub>S 相所在的灰白色区域,这与图 4 中的能谱分析结果相吻合。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入降低了铝酸钙熟料的固、液相温度,添加 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的烧结熟料在 1350 °C 时为液相,而 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在液相中均匀存在,冷却时阻止熟料体积膨胀,抑制 β-C<sub>2</sub>S 向 γ-C<sub>2</sub>S 转变,使得铝酸钙熟料的自粉性变差。

2.4 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对铝酸钙熟料浸出性能的影响

烧结熟料中的铝酸钙化合物在浸出过程中与碳酸钠溶液的反应方程式分别如式(5)和(6)所示。将铝酸钙熟料在碳酸钠溶液中进行浸出试验,浸出结果见表 3。由溶液成分分析可知,浸出液中苛性碱浓度和氧化铝浓度均随着 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的增加而降低,尤其是当 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量达到 0.10% 和 0.20% 时,苛性碱浓度和氧化铝浓度下降非常明显。由方程式(5)和(6)可知, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 与碳碱反应过程与 CA 明显不同,其除生成 NaAl(OH)<sub>4</sub> 外,同时还生成 NaOH,提高了浸出后溶液的苛性碱浓度。因此,由溶液分解结果可知,随着 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的增加,铝酸钙在碳酸钠溶液中的稳定性逐渐增加。

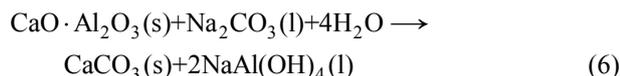
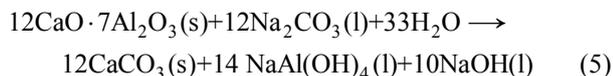


表 3 不同 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量铝酸钙熟料的浸出结果

Table 3 Leaching results of calcium aluminate clinkers with different B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions

w(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/ %	Liquor concentration/ (g·L <sup>-1</sup> )			Solid composition/ %	
	N <sub>K</sub>	N <sub>T</sub>	A <sub>O</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
0	30.25	78.66	38.28	1.64	8.22
0.02	30.01	79.43	37.78	2.13	9.59
0.04	29.50	80.31	37.26	2.85	9.44
0.10	25.23	77.57	30.90	8.95	10.33
0.20	21.77	78.87	26.62	10.64	9.86

根据式(1)计算烧结熟料的氧化铝浸出率,其与 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的关系如图 6 所示。由图 6 可知, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入对铝酸钙熟料中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的浸出性能影响很大。当 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入量由 0 增加至 0.04% 时, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率由 95.01% 降至 92.45%, 继续增加至 0.20% 时, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率只有 72.03%。随着 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的增加,铝酸钙化合物在碳酸钠溶液中的浸出性能变差,这与液相浸

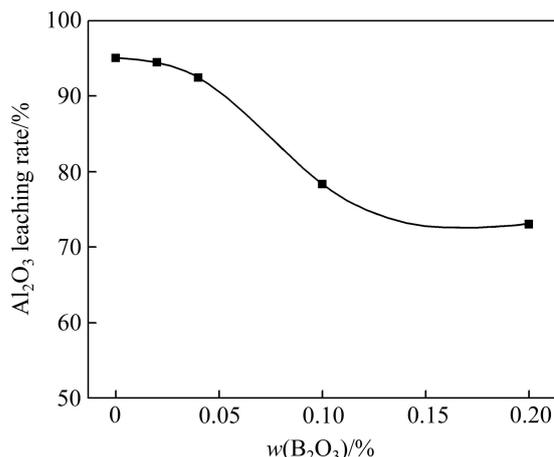


图 6 不同 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的铝酸钙熟料 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浸出率

Fig. 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leaching rate of calcium aluminate clinkers with different B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions

出结果一致。

对未加 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加入量为 0.20% 铝酸钙熟料的浸出渣进行 XRD 分析,结果如图 7 所示。由图 7 可知,加入 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熟料浸出渣物相除 CaCO<sub>3</sub>、β-C<sub>2</sub>S 和 γ-C<sub>2</sub>S 外,还存在 C<sub>2</sub>AS 和未浸出的 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 相,说明加入 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后,生成的少量 C<sub>2</sub>AS 不溶于 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液而进入渣中,部分 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 未与 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液反应而进入渣中。在研磨烘干的浸出渣时发现,渣中存在难以研磨的坚硬颗粒,导致 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 的活性降低,从而使 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 难以浸出。因此,添加 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后铝酸钙熟料中生成 C<sub>2</sub>AS 和难以浸出的 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 是其浸出率明显降低的主要原因。

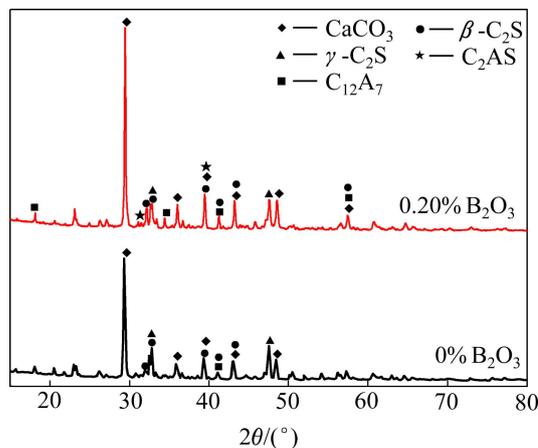


图 7 未添加 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和添加 0.20% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熟料浸出渣的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of leached slags of calcium aluminate clinkers without B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and containing 0.20% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

综上所述,  $B_2O_3$  对建立在  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  三元体系的铝酸钙熟料烧结过程产生不利的影响, 它不仅能够抑制  $\beta-C_2S$  向  $\gamma-C_2S$  的转变进而降低熟料的自粉性能, 而且能够固溶到铝酸钙晶体中降低  $Al_2O_3$  的浸出性能, 其在熟料中的允许含量应控制在 0.05% 以下。

### 3 结论

1) 铝酸钙熟料的自粉性能随着  $B_2O_3$  添加量的增加迅速降低, 当  $B_2O_3$  增加到 0.20% 时, 熟料完全不自粉化。

2) 随着  $B_2O_3$  的增加, 铝酸钙熟料中生成  $C_2AS$  相, 而  $C_{12}A_7$  和  $CA$  的生成量基本不变, 同时  $\beta-C_2S$  生成量增加,  $\gamma-C_2S$  的生成量减少。

3)  $B_2O_3$  在铝酸钙熟料中均匀分布, 其加入使铝酸钙熟料中  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  和  $CaO \cdot Al_2O_3$  的晶胞参数增加,  $B_2O_3$  在铝酸钙晶体中形成固溶体, 从而引起铝酸钙晶胞的膨胀。

4) 铝酸钙熟料的  $Al_2O_3$  浸出率随着  $B_2O_3$  含量的增加急剧下降, 当  $B_2O_3$  加入量由 0 增加至 0.20% 时,  $Al_2O_3$  浸出率由 95.01% 降至 72.03%;  $B_2O_3$  在铝酸钙熟料的含量应控制在 0.05% 以下。

### REFERENCES

- [1] MOSTAFA N Y, ZAKI Z I, ABD ELKADER O H. Chemical activation of calcium aluminate cement composites cured at elevated temperature[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2012, 34(10): 1187-1193.
- [2] BANIJAMALI S, EFTEKHARI YEKTA B, REZAIIE H R, MARGHUSSIAN V K. Crystallization and sintering characteristics of  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  glasses in the presence of  $TiO_2$ ,  $CaF_2$  and  $ZrO_2$ [J]. *Thermochimica Acta*, 2009, 488: 60-65.
- [3] SAN O, ÖZGÜR C. Investigation of a high stable  $\beta$ -cristobalite ceramic powder from  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  system[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29(14): 2945-2949.
- [4] ZAWRAH M F, SHEHATA A B, KISHAR E A, YAMANI R N. Synthesis, hydration and sintering of calcium aluminate nanopowder for advanced applications[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2011, 14(6): 611-618.
- [5] LUTSYK V I, ZELENAYA A E, SAVINOV V V. Phase trajectories in  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  melts[J]. *Crystallography Reports*, 2012, 57(6): 943-947.
- [6] WANG X, HILLERT M, SUNDMAN B. A thermodynamic evaluation of the  $Al_2O_3-CaO-SiO_2$  system[C]// TRITA-MAC-0407. Stockholm: Royal Institute of Technology, 1989: 1-19.
- [7] FABRICHNAYA O B, NERÁD I. Thermodynamic properties of liquid phase in the  $CaO \cdot SiO_2-CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2-2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  system[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20(4): 505-515.
- [8] YI H C, GUIGNÉ J Y. Preparation of calcium aluminate matrix composites by combustion synthesis[J]. *Journal of Materials Science*, 2002, 37(21): 4537-4543.
- [9] CHEN Guo-hua. Mechanical activation of calcium aluminate formation from  $CaCO_3-Al_2O_3$  mixtures[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 416(1/2): 279-283.
- [10] SINGH V K, ALI M M, MANDAL U K. Formation kinetics of calcium aluminates[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73(4): 872-876.
- [11] MOHAMED B M, SHARP J H. Kinetics and mechanism of formation of tricalcium aluminate,  $Ca_3Al_2O_6$ [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 388(1/2): 105-114.
- [12] IFTEKHAR S, GRINS J, SVENSSON G, LÖÖF J, JARMAR T, BOTTON G A, ANDREI C M, ENGQVIST H. Phase formation of  $CaAl_2O_4$  from  $CaCO_3-Al_2O_3$  powder mixtures[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(4): 747-756.
- [13] GRZESZCZYK S. Solid solutions of  $C_3A-Na_2O$  in  $C_{12}A_7$ [J]. *Cement and Concrete Research*, 1986, 16(6): 798-804.
- [14] OSTROWSKI C, ELAZNY J. Solid solutions of calcium aluminates  $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$  and  $CA$  with sodium oxide[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, 75(3): 867-885.
- [15] TÖLDSEPP E, AVARMAA T, DENKS V, FELDBACH E, KIRM M, MAAROOS A, MÄNDAR H, VIELHAUER S. Synthesis and luminescence properties of  $Ce^{3+}$  doped nanoporous  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  powders and ceramics[J]. *Optical Materials*, 2010, 32(8): 784-788.
- [16] STÖBER R, NOFZ M, GEBNER W, SCHRÖTER C, KRANZ G. Paramagnetic monitors ( $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ , and  $O^{2-}$ ) in the solid-state reaction yielding  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  and other aluminates[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1989, 81(2): 152-164.
- [17] 毕诗文, 于海燕. 氧化铝生产工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 225-259.  
BI Shi-wen, YU Hai-yan. Production technology of alumina[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 225-259.
- [18] YU Hai-yan, PAN Xiao-lin, WANG Bo, ZHANG Wu, SUN Hui-lan, BI Shi-wen. Effect of  $Na_2O$  on formation of calcium aluminates in  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  system[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(12): 3108-3112.
- [19] 王波, 于海燕, 孙会兰, 毕诗文, 涂赣峰.  $20CaO \cdot 13Al_2O_3 \cdot 3MgO \cdot 3SiO_2$  的合成与氧化铝的浸出性能[J].

- 中国有色金属学报, 2009, 19(2): 378-382.
- WANG Bo, YU Hai-yan, SUN Hui-lan, BI Shi-wen, TU Gan-feng. Synthesis and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  leaching property of  $20\text{CaO}\cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MgO}\cdot 3\text{SiO}_2$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 378-382.
- [20] WANG Bo, SUN Hui-lan, GUO Dong, ZHANG Xue-zheng. Effect of  $\text{Na}_2\text{O}$  on alumina leaching property and phase transformation of MgO-containing calcium aluminate slags[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(11): 2752-2757.
- [21] 郑怀礼, 刘君玉, 李林涛, 李方. 矿化剂对铝酸钙粉的结构与光谱性能的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(11): 3028-3032.
- ZHENG Huai-li, LIU Jun-yu, LI Lin-tao, LI Fang. Study on the Influence of mineralizer on the structures and spectral properties of calcium aluminates[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(11): 3028-3032.
- [22] 束奇峰, 王珍, KLUG J, SCHELLER P R, 周国治.  $\text{TiO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  对  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-SiO}_2$  渣系结晶行为的作用[J]. 中国稀土学报, 2012, 30(8): 144-148.
- SHU Qi-feng, WANG Zhen, KLUG J, SCHELLER P R, ZHOU Guo-zhi. Effects of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$  on crystallization behavior of some slag in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-SiO}_2$  system[J]. Journal of Chinese Society of Rare Earth, 2012, 30(8): 144-148.
- [23] 张玉柱, 邢宏伟, 郎建峰, 冯向鹏. 微量硼对高硅烧结矿粉化性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 2004, 16(5): 14-17.
- ZHANG Yu-zhu, XING Hong-wei, LANG Jian-feng, FENG Xiang-peng. Effect of trace boron on pulverization of sinter containing high silicon[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2004, 16(5): 14-17.
- [24] GHOSH S N, RAO P B, PAUL A K, RAINA K. The chemistry of dicalcium silicate mineral[J]. Journal of Materials Science, 1979, 14: 1554-1566.
- [25] ÁNGELES G, KHADIJA M, MOHAMMED Z, ARANDA A G. In situ synchrotron powder diffraction study of active belite clinkers[J]. Journal of Applied Crystallography, 2007, 40(6): 999-1007.

(编辑 陈卫萍)