2016年8月 August 2016

文章编号: 1004-0609(2016)-08-1817-06

降温速度对 γ-2CaO·SiO₂ 分解性能和 晶体结构的影响



王 波^{1,2},刘佳佳¹,孙会兰¹,马东东¹

(1. 河北科技大学 材料科学与工程学院,石家庄 050018;2. 河北科技大学 河北省材料近净成形重点实验室,石家庄 050018)

摘 要:采用分析纯试剂在 1500 ℃下保温 2 h 合成 y-2CaO·SiO₂ 熟料,并通过溶出实验和 XRD 等手段研究降温 速度对其分解性能和晶体结构的影响。结果表明:随着降温速度的加快,制得的 y-2CaO·SiO₂ 的分解性能升高; 随着分解时间的延长,降温速度对分解性能的影响更加明显;晶胞体积随降温速度的加快而增大,不同降温速度 下制得 y-2CaO·SiO₂ 均具有(130)晶面的择优取向;随着降温速度的加快,(130)晶面的择优取向没有变化;晶胞体 积的增大促进 y-2CaO·SiO₂ 的分解。

关键词: y-2CaO·SiO₂;降温速度;分解性能;晶体结构
 中图分类号: TF111.31
 文献标志码: A

随着我国铝工业的飞速发展,氧化铝的需求量不 断增加^[1-4],然而,我国铝资源日益短缺、矿石品位不 断下降使得拜耳法生产工艺中有效氧化铝溶出率也在 不断下降。针对此类低品位铝矿石,碱石灰烧结法^[5] 相比拜耳法工艺具有一定的优势,然而能耗高、二次 反应严重等特点也制约了碱石灰烧结法的进一步发 展。

石灰烧结法^[6-7]是提取氧化铝的另一种重要方法, 在处理低品位铝土矿、粉煤灰、铁铝共生矿等含铝矿 物中有其特定的优势。它的烧结产物主要由 12CaO·7Al₂O₃与 y-2CaO·SiO₂组成,可实现干法烧结, 能耗较低,并且溶出率较高。硅酸二钙晶体在冷却过 程中会发生由介稳的 β 型向稳定的y型的转变,体积 膨胀 12%,引起熟料的粉化;碱石灰烧结法中因 Na₂O 的大量配入,抑制了该晶型的转变,而石灰烧结法配 料中无需添加 Na₂O,节约了成本,也保证了硅酸二钙 由 β 型向y型的转变^[8],促进了熟料的自粉。由于 y-2CaO·SiO₂的活性较差,偏惰性,一般认为在溶液中 稳定存在,因此,二次反应对其影响较小。然而一些 研究结果表明^[9-11],当调整液中碳碱、苛碱浓度较高 时,y-2CaO·SiO₂依然会被分解为硅酸钠进入溶液,当 铝酸钠溶液中硅的含量超出其平衡溶解度时,便会与 铝酸钠化合形成不溶性的钠硅渣和水化石榴石进入赤 泥,造成氧化铝的损失。因此,研究 γ-2CaO·SiO₂ 在 碳酸钠溶液中的分解性能具有重要意义。

目前,国内外对于 2CaO·SiO₂的研究多集中于 β 型^[12-14],结果显示当氧化铝浓度和反应温度较高时, β-2CaO·SiO₂的分解率可达 47%以上;生产中二次反 应造成氧化铝的损失约为 4.5%^[15]。而对于 y-2CaO·SiO₂分解的相关研究依然较少。孙会兰等^[16] 已通过工艺试验确定 y-2CaO·SiO₂的最佳合成条件: 钙硅比为 2,合成温度为 1500 ℃,保温时间为 60 min。 本文作者拟在此基础上,在不同降温速度下合成相应 熟料,利用高碳碱浓度调整液在高液固比(L/S=20)下 对其进行分解性能研究,并计算其晶体结构相关参数, 为进一步探究 y-2CaO·SiO₂ 的分解机理奠定基础。

1 实验

1.1 实验仪器

试验过程所用设备: 电子天平、SFM-II行星式 混料机、SFM-I行星式球磨机、KSL-1700X 箱式高 温烧结炉、恒温水浴箱、磨口锥形瓶及配套装置。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51104053);河北省高等学校科学技术研究资助项目(QN2015002,BJ2016023)

收稿日期: 2015-07-09; 修订日期: 2016-01-18

通信作者: 王 波,副教授,博士;电话: 0311-81668705; E-mail: wangbo1996@gmail.com

分析仪器:日本 Rigaku 公司生产的 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪、Bruker 公司生产的 TESCAN Vega-3SBH 扫描电子显微镜、丹东百特仪器有限公司 生产的 BT-9300S 激光粒度分析仪、上海精密科学仪 器有限公司生产的 722S 可见分光光度计。

1.2 实验原料

本试验过程所用氢氧化钙、碳酸钠、石英砂均为 分析纯化学试剂。γ-2CaO·SiO₂的合成原料为氧化钙和 石英砂,氧化钙是由分析纯氢氧化钙在 1000 ℃下煅烧 150 min 制得。

1.3 实验过程

1.3.1 烧结过程

按摩尔比 n(CaO)/n(SiO₂)=2 称取所需量的氧化钙 与石英砂,混合均匀后放入石墨坩埚置于高温烧结炉 中进行合成,合成温度为 1500 ℃,保温 60 min,升 温速度为 10 ℃/min。控制不同的降温速度从而得到相 应熟料。

1.3.2 溶出过程

溶出试验在恒温水浴箱中进行,本试验溶出用调整液为120 g/L 碳酸钠溶液,溶出温度 85 ℃,液固比20。试验时先将水浴箱预热至指定温度,然后在磨口三口瓶内加入预热好的100 mL 调整液及5g 熟料,开动搅拌器并计时,到指定时间后快速取出三口瓶,对瓶内浆液固液分离后,取一定量溶液利用硅钼蓝比色法测定其中二氧化硅的浓度,进而求得熟料的分解率。计算公式如下:

$$\eta = \frac{\rho(\text{SiO}_2) \times V_{\text{t}}}{m_{\text{s}} \times w(\text{SiO}_2)} \tag{1}$$

式中: $\rho(SiO_2)$ 表示 γ -2CaO·SiO₂分解后进入溶液中的 SiO₂浓度,g/L; V_t 为调整液的体积,L; m_s 为熟料的 质量,g; $w(SiO_2)$ 表示熟料中SiO₂的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 降温速度对 y-2CaO·SiO₂ 物相的影响

为确定熟料中的物相组成,对不同降温速度下合成的熟料进行了 XRD 分析,其结果如图 1 所示。

由图 1 可知,在不同降温速度下制得的熟料均为 单一的 γ-2CaO·SiO₂,降温速度的变化并未改变熟料的 物相组成,即降温速度对烧得熟料的物相组成无影响。



图1 不同降温速度下烧得熟料的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of clinkers under different cooling rates: (a) 5 °C/min; (b) 8 °C/min; (c) 10 °C/min; (d) Furnace cooling

2.2 降温速度对 y-2CaO·SiO₂ 分解性能的影响

选择 10 ℃/min 的升温速度,分别以 5、8、 10 ℃/min 随炉冷却降温合成相应熟料,研究降温速度 对其分解性能的影响,其结果如图 2 所示。图中左侧 纵轴为 γ-2CaO·SiO₂ 分解后进入溶液中的 SiO₂ 浓度 (ρ(SiO₂)),右侧纵轴是由 ρ(SiO₂)在式(1)的基础上求得 相应 γ-2CaO·SiO₂ 的分解率。

由图 2 可以看出,在高碳碱浓度、高液固比的溶 出条件下,不同降温速度下制得的 γ-2CaO·SiO₂ 分解 率随溶出时间的延长呈上升趋势;1h之前,由于溶出 时间较短,各曲线间分解率差异很小,最高不超过3%, ρ(SiO₂)小于4.7 g/L;而当溶出时间延长至6h时,各 曲线间分解率差异明显,最高可达12%,ρ(SiO₂)可 达 8.6 g/L。因此,降温速度的变化对烧得 γ-2CaO·SiO₂



图 2 降温速度对制得 y-2CaO·SiO₂分解性能的影响 Fig. 2 Influence of cooling rate on decomposition property of y-2CaO·SiO₂

第26卷第8期

分解具有一定影响,随着降温速度的增加, y-2CaO·SiO₂的分解性能上升。

2.3 降温速度对 y-2CaO·SiO₂ 粒度大小的影响

对不同降温速度下烧得熟料进行粒度分析后,其 结果如表1所列。

表1 不同降温速度下烧得熟料粒度分布

 Table 1 Granularity distribution of clinker under different cooling rates

Cooling rate/ (°C·min ⁻¹)	Median diameter/µm	Volume mean diameter/µm	Area mean diameter/µm
5	30.62	34.80	10.87
8	31.26	35.74	10.87
10	31.24	38.08	10.97
Furnace cooling	31.10	35.64	10.99

从表 1 可以看出,不同降温速度下烧得熟料粒度 十分接近,自粉性较好;而由 XRD 谱可知,合成物 相均为单一的 γ-2CaO·SiO₂,因此,各个样品间分解性 能的差异有必要从晶体结构等微观角度加以分析。

2.4 降温速度对 y-2CaO·SiO₂ 微观结构的影响

2.4.1 降温速度对 y-2CaO·SiO₂ 微观形貌的影响 实验考察了不同降温速度下制得 y-2CaO·SiO₂ 颗 粒的微观形貌,图 3 所示为各降温速度下制得 y-2CaO·SiO₂的 SEM 像。

由图 3 可知,不同降温速度下制得 γ-2CaO·SiO₂ 颗粒大小不一,除部分较大颗粒外,大多数颗粒粒径 在 30 μm 之内。颗粒外形呈现出不规则的长条状或块 状,说明硅酸二钙的自粉是无规律的自我分裂过程; 表层断裂面上为明显的板条状结构,即 γ-2CaO·SiO₂ 晶粒在纵向上有明显的生长趋势。

2.4.2 降温速度对 y-2CaO·SiO2 点阵常数的影响

点阵常数是晶体物质的重要参量,它会因物质成 分与外界条件的变化而变化,所以可通过其变化揭示 晶体的物理本质及变化规律。

由于 γ -2CaO·SiO₂ 属于斜方晶系^[17], z=4, 点阵常数 $a\neq b\neq c$, $a=\beta=\gamma=90^{\circ}$, 因此,利用 XRD 数据以及晶面间距公式^[18]:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{h^2 / a^2 + k^2 / b^2 + l^2 / c^2}}$$
(2)

即可计算出它的点阵常数,在利用晶胞体积计算 公式 *V=abc*sin*a*·sin*β*·sin*y* 得出其晶胞体积。不同降温 速度下制得 *y*-2CaO·SiO₂的 XRD 数据及相关计算结果 如表 2 和 3 所列。

从表 2 和 3 可以看出,样品的点阵常数伴随着降 温速度的变化而变化,当降温速度持续递增时,样品 的晶胞体积不断变大。这是由于硅酸二钙在冷却过程



图 3 不同降温速度下制得 γ-2CaO·SiO₂ 的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of y-2CaO·SiO₂ under different cooling rates: (a) 5 °C/min; (b) 8 °C/min; (c) 10 °C/min; (d) furnace cooling

表2 不同降温速度下样品的晶面间距

 Table 2
 Interplanar distance of samples at different cooling rates

Cooling rate/	Interplanar distance/Å			
$(^{\circ}C \cdot min^{-1})$	(130)	(131)	(112)	
5	3.0093	2.7479	2.7248	
8	3.0113	2.7511	2.7284	
10	3.0118	2.7525	2.7311	
Furnace cooling	3.0078	2.7268	2.7192	

表3 不同降温速度下样品的晶胞参数

 Table 3
 Cell parameters of samples at different cooling rates

Cooling rate/ (°C·min ⁻¹)	a/Å	<i>b</i> /Å	c/Å	V/Å ³
5	5.08	11.20	6.74	383.81
8	5.06	11.24	6.77	384.89
10	5.05	11.25	6.78	385.53
Furnace cooling	5.08	11.19	6.78	385.68

中会发生如下晶型转变[19-20]:

$$\begin{array}{c} \alpha \text{-}C_2 \text{S} \xrightarrow{1425 \ ^{\circ}\text{C}} & \alpha' \text{-}C_2 \text{S} \xrightarrow{670 \ ^{\circ}\text{C}} \\ \beta \text{-}C_2 \text{S} \xrightarrow{<500 \ ^{\circ}\text{C}} & \gamma \text{-}C_2 \text{S} \end{array}$$
(3)

随着降温速度的加快,晶型转变速率也随之加快,导致新产生的晶型体系不稳定,晶胞内形成的新键键 能较低,键长较长,继而表现为晶胞体积的增大。由 于新键键能较低,易断裂,化学反应就容易进行,反 应程度加剧,宏观上表现为分解性能的提高,这也解 释了图 2 中合成物相均为 *y*-2CaO·SiO₂的前提下,其 分解性能随降温速度加快而上升的原因。

2.4.3 降温制度对 y-2CaO·SiO2 晶粒择优取向的变化

晶粒的取向一般是任意分布的,但由于晶粒在形成过程中会受到力、热、磁等外界条件的影响,使得多晶体中的各晶粒会沿着某些方向上呈现出一定的有序性,这种晶粒在某些方向上聚集排列的现象,称之为择优取向。由于硅酸二钙晶体在冷却过程中会发生一系列的晶型转变,因此研究降温制度对 y-2CaO·SiO2 晶粒择优取向的变化,也能表征 y-2CaO·SiO2 晶粒微观结构的变化。

由 XRD 谱可知,不同降温制度下合成的 γ-2CaO·SiO₂最强峰对应晶面(130),故合成产物在该晶 面上具有择优取向。择优取向因子(*C*_(hkl))的计算见 式(4)^[21]:

$$C_{(hkl)} = \frac{n(I(hkl) / I_0(hkl))}{\sum (I(hkl) / I_0(hkl))} \times 100\%$$
(4)

式中: *I(hkl)*为衍射面强度的试验值; *I*₀(*hkl*)为衍射面强度的标准卡片值; *n* 为选取的衍射峰数量。

不同降温制度下制得 γ-2CaO·SiO₂的 XRD 谱强峰 相对强度及标准卡片相对强度见表 4,由表 4 数据计 算得出(130)晶面的择优取向因子如图 4 所示。



图 4 降温速度对晶粒择优取向因子的影响

Fig. 4 Effect of cooling rate on preferred oriented factor of crystal grains

表 4 不同降温制度下熟料的 XRD 衍射峰的相对强度和标准卡片的相对强度

Table 4 Relative intensity of XRD diffractions peaks andstandard cards of clinkers at different cooling rates

	Trial value/%				Standard
(hkl)	5 °C/min	8 °C/min	10 °C/min	Furnace cooling	value of PDF card/%
(130)	100	100	100	100	76.9
(131)	31.7	32.7	37.1	26.7	65.5
(240)	21.6	23.2	22.7	22.1	14.4
(112)	21.2	29.9	24	21.3	100
(200)	15.1	14.8	13.3	14.9	7.7
(210)	16.2	15.9	17.1	16.2	6.7
(140)	17.6	17.9	16.4	18.7	11.8
(120)	15.2	13.7	14.1	13.2	8.8
(222)	16.8	17.4	18.8	17.2	53.2
(020)	11.2	12.1	12.4	11.3	14.6

Note: Crystal planes are ten peaks of clinker.

由图 4 可以看出,随着降温速度的加快,(130)晶 面的择优取向因子无明显变化,所以,降温速度的变 化对(130)晶面的择优取向无影响。

3 结论

1) 降温速度对 γ-2CaO·SiO₂的分解性能有一定影 响,降温速度加快,制得 γ-2CaO·SiO₂的分解性能上 升。

2) 合成 γ-2CaO·SiO₂的点阵常数随降温速度改变 而改变,降温速度加快,晶胞体积增大,γ-2CaO·SiO₂ 的分解性能相应升高。

3) 制得 γ-2CaO·SiO₂ 在(130)晶面上具有择优取 向,降温速度变化对(130)晶面的择优取向无影响。

REFERENCES

 张军伟.中国铝土矿资源形势及对策[J].价值工程, 2012, 31(21): 4-6.
 ZHANG Jun-wei. Situation and countermeasures of China's bauxite resources[J].Value Engineering, 2012, 31(21): 4-6.

 [2] 冯 聪,薛亚洲. 我国铝资源开发利用现状及综合利用对策 建议[J]. 矿产保护与利用, 2013(3): 55-58.
 FENG Cong, XUE Ya-zhou. The status of development and utilization of alumium in China and the countermeasures of comprehensive utilization[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2013(3): 55-58.

[3] 许国栋, 敖 宏, 畲元冠. 可持续发展背景下世界铝工业发展现状、趋势及我国的对策[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 2040-2051.

XU Guo-dong, AO Hong, SHE Yuan-guan. Current status and development trend of aluminum industry in world and strategy suggestions in China under background of sustainable development[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(7): 2040–2051.

- [4] 许 斌,李帅军. 高铁铝土矿铝铁分离研究现状[J]. 矿业工程, 2014(2): 17-20.
 XU Bin, LI Shuai-jun. Research status of separation of aluminum and iron from high-ferric bauxite[J]. Mining Engineering, 2014(2): 17-20.
- [5] 俞小花,刘 康,杨大锦,谢 刚. 碱石灰烧结法处理霞石的 试验研究[J]. 轻金属, 2013(2): 20-23. YU Xiao-hua, LIU Kang, YANG Da-jin, XIE Gang. The experimental study on soda lime sintering process to treat nepheline[J]. Light Metals, 2013(2): 20-23.
- [6] 任根宽,朱登磊.石灰烧结法从煤系高岭土提取氧化铝的研究[J].非金属矿,2012,35(1):7-9.

REN Gen-kuan, ZHU Deng-lei. Technology process of extraction of alumina from coal-measures kaoline by sintering method of limestone[J]. Non-Metallic Mines, 2012, 35(1): 7–9.

- [7] 袁致涛,张 松,李丽匣,于福家.我国高铁铝土矿铝铁分离 技术现状[J]. 金属矿山, 2013, 42(9): 100-103.
 YUAN Zhi-tao, ZHANG Song, LI Li-xia, YU Fu-jia. Research status on ferrous and aluminum separation of high-ferric bauxite in China[J]. Metal Mine, 2013, 42(9): 100-103.
- [8] SUN Hui-lan, WANG Bo, YU Hai-yan, BI Shi-wen, TU Gan-feng. Effect of Na₂O on alumina leaching and self-disintegrating property of calcium aluminate slag[C]// Light Metals 2010. Seattle: Minerals, Metals&Materials Society, 2010: 29–32.
- [9] RAYZMAN V L, ATURIN A V, PEVZNER I Z, SIZYAKOV V M, NI L P, FILIPOVICH I K. Extracting silica and alumina from low-grade bauxite[J]. JOM, 2003, 55(8): 47–50.
- [10] 毕诗文,于海燕. 氧化铝生产工艺[M]. 北京: 化学工业出版 社, 2006: 253-254.
 BI Shi-wen, YU Hai-yan. Alumina production process[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 253-254.
- [11] SUN Hui-lan, WANG Bo, ZHANG Jian-xin, ZONG Shu-feng, LIU Jia-jia. Secondary reaction mechanism of leaching process of calcium aluminate slag[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(4): 1334–1340.
- [12] 李小斌,张 建,刘桂华,陈 滨,齐天贵.原硅酸钙在铝酸 钠溶液中的反应行为[J].中南大学学报(自然科学版), 2009, 40(2): 275-281.

LI Xiao-bin, ZHANG Jian, LIU Gui-hua, CHEN Bin, QI Tian-gui. Reactive behaviors of calcium silicate in aluminate solutions[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2009, 40(2): 275–281.

- [13] LIU Gui-hua, LI Xiao-bin, PENG Zhi-hong, ZHOU Qiu-sheng. Stability of calcium silicate in basic solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2003, 13(5): 1235–1238.
- [14] ZENG Lan-mu, LI Zhi-bao. Solubility of dicalcium silicate in the NaOH-NaAl(OH)₄-Na₂CO₃ solutions: Determination and prediction[J]. Hydrometallurgy, 2014, 147/148: 127–133.
- [15] 彭志宏,陈彦虎,周秋生,刘桂华,李小斌,齐天贵.流态化 分离洗涤对熟料高质量浓度溶出浆液二次反应的影响[J].中 南大学学报(自然科学版), 2012, 43(6): 2036-2042.
 PENG Zhi-hong, CHEN Yan-hu, ZHOU Qiu-sheng, LIU Gui-hua, LI Xiao-bin, QI Tian-gui. Effect of fluidized separating-washing of red mud on secondary reactions of leached slurry with high alumina concentration[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2012, 43(6): 2036-2042.
- [16] 孙会兰,于海燕,王 波,周怀敏,涂赣峰,毕诗文. y-2CaO·SiO₂ 合成及分解性能研究[J]. 矿冶工程, 2008, 28(5): 59-63.

SUN Hui-lan, YU Hai-yan, WANG Bo, ZHOU Huai-min, TU

Gan-feng, BI Shi-wen. Study on synthesis and decomposition property of γ -2CaO·SiO₂[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008, 28(5): 59–63.

- [17] SAITO T, SAKAI E, MORIOKA M, OTSUKI N. Carbonation of γ-Ca₂SiO₄ and the mechanism of vaterite formation[J]. Journal of Advanced Concrete Technology, 2010, 8(3): 273–280.
- [18] 范建春,李丽琳,陈超球. 晶面间距 d_(bkl)的两种求法[J]. 广西师院学报(自然科学版), 1999, 16(1): 92-97.
 FAN Jian-chun, LI Li-lin, CHEN Chao-qiu. Two solution of crystal plane distance[J]. Journal of Guangxi Teachers College (Natural Science Edition), 1999, 16(1): 92-97.
- [19] ZHAO Ming. Quantitative control of C₂S crystal transformation[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 121: 311–315.
- [20] MORI K, KIYANAGI R, YONEMURA M, IWASE K, SATO T, ITOH K, SUGIYAMA M, KAMIYAMA T, FUKUNAGA T. Charge states of Ca atoms in β-dicalcium silicate[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179(11): 3286–3294.
- [21] MOUANGA M, RICQ L, DOUGLADE G, DOUGLADE J, BERÇOT P. Influence of coumarin on zinc electrodeposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3/4): 762–767.

Effect of cooling rate on decomposition property and crystal structure of y-2CaO·SiO₂

WANG Bo^{1, 2}, LIU Jia-jia¹, SUN Hui-lan¹, MA Dong-dong¹

(1. School of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology,

Shijiazhuang 050018, China;

2. Hebei Key Laboratory of Material Near-net Forming Technology, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: γ -2CaO·SiO₂ clinkers were synthesized by analytically pure reactants at 1500 °C for 2 h. The effect of cooling rate on decomposition property and crystal structure of γ -2CaO·SiO₂ was investigated by leaching experiment and XRD method. The results show that the decomposition property of γ -2CaO·SiO₂ increases with the cooling rate speeding up. The influence of cooling rate on decomposition property of γ -2CaO·SiO₂ prefers more obviously with the leaching time prolonging. The crystal cell volume increases with the cooling rate speeding up. The clinkers under different cooling rate has preferred orientation on crystal face (130). With the increase of the cooling rate, the preferred orientation on crystal face (130). With the increase of the decomposition of γ -2CaO·SiO₂. **Key words:** γ -2CaO·SiO₂; cooling rate; decomposition property; crystal structure

Received date: 2015-07-09; Accepted date: 2016-01-18

Corresponding author: WANG Bo; Tel: +86-311-81668705; E-mail: wangbo1996@gmail.com

(编辑 李艳红)

Foundation item: Project(51104053) supported by the National Natural Science Foundation of China; Projects (QN2015002, BJ2016023) supported by the Science and Technology Foundation of Higher Education Institution of Hebei Province, China