



## 氧化铝赋存形式对低钙烧结熟料矿相转化的影响

张 迪, 于海燕, 潘晓林, 翟玉春

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110819)

**摘 要:** 采用石灰烧结法处理低品位含铝资源提取氧化铝, 研究在  $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  为 1、烧结温度为 1350 °C 条件下, 氧化铝以  $\alpha$ -氧化铝、莫来石和钙铝黄长石赋存形式的物料与石灰烧结后熟料矿相、晶体稳定性和在碳酸钠溶液中氧化铝浸出性能。结果表明: 以  $\alpha$ -氧化铝为原料时,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  优先生成, 并进一步结合  $\text{Al}_2\text{O}_3$  转化成  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ 。熟料矿相为  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  和  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  晶胞体积较大, 在碳酸钠溶液中, 晶体稳定性较差, 氧化铝的浸出率为 91.60%; 以莫来石或钙铝黄长石为原料时,  $\text{Ca}^{2+}$  逐步取代晶格中  $\text{Si}^{4+}$  位置并与  $\text{Al}^{3+}$  结合生成铝酸钙, 分离出的  $\text{Si}^{4+}$  与  $\text{CaO}$  生成  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , 而  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  或  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  的生成造成  $\text{CaO}$  不足, 导致部分  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  不能被转化, 熟料矿相为  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 、 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  和  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  和  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  晶胞体积较小, 与碳酸钠反应时活性稍差, 氧化铝的浸出率低于 80%。

**关键词:**  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ;  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ; 氧化铝; 熟料; 晶体稳定性; 浸出性能

**中图分类号:** TF821

**文献标志码:** A

## Effect of alumina existing formation on mineralogical transformation of sintered clinker with low lime dosage

ZHANG Di, YU Hai-yan, PAN Xiao-lin, ZHAI Yu-chun

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

**Abstract:** The mineral phases, crystal stability and alumina leaching property in sodium carbonate of sintered clinker were studied using  $\alpha$ -alumina, mullite and gehlenite as alumina-existing materials when the molar ratio of  $\text{CaO}$  to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is 1 at 1350 °C by extracting alumina from the low-grade alumina containing resources by the lime sintering method. The results show that  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  generates firstly, then it reacts with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to form  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . The sintered clinker is comprised of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ,  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  and  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  when using  $\alpha$ -alumina as material. The unit cell volume of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  are larger with poor crystal stability in sodium carbonate solution, and the alumina leaching rate is 91.60%.  $\text{Ca}^{2+}$  replaces the lattice position of  $\text{Si}^{4+}$  and reacts with  $\text{Al}^{3+}$  to form calcium aluminates, and then, the separated  $\text{Si}^{4+}$  reacts with  $\text{CaO}$  to form calcium silicates. The formation of  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  or  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  causes the shortage of  $\text{CaO}$ , resulting in that  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  can not be transformed completely. The mineral phases are  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ,  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  and  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  when using mullite or gehlenite as alumina-containing materials. The unit cell volumes of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  are smaller with good crystal stability in sodium carbonate solution, and the alumina leaching rate is lower than 80%.

**Key words:**  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ;  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ;  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; sintered clinker; crystal stability; leaching property

利用石灰石烧结法处理低品位含铝资源提取氧化铝具有能实现干法烧结、物料自粉化、石灰石资源广

泛等优势, 但传统的熟料物相为  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}(\text{C}_{12}\text{A}_7)$  和  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4(\gamma\text{-C}_2\text{S})^{[1-2]}$ , 因此, 石灰石配入量和浸出渣排

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

**收稿日期:** 2015-05-06; **修订日期:** 2015-10-20

**通信作者:** 于海燕, 副教授, 博士; 电话: 024-83686460; E-mail: yuhy@smm.neu.edu.cn

放量极大制约该方法的应用和推广。YU 等<sup>[3]</sup>和 WANG 等<sup>[4]</sup>主要针对  $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{C/A})$  为 1.4~1.8 时, 石灰烧结法处理低品位铝土矿、高铝粉煤灰等资源时熟料的矿相转变和氧化铝浸出性能。 $\text{CaAl}_2\text{O}_4(\text{CA})$  和  $\text{CaAl}_4\text{O}_7(\text{CA}_2)$  在碳酸钠溶液中同样具有良好的活性, 但制备  $\text{CA}_2$  需要控制烧结温度高于  $1560\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[5]</sup>, 且熟料中容易生成  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7(\text{C}_2\text{AS})$ 。由  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  中系 CA 生成机理可知:  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(\text{C}_3\text{A})$ 、 $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 、CA 和  $\text{CA}_2$  稳定物相在反应初期均能生成<sup>[6-8]</sup>, 且  $\text{C}_3\text{A}$ 、 $\text{C}_{12}\text{A}_7$  和  $\text{CA}_2$  进一步转化成  $\text{CA}$ <sup>[9-11]</sup>。本文作者以分析纯  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{CaCO}_3$  为原料, 研究发现烧结温度为  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 、C/A 为 1.0,  $m(\text{Al}_2\text{O}_3)/m(\text{SiO}_2)(\text{A/S})$  为 3.0 时, 熟料的物相为 CA 和  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ , 粉化性能和氧化铝的浸出性能良好, 石灰石配入量由传统的 C/A 为 1.7 降低到 1.0, 在很大程度上降低石灰石的配入量和浸出渣的排放量。

含铝物相的生成和转化与氧化铝的赋存形式密切相关<sup>[12-14]</sup>, 而对于 C/A=1.0 时, 不同氧化铝赋存形式物料与石灰石烧结后熟料物相转变、粉化性能以及氧化铝浸出性能的研究尚无报道。铝土矿或粉煤灰与石灰石烧结时, 熟料的中间物相均有钙铝黄长石生成, 随着反应的进行逐渐消失<sup>[15]</sup>, 而对于钙铝黄长石的转化机理未见报道。氧化铝在不同含铝资源中的赋存形式差异较大, 铝土矿中氧化铝主要以一水或三水铝石形式存在, 经高温脱水和晶型转化成为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 粉煤灰中氧化铝主要以莫来石形式存在。 $\text{CaO}$  与  $\alpha\text{-氧化铝}$ 、莫来石或钙铝黄长石的反应是  $\text{Ca}^{2+}$  进入  $\text{Al-O}$  多面体间隙破坏  $\text{Al-O}$  键或  $\text{Al-O-Si}$  键生成  $\text{Ca-O-Al}$  键的过程, 而  $\text{Al}^{3+}$  在  $\text{Al-O}$  多面体中分布位置的区别导致  $\text{Ca}^{2+}$  进入的难易程度不同, 也对含铝物相的生成和转化产生一定的影响。其中,  $\alpha\text{-氧化铝}$  晶体结构中  $\text{Al}^{3+}$  对称地分布在  $\text{O}^{2-}$  构成的八面体配位中心; 莫来石晶体结构中一部分  $\text{Al}^{3+}$  均匀分布在  $\text{AlO}_6$  八面体顶角和中心, 而另一部分  $\text{Al}^{3+}$  则无序分布在  $\text{AlO}_4$  四面体中心<sup>[16]</sup>。钙铝黄长石晶体结构中一部分  $\text{Al}^{3+}$  均匀分布在  $\text{AlO}_4$  四面体基角和中心, 而另以一部分  $\text{Al}^{3+}$  则均匀分布在  $(1/2)\text{Si}^{4+}$  和  $(1/2)\text{Al}^{3+}$  成对占据扭曲  $\text{Al}(\text{Si})\text{O}_4$  四面体基角<sup>[17]</sup>; 相对于  $\text{AlO}_4$  四面体,  $\text{Ca}^{2+}$  更容易进入  $\text{AlO}_6$  八面体破坏  $\text{Al-O}$  键生成铝酸钙。

同时, 为了消除杂质元素的影响, 本文作者以分析纯试剂为原料预先制备莫来石和钙铝黄长石原料, 模拟石灰石烧结过程, 并结合 XRD、SEM、XRF、粒度和热力学计算等手段, 研究了 C/A=1.0、 $t=1350\text{ }^\circ\text{C}$  时氧化铝以  $\alpha\text{-氧化铝}$ 、莫来石和钙铝黄长石赋存形式的物料与石灰反应熟料物相转变、晶体稳定性、粉化

性能和在碳酸钠溶液中的活性, 为低钙石灰石烧结法处理低品位含铝资源提取氧化铝工艺的应用提供理论依据。

## 1 实验

### 1.1 钙铝黄长石、莫来石和铝酸钙熟料制备

采用烧结法制备钙铝黄长石, 以分析纯  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{CaCO}_3$  为原料(化学组成如表 1 所示, 其平均粒径( $d_{50}$ )依次为  $43.47$ 、 $17.07$  和  $12.94\text{ }\mu\text{m}$ , 比表面积依次为  $0.31$ 、 $0.83$  和  $0.71\text{ m}^2/\text{g}$ ), 按分子式  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7(\text{C}_2\text{AS})$  进行配料, 将试验原料在聚乙烯混料罐中混合 2 h, 装进石墨坩埚并放入高温电阻炉中在  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  时烧结 1.5 h, 随炉冷却至  $200\text{ }^\circ\text{C}$  以下取出, 研磨后待用。

表 1 原料化学组成

Table 1 Chemical analysis of raw materials

| Composition             | Mass fraction/% |                                |                |
|-------------------------|-----------------|--------------------------------|----------------|
|                         | $\text{CaCO}_3$ | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ |
| CaO                     | 55.91           | 0.02                           | 0.03           |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0.009           | 94.20                          | 0.05           |
| $\text{SiO}_2$          | 0.007           | 0.04                           | 96.46          |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0.001           | 0.01                           | 0.007          |
| $\text{SO}_2$           | 0.01            | 0.05                           | 0.005          |
| MgO                     | 0.08            | 0.05                           | 0.04           |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 0.10            | 0.1                            | 0.2            |
| LOI <sup>1)</sup>       | 43.88           | 5.0                            | 3.0            |

1) LOI: Loss in ignition.

采用溶胶凝胶-烧结法制备莫来石, 以正硅酸乙酯(TEOS,  $\rho$  为  $0.932\sim0.936\text{ g/mL}$ ,  $w(\text{SiO}_2)\geq 28.4\%$ ) 和无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ )为原料, 配制 TEOS 乙醇溶液, 用稀盐酸调节  $\text{pH}\approx 2$ , 室温预水解 24 h; 以无水乙醇和无水氯化铝为原料, 配制  $\text{AlCl}_3$  乙醇溶液; 将 TEOS 乙醇溶液和  $\text{AlCl}_3$  乙醇溶液按分子式  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}(\text{A}_3\text{S}_2)$  进行配比, 在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  水浴中老化 6 h, 制得莫来石前驱体; 将前驱体在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 12 h, 研磨成粉末后装进石墨坩埚并放入高温电阻炉中在  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  时烧结 4 h, 随炉冷却至  $200\text{ }^\circ\text{C}$  以下取出, 研磨后待用。

采用烧结法制备铝酸钙熟料, 以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$  和预制备莫来石与钙铝黄长石为原料, 按分子式 CA 和  $\text{C}_2\text{S}$  进行配料(为了保证研究体系处于  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系中, 以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  为原料时, 确定  $\text{A/S}=1.6$ ), 将试验原料在聚乙烯混料罐中混合 2 h, 装

进石墨坩埚并放入高温电阻炉中在 1350 ℃ 时烧结 1 h, 随炉冷却至 200 ℃ 以下取出。

1.2 铝酸钙熟料浸出

铝酸钙熟料采用碳酸钠-氢氧化钠溶液进行标准浸出, 浸出条件: 碳酸钠浓度(以 Na<sub>2</sub>O<sub>C</sub> 的计)80 g/L, 氢氧化钠浓度(以 Na<sub>2</sub>O<sub>K</sub> 的计)10 g/L, 液固比 10, 浸出温度 85 ℃, 浸出时间 0.5 h。浸出反应结束进行液固分离, 采用酸碱中和法和 EDTA 络合法测定滤液中苛性碱浓度(*c*<sub>Na2O</sub>)和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 浓度(*c*<sub>Al2O3</sub>), 并利用 X-荧光分析滤渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 含量, 氧化铝浸出率按式(1)计算:

$$\eta_{AO} = \frac{m_{A,c}/m_{S,c} - m_{A,r}/m_{S,A}}{m_{A,r}/m_{S,A}} \times 100\% \tag{1}$$

式中: *m*<sub>A,c</sub>/*m*<sub>S,c</sub> 为熟料中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 质量比; *m*<sub>A,r</sub>/*m*<sub>S,A</sub> 为滤渣中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 质量比。

1.3 测试仪器

采用 X-荧光(XRF, ZSX 100e)、XRD(XRD-7000, CuK<sub>α</sub> 靶辐射)、SEM(SHIMADZU SSX-550)-EDS(DX-4)和粒度(Mastersizer Hydro 2000MU, 分散介质为水)对滤渣的化学成分和矿相进行 XRF 和 XRD 分析。

2 结果与分析

2.1 不同氧化铝赋存形式物料的表征

对试验用 α-氧化铝、溶胶凝胶-烧结法制备的莫来石和烧结法制备的钙铝黄长石进行 XRD 分析, 其结果如图 1 所示, 根据 X 衍射数据并应用 JADE 软件晶胞精修计算物相的晶体参数, 其结果如表 2 所列。

综合图 1 和表 2 分析可知, 试验用 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 属于

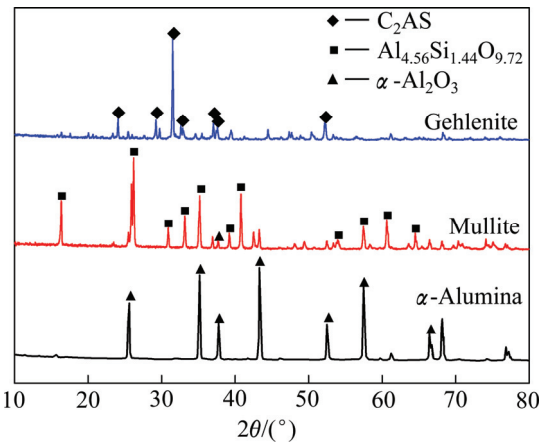


图 1 α-氧化铝、莫来石和钙铝黄长石 XRD 谱  
Fig. 1 XRD patterns of α-alumina, mullite and gehlenite

表 2 α-氧化铝、莫来石和钙铝黄长石晶体参数

Table 2 Crystal parameters of α-alumina, mullite and gehlenite

| Phase                                                   | <i>a</i> /Å | <i>b</i> /Å | <i>c</i> /Å | <i>v</i> /Å <sup>3</sup> |
|---------------------------------------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------------------|
| α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                        | 4.75        | 4.75        | 12.99       | 254.82                   |
| Al <sub>4.56</sub> Si <sub>1.44</sub> O <sub>9.72</sub> | 7.55        | 7.70        | 2.88        | 168.03                   |
| Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>        | 7.66        | 7.66        | 5.04        | 296.74                   |

六方晶系, 空间群 *R*-3*c*(167), 晶体参数 *a*=4.75 Å、*b*=4.75 Å 和 *c*=12.99 Å; 采用溶胶凝胶-烧结法制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系物料的主要物相为 Al<sub>4.56</sub>Si<sub>1.44</sub>O<sub>9.72</sub>, 属于正交晶系, 空间群 *Pbam*(55), 晶体参数 *a*=7.55 Å、*b*=7.70 Å 和 *c*=2.88 Å; 采用烧结法制备的 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系物料的主要物相为 C<sub>2</sub>AS, 属于四方晶系, 空间群 *P*-421*m*(113), 晶体参数 *a*=7.66 Å、*b*=7.66 Å 和 *c*=5.04 Å。

对研磨处理的莫来石和钙铝黄长石物料进行 XRF 分析和粒度参数测定, 其结果如表 3 所列。由表 3 可知, 预制备的莫来石和钙铝黄长石物料中各氧化物的含量接近其化学组成, 物料 *d*<sub>50</sub> 分别为 16.25 和 23.83 μm, 比表面积分别为 0.71 和 1.08 m<sup>2</sup>/g。

表 3 莫来石和钙铝黄长石化学成分和粒度参数

Table 3 Chemical analysis and particle size parameters of mullite and gehlenite

| Synthetic material | Mass fraction/% |                                |                  | <i>d</i> <sub>50</sub> /μm | Specific surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) |
|--------------------|-----------------|--------------------------------|------------------|----------------------------|----------------------------------------------------------|
|                    | CaO             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |                            |                                                          |
| Mullite            | —               | 71.46                          | 26.12            | 16.25                      | 0.71                                                     |
| Gehlenite          | 40.17           | 37.61                          | 22.00            | 23.83                      | 1.08                                                     |

2.2 铝酸钙熟料物相

对不同氧化铝赋存形式原料的烧结熟料进行 XRD 分析, 其结果如图 2 所示。由图 2 可知, α-氧化铝与石灰反应时, 熟料物相为 CA(单斜晶系, *P*2<sub>1</sub>/*n*(14))、C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>(立方晶系, *I*4̄3*d* (220))、β-C<sub>2</sub>S(单斜晶系, *P*2<sub>1</sub>/*n*(14))和 γ-C<sub>2</sub>S(正交晶系, *Pbnm*(62)); 莫来石与石灰反应时, 熟料物相为 CA、C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>、β-C<sub>2</sub>S、γ-C<sub>2</sub>S、C<sub>2</sub>AS(四方晶系, *P*-421*m*(113))和 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 钙铝黄长石与石灰反应时, 熟料物相为 CA、C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>、β-C<sub>2</sub>S、γ-C<sub>2</sub>S 和 C<sub>2</sub>AS。

由于某些含量较低的物相与其它物相的衍射特征峰发生重叠, 为了进一步确认熟料中该物相的存在, 将熟料在碳酸钠-氢氧化钠溶液中进行标准浸出, 以剥离 CA 和 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, 并对滤渣进行 XRD 分析, 其结果如图 3 所示。



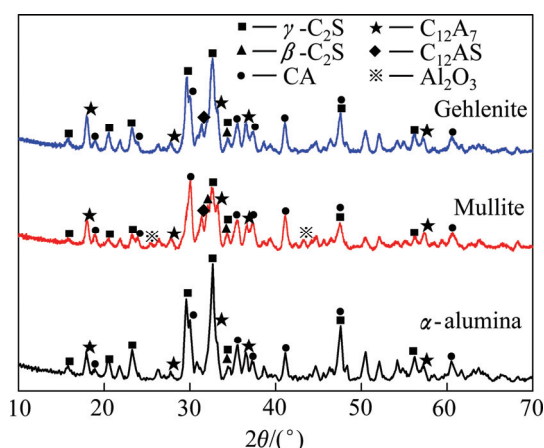


图 2 不同氧化铝赋存形式烧结熟料 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of sintered clinkers with different alumina-existing forms

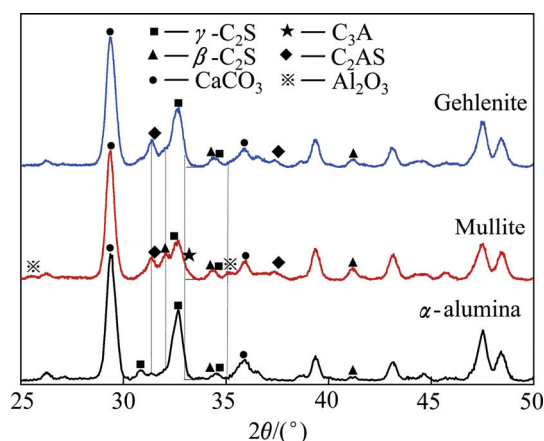


图 3 不同氧化铝赋存形式烧结熟料滤渣 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of leached residue from sintered clinkers with different alumina-existing forms

由图 3 分析可知, 在  $2\theta$  为  $32.08^\circ$ 、 $34.32^\circ$  和  $41.19^\circ$  处均检测到  $\beta$ - $C_2S$  的衍射特征峰。 $\alpha$ -氧化铝与石灰反应时, 滤渣的物相为  $CaCO_3$ 、 $\gamma$ - $C_2S$  和  $\beta$ - $C_2S$ ; 莫来石与石灰反应时, 在  $2\theta$  为  $33.16^\circ$ 、 $40.84^\circ$  和  $47.13^\circ$  处检测到  $C_3A$  的衍射特征峰, 滤渣的主要物相为  $CaCO_3$ 、 $\gamma$ - $C_2S$ 、 $\beta$ - $C_2S$  和  $C_2AS$ , 以及少量的  $\alpha$ - $Al_2O_3$  和  $C_3A$ ; 钙铝黄长石与石灰反应时, 滤渣的物相为  $CaCO_3$ 、 $\gamma$ - $C_2S$ 、 $\beta$ - $C_2S$  和  $C_2AS$ 。

对不同氧化铝赋存形式烧结熟料的微观形貌进行 SEM 像, 其结果如图 4(a)~(c)所示。由图 4(a)分析可知, 熟料在 SEM 背散射电子像中形貌分为灰白色、灰色和灰黑色 3 个区域, 且灰色区域处于灰白色和灰黑色区域之间。对各区域取点进行 EDS 分析, 其摩尔分数如表 4 所列。结合图 2~4 和表 4 分析可知, 灰白

色区域(A)主要由 Ca、Si 和 O 元素组成, 物相为  $C_2S$ ; 灰色区域(B)主要由 Ca、Al 和 O 元素组成, 物相为  $C_{12}A_7$ ; 灰黑色区域(C)主要由 Ca、Al 和 O 元素组成, 物相为 CA, 且被  $C_{12}A_7$  包裹。由图 4(b)可知, 熟料形貌分为灰白色(D)、灰色(E)、灰黑色(F)和黑色(G)4 个

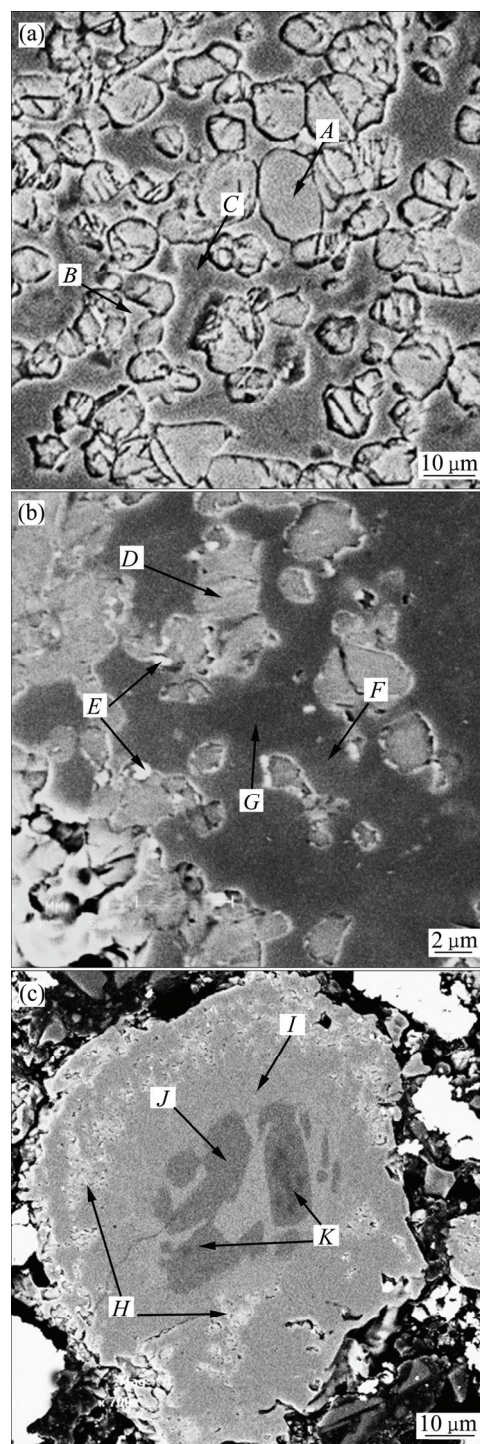


图 4 不同氧化铝赋存形式烧结熟料背散射电子形貌

Fig. 4 BSE images of sintered clinkers with different alumina-existing forms: (a)  $\alpha$ -alumina; (b) Gehlenite; (c) Mullite

表 4 不同氧化铝赋存形式烧结熟料背散射图像中的物相成分

Table 4 Phases composition of sintered clinkers with different alumina-existing forms corresponding to BSE images

| Area | Mole fraction/% |       |       |       |
|------|-----------------|-------|-------|-------|
|      | Ca              | Al    | Si    | O     |
| A    | 47.71           | —     | 17.02 | 35.27 |
| B    | 33.33           | 30.09 | —     | 36.58 |
| C    | 27.22           | 36.33 | —     | 36.45 |
| D    | 33.57           | —     | 16.52 | 49.89 |
| E    | 16.88           | 21.87 | 9.14  | 52.09 |
| F    | 22.79           | 24.67 | —     | 52.54 |
| G    | 16.53           | 32.95 | —     | 50.50 |
| H    | 27.65           | 11.65 | 10.62 | 50.06 |
| I    | 23.33           | 23.72 | —     | 52.95 |
| J    | 18.45           | 35.03 | —     | 46.51 |
| K    | 1.06            | 44.18 | —     | 54.74 |

区域,物相依次为  $C_2S$ 、 $C_2AS$ 、 $C_{12}A_7$  和  $CA$ ,被  $C_2S$ 、 $C_{12}A_7$  和  $CA$  包裹的  $C_2AS$  由于不能结合  $CaO$  转化成铝酸钙和硅酸钙而保留下来。由图 4(c)可知,熟料形貌分为灰白色(H)、灰色(I)、灰黑色(J)和黑色(K)4 个区域,且黑色区域被灰黑色区域包裹,物相依次为  $C_2AS$ 、 $C_{12}A_7$ 、 $CA$  和  $Al_2O_3$ ,被  $CA$  包裹的  $Al_2O_3$  由于不能结合  $C_{12}A_7$  或  $CaO$  转化成  $CA$  而保留下来。

根据 X 衍射数据并应用 JADE 软件晶胞精修计算不同氧化铝赋存形式物料烧结熟料中  $CA$ 、 $C_{12}A_7$ 、 $C_2AS$ 、 $\beta$ - $C_2S$  和  $\gamma$ - $C_2S$  的晶胞参数,并与标准 PDF 卡物相晶胞参数进行比较,结果如表 5 所示(PDF 依次为  $CA$ -700134、 $C_{12}A_7$ -702144、 $C_2AS$ -732041、 $\beta$ - $C_2S$ -830461 和  $\gamma$ - $C_2S$ -770387)。

由表 5 可知,不同氧化铝赋存形式烧结熟料中  $CA$  和  $C_2AS$  的晶胞体积小于标准 PDF 卡物相的晶胞体积,  $\gamma$ - $C_2S$  的晶胞体积接近标准 PDF 卡物相的晶胞体

积,  $C_{12}A_7$  和  $\beta$ - $C_2S$  的晶胞体积大于标准 PDF 卡物相的晶胞体积,因此,烧结熟料中  $CA$ 、 $C_2AS$  和  $\gamma$ - $C_2S$  晶体稳定性能较强,而  $C_{12}A_7$  和  $\beta$ - $C_2S$  晶体稳定性能较差。 $\alpha$ -氧化铝与石灰反应时,熟料中  $CA$  和  $C_{12}A_7$  晶胞体积较大,晶体稳定性能较差;莫来石或钙铝黄长石与石灰反应时,熟料中  $CA$  和  $C_{12}A_7$  的晶胞体积较小,晶体稳定性能较强。

综上所述, $\alpha$ -氧化铝与石灰反应时,熟料矿相为  $CA$ 、 $C_{12}A_7$ 、 $\gamma$ - $C_2S$  和  $\beta$ - $C_2S$ ,且  $CA$  和  $C_{12}A_7$  晶体稳定性能较差,在与碳酸钠溶液反应时活性较高,这将是石灰石烧结法较理想的熟料矿相;而莫来石或钙铝黄长石与石灰反应时,熟料物相中  $C_2AS$  的存在将恶化熟料的粉化和氧化铝的浸出性能。

2.3 铝酸钙熟料粉化和氧化铝浸出性能

对不同氧化铝赋存形式烧结熟料的粒度进行测定,结果如图 5 和表 6 所示。由图 5 和表 6 可知, $\alpha$ -氧化铝与石灰反应时,熟料粒度分布范围较宽,为  $0.3\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ ,  $d_{50}$  较小,比表面积较大,为  $1.04\text{ m}^2/\text{g}$ ;莫来石或钙铝黄长石与石灰反应时,熟料粒度分布规律相似,分布范围较窄,为  $2\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ ,最强峰粒径接近,  $d_{50}$  较大,比表面积较小,  $d_{50}$  和比表面积分别为  $0.61\text{ }\mu\text{m}$  和  $0.50\text{ m}^2/\text{g}$ 。

$C_2S$  包含  $\alpha$ 、 $\alpha_L'$ 、 $\alpha_H'$ 、 $\alpha_m'$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  等晶型<sup>[18]</sup>,在降温过程中,  $C_2S$  由  $\beta\rightarrow\gamma$  发生晶型转变,并伴随  $SiO_4$  四面体的旋转和  $Ca^{2+}$  的迁移,晶体内部出现内应力,促使晶胞体积膨胀,导致物料自发粉化。而熟料的粉化性能不仅与  $C_2S$  生成量有关,还与  $C_2S$  由  $\beta\rightarrow\gamma$  晶型转变的相对含量以及晶胞体积膨胀的程度有关。根据熟料 X 衍射数据并应用 Rietveld 全谱拟合法对不同氧化铝赋存形式烧结熟料中各物相含量进行半定量分析,其结果如表 7 所示。

表 5 和 7 以及式(2)计算  $C_2S$  由  $\beta\rightarrow\gamma$  转化时晶胞体积膨胀分数( $\varphi_{\beta\rightarrow\gamma}$ ):

表 5 不同氧化铝赋存形式烧结熟料的物相晶体参数

Table 5 Lattice parameters of sintered clinkers with different alumina-existing forms

| Phase             | $\alpha$ -alumina |                |                |                  | Mullite        |                |                |                  | Gehlenite      |                |                |                  | PDF            |                |                |                  |
|-------------------|-------------------|----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|----------------|------------------|----------------|----------------|----------------|------------------|
|                   | $a/\text{\AA}$    | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | $V/\text{\AA}^3$ | $a/\text{\AA}$ | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | $V/\text{\AA}^3$ | $a/\text{\AA}$ | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | $V/\text{\AA}^3$ | $a/\text{\AA}$ | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | $V/\text{\AA}^3$ |
| CA                | 8.72              | 8.10           | 15.11          | 1068.09          | 8.69           | 8.12           | 15.10          | 1067.29          | 8.71           | 8.12           | 15.09          | 1067.86          | 8.70           | 8.09           | 15.19          | 1069.40          |
| $C_{12}A_7$       | 12.04             |                |                | 1745.66          | 12.02          |                |                | 1739.50          | 12.03          |                |                | 1743.29          | 11.98          |                |                | 1723.30          |
| $C_2AS$           | —                 |                | —              | —                | 7.69           |                | 5.05           | 299.23           | 7.67           |                | 5.07           | 298.91           | 7.69           |                | 5.10           | 301.60           |
| $\beta$ - $C_2S$  | 5.51              | 6.75           | 9.37           | 347.90           | 5.50           | 6.76           | 9.37           | 348.61           | 5.52           | 6.77           | 9.40           | 351.07           | 5.50           | 6.76           | 9.33           | 346.55           |
| $\gamma$ - $C_2S$ | 5.08              | 11.23          | 6.76           | 386.86           | 5.08           | 11.21          | 6.76           | 386.17           | 5.08           | 11.22          | 6.77           | 386.96           | 5.08           | 11.22          | 6.78           | 386.44           |

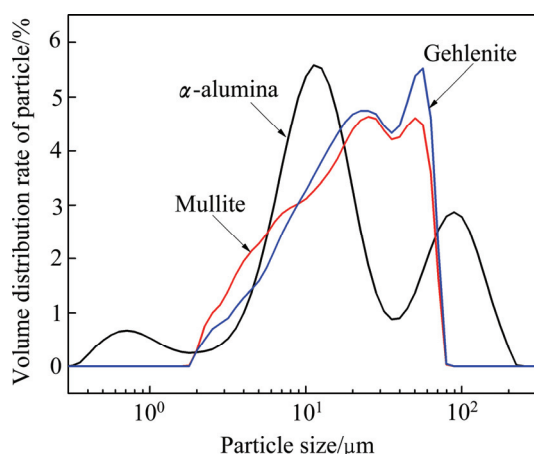


图 5 不同氧化铝赋存形式烧结熟料的粒度分布

Fig. 5 Particle size distributions of sintered clinkers with different alumina-existing forms

表 6 不同氧化铝赋存形式烧结熟料粒度参数

Table 6 Particle size parameters of sintered clinkers with different alumina-existing forms

| Sintered clinker  | $d_{10}/\mu\text{m}$ | $d_{50}/\mu\text{m}$ | $d_{90}/\mu\text{m}$ | Specific surface area/( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) |
|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------------------------------------------|
| $\alpha$ -alumina | 4.00                 | 13.08                | 94.07                | 1.04                                                     |
| Mullite           | 3.91                 | 17.75                | 49.90                | 0.61                                                     |
| Gehlenite         | 5.22                 | 20.05                | 52.75                | 0.50                                                     |

表 7 烧结熟料中物相半定量分析结果

Table 7 Semiquantitative analysis results of phases in sintered clinkers

| Sintered clinker  | Mass fraction/%                |                                 |       |                           |                      |                       |                         |
|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------|---------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|
|                   | $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ | $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$ | CA    | $\text{C}_{12}\text{A}_7$ | $\text{C}_3\text{A}$ | $\text{C}_2\text{AS}$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ |
| $\alpha$ -alumina | 12.32                          | 30.41                           | 45.43 | 11.84                     | —                    | —                     | —                       |
| Mullite           | 13.03                          | 28.11                           | 32.54 | 11.22                     | 3.80                 | 6.55                  | 4.84                    |
| Gehlenite         | 17.42                          | 35.43                           | 26.75 | 14.40                     | —                    | 6.00                  | —                       |

$$\varphi_{\beta \rightarrow \gamma} = \frac{(V_{\gamma-\text{C}_2\text{S}} - V_{\beta-\text{C}_2\text{S}})}{V_{\beta-\text{C}_2\text{S}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $V_{\gamma-\text{C}_2\text{S}}$  为  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$  晶胞体积;  $V_{\beta-\text{C}_2\text{S}}$  为  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$  晶胞体积。

根据表 7 和式(3)计算  $\text{C}_2\text{S}$  由  $\beta \rightarrow \gamma$  的转化率 ( $\eta_{\beta \rightarrow \gamma}$ ):

$$\eta_{\beta \rightarrow \gamma} = \frac{m_{\gamma-\text{C}_2\text{S}}}{(m_{\gamma-\text{C}_2\text{S}} + m_{\beta-\text{C}_2\text{S}})} \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $m_{\gamma-\text{C}_2\text{S}}$  为  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$  物相含量;  $m_{\beta-\text{C}_2\text{S}}$  为  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$  物相含量。

综合表 5 和 7 以及式(2)和(3)分析可知,  $\alpha$ -氧化铝

与石灰反应时, 熟料中  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$  晶胞体积较小, 为  $347.90\text{\AA}^3$ ,  $\text{C}_2\text{S}$  晶胞体积膨胀约 11.20%,  $\text{C}_2\text{S}$  由  $\beta \rightarrow \gamma$  的转化率高 于 71%; 莫来石或钙铝黄长石与石灰反应时, 熟料中  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$  晶胞体积较大, 晶胞体积膨胀较小, 分别为 10.77% 和 10.22%,  $\text{C}_2\text{S}$  由  $\beta \rightarrow \gamma$  的转化率低于 69%, 且  $\text{C}_2\text{AS}$  的含量约 6%。

烧结熟料中铝酸钙与碳酸钠-氢氧化钠溶液的反应如式(4)所示, 对浸出液和滤渣分别进行容积法滴定和 XRF 分析, 并根据式(1)计算烧结熟料中氧化铝的浸出率, 其结果如表 8 所示。

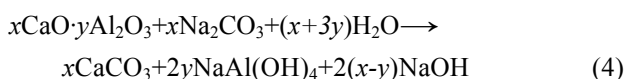


表 8 烧结熟料浸出结果

Table 8 Leaching results of sintered clinkers

| Sintered clinker  | Liquor concentration                                      |                                                             | Residue composition, w/% |                | $\eta_{\text{AO}}/\%$ |
|-------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------|----------------|-----------------------|
|                   | $\rho_{\text{Na}_2\text{O}}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$  | $\text{SiO}_2$ |                       |
| $\alpha$ -alumina | 29.47                                                     | 28.93                                                       | 2.55                     | 18.98          | 91.60                 |
| Mullite           | 28.96                                                     | 31.68                                                       | 9.96                     | 14.87          | 76.16                 |
| Gehlenite         | 23.48                                                     | 25.44                                                       | 7.44                     | 19.46          | 73.30                 |

由表 8 可知,  $\alpha$ -氧化铝与石灰反应时, 熟料中氧化铝的浸出率较高, 大于 90%; 莫来石或钙铝黄长石与石灰反应时, 熟料中氧化铝的浸出率较低, 小于 80%。综合熟料矿相、粉化性能和氧化铝浸出性能分析可知,  $\text{C}_2\text{AS}$  的生成、 $\text{C}_2\text{S}$  由  $\beta \rightarrow \gamma$  晶型转化过程受抑制以及  $\text{C}_2\text{S}$  晶胞体积膨胀率降低是烧结熟料粉化性能和氧化铝浸出性能恶化的根本原因, 而  $\text{C}_3\text{A}$  的生成以及被 CA 包裹的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不能转化成 CA 也进一步恶化了烧结熟料中氧化铝的浸出性能。

## 2.4 铝酸钙熟料反应机理

在  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系、 $\text{CaO}-\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  和  $\text{CaO}-\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  子区域内, 烧结过程可能发生的反应有硅酸钙、铝酸钙和钙铝黄长石的生成及转化, 其反应式如表 9 所示, 并依据热力学数据<sup>[19]</sup>计算各反应在 1350 °C 时的 Gibbs 自由能( $\Delta G$ )、熵( $\Delta S$ )和焓( $\Delta H$ )。

在  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系中, 烧结温度为 1300~1400 °C 时,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{CaCO}_3$  的反应过程主要是固-固反应, 受扩散控制影响。结合熟料物相和式(9)  $\Delta G$  分析可知, 虽然  $\text{C}_2\text{AS}$  生成反应的  $\Delta G$  最小, 但在熟料矿相中并未检测到该物相存在, 所以反应过程如式(5)~(12)所示, 主要是  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 、CA、 $\text{C}_2\text{S}$  和  $\text{C}_2\text{AS}$

的

生

表 9 1350 °C 时反应 Gibbs 自由能( $\Delta G$ )、熵( $\Delta S$ )和焓( $\Delta H$ )的热力学计算Table 9 Thermodynamic calculations of Gibbs energy ( $\Delta G$ ), entropy ( $\Delta S$ ) and enthalpy ( $\Delta H$ ) at 1350 °C

| Reaction No. | Reaction                                                                                                                              | $\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $\Delta S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$ | $\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|
| (5)          | $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}=\text{CaAl}_2\text{O}_4$                                                                            | -51.22                                     | 19.54                                   | -19.49                                     |
| (6)          | $\text{Al}_2\text{O}_3+12/7\text{CaO}=1/7\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$                                                   | -65.97                                     | 37.16                                   | -5.64                                      |
| (7)          | $\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{CaO}=\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$                                                                  | -75.26                                     | 44.98                                   | -2.25                                      |
| (8)          | $\text{SiO}_2+2\text{CaO}=\text{Ca}_2\text{SiO}_4$                                                                                    | -146.39                                    | 22.25                                   | -110.26                                    |
| (9)          | $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+2\text{CaO}=\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$                                                   | -171.47                                    | 19.88                                   | -139.18                                    |
| (10)         | $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6+2\text{Al}_2\text{O}_3=3\text{CaAl}_2\text{O}_4$                                                    | -78.41                                     | 13.66                                   | -56.23                                     |
| (11)         | $\text{CaAl}_4\text{O}_7+\text{CaO}=2\text{CaAl}_2\text{O}_4$                                                                         | -33.32                                     | 10.31                                   | -16.57                                     |
| (12)         | $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}+5\text{Al}_2\text{O}_3=12\text{CaAl}_2\text{O}_4$                                          | -152.93                                    | -25.59                                  | -194.46                                    |
| (13)         | $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7+\text{CaO}=\text{CaAl}_2\text{O}_4+\text{Ca}_2\text{SiO}_4$                                       | -26.15                                     | 21.91                                   | 9.42                                       |
| (14)         | $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7+12/7\text{CaO}=1/7\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}+\text{Ca}_2\text{SiO}_4$              | -40.89                                     | 39.53                                   | 23.28                                      |
| (15)         | $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7+3\text{CaO}=\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6+\text{Ca}_2\text{SiO}_4$                             | -50.19                                     | 47.35                                   | 26.66                                      |
| (16)         | $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}+5\text{CaO}=2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7+\text{CaAl}_2\text{O}_4$                         | -363.50                                    | 28.64                                   | -317.01                                    |
| (17)         | $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}+40/7\text{CaO}=2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7+1/7\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ | -378.25                                    | 46.25                                   | -303.16                                    |
| (18)         | $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}+7\text{CaO}=2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7+\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$                | -387.54                                    | 54.07                                   | -299.77                                    |
| (19)         | $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}+7\text{CaO}=3\text{CaAl}_2\text{O}_4+2\text{Ca}_2\text{SiO}_4$                                   | -415.80                                    | 72.47                                   | -298.16                                    |
| (20)         | $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}+64/7\text{CaO}=3/7\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}+2\text{Ca}_2\text{SiO}_4$            | -460.03                                    | 125.33                                  | -256.60                                    |
| (21)         | $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}+13\text{CaO}=3\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6+2\text{Ca}_2\text{SiO}_4$                         | -487.93                                    | 148.77                                  | -246.44                                    |
| (22)         | $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}+4\text{CaO}=2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7+\text{Al}_2\text{O}_3$                           | -312.27                                    | 9.09                                    | -297.52                                    |

成,  $\text{C}_2\text{AS}$  向  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 、 $\text{CA}$  和  $\text{C}_2\text{S}$  的转化,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  结合  $\text{Al}_2\text{O}_3$  向  $\text{CA}$  的转化, 以及  $\text{C}_2\text{S}$  由  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$  晶型的转变。由反应的  $\Delta S$  和  $\Delta H$  计算结果可知, 式(5)~(11)反应的熵增加焓减小, 表明该反应能够自发进行; 式(12)反应的熵和焓均减小, 表明该反应在低温时能够自发进行; 因此, 延长反应时间有利于  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  向  $\text{CA}$  转化, 使物相组成靠近  $\text{CA}$ - $\text{C}_2\text{S}$  区域。莫来石与石灰反应时,  $\text{CaO}$  与  $\text{A}_3\text{S}_2$  的反应过程可能存在的反应如式(10)~(22)所示, 主要是  $\text{C}_3\text{A}$ 、 $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 、 $\text{CA}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$  和  $\text{C}_2\text{AS}$  的生成和转化; 式(16)~(22)反应的熵增加焓减小, 表明该反应能够自发进行。由式(5)~(7)和式(16)~(22)反应的  $\Delta G$  变化可知,  $\text{CaO}$  与  $\text{A}_3\text{S}_2$  的反应更容易进行, 而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  结合  $\text{CaO}$ 、 $\text{C}_{12}\text{A}_7$  或  $\text{C}_3\text{A}$  生成  $\text{CA}$  的反应相对缓慢。钙铝黄长石与石灰反应时,  $\text{CaO}$  与  $\text{C}_2\text{AS}$  的反应过程可能存在的反应如式(13)~(15)所示, 式(13)~(15)反应的熵和焓均增加, 表明该反应在高温时能够自发进行, 因此延长反应时间有利于  $\text{C}_2\text{AS}$  结合  $\text{CaO}$  向  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 、 $\text{CA}$  和  $\text{C}_2\text{S}$  的转化。

通过对硅酸钙与铝酸钙的原子结构分析可知,  $\text{Si}^{4+}$  在与 4 个氧连接形成  $\text{SiO}_4$  四面体并搭建网络过程中较  $\text{Al}^{3+}$  更容易平衡, 也更容易捕获网络修饰子  $\text{Ca}^{2+}$ , 形成硅酸钙(离子半径  $r_{\text{Ca}^{2+}} > r_{\text{Al}^{3+}} > r_{\text{Si}^{4+}}$ )。结合熟料矿相和 SEM 分析可知,  $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系中  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$

和  $\text{CaO}$  的化合反应主要是铝酸钙、硅酸钙和钙铝黄长石的生成和转化, 熟料矿相为  $\text{CA}$ 、 $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 、 $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$  和  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ 。 $\text{C}_2\text{AS}$  与  $\text{CaO}$  的反应主要是  $\text{Ca}^{2+}$  进入  $\text{C}_2\text{AS}$  晶格内部逐步置换  $\text{Si}^{4+}$  生成铝酸钙, 分离出的  $\text{Si}^{4+}$  与  $\text{CaO}$  生成硅酸钙的过程; 熟料矿相为  $\text{CA}$ 、 $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 、 $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$  和  $\text{C}_2\text{AS}$ 。 $\text{A}_3\text{S}_2$  与  $\text{CaO}$  的反应主要是  $\text{Ca}^{2+}$  逐步置换  $\text{A}_3\text{S}_2$  晶格中  $\text{Si}^{4+}$  的位置生成  $\text{C}_2\text{AS}$  和铝酸钙, 分离出的  $\text{Si}^{4+}$  与  $\text{CaO}$  生成硅酸钙的过程;  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  和  $\text{C}_3\text{A}$  的生成造成  $\text{CaO}$  不足, 导致部分  $\text{C}_2\text{AS}$  不能被转化; 以及被  $\text{CA}$  包裹的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不能转化成铝酸钙被保留下来; 熟料矿相为  $\text{CA}$ 、 $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 、 $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$  和  $\text{C}_2\text{AS}$ , 以及少量的  $\text{C}_3\text{A}$  和  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。在  $\text{C}_2\text{AS}$  或  $\text{A}_3\text{S}_2$  与  $\text{CaO}$  的反应过程中, 由于  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{Si}^{4+}$  的不等价置换, 除发生置换缺陷反应外, 还附加空位或填隙反应以平衡电价。

### 3 结论

1) 当  $\text{C/A}=1.0$ 、 $t=1350$  °C 时,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{CaO}$  反应是铝酸钙和硅酸钙物相的直接生成以及优先生成的  $\text{C}_3\text{A}$  和  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  结合  $\text{Al}_2\text{O}_3$  进一步转化成  $\text{CA}$ ;  $\text{C}_2\text{AS}$  或  $\text{A}_3\text{S}_2$  与  $\text{CaO}$  反应是  $\text{Ca}^{2+}$  逐步取代晶格中  $\text{Si}^{4+}$  位置生成铝酸钙, 分离出的  $\text{Si}^{4+}$  与  $\text{CaO}$  生成硅酸钙;



$C_3A$  和  $C_{12}A_7$  的生成造成  $CaO$  不足, 导致部分  $C_2AS$  存在。

2)  $\alpha-Al_2O_3$  与  $CaO$  反应时, 熟料矿相为  $CA$ 、 $C_{12}A_7$ 、 $\gamma-C_2S$  和  $\beta-C_2S$ ,  $CA$  和  $C_{12}A_7$  晶胞体积较大, 在碳酸钠溶液中稳定性较差, 其氧化铝浸出率为 91.60%;  $C_2AS$  或  $A_3S_2$  与  $CaO$  反应时, 熟料矿相为  $CA$ 、 $C_{12}A_7$ 、 $\gamma-C_2S$ 、 $\beta-C_2S$  和  $C_2AS$ ,  $CA$  和  $C_{12}A_7$  晶胞体积较小, 在碳酸钠溶液中稳定性较强, 其氧化铝的浸出率低于 80%。

3)  $C_2AS$  的生成、 $C_2S$  由  $\beta \rightarrow \gamma$  晶型转化受抑制和  $C_2S$  晶胞体积膨胀率降低是烧结熟料粉化性能和氧化铝浸出性能恶化的根本原因。以  $\alpha-Al_2O_3$  为原料时, 烧结熟料粉化性能较好, 但粒度分布不均匀; 而以  $C_2AS$  或  $A_3S_2$  为原料时, 烧结熟料的粉化性能较差, 但粒度分布较均匀。

## REFERENCES

- [1] 潘晓林, 董凯伟, 侯宪林, 于海燕, 涂赣峰, 毕诗文. 含硼铝酸钙熟料的高温成矿机理机器浸出性能[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(6): 1663–1670.  
PAN Xiao-lin, DONG Kai-wei, HOU Xian-lin, YU Hai-yan, TU Gan-feng, BI Shi-wen. High-temperature metallogenic mechanism and leaching property of calcium aluminate clinker with  $B_2O_3$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(6): 1663–1670.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] WANG Bo, SUN Hui-lan, GUO Dong, ZHANG Xue-zheng. Effect of  $Na_2O$  on alumina leaching property and phase transformation of  $MgO$ -containing calcium aluminate slags[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(12): 2752–2757.
- [5] YUAN Xiao, XU Ye-bin, HE Yan-yan. Synthesis of  $CaAl_4O_7$  via citric acid precursor[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 441(1/2): 251–254.
- [6] SHAHRIAR I, JEKABS G, GUNNAR S, JESPER L, TOBIAS J, GIANLUIGI A B, GARMEN M A, HÅKAN E. Phase formation of  $CaAl_2O_4$  from  $CaCO_3-Al_2O_3$  powder mixtures[J]. Journal of the European Ceramics Society, 2008, 28(4): 747–756.
- [7] MOHAMED B M, SHARP J H. Kinetics and mechanism of formation of tricalcium aluminate,  $Ca_3Al_2O_6$ [J]. Thermochemica Acta, 2002, 388(1/2): 105–114.
- [8] 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.
- [9] MOHAMED B M, SHARP J H. Kinetics and mechanism of formation of monocalcium aluminate,  $CaAl_2O_4$ [J]. Journal of Materials Chemistry, 1997, 7(8): 1595–1599.
- [10] RAAB B, POELLMANN H. Heat flow calorimetry and SEM investigations to characterize the hydration at different temperatures of different  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  ( $C_{12}A_7$ ) samples synthesized by solid state reaction, polymer precursor process and glycine nitrate process[J]. Thermochemica Acta, 2011, 513(1/2): 106–111.
- [11] LAZIĆ B, KAHLENBERG V, KONZETT J, KAINDL R. On the polymorphism of  $CaAl_2O_4$ -structural investigations of two high pressure modifications[J]. Solid State Sciences, 2006, 8(6): 589–597.
- [12] 赵喆, 孙培梅, 薛冰, 童军武, 徐红艳. 石灰石烧结法从粉煤灰提取氧化铝的研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2008, 36(2): 16–18.  
ZHAO Zhe, SUN Pei-mei, XUE Bing, TONG Jun-wu, XU Hong-yan. Leaching process in extracting alumina from fly ash by the way of limestone sinter[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2008, 36(2): 16–18.
- [13] 黎志英, 张念炳, 肖玮, 刘卫. 中等品位铝土矿强化石灰烧结机理及溶出试验研究[J]. 轻金属, 2009(12): 14–17.  
LI Zhi-ying, ZHANG Nian-bing, XIAO Wei, LIU Wei. Research on the intensified sintering mechanism of middle-grade bauxite and its digestion performances[J]. Light Metals, 2009(12): 14–17.
- [14] 王波, 于海燕, 孙会兰, 毕诗文. 物料配比对铝酸钙炉渣浸出和自粉性能的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2008, 29(11): 1593–1596.  
WANG Bo, YU Hai-yan, SUN Hui-lan, BI Shi-wen. Effect of raw material mixture ratio on leaching and self-disintegrating behavior of calcium aluminate slag[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2008, 29(11): 1593–1596.
- [15] JIANG Zhou-qing, YANG Jing, MA Hong-wen, WANG Le, MA Xi. Reaction behaviour of  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$  in high alumina coal fly ash during alkali hydrothermal process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(6): 2065–2072.
- [16] BULZAR D, LEDBETTER H. Crystal structure and compressibility of 3:2 mullite[J]. American Mineralogist, 1993, 78: 1192–1196.
- [17] KARFA T, TIBO S K, PHILIPPE B. Gehlenite and anorthite crystallization from kaolinite and calcite mix[J]. Ceramics International, 2003, 29(4): 377–383.
- [18] GHOSH S, RAO P B, PAUL A K, RAINA K. The chemistry of dicalcium silicate mineral[J]. Journal of Materials Science, 1979, 14: 1554–1566.
- [19] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 88.  
LIANG Ying-jiao, CHEN Yin-chang. Handbook of thermodynamic data of inorganic materials[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993: 88.

(编辑 李艳红)