



## 高温烧结非稳态含钠铝酸钙矿相转变机理

张 迪<sup>1</sup>, 古 霖<sup>1</sup>, 刘二康<sup>1</sup>, 孙会兰<sup>1</sup>, 王 波<sup>1,2</sup>

(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技术重点实验室, 石家庄 050018)

**摘 要:** 在 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比为 1.0、Na<sub>2</sub>O 质量分数为 12% 和烧结温度为 800~1350 °C 的条件下, 研究 Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物料的物相转变、晶体稳定性、微观形貌及其与 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液的反应活性。结果表明: Na<sub>2</sub>O 掺杂将促进 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 向 2Na<sub>2</sub>O·3CaO·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的转化; Na<sup>+</sup> 取代优先生成的 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结构中 Ca<sup>2+</sup> 位置进一步转化成 2Na<sub>2</sub>O·3CaO·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 升高烧结温度有利于 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 向 2Na<sub>2</sub>O·3CaO·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的转化速率, 同时也会增大 Na<sub>2</sub>O 的烧损, 从而降低 2Na<sub>2</sub>O·3CaO·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生成量; 烧结温度为 1350 °C、时间为 2.0 h 时, Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物料的物相组成为 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 2Na<sub>2</sub>O·3CaO·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的溶出性能良好, 约为 98%。

**关键词:** 2Na<sub>2</sub>O·3CaO·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 微观结构; 晶体稳定性; 氧化铝溶出性能

**文章编号:** 1004-0609(2019)-08-1740-09

**中图分类号:** TF821

**文献标志码:** A

采用石灰烧结法处理低品位含铝资源(铁铝共生土矿、含硫铝土矿、高铝粉煤灰、拜耳法赤泥、高岭土等)具有干法烧结、熟料自粉化等优点, 而石灰消耗量大、烧结能耗高、溶出液二次反应严重、硅钙渣量大且难以再利用等问题严重制约着该工艺的应用和发展<sup>[1]</sup>, 因此, 降低石灰配入量、烧结温度和硅钙渣量, 提高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶出性能是该工艺取得突破性进展的关键。通过控制烧结制度(温度、时间、升温-降温制度等)、物料配比(CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等配比)等参数, 虽然可以将石灰配入量由  $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  由 1.7 降低至 1.0~1.2、 $n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2)$  为 2.0, 物相组成由 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>)和 2CaO·SiO<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>S)转变成 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>、CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(CA)和 C<sub>2</sub>S<sup>[2-3]</sup>, 但产生的硅钙渣量依然很大、烧结能耗依然偏高, 如果烧结参数控制不好, 又容易产生钙铝黄长石, 严重恶化熟料的粉化性能和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶出性能。而按照理论最佳物料配比和烧结制度处理高铝粉煤灰、拜耳法赤泥、铁铝共生矿等含铝资源时, 实际 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶出性能较差, 低于 90%, 且粉化效果较差, 难以满足工艺需求和经济效益<sup>[4-5]</sup>。科研工作者还研究在烧结过程加入含 F、P、B、S 等化合物, 虽然可以在一定程度上降低熟料的烧成温度, 但同时也恶化了熟料的粉化性能, 产生大量的钙铝黄长石,

从而降低熟料中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶出性能, 还给溶出液引入了大量的杂质<sup>[6-8]</sup>。

基于 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 特殊的晶体结构, 离子基团容易进入 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 晶格中, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 晶格中的离子基团易脱离其束缚, 使得 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 晶体结构产生缺陷, 促使其自由能升高, 化学稳定性降低<sup>[9-11]</sup>。OSTROWSKI 等<sup>[12]</sup>研究发现, 向 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 熟料中掺杂 Na<sub>2</sub>O 时会固溶到 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 中。C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 在 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液中的化学稳定性与其晶格畸变和结合能有关, Na<sub>2</sub>O 掺杂可以破坏 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 的晶体结构稳定性<sup>[13]</sup>。而对于 Na<sub>2</sub>O 掺杂 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系物料的物相生成及转变机理, 以及 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 的转变过程及其生成物在 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液中的化学稳定性尚无系统性研究。另外, Mg、Fe、S 等杂质元素对物料的物相组成及化学性质影响较大。因此, 本文以分析纯试剂为原料, 模拟石灰烧结法, 采用 XRD、SEM、FTIR、TG-DSC 等测试方法, 深入研究了  $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.0$ 、烧结温度为 800~1350 °C 和 Na<sub>2</sub>O 掺杂量为 12% 时 Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物料的物相转变、晶体结构、微观形貌及其在 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液中的化学稳定性, 以获得 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶出性能良好的含铝物相, 从而极大地降低石灰配入量和烧结能耗, 为采用低钙石灰烧结法处理低品位含铝资源提取 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 工艺的应用与发展提供理论依据。

**基金项目:** 河北省自然科学基金资助项目(E2016208107); 河北省高等学校科学技术研究项目(BJ2016023, QN2015002, QN2018122)

**收稿日期:** 2018-07-30; **修订日期:** 2019-03-11

**通信作者:** 王 波, 教授, 博士; 电话: 0311-81669702; E-mail: wangbo1996@gmail.com

## 1 实验

### 1.1 含钠铝酸钙物料制备

采用高温烧结法制备含钠铝酸钙物料,以分析纯  $\text{CaCO}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NaAlO}_2$  为原料。按照  $\text{Na}_2\text{O}$  掺杂量 ( $m_{\text{Na}_2\text{O}}/(m_{\text{Na}_2\text{O}} + m_{\text{CaO}} + m_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ ) 为 12% 和  $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.0$  进行配料,在行星式球磨机上以 120 r/min 的转速研磨 2.0 h,然后将混匀物料在 20 MPa 下制备成柱状试样,再将试样放入高温电阻炉内进行烧结。

### 1.2 化学稳定性表征

物料采用  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$  溶液进行标准浸出,浸出条件:碳酸钠浓度(以  $\text{Na}_2\text{O}_\text{C}$  计)120 g/L、氢氧化钠浓度(以  $\text{Na}_2\text{O}_\text{K}$  计)10 g/L、液固比 10、浸出温度 80 °C 和浸出时间 0.5 h。浸出反应结束后快速进行液固分离,采用 EDTA 络合法测定滤液中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度,并按式(1)计算  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶出率:

$$\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\rho_1 V_1 - \rho_2 V_2}{mw} \quad (1)$$

式中:  $\rho_1$  为溶出液中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度, g/L;  $\rho_2$  为溶出前溶液中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度, g/L;  $m$  为加入物料的质量, g;  $w$  为物料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数, %;  $V_1$  为溶出液体积, L;  $V_2$  为溶出前调整液的体积, L。

### 1.3 实验及分析设备

KSL-1700X-A2 型箱式高温烧结炉、SFM-1 型行星式球磨机、D/MAX-2500 型 X 射线分析仪、SHIMADZUIR Prestige-21 型 FTIR、日本 HITACHI S-4800-I 型扫描电子显微镜和德国耐驰 STA449C 型热重差热仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相转变

对烧结温度为 800~1350 °C、时间为 4.0 h 时  $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3$  物料进行 XRD 分析,结果如图 1(a)~(b)所示。

由图 1(a)~(b)分析可知,烧结温度为 800 °C 时,物料的主要物相为  $\text{CaCO}_3$  分解生成的  $\text{CaO}$ ,以及少量的  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5)$  和  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ; 烧结温度低于 1100 °C 不利于物料的扩散,反应速率较慢,时间为

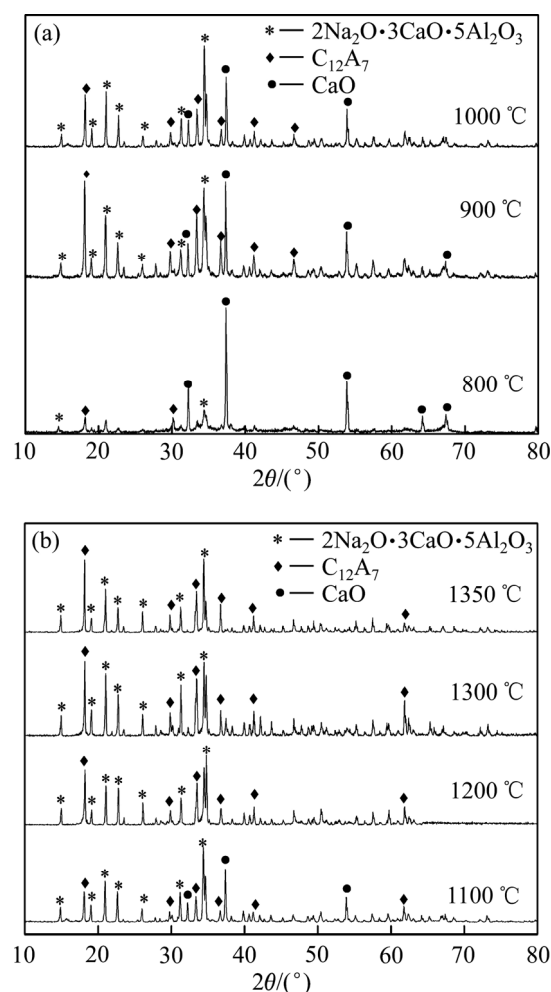


图1  $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3$  物料 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3$  materials: (a) 800–1000 °C; (b) 1100–1350 °C

4.0 h 时  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  反应不完全,此时  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  和  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  的生成主要受扩散控制。烧结温度为 900~1350 °C 时,随着烧结温度的升高,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  ( $2\theta=18.20^\circ$ ) 衍射特征峰强度先降低后升高,在 1100 °C 时达到最低值,继续升高烧结温度时,特征峰强度又将进一步增强;  $\text{CaO}$  ( $2\theta=37.05^\circ$ ) 衍射特征峰强度逐渐降低,高于 1200 °C 时将完全消失;  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  衍射特征峰强度无明显变化,在 1350 °C 时会有略微降低。900~1100 °C 时物料的物相为  $\text{CaO}$ 、 $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  和  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,这说明  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  在温度较低的烧结反应初始阶段就能生成,且较  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  更容易生成,而升高温度主要会促进  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  的生成及转化。进一步分析可知,烧结温度为 1200~1350 °C 时,物料反应完全,物料的物相为  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  和  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$ ,继续升高烧结温度至 1350 °C 时,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  衍射特征峰强度无明显变化,  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  衍射特征峰强度略微降低(与 1300 °C 相比),这主要是由于升高温度将增大  $\text{Na}_2\text{O}$  的

挥发, 导致  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  的生成总量降低。

为了进一步研究  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  物料在高温烧结过程中  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  和  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  的生成及转变机理, 且避免升温过程物料反应对物相生成及转变的影响, 该实验部分首先将烧结炉升温至  $1350^\circ\text{C}$ , 再将置于刚玉坩埚内的样品快速放入烧结炉中进行反应, 待炉温稳定在  $1350^\circ\text{C}$  时开始计时, 反应时间为  $5\sim 120\text{ min}$ , 待反应结束后将物料迅速取出并放置于空气中进行快速冷却。对烧结温度为  $1350^\circ\text{C}$ 、时间为  $5\sim 120\text{ min}$  时  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  物料进行 XRD 分析, 结果如图 2(a)~(b)所示。

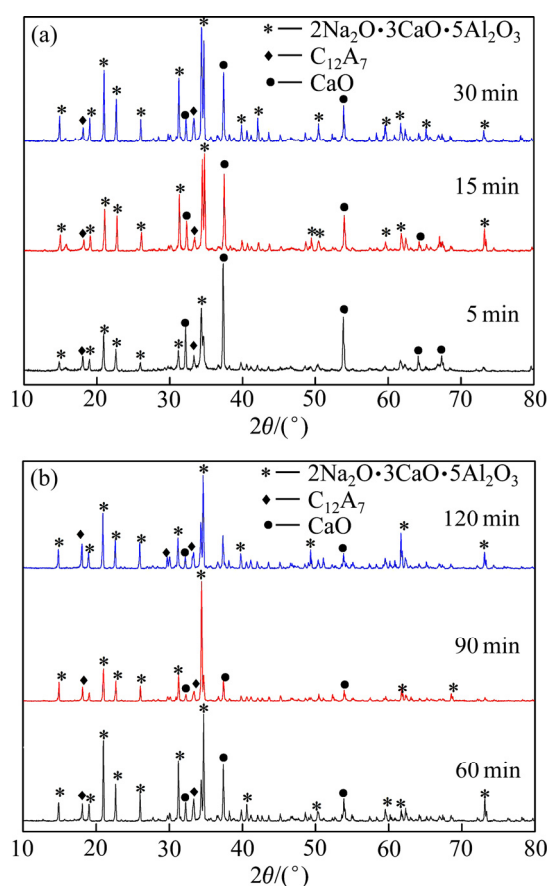


图2  $1350^\circ\text{C}$  时  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  物料 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  materials at  $1350^\circ\text{C}$ : (a)  $5\sim 30\text{ min}$ ; (b)  $60\sim 120\text{ min}$

由图 2 可知, 烧结温度为  $1350^\circ\text{C}$  时, 反应初期( $t=5\text{ min}$ ),  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  和  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  均能生成, 且  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  比  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  更容易生成, 其主要物相为  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  和  $\text{CaO}$ , 以及少量的  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ; 烧结时间为  $15\sim 60\text{ min}$  时, 随着烧结时间的延长,  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  和  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  衍射特征峰强度逐渐增强,  $\text{CaO}$  衍射特征峰强度逐渐降低, 且  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  衍射特征峰强度增加幅度较大,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  衍射特征峰强度增加幅度较小; 烧结时间为  $60\sim 120\text{ min}$  时,  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  的衍射特

征峰强度保持不变, 此时物料中  $\text{Na}_2\text{O}$  已反应完全,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  的衍射特征峰强度逐渐增大, 物料的主要物相为  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  和  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$ , 以及微量的  $\text{CaO}$ 。综上分析, 可以推测  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  的生成机理存在以下两个过程:

1)  $\text{CaO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  优先生成铝酸钙, 然后  $\text{Na}^+$  取代铝酸钙结构中  $\text{Ca}^{2+}$  的位置而转化成含钠铝酸钙;

2)  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  优先生成铝酸钠, 然后再和  $\text{CaO}$  进一步反应生成含钠铝酸钙。

为了进一步确定含钠铝酸钙的生成机理, 以分析纯  $\text{NaAlO}_2$  和  $\text{CaCO}_3$  为原料, 按  $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.0$  进行配料, 制备成柱状试样, 在烧结温度为  $1350^\circ\text{C}$ 、时间为  $4.0\text{ h}$  时进行烧结反应, 并对物料进行 XRD 分析, 结果如图 3 所示。

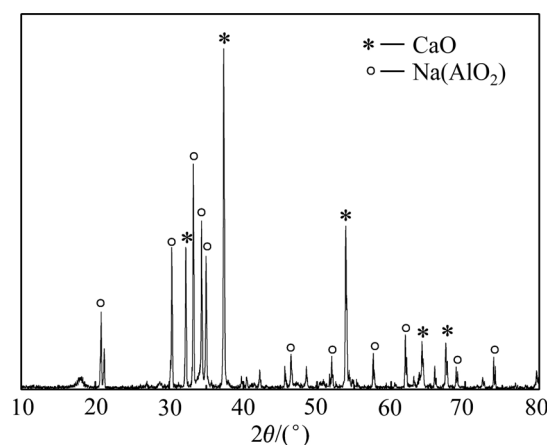
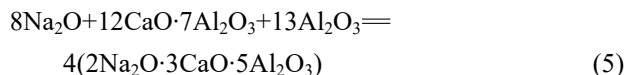
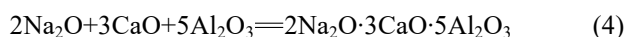


图3  $1350^\circ\text{C}$ 、 $4.0\text{ h}$  时  $\text{NaAlO}_2-\text{CaO}$  物料 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of  $\text{NaAlO}_2-\text{CaO}$  materials at  $1350^\circ\text{C}$  for  $4.0\text{ h}$

由图 3 分析可知,  $\text{NaAlO}_2-\text{CaO}$  物料的物相仍为  $\text{NaAlO}_2$  和  $\text{CaO}$ , 所以  $\text{NaAlO}_2$  与  $\text{CaO}$  不能发生反应生成含钠铝酸钙。结合  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  物料的物相转变规律(见图 1 和 2)分析可知, 以  $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为原料时, 在烧结反应初期阶段,  $\text{CaO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  通过固-固反应生成  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , 而  $\text{Na}^+$  取代  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  结构中的  $\text{Ca}^{2+}$  位置进一步反应转化成  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$ , 当  $\text{Na}_2\text{O}$  反应完全后, 优先生成的  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  将不再发生变化, 含钠铝酸钙生成过程如式(2)~(5)所示。



根据 RIR 半定量法对物料中  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  和  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  的含量进行判定<sup>[14]</sup>, 判定公式如式(6)所示。

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{I_A}{I_B} K_A^B \quad (6)$$

式中:  $w_A$  和  $w_B$  为物相 A 和物相 B 的质量分数;  $I_A$  和  $I_B$  为物相 A 和物相 B 的最强峰的积分强度;  $K_A^B$  为物相 B 和物相 A 的 RIR 值之比。

根据 X 射线衍射数据(见图 1), 各物相积分强度的比值可说明  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  物料中  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  和  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  含量的相对变化情况。对烧结温度为 800~1350 °C 时(见图 1)物料中  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  和  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  的晶体参数进行分析, 其对应最强衍射特征峰的参数如表 1 所列。

由表 1 分析可知, 烧结温度为 800~1350 °C 时, 随着烧结温度的升高,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  和  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  积分强度的比值逐渐升高, 这说明升高烧结温度将促进  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  和  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  的生成, 且  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  的增大幅度相对较小, 而这主要是因为升高烧结温度的同时  $\text{Na}_2\text{O}$  的损失也将增大。进一步分析可知,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  属于立方晶系, 空间群为  $I43d$ , 随着烧结温度的升高,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  最强衍射特征峰的  $2\theta$  逐渐减小, 其晶面间距逐渐增大, 半高宽逐渐降低, 这是由于  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  具有特殊的“笼子”结构,  $\text{Na}^+$  容易进入“笼子”, 而“笼子”内的基团也容易脱离“笼子”的束缚, 而  $\text{Na}^+$  取代  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  结构中  $\text{Ca}^{2+}$  转化成  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  会引起电荷不平衡, 使  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  晶体结构容易被挤压, 从而造成大量的晶体缺陷。

## 2.2 FTIR 分析

在烧结温度为 800~1350 °C、时间为 4.0 h 时, 对  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  物料进行 FTIR 分析, 以确定  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  和  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  中 Al—O 键振动吸收峰的类型和波长, 结果如图 4 所示。

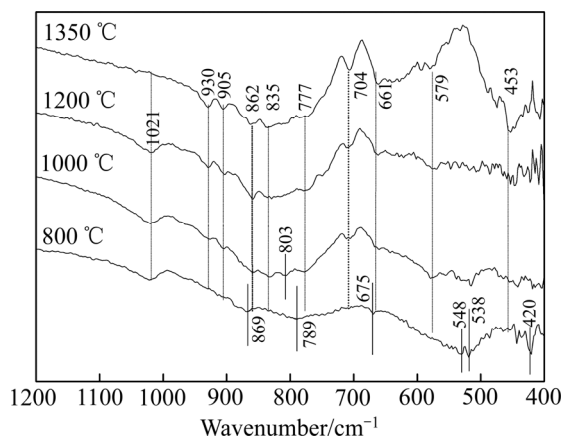


图 4 800~1350 °C、4.0 h 时  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  物料 FTIR 谱  
Fig. 4 FTIR spectrums of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  materials at 800–1350 °C for 4.0 h

由图 4 可知, 与烧结温度为 1000~1350 °C 时的 FTIR 谱相比, 800 °C 时物料的振动吸收峰有较大区别, 这是因为 800 °C 时不利于物料的扩散, 并通过固—固反应生成新的物相, 其吸收峰以  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  分解产物及  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  振动吸收峰为主, 这与熟料的物相变化规律(见图 1 和 2)相一致。烧结温度为 1000~1350 °C 时, 物料的 FTIR 振动吸收峰波动规律相似, 随着烧结温度的升高, 物料的振动吸收峰变的尖锐, 吸收峰的强度逐渐增大, 且分布范围变宽; 其中, 661、704、835、869 和 930  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  中 Al—O—Na 键的伸缩振动峰; 453  $\text{cm}^{-1}$  和 704  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  中  $\text{AlO}_6$  八面体 Al—O 键的伸缩振动峰<sup>[15–17]</sup>; 随着烧结温度的升高,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  及  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  吸收峰的强度逐渐增大, 表明升高烧结温度将促进  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  和  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  的生成, 这与熟料的物相变化规律一致。

表 1  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  物料中  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  和  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  的衍射峰强度比值

Table 1 Diffraction peak intensity ratio ( $R_{\text{PI}}$ ) of  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  and  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  materials

Temperature/°C	$\text{C}_{12}\text{A}_7$				$\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$				$R_{\text{PI}}$
	$2\theta/(\circ)$	$d/\text{\AA}$	Height	FWHM	$2\theta/(\circ)$	$d/\text{\AA}$	Height	FWHM	
800	18.23	4.8620	272	0.242	34.83	2.4933	289	0.133	0.941
900	18.22	4.8632	285	0.205	34.82	2.5702	301	0.140	0.946
1000	18.22	4.8654	305	0.197	34.81	2.5720	320	0.142	0.953
1100	18.21	4.8699	320	0.190	34.78	2.5742	335	0.153	0.955
1200	18.20	4.8701	368	0.182	34.78	2.5772	449	0.168	0.819
1300	18.18	4.8755	466	0.157	34.46	2.6005	470	0.172	0.991
1350	18.14	4.8860	662	0.128	34.42	2.6034	660	0.186	0.992

### 2.3 微观形貌

对烧结温度为 800、1000、1200 和 1350 °C 时物料进行 SEM 分析, 结果如图 5(a)~(d)所示, 其中 1350 °C 时烧结试样反应后完全凝固, 为了观察内部结构形貌, 对其进行抛光处理后再进行 SEM 分析。

由图 5(a)分析可知, 烧结温度为 800 °C 时, 物料颗粒粒径分布极不均匀, 粒径范围较大, 小颗粒附着在大颗粒表面, 且大颗粒表面粗糙; 结合 XRD(见图 1(a))和 FTIR(见图 4)分析可知, 较小颗粒为未反应的 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒, 凝结成块的较大颗粒应为生成的 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 和 N<sub>2</sub>C<sub>3</sub>A<sub>5</sub> 结合体。烧结温度升至 1000 °C 时(见图 5(b)), 小颗粒几乎消失, 物料凝结成块, 其表面粗糙、疏松和多孔, 为无数均匀小颗粒凝聚而成, 且表面仍有少量未完全反应的物料附着, 其中均匀分布的孔应为 CaCO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 分解过程中生成的 CO<sub>2</sub> 造成的。继续升高烧结温度至 1200 °C 时(见图 5(c)), 物料颗粒进一步发生熔化, 表面光滑, 轮廓清晰, 且无气孔。烧结温度为 1350 °C 时(见图 5(d)), 物料完全凝固成块, 内部结构呈现为致密度不一致、均匀分布的两部分, 且致密度较高的部分为不规则的多面体结构。

为了进一步分析 1350 °C 时物料的结构特征及物相分布情况, 选取特征区域进行面扫描元素分析, 结

果如图 6(a)~(e)所示, 并选取特征区域 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>进行 EDS 分析, 其元素质量分数如表 2 所列。

由图 6(a)可知, Ca、Al 和 O 元素均匀分布在各区域, Na 元素主要分布在致密度较高区域(类似区域 1<sup>#</sup>)。结合表 2 可知, 区域 1<sup>#</sup>为 Na、Ca、Al 和 O 元素的分布,  $n(\text{Na}):n(\text{Ca}):n(\text{Al}):n(\text{O})$  约为 1.36:1:3.09:3.98, 其物相为 N<sub>2</sub>C<sub>3</sub>A<sub>5</sub>, 区域 2<sup>#</sup>主要为 Ca、Al 和 O 元素的分布,  $n(\text{Ca}):n(\text{Al}):n(\text{O})$  约为 1:1.15:2.41, 其物相为 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>; 同时还发现, 由于 Na<sup>+</sup>离子能够固溶到 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 中取代 Ca<sup>2+</sup>晶格位置后形成固溶体, 而在该区域内能够检测到少量的 Na 元素存在。

### 2.4 物相转变机理

对 Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物料( $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.0$ 、 $w(\text{Na}_2\text{O})=12\%$ )进行 TG-DSC 分析, 升温速度为 10 °C/min, 氩气为保护气, 结果如图 7 所示。

由图 7 可知, 图中 A、B 和 C 为质量减少突变点, 其参数依次为 A(630 °C, 96.7%)、B(793 °C, 79%)和 C(868 °C, 78%), 而 D 点为质量突变终止点, 其参数为 D(1094 °C, 72.7%); 当温度升高至 630 °C 时, 物料质量开始急剧下降, CaCO<sub>3</sub> 的分解使物料质量由 A→B, 质量减少约为 17.7%(理论计算为 18%), 对应

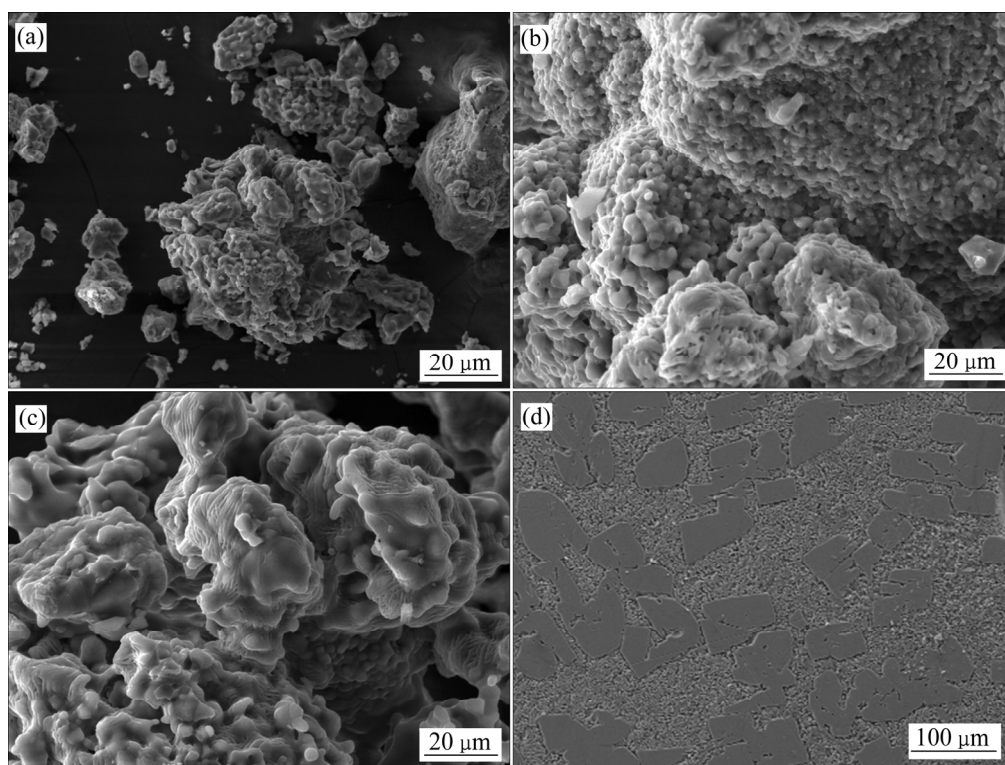


图 5 Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物料微观形貌

Fig. 5 Microstructures of Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials: (a) 800 °C; (b) 1000 °C; (c) 1200 °C; (d) 1350 °C



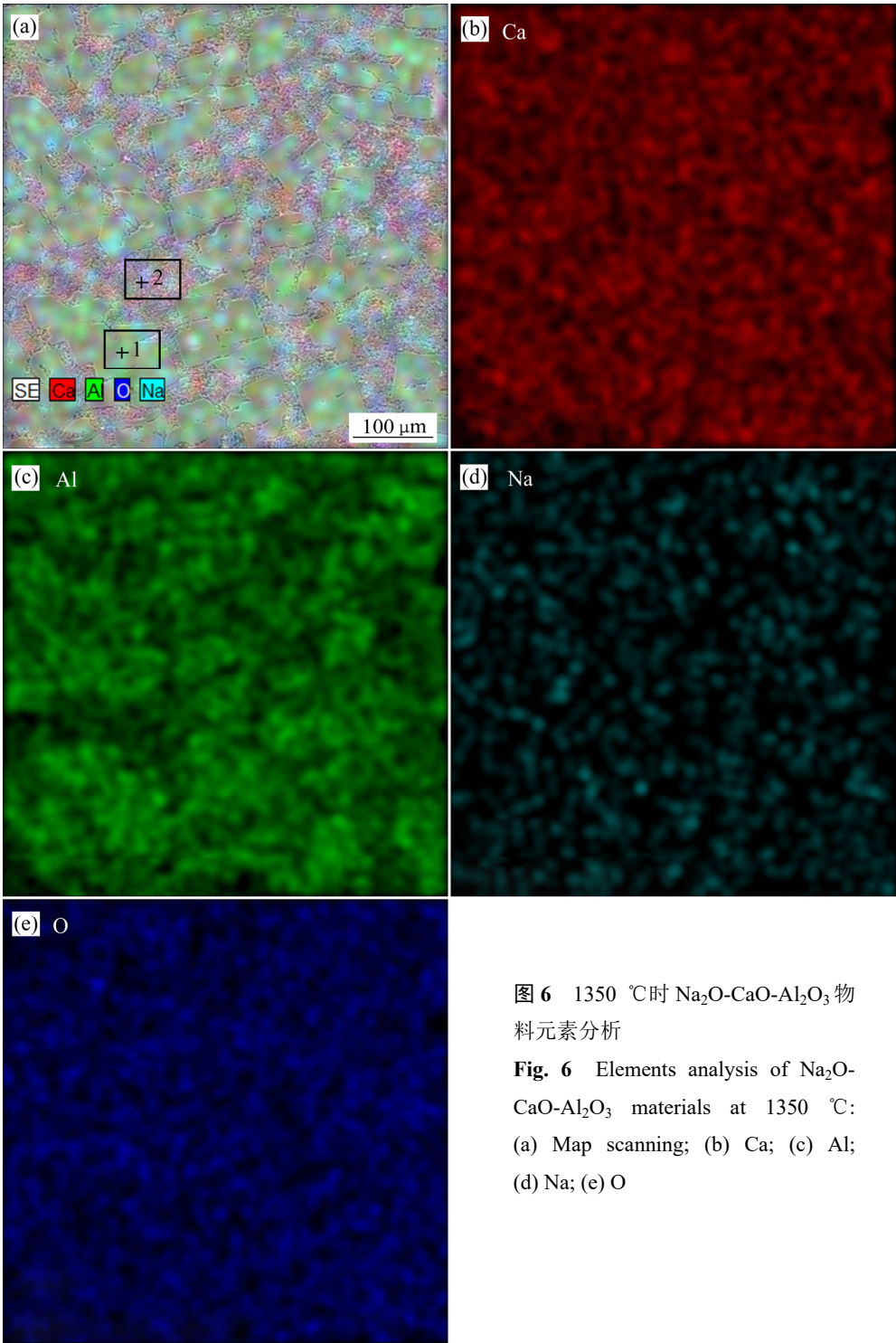


图 6 1350 °C 时  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  物料元素分析

Fig. 6 Elements analysis of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  materials at 1350 °C:  
(a) Map scanning; (b) Ca; (c) Al;  
(d) Na; (e) O

表 2 1350 °C 时  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  物料的 EDS 结果

Table 2 EDS results of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  materials at 1350 °C

Area No.	Mass fraction/%			
	Ca	Na	Al	O
1 <sup>#</sup>	18.32	14.33	38.20	29.15
2 <sup>#</sup>	36.43	0.02	28.49	35.06

吸热峰为 765 °C； $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的分解使物料质量由  $B \rightarrow D$ ，质量减少约为 6.3%(理论计算为 6%)，高出的 0.3%应为  $\text{Na}_2\text{O}$  的挥发，对应吸热峰为 883 °C； $B \rightarrow C$  过程质量变化曲线较平滑，减少约为 1%，主要为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的分解， $C \rightarrow D$  过程质量减少约为 5.3%，为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的分解和  $\text{Na}_2\text{O}$  的挥发共同作用；继续升高温度，表现为持续的放热过程，说明升高温度将促进  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  和

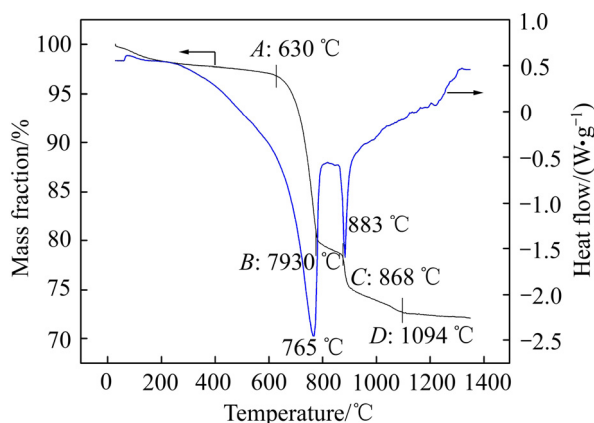


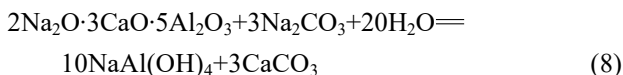
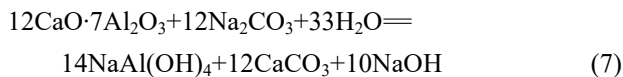
图7  $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.0$ ,  $w(\text{Na}_2\text{O})=12\%$  时  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  物料 TG-DSC 曲线

Fig. 7 TG-DSC curves of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  materials with  $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.0$  and  $w(\text{Na}_2\text{O})=12\%$

$\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  的生成及转变, 这与 XRD(见图 1 和 2)分析结果一致。结合 TG-DSC 和物相变化分析可知, 在  $765\sim 883^\circ\text{C}$  范围内还有放热反应存在。另外,  $800^\circ\text{C}$  时(见图 1)物料中已经有  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  和  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  生成, 说明该温度区间内  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  和  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  就可生成。综上可知, 在  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  中加入  $\text{Na}_2\text{O}$  不仅能降低  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  的生成温度, 而且能够促进  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  转化成  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$ 。

## 2.5 化学稳定性

将  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  物料( $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.0$ 、 $w(\text{Na}_2\text{O})=12\%$ )在  $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaOH}$  溶液中进行溶出, 以分析  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  和  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中的化学稳定性,  $\text{NaOH}$  溶液的加入是为了抑制  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  的水解反应,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  和  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的反应过程如式(7)~(8)所示:



烧结温度为  $800\sim 1350^\circ\text{C}$ 、时间为  $4.0\text{ h}$  时物料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶出性能如图 8 所示, 烧结温度为  $1350^\circ\text{C}$ 、时间为  $0\sim 2.0\text{ h}$  时物料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶出性能如图 9 所示。

由图 8 可知, 烧结温度对物料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶出性能影响较大, 当温度低于  $1100^\circ\text{C}$  时, 物料反应速率缓慢, 熟料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浸出率较低; 随着烧结温度的升高, 物料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶出性能提高速率显著增大。结合物料的物相变化(见图 1)和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶出性能(见图 8)可知, 升高烧结温度将显著提高物料的反应活化能、加速物

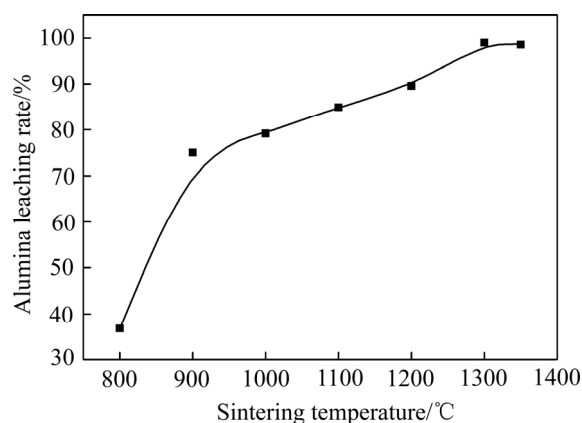


图8  $800\sim 1350^\circ\text{C}$ ,  $4.0\text{ h}$  时  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  物料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶出性能

Fig. 8 Alumina leaching property of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  materials at  $800\sim 1350^\circ\text{C}$  for  $4.0\text{ h}$

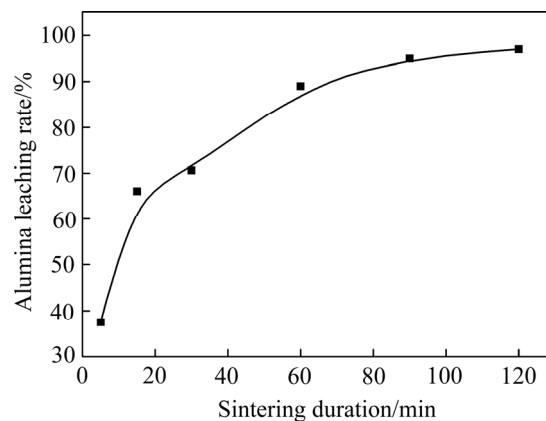


图9  $1350^\circ\text{C}$ 、 $0\sim 2.0\text{ h}$  时  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  物料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶出性能

Fig. 9 Alumina leaching property of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  materials at  $1350^\circ\text{C}$  for  $0\sim 2.0\text{ h}$

料的扩散和固-固反应速率, 促进  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  和  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  的生成, 从而提高物料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶出性能; 烧结温度高于  $1300^\circ\text{C}$  时, 物料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶出率高于  $99\%$ , 继续升高温度对物相组成及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶出性能影响不大。

由图 9 可知, 当烧结温度为  $1350^\circ\text{C}$ 、时间为  $5\text{ min}$  时, 物料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶出性能较差, 仅为  $47\%$ , 这主要是由于反应时间过短, 物料反应不充分, 仅有少量的  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  和  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  生成; 随着烧结时间的延长, 物料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶出性能逐渐增强, 烧结时间为  $120\text{ min}$  时, 物料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶出率较高, 约为  $98\%$ 。综合物料物相组成(见图 2)和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶出性能(见图 9)分析可知, 延长烧结时间将促进  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  和  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  的生成, 从而提高物料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶出性能。

综合物料的物相转变、微观形貌和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶出性

能分析可知,在  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  体系中掺杂适量的  $\text{Na}_2\text{O}$  一方面能够显著降低物料的熔点,加速物料的扩散,促进  $\text{CaO}$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  固-固反应生成  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ; 另一方面  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  在烧结反应初期优先生成,  $\text{Na}^+$  则通过取代  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  晶体结构中  $\text{Ca}^{2+}$  位置而转化成  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$ , 由于  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  中  $\text{Ca}^{2+}$  的缺失使  $\text{Na}^+$  更容易固溶到  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  的晶格中 ( $(r_{\text{Ca}^{2+}}-r_{\text{Na}^+})/r_{\text{Ca}^{2+}} < 15\%$ ,  $r_{\text{Ca}^{2+}}=1.02 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Na}^+}=1 \text{ \AA}$ ), 使得  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  的晶格发生畸变,产生缺陷,自由能升高,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  晶体结构稳定性显著降低,与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液反应的活化能显著增强,生成的  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液反应活性较高,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶出性能良好。

### 3 结论

1)  $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.0$ 、 $w(\text{Na}_2\text{O})=12\%$  和烧结温度为  $800\sim 1350^\circ\text{C}$  时,高温烧结反应初期,  $\text{CaO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  优先反应生成  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , 掺杂  $\text{Na}_2\text{O}$  将促进  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  的生成及向  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  的转化,通过  $\text{Na}^+$  取代  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  晶体结构中  $\text{Ca}^{2+}$  位置而转化成  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$ 。

2) 升高烧结温度有利于  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  向  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  的转化速率,但同时也会增大  $\text{Na}_2\text{O}$  的烧损,从而降低  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$  的生成量。

3) 烧结温度为  $1350^\circ\text{C}$ 、时间为  $2.0 \text{ h}$  时,  $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3$  物料的物相为  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  和  $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$ , 且与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的反应活性较高,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶出性能良好,为  $98\%$ 。

### REFERENCES

- [1] 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  $\text{MgO}$ -containing calcium aluminate slags[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(12): 2752-2757.
- [2] ZHANG Di, PAN Xiao-lin, YU Hai-yan, ZHAI Yu-chun. Mineral transition of calcium aluminate clinker during high-temperature sintering with low-lime dosage[J]. Journal of Materials & Technology, 2015, 31(12): 1244-1250.
- [3] 张迪, 于海燕, 潘晓林, 翟玉春. 氧化铝赋存形式对低钙烧结熟料矿相转化的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(12): 3497-3504.
- [4] YU Hai-yan, PAN Xiao-lin, WANG Bo, ZHANG Wu, SUN Hui-lan, BI Shi-wen. Effect of  $\text{Na}_2\text{O}$  on formation of calcium aluminates in  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(12): 3108-3112.
- [5] ZHANG Di, ZHANG Wei, SUN Hui-lan, WANG Bo. Mineral transition mechanism of calcium aluminate with sodium doping during high-temperature sintering reaction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 771: 195-203.
- [6] 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.
- [7] 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及其浸出性能[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(6): 1663-1670.
- [8] 李小斌, 刘井辉, 王一霖, 曾璐, 彭志宏, 刘桂华, 周秋生, 齐天贵. 钠硅渣在氧化铝熟料烧结过程中的物相变化[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(6): 1225-1232.
- [9] LI Xiao-bin, LIU Jing-hui, WANG Yi-lin, ZENG Lu, PENG Zhi-hong, LIU Gui-hua, ZHOU Qiu-sheng, QI Tian-gui. Phase transformation of sodium hydrate aluminosilicate in alumina sintering process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(6): 1225-1232.
- [10] HAYASHI K. Microporous Crystal  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  Encaging abundant O-radicals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 124(5): 738-739.
- [11] CHATTERJEE A, NISHIOKA M, MIZUKAMI F. A periodic first principle study to design microporous crystal  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  for selective and active O-radicals encaging[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 390(4/6): 3497-3504.



- 335–339.
- [12] OSTROWSKI C, ŻELAZNY J. Solid solutions of calcium aluminates  $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$  and  $CA$  with sodium oxide[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2004, 75(3): 867–885.
- [13] 王 波, 刘佳佳, 孙会兰, 马东东. 降温速度对  $\gamma$ - $2CaO \cdot SiO_2$  分解性能和晶体结构的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(8): 1817–1822.
- WANG Bo, LIU Jia-jia, SUN Hui-lan, MA Dong-dong. Effect of cooling rate on decomposition property and crystal structure of  $\gamma$ - $2CaO \cdot SiO_2$ [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(8): 1817–1822.
- [14] TIAN Yong-pan, PAN Xiao-lin, YU Hai-yan, TU Gan-feng. Formation mechanism of calcium aluminate compounds based on high-temperature solid-state reaction[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 670: 96–104.
- [15] 徐新宇, 翟玉春. 向列相液晶聚合物接枝碳纳米管制备及其性能[J]. *沈阳工业大学学报*, 2015, 37(5): 520–524.
- XU Xin-yu, ZHAI Yu-chun. Synthesis and properties of nematic liquid crystalline polymer grafted carbon nanotubes[J]. *Journal of Shenyang University of Technology*, 2015, 37(5): 520–524.
- [16] PAN Xiao-lin, ZHANG Di, WU Yan, YU Hai-yan. Synthesis and characterization of calcium aluminate compounds from gehlenite by high-temperature solid-state reaction[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(12): 13544–13550.
- [17] WU Yu-sheng, XU Ping, CHEN Jiao, LI Lai-shi, LI Ming-chun. Effect of temperature on phase and alumina extraction efficiency of the product from sintering coal fly ash with ammonium sulfate[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2014, 22(11/12): 1363–1367.

## Mineral transition mechanism of nonequilibrium sodium containing calcium aluminate with high temperature sintering

ZHANG Di<sup>1</sup>, GU Lin<sup>1</sup>, LIU Er-kang<sup>1</sup>, SUN Hui-lan<sup>1</sup>, WANG Bo<sup>1,2</sup>

(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:** The mineral transition, crystal stability, microstructure and reaction activity with sodium carbonate solution of  $Na_2O$ - $CaO$ - $Al_2O_3$  materials sintered at 800–1350 °C were studied when the molar ratio of  $CaO$  to  $Al_2O_3$  is 1.0 and the mass fraction of  $Na_2O$  is 12%. The results show that sodium doping can promote  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  transform into  $2Na_2O \cdot 3CaO \cdot 5Al_2O_3$ .  $Na^+$  can replace the  $Ca^{2+}$  lattice position of priority generated  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  to form  $2Na_2O \cdot 3CaO \cdot 5Al_2O_3$ . Increasing sintering temperature can accelerate the conversion process from  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  to  $2Na_2O \cdot 3CaO \cdot 5Al_2O_3$ , but it also can increase  $Na_2O$  loss, and then decrease  $2Na_2O \cdot 3CaO \cdot 5Al_2O_3$  production. The mineral compositions of  $Na_2O$ - $CaO$ - $Al_2O_3$  materials are  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  and  $2Na_2O \cdot 3CaO \cdot 5Al_2O_3$ , which also have good alumina leaching property of 98%.

**Key words:**  $2Na_2O \cdot 3CaO \cdot 5Al_2O_3$ ;  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ; microstructure; crystal stability; alumina leaching property

**Foundation item:** Project(E2016208107) supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China; Projects(BJ2016023, QN2015002, QN2018122) supported by the Science Foundation of University of Hebei Province, China

**Received date:** 2018-07-30; **Accepted date:** 2019-03-11

**Corresponding author:** WANG Bo; Tel: +86-311-81669702; E-mail: wangbo1996@gmail.com

(编辑 王 超)