



含钠硅酸二钙烧结过程矿相转变行为

潘晓林^{1,2}, 裴健男¹, 张 灿¹, 于海燕^{1,2}

(1. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819;

2. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 沈阳 110819)

摘 要: 为了阐明烧结法生产氧化铝过程中碱对硅酸二钙烧结行为的影响, 采用热重-差热分析、X 射线衍射、傅里叶红外光谱、扫描电子显微镜等方法研究 Na_2O 存在下不同烧结制度对硅酸二钙(C_2S)烧结过程中的物相转变、晶体结构和稳定性的影响, 从而为低钠石灰烧结法提供理论依据。结果表明: 在 CaO-SiO_2 二元系中, 烧结产物主要物相为 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$; 在 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 体系中, 碱的存在使 CaCO_3 分解温度降低, 烧结产物主要物相为 $\beta\text{-C}_2\text{S}$, Na_2O 起到助熔剂和改变 C_2S 晶型的作用。在 Na_2O 存在的条件下, 烧结产物中 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 和 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 红外光谱特征峰分别为 845 cm^{-1} 和 930 cm^{-1} 。提高烧结温度和延长保温时间, 促进了块状 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 向呈颗粒状 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 转化, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 含量逐渐减少, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 含量逐渐增多, 使得烧结产物结晶度升高; 同时使烧结产物在碱溶液中的稳定性提高, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 固溶体比 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 固溶体更稳定。

关键词: 硅酸二钙; 烧结过程; 物相转变; 晶体结构; 稳定性

文章编号: 1004-0609(2020)-09-2136-08

中图分类号: TF821

文献标志码: A

硅酸钙作为硅酸盐的主要成份之一, 由于其在陶瓷^[1-2]、水泥^[3-5]、生物材料^[6-7]等领域有广泛的应用, 成为了国内外科研工作者的研究热点。而硅酸二钙(C_2S)是烧结法生产氧化铝工艺中硅的主要存在物相, 其包含 α 、 α'_L 、 α'_H 、 β 和 γ 五种晶型^[8-10], 使得在生产过程中对 C_2S 的晶型控制较复杂。由于熟料中不同晶型的 C_2S 对熟料中氧化铝的溶出率有一定的影响, 为此, 许多研究者对 C_2S 稳定性的研究进行了大量工作, 使得对 C_2S 结构的研究取得了一定的进展^[11-15]。在处理低品位铝土矿($n(\text{Al}_2\text{O}_3)/n(\text{SiO}_2) < 4$)的过程中, 采用石灰烧结法, 会生成稳定的 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, 但是能耗高、渣量大。采用碱石灰烧结法, 虽然配钙量以及烧结温度较低, 氧化铝回收率高, 但是目前普遍采用湿料喷浆入窑, 能耗高, 而且由于引入了 Na^+ , 使得硅酸二钙晶型主要为自粉性差的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 以及少量自粉性良好的 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, 加重了磨碎过程的能量损耗, 而 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 在熟料浸出过程中易与铝酸钠溶液发生二次反应^[16], 导致氧化铝溶出率低。

长期以来, 氧化铝行业科学工作者进行了大量的探索性研究, 试图实现干法配料、干法烧结, 但都未成功。对此, 作者提出了低钠石灰烧结法^[17], 无碱挥

发问题, 可以实现窑尾旋风预热、干法烧结; 降低配钙, $n(\text{CaO})/n(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 1.4$, 熟料中氧化铝的溶出率可以达到 90%^[18], 但是 Na_2O 的存在会阻止 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 向 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 转化, 降低氧化铝溶出率。因此, 本文通过模拟低钠石灰烧结法配料, 借助 TG-DSC、XRD、FT-IR、SEM 等检测手段, 研究了不同烧结制度对 C_2S 烧结过程中的物相转变、晶体结构和稳定性的影响, 从而得到更稳定的 C_2S , 为低钠石灰烧结法提供理论依据。

1 实验

首先采用分析纯试剂 CaCO_3 、 SiO_2 、 Na_2CO_3 为烧结配料, CaCO_3 和 SiO_2 摩尔比为 C/S, Na_2O (以 Na_2CO_3 形式添加) 和 SiO_2 摩尔比为 N/S。将 C/S 为 2, 不同 N/S 的试验原料按料球比为 3:1 装进混料罐放在混料机上混合 2 h, 使用压样器压制为 $d 20\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 料柱, 装进石墨坩埚放入箱式 MoSi_2 电阻炉中以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率升到设定的烧结温度后并保温一定的时间, 待烧结结束后, 物料随炉冷却至室温取出, 研究其反应机理。

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFC1901903); 国家自然科学基金资助项目(51674075)

收稿日期: 2019-11-07; **修订日期:** 2020-06-23

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

烧结产物稳定性试验步骤为将三口圆底烧瓶固定于恒温水浴锅中,安装搅拌装置及冷凝回流装置,按照试验所需的液固比将烧结产物和标准溶液缓慢倒入三口烧瓶中,打开搅拌装置。一定时间后结束反应,用布氏漏斗进行液固分离,采用滴定法分析液体中氧化铝、氧化钠及二氧化硅的浓度。

TG-DSC 分析检测采用德国 NETZSCH-STA449F1 分析仪,测试范围升温阶段为 30~1450 °C,升温速度为 10 °C/min,降温阶段为 1450~300 °C,降温速度为 20 °C/min。XRD 分析检测采用荷兰 Philips X'Pert PW3040-60 型 X 射线衍射分析仪, Cu K α , 管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 5°~90°。在烧结产物中混入 10%质量分数)MgO 作为内标,通过半定量方法对烧结产物各物相含量、晶体结构参数、晶粒尺寸、结晶度进行拟合计算,拟合误差均小于 10%。FT-IR 光谱分析检测采用日本岛津 SHIMADZU IRPrestige-21 傅里叶变换红外光谱仪,样品采用 KBr 压片法进行制备,扫描范围为 4000~400 cm⁻¹。SEM 微观形貌分析采用德国蔡司公司 ULTRA PLUS-43-13 型扫描电子显微镜,工作电压为 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 烧结物料 TG-DSC 热分析

图 1 所示为 N/S=0 和 N/S=0.2 样品的 TG-DSC 热重曲线。由图 1(a)可知,在 N/S 为 0 的条件下,升温过程中 785 °C 处出现一个大吸热峰,结合质量曲线在该温度存在 33.87% 的质量损失,且在 790 °C 时质量损失速率最大,表明该处吸热峰为 CaCO₃ 分解产生。同时由切线法得到该反应是在 715 °C 开始发生,在 785 °C 时反应速率最快,与 DTG 峰值基本吻合。963~1400 °C 呈下降趋势,963 °C 处出现一个小放热峰并且物料质量未发生变化,切点温度为 952 °C,表明 CaO 与 SiO₂ 在该温度下开始发生反应,生成 C₂S 前驱体,该过程为吸热过程,在 963 °C 时反应速率最快。由图 1(b)可知, CaCO₃ 分解反应发生在 702 °C,在 764 °C 时反应速率最快,同时 DTG 峰值 782 °C 为质量损失速率最大的点,与 DSC 峰值处有较好的吻合,并且 N/S 为 0.2 时 CaCO₃ 分解温度低于 N/S 为 0 时的分解温度,说明 Na₂O 起到助熔剂的作用,降低了 CaCO₃ 的分解温度。在 865 °C 处存在一个小吸热峰并伴随一个轻微质量损失,由切线法得到该反应是在 856 °C 下开始发生,由于 Na₂CO₃ 熔点为 851 °C,因此,认为此处变化为 Na₂CO₃ 的熔融引起。865~1270 °C 呈上升

趋势,较 N/S 为 0 时的热量曲线有明显区别,主要是由于 Na⁺ 以部分置换或填隙形式进入 C₂S 晶体结构的四面体或八面体空洞中改变了 C₂S 晶型导致的,说明添加 Na₂O 起到了改变 C₂S 晶型的作用。

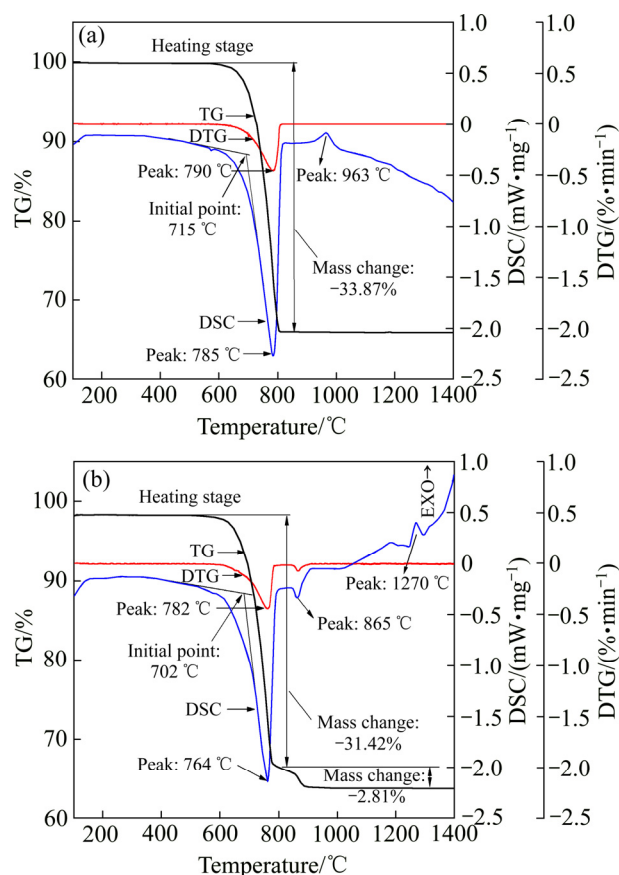


图 1 不同 N/S 比的 CaO-SiO₂ 体系 TG-DSC 分析结果

Fig. 1 TG-DSC results of CaO-SiO₂ system with different N/S ratios: (a) 0; (b) 0.2

2.2 烧结温度对 C₂S 物相转变行为的影响

图 2 所示为 C/S 为 2、N/S 为 0.1、保温时间为 1 h 时不同烧结温度下烧结产物的 XRD 谱,同时对烧结产物中各物相进行半定量分析,含量如表 1 所列。结合图 2 和表 1 可知,当烧结温度为 1300 °C 时,烧结产物中主要物相为 β -C₂S,以及少量未反应的游离 CaO。由于 C₂S 的形成过程与铝酸钙的形成过程较接近,主要受扩散控制影响^[19],当温度较低时不利于物料扩散,反应进行比较缓慢,反应不完全。当温度升高到 1350 °C 时, CaO 相消失, β -C₂S 含量降低,并出现 γ -C₂S。继续升高温度到 1400 °C, γ -C₂S 含量由 12% 升高到 32%, β -C₂S 含量由 51% 下降到 36%。同时,随着温度的升高, β -C₂S 特征峰的强度减弱, γ -C₂S 特征峰的强度增强,表明升高温度促进烧结产物中 β -C₂S 向 γ -C₂S 的转化。这是由于 C₂S 的固溶体被认为是一

种硅取代氧的缺陷固溶体，而纯净的 C_2S 被认为是一种有某些缺陷的复杂物质，这些缺陷造成了化学不稳定状态，导致产生应变积聚的双晶现象，使 $\beta-C_2S$ 在冷却过程中生成 $\gamma-C_2S$ 。但是在有 Na_2O 存在的条件下， Na^+ 以部分置换 Ca^{2+} 或填隙形式进入 C_2S 晶体结构的四面体或八面体空洞中改变了 C_2S 晶型， Na^+ 固溶进 C_2S 晶胞中，大大增加 $\beta-C_2S$ 的稳定性， $\beta-C_2S$ 的晶面峰强度增强，使 C_2S 始终成 $\beta-C_2S$ 存在。随着温度的升高， Na_2CO_3 的熔融状态加剧，碱挥发量大， Na^+ 固溶进 C_2S 晶胞中的数量减少，导致晶胞体积变小，使得 $\beta-C_2S$ 的晶面峰强度降低，促进其向 $\gamma-C_2S$ 的晶面转变。

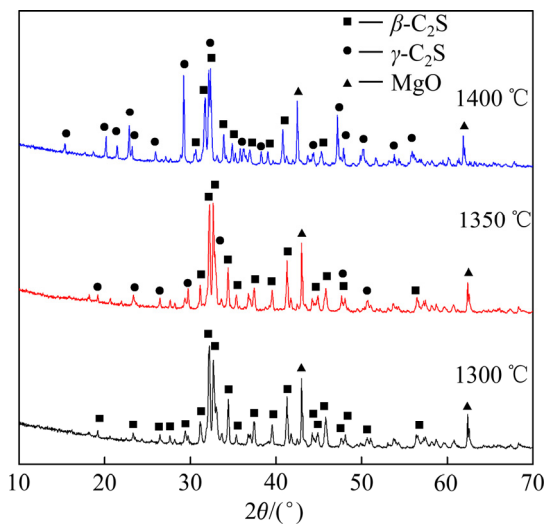


图 2 不同烧结温度下烧结产物 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of sintered products at different temperatures

表 1 不同烧结温度下烧结产物中的各物相含量
Table 1 Content of sintered products at different sintering temperatures

Temperature/ ℃	Mass fraction/%			
	$\gamma-C_2S$	$\beta-C_2S$	CaO	SiO ₂
1300	—	65	3	—
1350	12	51	—	—
1400	32	36	—	—

表 2 不同温度下烧结产物中各物相半高宽和晶粒大小

Table 2 FWHM and grain size of phases in sintered products at different temperatures

Temperature/ ℃	$\gamma-C_2S$		$\beta-C_2S$		CaO		SiO ₂	
	FWHM	Grain size/nm	FWHM	Grain size/nm	FWHM	Grain size/nm	FWHM	Grain size/nm
1300	—	—	0.211	48.2	0.204	49.6	—	—
1350	0.227	43.7	0.219	45.6	—	—	—	—
1400	0.167	76.1	0.231	42.4	—	—	—	—

为了进一步验证上述结论，通过 JADE 对 XRD 谱进行分析，先进行平滑和 Theta Calibration 处理，然后采用 Rietveld 全谱拟合法分析各物相的衍射峰晶面指数、晶胞参数和结晶度。结晶度为相对结晶度，即认为非晶相和晶相强度之和为 100%，晶相占总强度的比例为相对结晶度。由谢乐公式^[20]计算晶粒尺寸，见式(1)， $\gamma-C_2S$ 、 $\beta-C_2S$ 、CaO 和 SiO_2 对应晶面依次为 (130)、 $(\bar{1}21)$ 、(200)和(200)，计算结果如表 2 和表 3 所示。

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}$$

(1)

式中： D 是晶块尺寸，nm； K 是谢乐常数，通常为 0.89； λ 是 X 射线衍射波长，nm； B 是半高宽 FWHM，rad； θ 为衍射角，rad。

由表 2 可以看出，随烧结温度的升高， $\gamma-C_2S$ 晶粒尺寸由 1350 °C 的 43.7 nm 增加到 1400 °C 的 76.1 nm，半高宽呈降低趋势， $\beta-C_2S$ 晶粒逐渐减小，半高宽呈增大趋势，半高宽与晶粒尺寸成反比。表明升高温度促进 $\gamma-C_2S$ 晶粒尺寸的长大，并降低了 $\beta-C_2S$ 晶粒尺寸。由表 3 可知，随烧结温度由 1300 °C 升高到 1400 °C， $\beta-C_2S$ 晶胞体积逐渐下降，总结晶度升高，这是由于 Na_2O 添加导致烧结产物中 C_2S 晶型变化，发生不同程度的晶格畸变以及出现非晶物质造成的，由于 Na^+ 的固溶作用使得总结晶度降低，随着温度的升高，晶胞中 Na^+ 固溶量减少，非晶物质数量减少， $\beta-C_2S$ 向 $\gamma-C_2S$ 转化数量增加，总结晶度升高。

图 3 所示为不同烧结温度下烧结产物的红外光谱。在红外光谱中 $\gamma-C_2S$ 特征峰位为 931 cm^{-1} 、820 cm^{-1} 、555 cm^{-1} 、440 cm^{-1} ， $\beta-C_2S$ 特征峰位在 890 cm^{-1} 、845 cm^{-1} 、520 cm^{-1} 。由图 4 可以看出，随着温度由 1300 °C 升高至 1400 °C，997 cm^{-1} 处 Si—O 键的反对称弯曲振动逐渐减弱；845 cm^{-1} 处为 $\beta-C_2S$ 的特征辨识谱带，其吸收峰强度减弱，说明温度升高 $\beta-C_2S$ 含量降低；930 cm^{-1} 为 $\gamma-C_2S$ 特征辨识谱带，随着温度的升高，峰强度明显增强，说明温度升高 $\gamma-C_2S$ 含量增加。845~877 cm^{-1} 波段为 Si—O 键反对称伸缩吸收

表 3 不同温度下烧结产物物相晶胞参数

Table 3 Lattice parameters of sintered products at different sintering temperatures

Temperature/°C	Phase	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³	Total crystallinity/%
1300	CaO	0.4812	0.4812	0.4812	0.1114	74
	β -C ₂ S	0.931	0.6756	0.5506	0.3453	
1350	γ -C ₂ S	0.5073	1.1199	0.6744	0.3844	81
	β -C ₂ S	0.9297	0.6749	0.5498	0.3451	
1400	γ -C ₂ S	0.5071	1.1194	0.6748	0.3831	88
	β -C ₂ S	0.9303	0.6749	0.5497	0.3442	

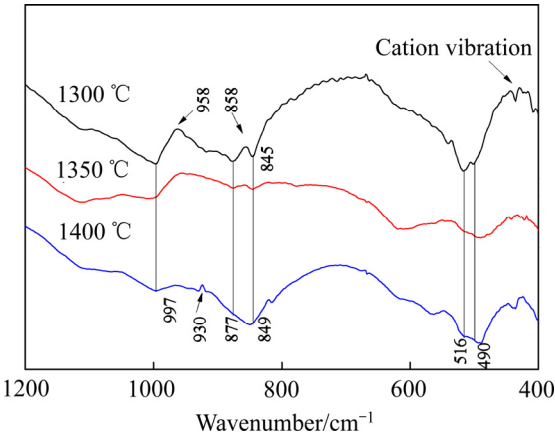


图 3 不同烧结温度下烧结产物 FT-IR 分析图谱

Fig. 3 FT-IR spectra of sintered products at different sintering temperatures

峰, 845 cm⁻¹ 波段峰位向高频偏移, 516 cm⁻¹ 和 490 cm⁻¹ 为 O—Si—O 键对称弯曲振动, 但随着温度升高, 谱峰范围变窄, 红外光谱吸收峰数目增多。这是由于极化能力比 Ca²⁺ 小的离子对 β -C₂S 都有稳定作用^[21], Na⁺ 极化能力低于 Ca²⁺ 的, Na⁺ 固溶进 β -C₂S 晶格后, 使得 Na⁺ 在 β -C₂S 的缺陷上富集, 使缺陷的自由能降低, Na⁺ 在新相晶核的晶界上将大大降低晶界迁移率, 于是新相难以长大, 对 γ -C₂S 成核起阻碍作用。而随着温度的升高, 碱挥发增大, 晶胞中 Na⁺ 固溶量减少, C₂S 晶体缺陷自由能升高, β -C₂S 向 γ -C₂S 转化的抑制作用减弱, 这与 XRD 分析结果一致。

图 4 所示为不同烧结温度下烧结产物的微观形貌。由图 4 可知, 在温度为 1300 °C 时, 烧结产物主要呈块状, 晶体表面呈现很多不规则的微小裂隙。继续升高温度, 块状表面出现分散的颗粒状, 并且随着温度的升高数量越来越多。这是由于在 1300 °C 时, 烧结产物主要是自粉性差的块状 β -C₂S, 而随着温度升高, 碱挥发增大, 晶胞中 Na⁺ 固溶量减少, 自粉性差的 β -C₂S 逐渐向自粉性良好的颗粒状 γ -C₂S 转化。进一步证明升高温度有利于 γ -C₂S 的生成。

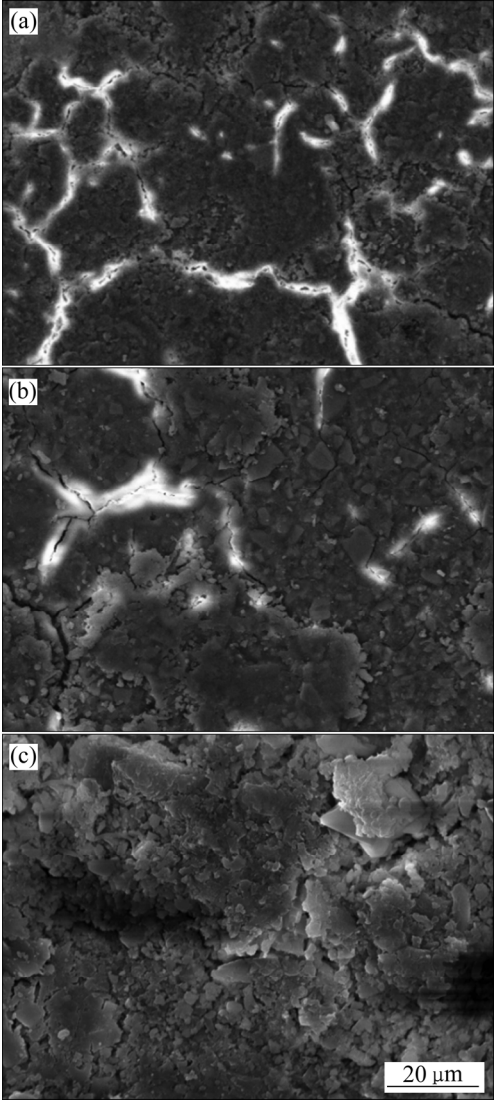


图 4 不同烧结温度下烧结产物微观形貌

Fig. 4 Micromorphologies of sintered products at different sintering temperatures: (a) 1300 °C; (b) 1350 °C; (c) 1400 °C

2.3 保温时间对 C₂S 物相转变行为的影响

图 5 所示为 C/S 为 2、N/S 为 0.1、烧结温度为 1350 °C 时不同保温时间下烧结产物的 XRD 谱。由图 5 可以看出, 烧结产物物相成分主要为 γ -C₂S、 β -C₂S

和 CaO。随着保温时间由 0 min 增加到 90 min, XRD 谱 β -C₂S 特征峰强度先增强后减弱。保温时间在 30 min 以内, 烧结产物的主要物相为 β -C₂S, 并且检测到一定量的游离 CaO, 说明保温时间较短, 物料扩散缓慢, 烧结原料未反应完全, 同时 Na₂O 固溶在 β -C₂S 中, 抑制 β -C₂S 向 γ -C₂S 转化。随着反应时间的进一步延长, 烧结物相中的 CaO 消失, β -C₂S 增多, 并且出现了新物相 γ -C₂S, 这是由于随着时间的延长, β -C₂S 的含量增多, 同时碱挥发增大, 晶胞中 Na⁺固溶量减少, 使得 Na₂O 的稳定作用减弱, 降温过程中部分 β -C₂S 转化成 γ -C₂S。当保温时间为 90 min 时, β -C₂S 特征峰强度减弱, 原因为晶胞中 Na⁺固溶量进一步减少, β -C₂S 转化成 γ -C₂S 较多。说明延长保温时间有助于 Ca²⁺的扩散, 加快烧结反应进程, 促进固相反应的发生, 同时也促进 γ -C₂S 的生成。

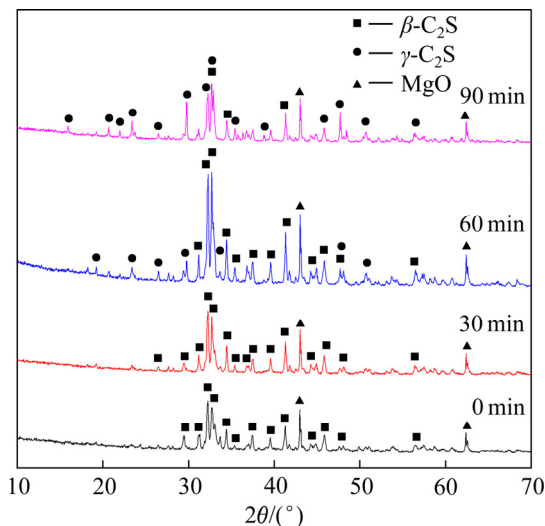


图 5 不同保温时间下烧结产物 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of sintered products for different durations

根据 XRD 数据处理软件 JADE 中的晶胞精修模块计算保温时间范围为 0~90 min 烧结产物各物相的晶体参数, 其中 γ -C₂S 选取晶面指数为(130), 2θ 为 29.78°, β -C₂S 选取的晶面指数为($\bar{1}21$), 2θ 为 32.17°, 计算结果如表 4 和图 6 所示。根据表 4 和图 6 可知, 在 1350 °C, 随着时间的延长, β -C₂S 晶粒尺寸呈先升高再降低趋势, 这是由于在保温时间短的条件下, 烧结产物晶体结构不完善, 非晶物质多, 延长到 30 min, β -C₂S 晶型趋于完善, 同时由于 Na⁺的固溶作用, β -C₂S 晶胞体积变大, 非晶物质逐渐增多, 晶粒尺寸逐渐变大。随着保温时间的再度延长, 碱挥发量增大, 晶胞中 Na⁺固溶量减少, β -C₂S 晶胞体积和非晶物质逐渐减

小, β -C₂S 开始向新相 γ -C₂S 转化, β -C₂S 晶粒尺寸开始变小。说明延长保温时间, 有利于 Ca²⁺扩散到 SiO₂ 界面和晶格中, 加快烧结反应进程, 使烧结产物总体结晶度升高。

表 4 不同保温时间下烧结产物中各物相半高宽和晶粒大小

Table 4 FWHM and grain size of phases in sintered products for different durations

t/min	γ -C ₂ S		β -C ₂ S		CaO	
	FWHM	Grain size/nm	FWHM	Grain size/nm	FWHM	Grain size/nm
0	—	—	0.236	41.0	0.183	58.5
30	—	—	0.205	49.2	0.183	58.6
60	0.227	43.7	0.219	45.6	—	—
90	0.180	65.0	0.278	33.2	—	—

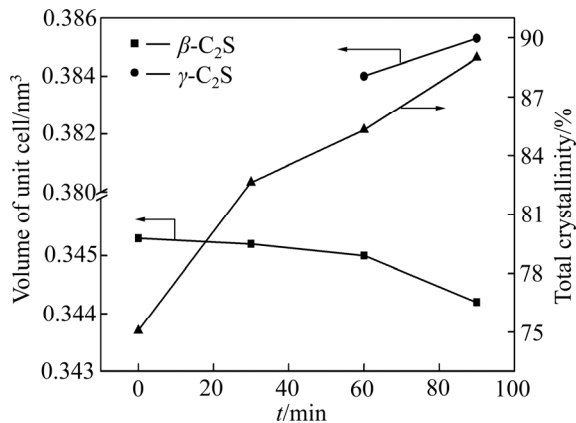


图 6 不同保温时间下烧结产物中 C₂S 晶胞体积及总结晶度

Fig. 6 Unit cell volume and total crystallinity of C₂S in sintered products for different durations

对保温时间范围为 0~90 min 烧结产物进行 FT-IR 分析, 进一步探究保温时间对 C₂S 含量以及晶体结构的影响, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, 随着保温时间由 0 min 延长到 90 min, 吸收峰强度明显升高, 表明延长保温时间有助于 C₂S 晶粒长大, 结晶度增加, 含量增加; 在 930 cm⁻¹ 以及 815 cm⁻¹ 波段出现了 γ -C₂S 特征辨识谱带; 847 cm⁻¹ 波段由 844 cm⁻¹ 发生一定程度的峰位偏移, 与 γ -C₂S 在该波段处的标准谱峰 848 cm⁻¹ Si—O 反对称伸缩振动几乎一致; 499 cm⁻¹ 波段 O—Si—O 键对称弯曲振动偏移到了 495 cm⁻¹ 处, 谱峰范围变窄, 说明延长时间有助于完善 β -C₂S 晶型, 同时降低固溶在 β -C₂S 中 Na₂O 的含量, 在降温过程中更有利于转化成 γ -C₂S。996 cm⁻¹ 为 β -C₂S 的特征谱带, 吸收峰强度变化与 β -C₂S 的含量变化一致; 499 cm⁻¹

处谱带为 O—Si—O 键对称弯曲振动, 振动吸收峰的强度呈先降低后升高趋势, 随保温时间由 0 min 增加到 90 min, 峰位向高频波段移动, 至 495 cm^{-1} 处, 逐渐趋向 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 标准图谱峰位。以上结果与 XRD 分析结果一致。

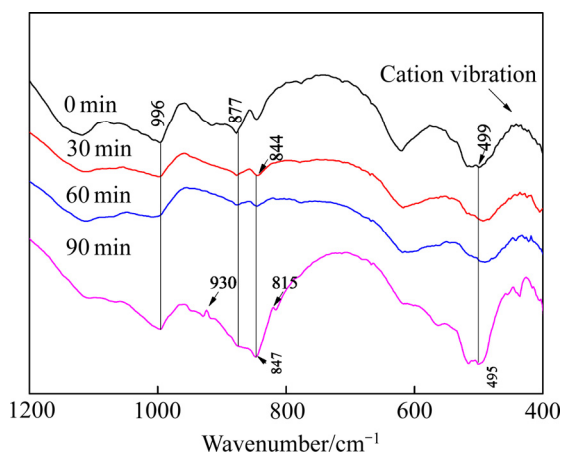
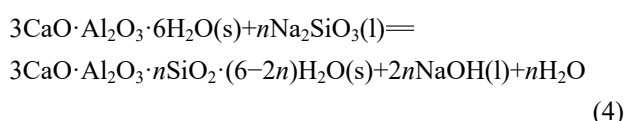
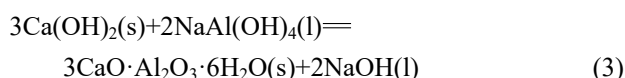
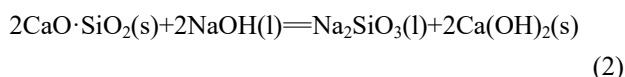


图7 不同保温时间下烧结产物 FT-IR 分析图谱

Fig. 7 FT-IR spectra of sintered products for different durations

将烧结产物与碱溶液(NaOH 浓度为 60 g/L(以 Na_2O 计), Na_2CO_3 浓度为 50 g/L(以 Na_2O 计), Al_2O_3 浓度为 58 g/L, 反应温度 80°C , 反应时间 1 h, 液固比为 10)进行反应, 并计算出 C_2S 反应率, C_2S 的反应方程式及反应率(η)分别见式(2)~(5), 计算结果如图 8 所示。由图 8 可看出, 随着保温时间的延长, C_2S 反应率由 12.57% 下降至 7.77%。当保温时间低于 30 min 时, C_2S 反应率下降缓慢, 这是由于烧结产物中的主要物相为 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 以及非晶物质, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 与溶液中的碱反应造成的。但是随着保温时间增加到 90 min, 烧结产物的结晶度升高, 并生成较稳定的 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, 因此, C_2S 反应率急剧降低, 说明 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 固溶体比 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 固溶体稳定。



$$\eta = \frac{c_{\text{SiO}_2} \times V}{m \times w_{\text{C}_2\text{S}}} \times \frac{M_{\text{C}_2\text{S}}}{M_{\text{SiO}_2}} \times 100\% \quad (5)$$

式中: η 为硅酸二钙的反应率, %; c_{SiO_2} 为溶液中二氧化硅浓度, g/L; V 为溶液总体积, mL; m 为原料质量, g; $w_{\text{C}_2\text{S}}$ 为原料中硅酸二钙的含量, %; $M_{\text{C}_2\text{S}}$ 为硅酸二钙相对分子质量; M_{SiO_2} 为二氧化硅相对分子质量。

图 9 所示为不同保温时间烧结产物反应渣的 XRD 谱。由图 9 可以看出, 当保温时间低于 30 min 时, 由于此时 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 含量较多与溶液中的碱发生反应, 使得反应渣主要物相为 CaCO_3 。随着保温时间的延长, 烧结产物中出现了较稳定的 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, 因此, 反应渣中 CaCO_3 含量随之降低, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 含量升高。

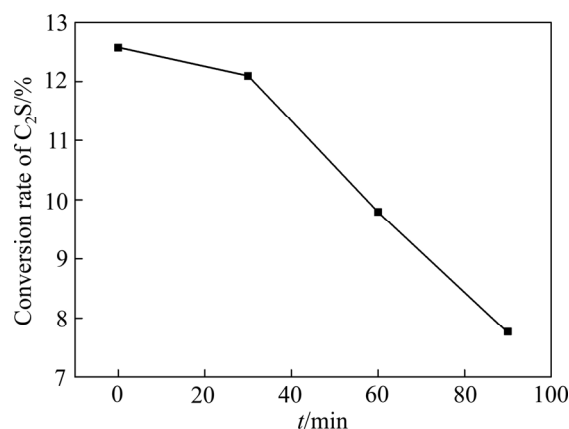


图8 不同保温时间下烧结产物中 C_2S 反应率

Fig. 8 Reaction rate of C_2S of sintered products for different durations

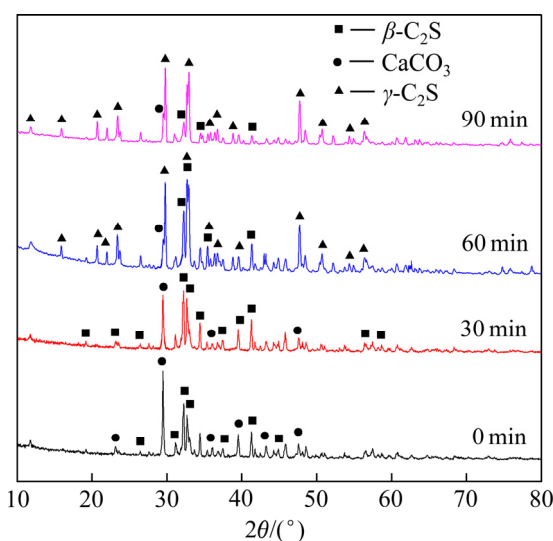


图9 不同保温时间烧结产物反应渣 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of residues of sintered products for different durations

3 结论

1) 在 CaO-SiO₂ 二元系中, CaCO₃ 开始分解温度为 715 °C, 烧结产物主要物相为 γ -C₂S; 在 CaO-SiO₂-Na₂O 体系中, CaCO₃ 开始分解温度降低到 702 °C, 烧结产物主要物相为 β -C₂S, Na₂O 起到助熔剂和改变 C₂S 晶型的作用。

2) 烧结产物中 β -C₂S 和 γ -C₂S 红外光谱特征峰分别为 845 cm⁻¹ 和 930 cm⁻¹。提高烧结温度, 促进 β -C₂S 向 γ -C₂S 转化, 并使块状 β -C₂S 含量逐渐减少, 呈分散性的颗粒状 γ -C₂S 含量逐渐增多, 结晶度升高。

3) 延长保温时间促进 β -C₂S 向 γ -C₂S 转化, 使烧结产物在碱溶液中的稳定性提高, γ -C₂S 固溶体比 β -C₂S 固溶体更稳定。

REFERENCES

- [1] LI H, CHANG J. Stimulation of proangiogenesis by calcium silicate bioactive ceramic[J]. *Acta Biomaterialia*, 2013, 9(2): 5379–5389.
- [2] LIN K L, CHANG J, ZENG Y, QIAN W J. Preparation of macroporous calcium silicate ceramics[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(15): 2109–2113.
- [3] RICARDO S, FRANCO Z. Recycling of hydrated cement pastes by synthesis of α' -C₂S[J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 100: 398–412.
- [4] ZHOU X, MU Y D, LIU Z C, WANG F Z. Fabrication and characterization of a novel carbonated 0–3 piezoelectric γ -C₂S composite[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(11): 13426–13429.
- [5] WANG D G, ZHANG Y, HONG Z R. Novel fast-setting chitosan/ β -dicalcium silicate bone cements with high compressive strength and bioactivity[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(7): 9799–9808.
- [6] AHMAD O, SOODEH A. Reconstruction of radial bone defect in rat by calcium silicate biomaterials[J]. *Life Sciences*, 2018, 201: 45–53.
- [7] LEE Y L, WANG W H, LIN F H, LIN C P. Hydration behaviors of calcium silicate-based biomaterials[J]. *Journal of the Formosan Medical Association*, 2017, 116(6): 424–431.
- [8] LINK T, BELLMANN F, LUDWIG H M, BEN H M. Reactivity and phase composition of Ca₂SiO₄ binders made by annealing of alpha-dicalcium silicate hydrate[J]. *Cement and Concrete Research*, 2015, 67(1): 131–137.
- [9] EYSEL W, HAHN T. Polymorphism and solid solution of Ca₂GeO₄ and Ca₂SiO₄[J]. *Crystalline Materials*, 1970, 131: 322–341.
- [10] SMITH D K, MAJUMDAR A, ORDWAY F. The crystal structure of γ -dicalciumsilicate[J]. *Acta Crystallographica*, 1965, 18(4): 787–795.
- [11] 张巨松, 张添华, 郑万荣, 王文军, 金建伟, 白洪彬, 隋智通. 氧化钛对硅酸二钙形成的影响[J]. *沈阳建筑大学学报(自然科学版)*, 2006, 22(3): 424–427.
ZHANG Ju-song, ZHANG Tian-hua, ZHENG Wan-rong, WANG Wen-jun, JIN Jian-wei, BAI Hong-bin, SUI Zhi-tong. The Influence of titania on bicalcium silicate formation[J]. *Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science)*, 2006, 22(3): 424–427.
- [12] 钟 旭, 蹇守卫, 柯 凯. V⁵⁺及 Cr³⁺掺杂对 C₂S 多晶型的影响机制[J]. *济南大学学报(自然科学版)*, 2011, 25(4): 350–353.
ZHONG Xun, JIAN Shou-wei, KE Kai. Influence of V⁵⁺ and Cr³⁺ doping on polymorphic forms of C₂S[J]. *Journal of Jinan University (Natural Science)*, 2011, 25(4): 350–353.
- [13] MAITI S C, GHOROI C. Influence of catalytic nano-additive for stabilization of β -dicalcium silicate and its hydration rate with different electrolytes[J]. *Cement and Concrete Research*, 2017, 98: 111–121.
- [14] 邹 千, 马 妍, 王玺莹, 王周福, 刘 浩, 刘 奇. Ba²⁺离子掺杂对 C₂S 结构稳定性的影响[J]. *耐火材料*, 2016, 50(4): 265–268.
ZOU Qian, MA Yan, YU Xi-tang, WANG Zhou-fu, LIU Hao, LIU Qi. Effect of Ba²⁺ doping on stability of C₂S structure[J]. *Naihuo Cailiao*, 2016, 50(4): 265–268.
- [15] 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): 1664–1670.
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 B₂O₃[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(6): 1664–1670.
- [16] 郭 琴, 王 军. 二次反应对熟料中氧化铝溶出率的影响[J]. *轻金属*, 2003(10): 10–12.
GUO Qin, WANG Jun. Effect of secondary reaction on dissolution rate of alumina in clinker[J]. *Light Metals*, 2003(10): 10–12.

- [17] 于海燕, 潘晓林, 王 波, 毕诗文, 顾松青. 采用低铝硅比含铝资源干法或半干法生产氧化铝的方法: 中国, 201210069963.8[P]. 2014-07-16.
YU Hai-yan, PAN Xiao-lin, WANG Bo, BI Shi-wen, GU Song-qing. Method for producing alumina by using dry or semi-dry method of aluminum resources that low-aluminum silicon ratio: China, 201210069963.8[P]. 2014-07-16.
- [18] TIAN Y P, PAN X L, YU H Y, TU G F. Formation mechanism and crystal simulation of Na_2O -doped calcium aluminate compounds[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(3): 848-858.
- [19] OHAMED B M, SHARP J H. Kinetics and mechanism of formation of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ [J]. Thermochimica Acta, 2002, 388: 105-114.
- [20] 魏立帅, 陈诺夫, 张 航, 王从杰, 贺 凯, 白一鸣, 陈吉堃. 石墨衬底上铝诱导法制备多晶硅薄膜[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(9): 1709-1713.
WEI Li-shuai, CHEN Nuo-fu, ZHANG Hang, WANG Cong-jie, HE Kai, BAI Yi-ming, CHEN Ji-kun. Preparation of polycrystalline silicon thin film by AIC on graphite substrate[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2017, 46(9): 1709-1713.
- [21] 冯修吉, 龙世宗. 微量离子对 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 稳定性的影响及其机理研究[J]. 硅酸盐学报, 1985, 13(4): 425-432.
FENG Xiu-ji, LONG Shi-zong. Effect of minor ions on the stability of $\beta\text{-C}_2\text{S}$ and its mechanism[J]. Journal of Silicate, 1985, 13(4): 425-432.

Mineral transition behavior of dicalcium silicate doped with Na_2O during sintering

PAN Xiao-lin^{1,2}, PEI Jian-nan¹, ZHANG Can¹, YU Hai-yan^{1,2}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallurgical Mineral, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: In order to clarify the influence of alkali on the sintering behavior of dicalcium silicate in the production of alumina by the sinter process, the phase transformation, crystal structure and stability of dicalcium silicate (C_2S) in the presence of Na_2O during the high-temperature sintering process under different sintering conditions were investigated by TG-DSC, XRD, FT-IR and SEM methods, providing theoretical basis for the low-sodium lime sinter process. In the CaO-SiO_2 binary system, the main phase of the sintered product is $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. In the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ system, the decomposition temperature of CaCO_3 is reduced by Na_2O , and the main phase is $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Na_2O acts as the role of flux and can alter the C_2S crystal forms. In the presence of Na_2O , the characteristic peak of infrared spectroscopy of $\beta\text{-C}_2\text{S}$ and $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ in the sintered product are 845 cm^{-1} and 930 cm^{-1} , respectively. The increase of sintering temperature and the extension of holding time promote the phase transformation of blocky $\beta\text{-C}_2\text{S}$ to granular $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, decrease the content of $\beta\text{-C}_2\text{S}$, increase the content of $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, and increase the crystallinity of the sintered product. The stability of the sintered product in the alkali solution is improved, and the $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ solid solution is more stable than the $\beta\text{-C}_2\text{S}$ solid solution.

Key words: dicalcium silicate; sintering process; mineral transition; crystal structure; stability

Foundation item: Project(2018YFC1901903) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(51674075) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2019-11-07; **Accepted date:** 2020-06-23

Corresponding author: PAN Xiao-lin; Tel: +86-24-83686460; E-mail: panxl@smm.neu.edu.cn

(编辑 王 超)