



高温烧结非稳态含钠铝酸钙矿相转变机理

张 迪¹, 古 霖¹, 刘二康¹, 孙会兰¹, 王 波^{1,2}

(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_2O_3 摩尔比为 1.0、 Na_2O 质量分数为 12% 和烧结温度为 800~1350 °C 的条件下, 研究 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 物料的物相转变、晶体稳定性、微观形貌及其与 Na_2CO_3 溶液的反应活性。结果表明: Na_2O 掺杂将促进 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 向 $2\text{Na}_2\text{O}\cdot3\text{CaO}\cdot5\text{Al}_2\text{O}_3$ 的转化; Na^+ 取代优先生成的 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 结构中 Ca^{2+} 位置进一步转化成 $2\text{Na}_2\text{O}\cdot3\text{CaO}\cdot5\text{Al}_2\text{O}_3$; 升高烧结温度有利于 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 向 $2\text{Na}_2\text{O}\cdot3\text{CaO}\cdot5\text{Al}_2\text{O}_3$ 的转化速率, 同时也会增大 Na_2O 的烧损, 从而降低 $2\text{Na}_2\text{O}\cdot3\text{CaO}\cdot5\text{Al}_2\text{O}_3$ 的生成量; 烧结温度为 1350 °C、时间为 2.0 h 时, $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 物料的物相组成为 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{Na}_2\text{O}\cdot3\text{CaO}\cdot5\text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 的溶出性能良好, 约为 98%。

关键词: $2\text{Na}_2\text{O}\cdot3\text{CaO}\cdot5\text{Al}_2\text{O}_3$; $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$; 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^[1], 因此, 降低石灰配入量、烧结温度和硅钙渣量, 提高 Al_2O_3 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_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 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 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_{12}\text{A}_7)$ 和 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(\text{C}_2\text{S})$ 转变成 C_{12}A_7 、 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CA})$ 和 C_2S ^[2~3], 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_2O_3 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_2O_3 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^[4~5]。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_2O_3 溶出性能, 还给溶出液引入了大量的杂质^[6~8]。

基于 C_{12}A_7 特殊的晶体结构, 离子基团容易进入 C_{12}A_7 晶格中, C_{12}A_7 晶格中的离子基团易脱离其束缚, 使得 C_{12}A_7 晶体结构产生缺陷, 促使其自由能升高, 化学稳定性降低^[9~11]。OSTROWSKI 等^[12]研究发现, 向 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 熟料中掺杂 Na_2O 时会固溶到 C_{12}A_7 中。 C_{12}A_7 在 Na_2CO_3 溶液中的化学稳定性与其晶格畸变和结合能有关, Na_2O 掺杂可以破坏 C_{12}A_7 的晶体结构稳定性^[13]。而对于 Na_2O 掺杂 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系物料的物相生成及转变机理, 以及 C_{12}A_7 的转变过程及其生成物在 Na_2CO_3 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_2O 掺杂量为 12% 时 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 物料的物相转变、晶体结构、微观形貌及其在 Na_2CO_3 溶液中的化学稳定性, 以获得 Al_2O_3 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_2O_3 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 CaCO_3 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Na_2CO_3 和 NaAlO_2 为原料。按照 Na_2O 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 Na_2CO_3 - NaOH 溶液进行标准浸出, 浸出条件: 碳酸钠浓度(以 Na_2O_C 计)120 g/L、氢氧化钠浓度(以 Na_2O_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 Al_2O_3 浓度, 并按式(1)计算 Al_2O_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: ρ_1 为溶出液中 Al_2O_3 浓度, g/L; ρ_2 为溶出前溶液中的 Al_2O_3 浓度, g/L; m 为加入物料的质量, g; w 为物料中 Al_2O_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 $\text{Na}_2\text{O}\text{-CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 CaCO_3 分解生成的 CaO , 以及少量的 $2\text{Na}_2\text{O}\cdot3\text{CaO}\cdot5\text{Al}_2\text{O}_3(\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5)$ 和 C_{12}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

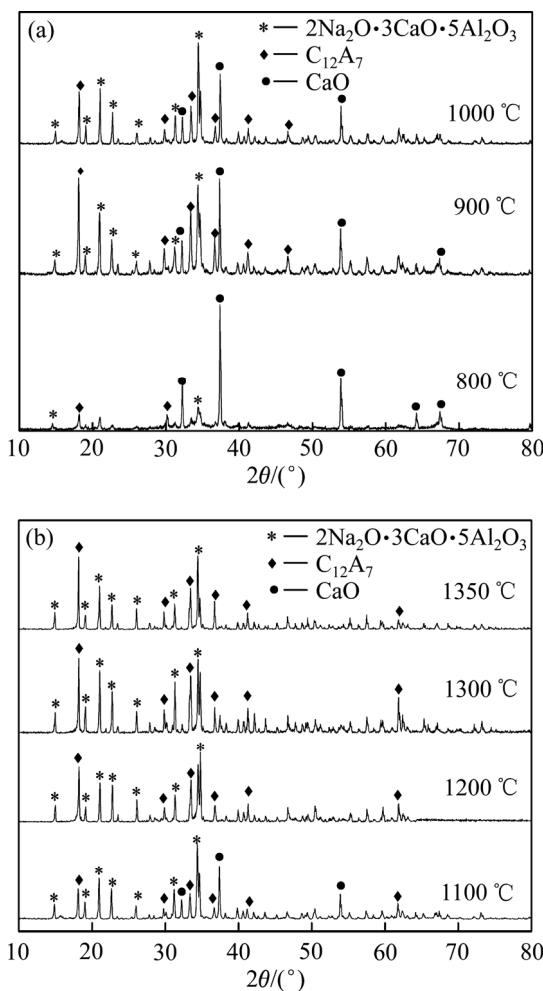


图1 $\text{Na}_2\text{O}\text{-CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ 物料XRD谱

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

4.0 h时 CaO 、 Al_2O_3 和 Na_2O 反应不完全, 此时 $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$ 和 C_{12}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 CaO 、 $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$ 和 C_{12}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 C_{12}A_7 更容易生成, 而升高温度主要会促进 C_{12}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 C_{12}A_7 和 $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$, 继续升高烧结温度至1350 °C时, C_{12}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 Na_2O 的

挥发，导致 $N_2C_3A_5$ 的生成总量降低。

为了进一步研究 $Na_2O-CaO-Al_2O_3$ 物料在高温烧结过程中 $N_2C_3A_5$ 和 $C_{12}A_7$ 的生成及转变机理，且避免升温过程物料反作用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 °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 °C 时开始计时，反应时间为 5~120 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 °C、时间为 5~120 min 时 $Na_2O-CaO-Al_2O_3$ 物料进行 XRD 分析，结果如图 2(a)~(b) 所示。

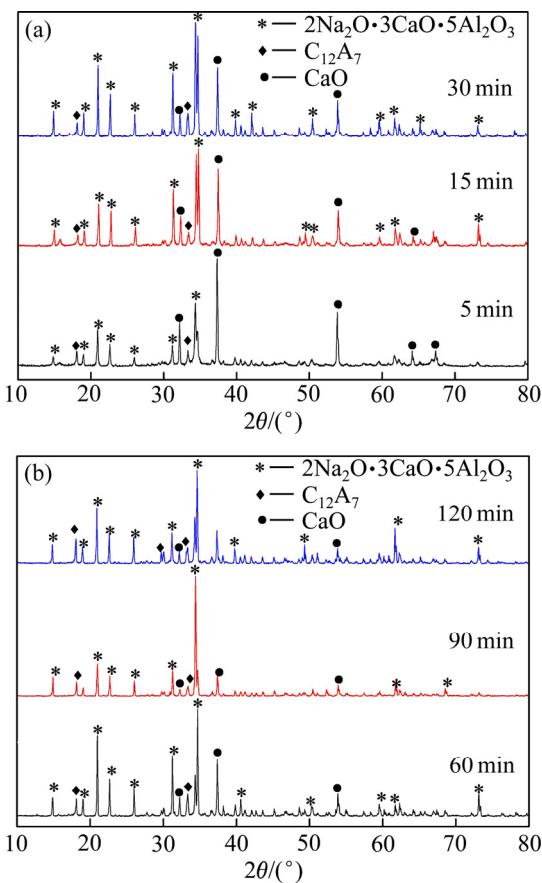


图 2 1350 °C 时 $Na_2O-CaO-Al_2O_3$ 物料 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $Na_2O-CaO-Al_2O_3$ materials at 1350 °C: (a) 5–30 min; (b) 60–120 min

由图 2 可知，烧结温度为 1350 °C 时，反应初期($t=5$ min)， $N_2C_3A_5$ 和 $C_{12}A_7$ 均能生成，且 $N_2C_3A_5$ 比 $C_{12}A_7$ 更容易生成，其主要物相为 $N_2C_3A_5$ 和 CaO ，以及少量的 $C_{12}A_7$ ；烧结时间为 15~60 min 时，随着烧结时间的延长， $N_2C_3A_5$ 和 $C_{12}A_7$ 衍射特征峰强度逐渐增强， CaO 衍射特征峰强度逐渐降低，且 $N_2C_3A_5$ 衍射特征峰强度增加幅度较大， $C_{12}A_7$ 衍射特征峰强度增加幅度较小；烧结时间为 60~120 min 时， $N_2C_3A_5$ 的衍射特

征峰强度保持不变，此时物料中 Na_2O 已反应完全， $C_{12}A_7$ 的衍射特征峰强度逐渐增大，物料的主要物相为 $C_{12}A_7$ 和 $N_2C_3A_5$ ，以及微量的 CaO 。综上分析，可以推测 $N_2C_3A_5$ 的生成机理存在以下两个过程：

1) CaO 和 Al_2O_3 优先生成铝酸钙，然后 Na^+ 取代铝酸钙结构中 Ca^{2+} 的位置而转化成含钠铝酸钙；

2) Na_2O 和 Al_2O_3 优先生成铝酸钠，然后再和 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 $NaAlO_2$ 和 $CaCO_3$ 为原料，按 $n(CaO)/n(Al_2O_3)=1.0$ 进行配料，制备成柱状试样，在烧结温度为 1350 °C、时间为 4.0 h 时进行烧结反应，并对物料进行 XRD 分析，结果如图 3 所示。

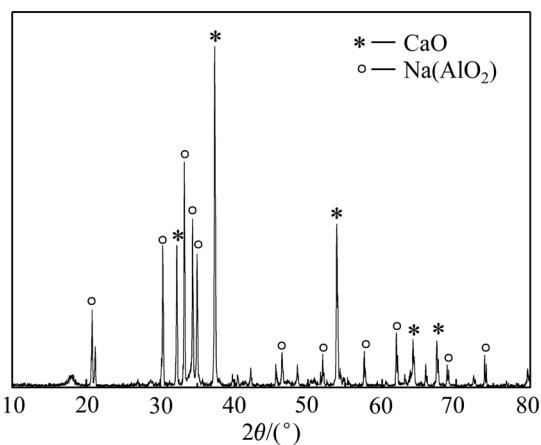
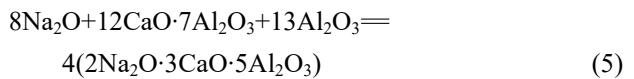
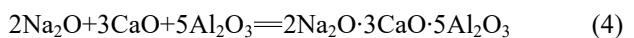


图 3 1350 °C、4.0 h 时 $NaAlO_2-CaO$ 物料 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of $NaAlO_2-CaO$ materials at 1350 °C for 4.0 h

由图 3 分析可知， $NaAlO_2-CaO$ 物料的物相仍为 $NaAlO_2$ 和 CaO ，所以 $NaAlO_2$ 与 CaO 不能发生反应生成含钠铝酸钙。结合 $Na_2O-CaO-Al_2O_3$ 物料的物相转变规律(见图 1 和 2)分析可知，以 CaO 、 Na_2O 和 Al_2O_3 为原料时，在烧结反应初期阶段， CaO 和 Al_2O_3 通过固-固反应生成 $C_{12}A_7$ ，而 Na^+ 取代 $C_{12}A_7$ 结构中的 Ca^{2+} 位置进一步反应转化成 $N_2C_3A_5$ ，当 Na_2O 反应完全后，优先生成的 $C_{12}A_7$ 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 C_{12}A_7 的含量进行判定^[14], 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 C_{12}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 C_{12}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, C_{12}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 C_{12}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, 而这主要是因为在升高烧结温度的同时 Na_2O 的损失也将增大。进一步分析可知, C_{12}A_7 属于立方晶系, 空间群为 $I43d$, 随着烧结温度的升高, C_{12}A_7 最强衍射特征峰的 2θ 逐渐减小, 其晶面间距逐渐增大, 半高宽逐渐降低, 这是由于 C_{12}A_7 具有特殊的“笼子”结构, 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 Na^+ 取代 C_{12}A_7 结构中 Ca^{2+} 转化成 $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$ 会引起电荷不平衡, 使 C_{12}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 C_{12}A_7 和 $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$ 中 $\text{Al}-\text{O}$ 键振动吸收峰的类型和波长, 结果如图 4 所示。

表 1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 物料中 C_{12}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_{PI}) of C_{12}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 | C_{12}A_7 | | | | $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$ | | | | R_{PI} |
|----------------|---------------------------|----------------|--------|-------|----------------------------------|----------------|--------|-------|----------|
| | $2\theta/(^\circ)$ | $d/\text{\AA}$ | Height | FWHW | $2\theta/(^\circ)$ | $d/\text{\AA}$ | Height | FWHW | |
| 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 |

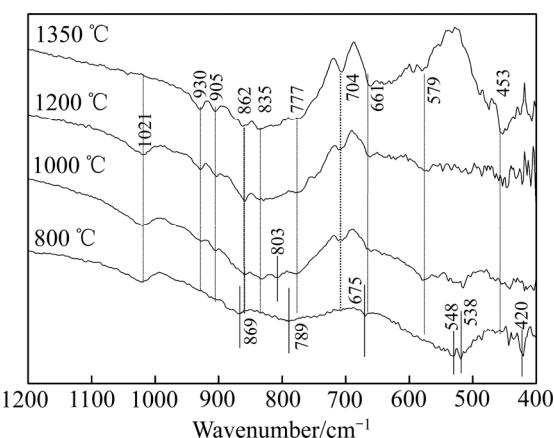


图 4 800~1350 °C、4.0 h 时 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 物料 FTIR 谱

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 CaCO_3 、 Na_2CO_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 cm^{-1} 为 $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$ 中 $\text{Al}-\text{O}-\text{Na}$ 键的伸缩振动峰; 453 cm^{-1} 和 704 cm^{-1} 为 C_{12}A_7 中 AlO_6 八面体 $\text{Al}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰^[15~17]; 随着烧结温度的升高, C_{12}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 C_{12}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。

2.3 微观形貌

对烧结温度为800、1000、1200和1350℃时物料进行SEM分析,结果如图5(a)~(d)所示,其中1350℃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℃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Al₂O₃颗粒,凝结成块的较大颗粒应为生成的C₁₂A₇和N₂C₃A₅结合体。烧结温度升至1000℃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CaCO₃和Na₂CO₃分解过程中生成的CO₂造成的。继续升高烧结温度至1200℃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℃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℃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[#]和2[#]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[#])。结合表2可知,区域1[#]为Na、Ca、Al和O元素的分布,n(Na):n(Ca):n(Al):n(O)约为1.36:1:3.09:3.98,其物相为N₂C₃A₅,区域2[#]主要为Ca、Al和O元素的分布,n(Ca):n(Al):n(O)约为1:1.15:2.41,其物相为C₁₂A₇;同时发现,由于Na⁺离子能够固溶到C₁₂A₇中取代Ca²⁺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Na₂O-CaO-Al₂O₃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℃/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℃, 96.7%)、B(793℃, 79%)和C(868℃, 78%),而D点为质量突变终止点,其参数为D(1094℃, 72.7%);当温度升高至630℃时,物料质量开始急剧下降,CaCO₃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

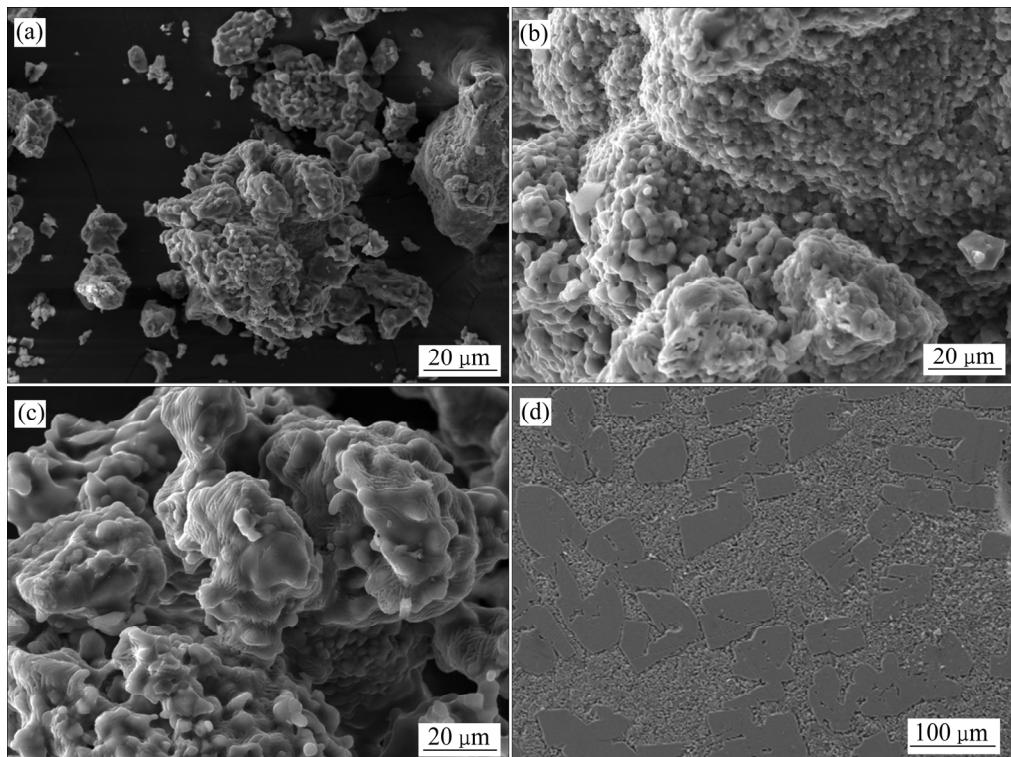


图5 Na₂O-CaO-Al₂O₃物料微观形貌

Fig. 5 Microstructures of Na₂O-CaO-Al₂O₃ materials: (a) 800 °C; (b) 1000 °C; (c) 1200 °C; (d) 1350 °C

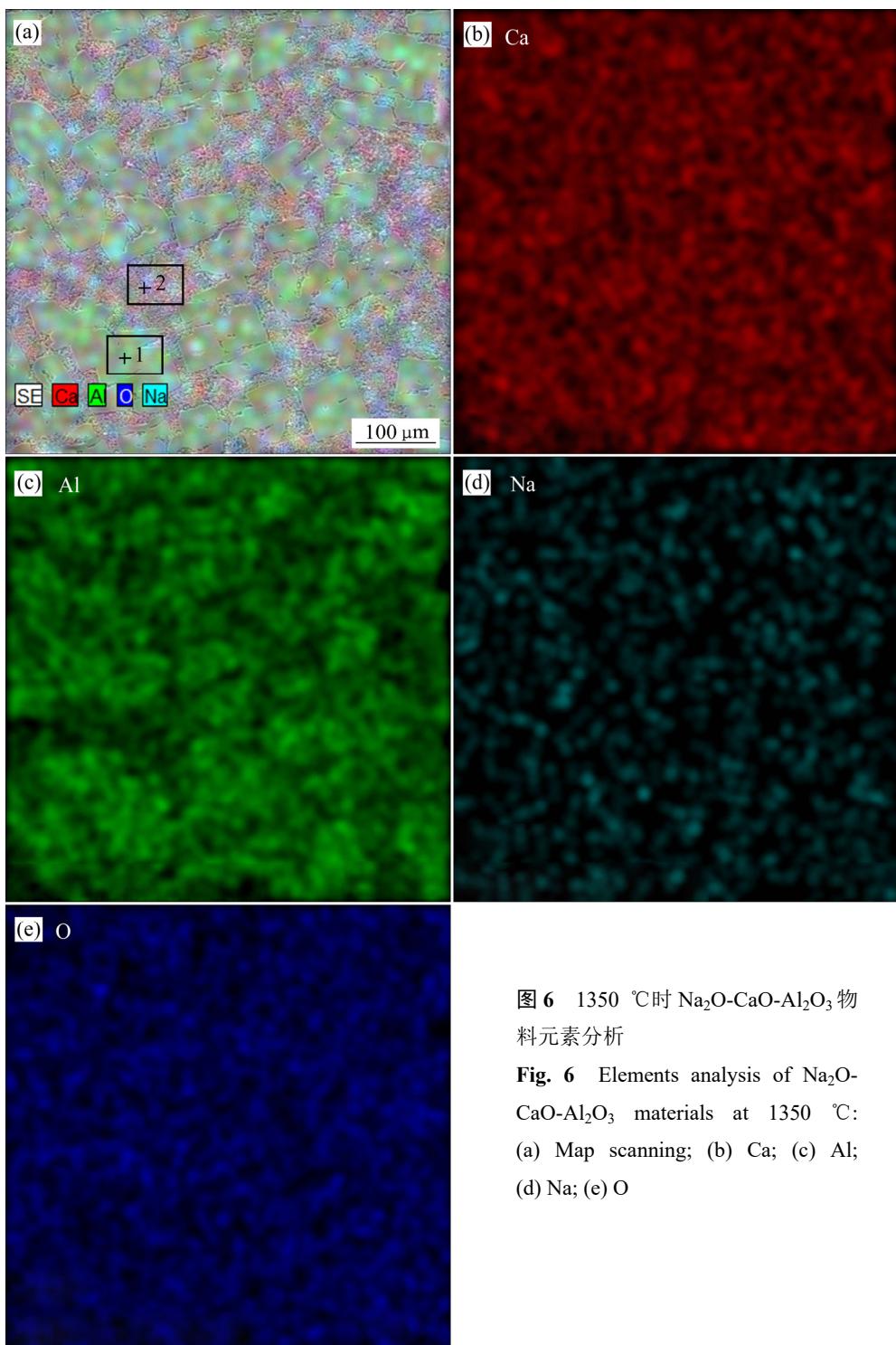


图6 1350 °C时 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 物料元素分析

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 [#] | 18.32 | 14.33 | 38.20 | 29.15 |
| 2 [#] | 36.43 | 0.02 | 28.49 | 35.06 |

吸热峰为 765 °C; Na_2CO_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 Na_2O 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 Na_2CO_3 的分解, $C \rightarrow D$ 过程质量减少约为 5.3%, 为 Na_2CO_3 的分解和 Na_2O 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 C_{12}A_7 和

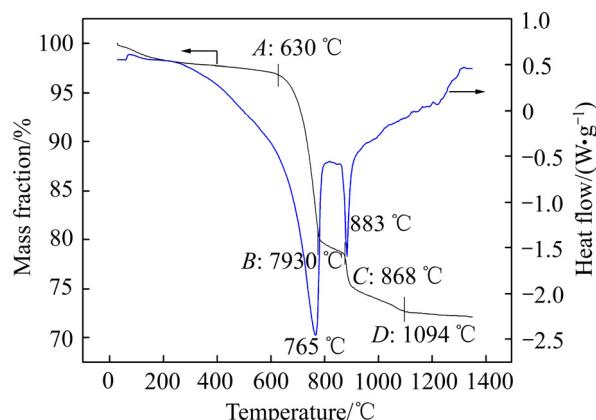


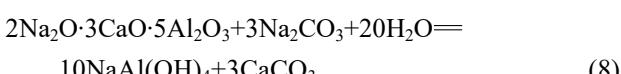
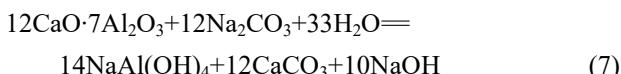
图 7 $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.0$, $w(\text{Na}_2\text{O})=12\%$ 时 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 物料 TG-DSC 曲线

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 765~883 °C 范围内还有放热反应存在。另外, 800 °C 时(见图 1)物料中已经有 $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$ 和 C_{12}A_7 生成, 说明该温度区间内 $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$ 和 C_{12}A_7 就可生成。综上可知, 在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 中加入 Na_2O 不仅能降低 C_{12}A_7 的生成温度, 而且能够促进 C_{12}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 C_{12}A_7 和 $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$ 在 Na_2CO_3 溶液中的化学稳定性, NaOH 溶液的加入是为了抑制 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 的水解反应, C_{12}A_7 和 $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$ 与 Na_2CO_3 溶液的反应过程如式(7)~(8)所示:



烧结温度为 800~1350 °C、时间为 4.0 h 时物料中 Al_2O_3 的溶出性能如图 8 所示, 烧结温度为 1350 °C、时间为 0~2.0 h 时物料中 Al_2O_3 的溶出性能如图 9 所示。

由图 8 可知, 烧结温度对物料中 Al_2O_3 的溶出性能影响较大, 当温度低于 1100 °C 时, 物料反应速率缓慢, 熟料中 Al_2O_3 浸出率较低; 随着烧结温度的升高, 物料中 Al_2O_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 Al_2O_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

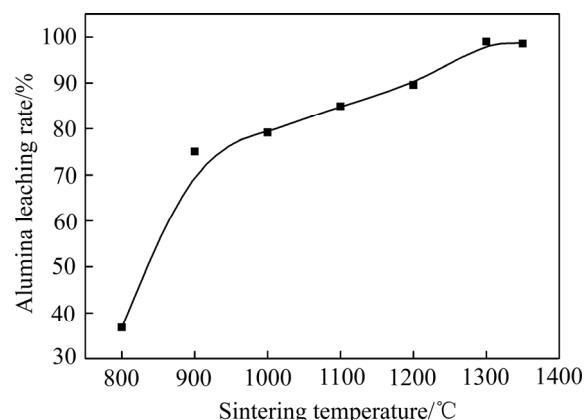


图 8 800~1350 °C, 4.0 h 时 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 物料中 Al_2O_3 的溶出性能

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

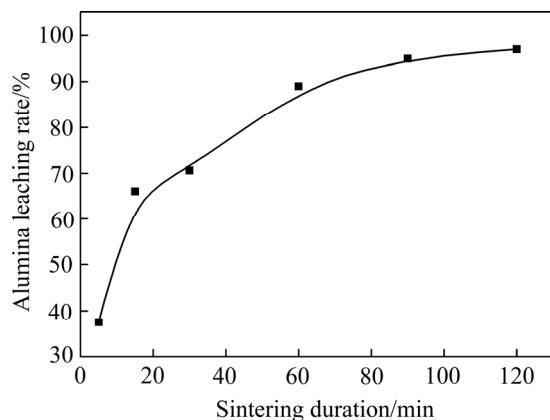


图 9 1350 °C、0~2.0 h 时 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 物料中 Al_2O_3 的溶出性能

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

料的扩散和固-固反应速率, 促进 C_{12}A_7 和 $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$ 的生成, 从而提高物料中 Al_2O_3 的溶出性能; 烧结温度高于 1300 °C 时, 物料中 Al_2O_3 的溶出率高于 99%, 继续升高温度对物相组成及 Al_2O_3 溶出性能影响不大。

由图 9 可知, 当烧结温度为 1350 °C、时间为 5 min 时, 物料中 Al_2O_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 C_{12}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 Al_2O_3 的溶出性能逐渐增强, 烧结时间为 120 min 时, 物料中 Al_2O_3 的溶出率较高, 约为 98%。综合物料物相组成(见图 2)和 Al_2O_3 溶出性能(见图 9)分析可知, 延长烧结时间将促进 C_{12}A_7 和 $\text{N}_2\text{C}_3\text{A}_5$ 的生成, 从而提高物料中 Al_2O_3 的溶出性能。

综合物料的物相转变、微观形貌和 Al_2O_3 溶出性

能分析可知, 在 CaO-Al₂O₃ 体系中掺杂适量的 Na₂O 一方面能够显著降低物料的熔点, 加速物料的扩散, 促进 CaO 与 Al₂O₃ 固-固反应生成 C₁₂A₇; 另一方面 C₁₂A₇ 在烧结反应初期优先生成, Na⁺则通过取代 C₁₂A₇ 晶体结构中 Ca²⁺位置而转化成 N₂C₃A₅, 由于 C₁₂A₇ 中 Ca²⁺的缺失使 Na⁺更容易固溶到 C₁₂A₇ 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 C₁₂A₇ 的晶格发生畸变, 产生缺陷, 自由能升高, C₁₂A₇ 晶体结构稳定性显著降低, 与 Na₂CO₃ 溶液反应的活性显著增强, 生成的 N₂C₃A₅ 与 Na₂CO₃ 溶液反应活性较高, Al₂O₃ 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 800~1350 °C 时, 高温烧结反应初期, CaO 和 Al₂O₃ 优先反应生成 C₁₂A₇, 掺杂 Na₂O 将促进 C₁₂A₇ 的生成及向 N₂C₃A₅ 的转化, 通过 Na⁺取代 C₁₂A₇ 晶体结构中 Ca²⁺位置而转化成 N₂C₃A₅。

2) 升高烧结温度有利于 C₁₂A₇ 向 N₂C₃A₅ 的转化速率, 但同时也会增大 Na₂O 的烧损, 从而降低 N₂C₃A₅ 的生成量。

3) 烧结温度为 1350 °C、时间为 2.0 h 时, Na₂O-CaO-Al₂O₃ 物料的物相为 C₁₂A₇ 和 N₂C₃A₅, 且与 Na₂CO₃ 溶液的反应活性较高, Al₂O₃ 的溶出性能良好, 为 98%。

REFERENCES

- [1] WANG Bo, SUN Hui-lan, GUO Dong, ZHANG Xue-zheng. Effect of Na₂O 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.
- [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.
- ZHANG Di, YU Hai-yan, PAN Xiao-lin, ZHAI Yu-chun. Effect of alumina existing formation on mineralogical transformation of sintered clinker with low lime dosage[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(12): 3497–3504.
- [4] YU Hai-yan, PAN Xiao-lin, WANG Bo, ZHANG Wu, SUN Hui-lan, BI Shi-wen. Effect of Na₂O on formation of calcium aluminates in CaO-Al₂O₃-SiO₂ 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.
- 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.
- [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.
- PAN Xiao-lin, DONG Kai-wei, HOU Xian-lin, YU Hai-yan, TU Gan-feng, BI Shi-wen. Hightemperature metallogenetic mechanism and leaching property of calcium aluminate clinker with B₂O₃[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 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.
- 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 alumino-silicate in alumina sintering process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(6): 1225–1232.
- [9] HOSONO H, ABE Y. Occurrence of superoxide radical ion in crystalline calcium aluminate 12CaO·7Al₂O₃ prepared via solid-state reactions[J]. Inorganic Chemistry, 1987, 26(8): 1192–1195.
- [10] HAYASHI K. Microporous Crystal 12CaO·7Al₂O₃ 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 12CaO·7Al₂O₃ for selective and active O-radicals encaging[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 390(4/6):

- 335–339.
- [12] OSTROWSKI C, ŹELAZNY 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 $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 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 $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ [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 Di¹, GU Lin¹, LIU Er-kang¹, SUN Hui-lan¹, WANG Bo^{1,2}

(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 $\text{Na}_2\text{O}\text{-}\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ transform into $2\text{Na}_2\text{O}\cdot3\text{CaO}\cdot5\text{Al}_2\text{O}_3$. Na^+ can replace the Ca^{2+} lattice position of priority generated $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ to form $2\text{Na}_2\text{O}\cdot3\text{CaO}\cdot5\text{Al}_2\text{O}_3$. Increasing sintering temperature can accelerate the conversion process from $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ to $2\text{Na}_2\text{O}\cdot3\text{CaO}\cdot5\text{Al}_2\text{O}_3$, but it also can increase Na_2O loss, and then decrease $2\text{Na}_2\text{O}\cdot3\text{CaO}\cdot5\text{Al}_2\text{O}_3$ production. The mineral compositions of $\text{Na}_2\text{O}\text{-}\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ materials are $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ and $2\text{Na}_2\text{O}\cdot3\text{CaO}\cdot5\text{Al}_2\text{O}_3$, which also have good alumina leaching property of 98%.

Key words: $2\text{Na}_2\text{O}\cdot3\text{CaO}\cdot5\text{Al}_2\text{O}_3$; $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$; 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)