2020 年 12 月 December 2020

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-37704



3CaO·2SiO2高温固相反应生成机理及稳定性

裴健男^{1,2},潘晓林^{1,2},崔维学²,于海燕^{1,2},涂赣峰^{1,2}

(1. 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;2. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819)

摘 要:为了降低烧结法生产氧化铝配钙量和提高生成硅酸钙稳定性,系统研究 3CaO·2SiO₂ (C₃S₂)在高温烧结过程中的生成动力学、转变机理以及在铝酸钠溶液中的稳定性。研究表明:在 CaO-SiO₂ 二元体系中,CaO 和 SiO₂ 摩尔比(C/S)为 1.5:1 时物料的非等温烧结过程主要分为 CaO·SiO₂ (CS)和 2CaO·SiO₂ (C₂S)的生成与转化、CS 和 C₂S 转化成 C₃S₂ 以及 C₃S₂ 分解为 C₂S和 CS 三个阶段;在 1460 ℃保温 1 h 时,烧结产物中 C₃S₂ 含量达到最大,为 75.6%;延长保温时间促进 C₃S₂ 的生成,并降低 C₃S₂ 的生成温度。C₃S₂ 的生成反应控制步骤为二级化学反应控制,其活化能为 339.67 kJ/mol,指前因子为 1.31×10⁹ s⁻¹。烧结产物在铝酸钠溶液中的稳定性随着 C₃S₂ 含量的升高而增强,硅酸钙化合物的稳定性顺序为:C₃S₂>C₂S>CS。

关键词: 硅酸钙; 固相反应; 动力学; 稳定性; 烧结法

文章编号: 1004-0609(2020)-12-2963-08

中图分类号: TF821

文献标志码: A

硅酸钙是重要的无机非金属材料, 广泛应用于水 泥^[1-2]、陶瓷^[3-4]、保温材料^[5]和生物材料^[6-7]等行业。 其二元化合物包括 CaO·SiO₂ (CS)、2CaO·SiO₂ (C₂S)、 3CaO·SiO₂ (C₃S)和 3CaO·2SiO₂ (C₃S₂), 其中 C₂S 和 C₃S 是硅酸盐水泥的主要成分,可用于水泥基复合材 料; CS 在体液中具有生物活性,在其表面能够诱导骨 磷灰石形成,可作为潜在的骨组织工程生物材料的基 体; C₃S₂中掺杂 Eu²⁺和 Ce³⁺等稀土离子后,可用作红 色荧光材料。硅酸钙的制备方法较多,一般包括高温 固相合成法^[8]、溶胶–凝胶法^[9]、共沉淀法^[10]和水热合 成法^[11]等,其中高温固相合成法由于其应用范围广、 工艺简单、易于工业化,是合成硅酸钙的主要方法。

硅酸二钙(C₂S)是烧结法生产氧化铝工艺中二氧 化硅的目标物相,其在熟料浸出过程中能够发生一定 程度的二次反应,从而导致氧化钠和氧化铝的损失。 许多学者对不同晶型 C₂S 的生成机理及其在碱液中的 稳定性开展了研究。李小斌等^[12]研究了烧结法生产氧 化铝熟料溶出过程中 SiO₂ 的行为,结果表明 β -C₂S 在 3 种碱性溶液中的热力学稳定性次序为 NaOH> NaAl(OH)₄>Na₂CO₃; 王波等^[13]在不同降温速度下合 成了 C₂S,研究表明提高降温速度能够使 *y*-C₂S 的稳定 性降低; SUN 等^[14]研究发现,熟料中 *y*-C₂S 的反应率 随着浸出时间的延长和碳酸钠浓度的增加而上升,主要二次反应产物为水化石榴石和钠硅渣的混合物;作者研究发现 Na₂O 的存在和矿石中的 B、P 等杂质均能阻止 β-C₂S 向 γ-C₂S 的转变,降低 C₂S 的稳定性^[15-17]。

烧结法是目前处理低品位铝资源工业应用的主要 方法,在此过程中通常会加入过量的石灰,使 SiO₂ 形成较稳定的 2CaO·SiO₂,实现铝硅分离,但是,加 入过量石灰会造成赤泥的含量增加,进而给赤泥后续 的处理增加难度;同时2CaO·SiO2在浸出、分离过程 中与浸出液会形成较难溶的含氧化铝和碱的硅渣,造 成氧化铝和苛性碱的损失,因此降低烧结法配钙量、 生成稳定的硅酸钙一直是烧结法改进的主要方向。 ARLYUK^[18]通过研究 C/S 为1时 CaO-SiO₂二元系烧 结过程时发现, C₂S 总是最先生成, 只有按 C₂S+S→CS 才有可能生成 CS, 生成 C₃S 和 C₃S, 的可能性很小; LIU 等^[19]在 C/S 为1和2时分别在1200 ℃和1400 ℃ 合成了 CS 和 β -C₂S,结果表明 CS 在烧碱和纯碱溶液 中的稳定性均高于 β -C₂S; 张明等^[20]研究了烧结法处 理我国高铁中等品位矿石的工艺条件时发现, C/S 为 1.5 时烧结产物中存在 C₃S₂ 物相; 刘伟^[21]通过 CaO 与 铝硅酸钠反应研究 C₃S₂ 的反应行为,表明 C₃S₂ 反应 的动力学过程符合 Jander 模型,反应过程受固体反应

收稿日期: 2020-03-09; 修订日期: 2020-06-23

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

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

物向反应界面的扩散控制。C₃S₂的 C/S 只有 1.5,如 果能够代替 C/S 为 2 的 C₂S 作为二氧化硅的目标矿相, 能够大幅度降低烧结法的配钙量和渣量,同时在熟料 浸出过程中若 C₃S₂能够发生较少的二次反应,可大大 降低氧化钠和氧化铝的损失。目前,对 C₃S₂的生成转 化机理和稳定性研究还很缺乏,在 CaO-SiO₂ 二元系中 C₃S₂的生成行为还鲜有研究。本文基于 CaO-SiO₂ 二元 系,研究了 C/S=1.5 时 C₃S₂在高温加热和烧结过程中 的生成动力学、转变机理及其在铝酸钠溶液中的稳定 性,为低钙比烧结法生产氧化铝的工艺创新提供理论 基础。

1 实验

首先采用分析纯 CaCO₃ 和 SiO₂ 为原料,按照 C/S=1.5 进行配料,并在聚乙烯混料罐中混合 2 h,然 后压制成直径为 2 cm 的圆柱,装进石墨坩埚内并置入 1700X 型高温炉进行烧结。其中烧结过程分为两种形 式,一种是升温至预定温度后不保温,直接取出在空 气中冷却;另一种是升至预定温度后,保温 1 h,然后 取出在空气中冷却。冷却至室温后,研究其反应机理。

烧结产物稳定性试验步骤为首先将三口烧瓶放入 恒温水浴锅中,安装好搅拌器及冷凝器,然后按照试 验所需的液固比将烧结产物和铝酸钠溶液缓慢倒入三 口烧瓶中并打开搅拌装置,待反应结束后,用布氏漏 斗进行液固分离。溶液中 SiO₂浓度的测定采用硅钼兰 比色法测定。

XRD 分析检测采用荷兰 Philips X'Pert PW3040-60型X 射线衍射分析仪,在烧结产物中混入 10% MgO(质量分数)作为内标,根据 XRD 软件半定量分析^[22],计算烧结产物的各物相含量,计算公式如下:

$$w_i = \frac{I_i / R_i}{I_{\rm MgO} / R_{\rm MgO}} \times w_{\rm MgO}$$
(1)

式中: I_i 、 R_i 、 w_i 分别为物相 i的特征峰强度、RIR 值、 质量分数; I_{MgO} 、 R_{MgO} 、 w_{MgO} 为 MgO 的特征峰强度、 RIR 值、质量分数。

2 结果与讨论

2.1 C₃S₂的生成热力学

由 CaO-SiO₂ 二元相图可知硅酸钙类化合物主要

有 C₃S、C₂S、C₃S₂和 CS 四种,当 C/S=1.5 时,由氧 化物生成上述硅酸钙的反应如下:

$$SiO_2+CaO=CaO\cdot SiO_2$$
 (2)

 $SiO_2 + (3/2)CaO = (3/4)(2CaO \cdot SiO_2) + (1/4)SiO_2$ (3)

 $SiO_2 + 3/2CaO = (1/2)(3CaO \cdot SiO_2) + (1/2)SiO_2$ (4)

 $SiO_2 + (3/2)CaO = (1/2)(3CaO \cdot 2SiO_2)$ (5)

图 1 所示为硅酸钙生成反应的 $\Delta_r G_T^{\Theta} - T$ 关系图, 由图 1 可知,四种硅酸钙生成反应的 $\Delta_r G_T^{\Theta}$ 均为负, 理论上说明四种硅酸钙的生成反应是可以发生的。根 据不同硅酸钙 $\Delta_r G_T^{\Theta}$ 的绝对值大小,可以得到生成这 些化合物的热力学稳定性大小。根据计算,在小于 1600 K 时,稳定性顺序由大到小依次是: C₃S₂、C₂S、 CS、C₃S,在高于 1600 K 时,C₃S 的稳定性逐渐超过 CS,最稳定的硅酸钙化合物仍然是 C₃S₂。





Fig. 1 Gibbs free energy for formation reactions of calcium silicate compounds

2.2 C₃S₂的物相转变行为

图 2 所示为 C/S 为 1.5、不保温的条件下,不同烧 结温度下烧结产物的 XRD 谱。由图 2 可知,在该温 度段内存在的主要物相分别是 C₃S₂、CS、 β -C₂S 和未 反应的 SiO₂、CaO。其中,C₃S₂ 的 PDF 卡片是 22–0539, 属于双岛状硅酸钙,是 *P*21/*a*(14)空间群组,晶体学参 数为: *a*=10.614, *b*=8.914, *c*=7.847 nm; β =119.6°。 CS 的 PDF 卡片是 31–0300,属于环状硅酸钙,是 *P*-1(2) 空间群组,晶体学参数为: *a*=6.820, *b*=6.820, *c*=19.650 nm; $\alpha=\beta=90.4^\circ$, $\gamma=119.3^\circ$ 。 β -C₂S 的 PDF 卡片是 33–0302,属于斜硅钙石,是 *P*21/*n*(14)空间群组,晶 体学参数为: *a*=9.310, *b*=6.756, *c*=5.506 nm; $\alpha=\gamma=90.0^\circ$, $\beta=94.46^\circ$ 。

对烧结产物中各物相进行半定量分析,表1所列

为烧结产物中未反应的 SiO₂和 CaO 含量,图 3 所示 为生成的 CS、C₂S 和 C₃S₂含量变化。结合图 2、图 3 和表 1 可知,随着温度的提高,CaO、SiO₂的峰强逐 渐降低,反应程度进行更为彻底,说明温度的升高有 利于固相反应的进行。当加热温度为1350℃时,烧结 产物中主要物相为 CS 和 C₂S,以及少量未反应的 CaO 和 SiO₂,这是由于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1400℃时, CS 和 C₂S 的峰强逐渐增强, CS 含量由 36.3%升高到 45.5%, C₂S 含量由 46.4%升高到 50.8%, CaO 和 SiO₂ 含量分别降到 1.1%和 1.5%,反应程度逐渐增强,反 应接近完全,说明升高温度有利于固态反应期间的元 素扩散,加快烧结反应的进程,促进反应发生。当加 热温度升高到 1460 ℃时, CS 和 C₂S 含量降低,并出 现 C₃S₂相,表明 C₃S₂在该温度能够形成。继续升高 温度到 1480 ℃, C₃S₂ 的峰强降低, 含量由 39.2%下降 到 26%, C₂S 和 CS 的峰强增强, C₂S 含量由 39.1%下 降到 31.7%, CS 含量由 21.6%升高到 42.3%, 这是由 于随着温度的进一步升高, C₃S₂ 首先分解成 C₂S 和 SiO₂, 然后 C₂S 和 SiO₂反应进一步生成 CS。

根据图 3 中 CS、C₂S 和 C₃S₂的含量变化可以将 反应过程分为三段,在 1400 ℃以下温度范围内,主要 发生 CaO 与 SiO₂反应生成 CS、C₂S 及 CS 与 C₂S 的 相互转化;在 1400~1460 ℃发生 CS 与 C₂S 的反应生 成 C₃S₂;1460~1480 ℃发生的反应是 C₃S₂分解为 C₂S、 SiO₂及 C₂S 与 SiO₂的反应生成 CS。因此,1400~1480 ℃ 是 C₃S₂发生反应的主要温度段,在此温度段内,其含 量在 1460 ℃达到最大,为 39.2%。





Fig. 2 XRD patterns of sintered products at different temperatures without duration

表1 不同烧结温度下未保温烧结产物中 SiO₂和 CaO 含量 Table 1 Contents of SiO₂ and CaO in sintered products at different temperatures without duration

Tommerstung/°C	Mass fraction/%		
Temperature/ C	SiO ₂	CaO	
1350	10.1	7.8	
1400	1.5	1.1	
1460	0	0	
1480	0	0	



图 3 不同烧结温度下未保温烧结产物中硅酸钙的含量变化

Fig. 3 Contents of calcium silicate compounds in sintered products at different temperatures without duration

图 4 所示为 C/S 为 1.5、保温时间为 1 h 的条件下, 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,表2所列为烧结产物中 未反应 SiO2和 CaO 的含量。图 5 所示为生成的 CS、 $C_{2}S$ 和 $C_{3}S_{2}$ 含量变化。结合图 4、图 5 和表 2 可知, 在1300 ℃时,烧结产物物相成分主要为 CS 和 C₂S, 以及未参与反应的 SiO₂和 CaO,说明烧结温度低,物 料扩散缓慢,烧结原料未反应完全。当烧结温度升高 到 1400℃时, CS 含量由 31.9%下降到 16.8%, C₂S 含 量由 55.6%下降到 18.2%,并出现 C₃S₂物相,而且含 量达到 58.6%,成为主要物相。当温度升高到 1460 ℃ 时, C₃S₂含量达到最大值 75.6%, CS 和 C₂S 含量进一 步降低, C₃S₂的峰强随着温度的升高逐渐变强, 说明 随着温度升高,C₃S₂的结晶度越来越好,结晶趋于完 善。因此, 1300~1460 ℃是 C₃S₂生成的主要温度段。 继续升高温度到 1480 ℃时, C₃S₂ 物相消失, CS 和 C₂S 含量分别升高到 65.8%和 31.4%, 主要物相变为 CS 和 C₂S。因此, 1460~1480 ℃是 C₃S₂ 的分解温度段, 而

且分解速率很快。对比图 3 与图 5 不同烧结时间的烧 结产物各物相含量可知,在相同温度下,随着时间的 延长,C₃S₂的含量升高,这是由于保温时间较短时, 物料扩散缓慢,烧结原料未反应完全,延长保温时间, 可加快烧结反应进程,使烧结产物总体结晶度升高, 有利于C₃S₂生成,促进反应的进行。

根据图 5 可知, CS、C₂S 和 C₃S₂含量变化大致可 以分为两段,即 C₃S₂生成阶段和 C₃S₂分解阶段,其 中,1300~1460 ℃为 C₃S₂生成阶段,1460~1480 ℃为 C₃S₂分解阶段。C₃S₂的生成温度在保温 1 h 条件下比 不保温时低,说明在相同的烧结温度下,延长保温时 间有助于 Ca²⁺扩散到 SiO₂界面和晶格中,加快烧结反 应进程,促进固相反应的发生及 C₃S₂的生成。因此, 在相同温度条件下,保温 1 h 物料生成的 C₃S₂含量较 不保温物料中的高;相同烧结时间时,在 C₃S₂的生成 阶段,随着温度的升高,促进物料之间的扩散,加速 反应进行,C₃S₂含量也随之升高。





Fig. 4 XRD patterns of sintered products at different temperatures for 1 h

表 2 不同烧结温度下保温 1 h 烧结产物中 SiO₂和 CaO 含 量

Table 2 Content of SiO2 and CaO insintered
products at different sintering temperatures for 1 h

T/°C	Mass fraction/%	
Temperature/ C –	SiO ₂	CaO
1300	5.3	3.1
1400	0	0
1460	0	0
1480	0	0



图 5 不同烧结温度下保温 1 h 烧结产物中硅酸钙的含量变化

Fig. 5 Contents of calcium silicate compounds in sintered products at different temperatures for 1 h

2.3 C₃S₂的生成动力学

由图 5 中 C₃S₂含量变化可知,在 1300~1460 ℃是 C₃S₂的生成阶段,因此以 1300 ℃至 1460 ℃阶段 C₃S₂ 的含量变化分析 C₃S₂的生成动力学。图 6 所示为 C/S 为 1.5、保温时间为 1 h、烧结温度为 1340~1460 ℃条 件下烧结产物的 XRD 谱。同时对烧结产物中各物相 进行半定量分析,含量如图 7 所示。

本试验中采用 Coats-Redfern 法^[23]来确定反应模型和相应的方程式,见式(6):



图 6 不同烧结温度下保温 1 h 烧结产物 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of sintered products at different temperatures for 1 h



图 7 不同烧结温度下保温 1 h 烧结产物中的各物相含量 Fig. 7 Content of calcium silicate compounds in sintered products at different sintering temperatures for 1 h

$$\ln[g(\alpha)/T^2] = \ln[(RA/\beta E) \times (1 - 2RT/E)] - E/(RT)$$
(6)

式中: $g(\alpha)$ 为反应模型的积分形式; A为指前因子, s⁻¹; E为反应活化能, kJ/mol; R为摩尔气体常数, J/(℃·mol); T为反应温度, K; β 为升温速度, K/s。

对一般的反应温区, $E/(RT)\gg1$, $1-2RT/E\approx1$, 所 以式(6)右端第一项可看作常数, 以 $\ln[g(\alpha)/T^2]$ 对 T^{-1} 作图能得到一条直线, 根据斜率和截距求得反应活化 能 E 和指前因子 A, 其中线性关系较好者确定为该固 相反应的模型。

将C₃S₂的生成率α带入到表3的固相反应模型^[24] 中,并对曲线进行线性拟合,得到相关系数*R*²,如表

表3 不同固相反应速率模型 ⁻	下C ₃ S ₂ 生成的计算结果
----------------------------	--

Table 3 Calculated results of C ₃ S ₂ formation with different reaction rate mod	le	ls
--	----	----

3 所列。由表 3 可知, F2 模型的线性相关系数最高。 图 8 所示为根据 F2 模型得到的 C_3S_2 生成过程动力学 函数数据线性回归结果。根据斜率与截距可求出活化 能 *E* 与指前因子 *A* 分别为 339.67 kJ/mol 和 1.31×10^9 s⁻¹,在固-固相反应的指前因子的理论值 $1 \times 10^{6} \sim$ 1×10^{18} s⁻¹范围内^[25]。因此, C_3S_2 的生成属于二级反 应模型,此反应过程的控制环节是化学反应控制, C_3S_2 的生成动力学方程为式:

$$(1-\alpha)^{-1} - 1 = 1.31 \times 10^9 \times e^{-339670/(RT)} \times t$$
(7)

2.4 C₃S₂的稳定性

将 C/S 为 1.5、保温时间为 1 h,不同温度条件下的烧结产物与铝酸钠溶液(NaOH 浓度为 69.5 g/L(以 Na₂O 计),Na₂CO₃浓度为 38.6 g/L(以 Na₂O 计),Al₂O₃ 浓度为 64.5 g/L)在反应温度 80 ℃、反应时间 30 min、液固比为 10 条件下进行反应,并计算出硅酸钙反应率,反应率计算式(η)见式(8)。

$$\eta = \{(c_{\rm SiO_2} \times V) / [(m \times w_{\rm C_3S_2}) / M_{\rm C_3S_2} \times 2M_{\rm SiO_2} + (m \times w_{\rm C_2S}) / M_{\rm C_2S} \times M_{\rm SiO_2} + (m \times w_{\rm CS}) / M_{\rm CS} \times M_{\rm SiO_2}]\} \times 100\%$$
(8)

式中: η 为硅酸钙的反应率,%; c_{SiO_2} 为溶液中二氧 化硅浓度,g/L;V为溶液总体积,mL;m为烧结产 物质量,g; $w_{C_3S_2}$ 、 w_{C_2S} 和 w_{CS} 分别为烧结产物中C₃S₂、 C₂S和CS的含量,%; $M_{C_3S_2}$ 、 M_{C_2S} 、 M_{CS} 和 M_{SiO_2} 分别为 C₃S₂、C₂S、CS和SiO₂相对分子质量。

Item	Model	Symbol	$g(\alpha)$	$R_{\rm r}^2$
Nucleation model	Power law	P2	$\alpha^{1/2}$	0.8479
	Power law	Р3	$\alpha^{1/3}$	0.7469
	Power law	P4	$lpha^{1/4}$	0.9301
	Avrami-Erofeev	A2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	0.9622
	Avrami-Erofeev	A3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	0.9622
	Avrami-Erofeev	A4	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	0.9622
Diffusion model	1-D diffusion	D1	α^2	0.9301
	3-D diffusion Jander equation	D2	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	0.9537
	3-D Ginstling Brounstein	D3	$1-2/3\alpha - (1-\alpha)^{2/3}$	0.9462
	First order	F1	$-\ln(1-\alpha)$	0.9622
Reaction order and	Second order	F2	$(1-\alpha)^{-1}-1$	0.9766
geometric contraction model	Contracting area (cylinder)	R2	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	0.9486
	Contracting volume (sphere)	R3	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	0.9537





Fig. 8 Linear relationship for formation of C_3S_2 according to F2 model

图 9 所示为不同烧结温度下烧结产物反应后溶液 SiO₂浓度及硅酸钙反应率。结合图 9 和图 7 可知,随 着烧结温度的提高,烧结产物与铝酸钠溶液反应后 SiO_2 浓度和硅酸钙的反应率总体趋势是降低的, C_3S_2 的含量整体呈上升趋势,C₂S和CS含量整体呈下降趋 势,说明烧结产物在铝酸钠溶液中的稳定性随着 C₃S₂ 含量的升高而增强,进一步说明 C₃S₂ 的稳定性强于 C₂S和CS。在1360~1380℃温度段内,SiO₂浓度和硅 酸钙反应率略有上升,通过观察硅酸钙物相的含量变 化,SiO2浓度和硅酸钙反应率的变化趋势与固相中CS 含量的变化趋势一致,在1360~1380℃温度段内,部 分 C₂S 转化为 CS, C₂S 含量降低, CS 含量升高, 同 时反应液中的 SiO₂浓度升高,硅酸钙反应率变大,说 明 C₂S 的稳定性强于 CS 的。因此, 硅酸钙化合物的 稳定性顺序为: C₃S₂>C₂S>CS, 这与热力学分析结 果相一致。



图 9 不同烧结温度下烧结产物反应后 SiO₂ 浓度及硅酸钙 反应率

Fig. 9 Calcium silicate reaction ratio of sintered products and SiO₂ concentration in leached solution at different sintering temperatures

3 结论

1) 在 CaO-SiO₂ 二元体系中, C/S 为 1.5 物料的非 等温烧结过程主要分为 CS 和 C₂S 的生成与转化、CS 和 C₂S 转化成 C₃S₂ 以及 C₃S₂ 分解为 C₂S 和 CS 三个阶 段;烧结温度为 1460 ℃,保温 1 h 时,烧结产物中 C₃S₂含量达到最高值 75.6%;延长保温时间促进 C₃S₂ 的生成。

2) C_3S_2 的生成反应控制步骤为二级化学反应控制,其活化能为 339.67 kJ/mol,指前因子为 1.31×10^9 s⁻¹,生成动力学方程为 $(1-\alpha)^{-1}-1=1.31 \times 10^9 \times e^{-339670/(RT)} \times t_o$

3) 烧结产物在铝酸钠溶液中的稳定性随着 C_3S_2 含量的升高而增强,硅酸钙化合物的稳定性顺序为: $C_3S_2 > C_2S > CS$ 。

REFERENCES

- RICARDO S, FRANCO Z. Recycling of hydratiod cement pastes by synthesis of α'_H-C₂S[J]. Cement and Concrete Research, 2017, 100: 398–412.
- [2] LARBI K, MARTIN C, PIERRE C. Synthesis of α'_L-C₂S cement from fly-ash using the hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181: 593–601.
- [3] CEKDAR V. Zeolite decoratiod highly porous acicular calcium silicate ceramics[J]. Ceramics International, 2014, 40(8): 11925–11932.
- [4] LINK L, CHANG J, ZENG Y, QIAN W J. Preparation of macroporous calcium silicate ceramics[J]. Materials Letters, 2004, 58(15): 2109–2113.

GUO Xi-yao, MA Shu-hua, LÜ Song-qing, ZHENG Shi-li, ZOU Xing. Preparation of xonotlite using red mud and fly ash after removal alumina as raw materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(2): 534–544.

- [6] LI H, CHANG J. Stimulation of proangiogenesis by calcium silicate bioactive ceramic[J]. Acta Biomaterialia, 2013, 9(2): 5379–5389.
- [7] CHEN C C, HO C C, LIN S Y, DING S J. Green synthesis of calcium silicate bioceramicpowders[J]. Ceramics

2969

International, 2015, 41(4): 5445–5453.

- [8] LONG L H, CHEN L D, BAI S Q, CHANG J, LIN K L. Preparation of dense β-CaSiO₃ ceramic with high mechanical strength and HAp formation ability in simulated body fluid[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(9): 1701–1706.
- [9] 朱宏扬, 尹光福, 吴 江, 陈显春. 溶胶-凝胶法制备硅酸
 钙及其体外生物活性的研究[J]. 生物医学工程研究, 2008, 27(1): 9-12.

ZHU Hong-yang, YIN Guang-fu, WU Jiang, CHEN Xian-chun. In vitro bioactivity of calcium silicate prepared by sol-gel process[J]. Biomedical Engineering Research, 2008, 27(1): 9–12.

[10] 刘孟彬,李 蔚,杨爱霞.共沉淀法低温合成β-CaSiO₃纳
 米粉体[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2011, 37(3):
 315-319.

LIU Meng-bin, LI Wei, YANG Ai-xia. Low temperature preparation of β -CaSiO₃ nanopowder via coprecipitation process[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science), 2011, 37(3): 315–319.

- [11] 佟 钰, 王 朔, 马秀梅. 水化硅酸钙的晶型调控及其对吸/放湿性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(1): 83-87.
 TONG Yu, WANG Shuo, MA Xiu-mei. Crystallinity regulation of calcium silicate hydratio and its influence on moisture absorption/desorption properties[J]. Silicate Bulletin, 2019, 38(1): 83-87.
- [12] 李小斌, 徐华军, 刘桂华, 彭志宏, 周秋生, 刘云峰. 氧化 铝熟料溶出过程中 SiO₂ 的行为[J]. 过程工程学报, 2006, 6(3): 431-434.
 LI Xiao-bin, XU Hua-jun, LIU Gui-hua, PENG Zhi-hong, ZHOU Qiu-sheng, LIU Yun-feng. Behavior of SiO₂ during leaching process of alumina sinter[J]. Journal of Process
- Engineering, 2006, 6(3): 431-434.
 [13] 王 波,刘佳佳,孙会兰,马东东.降温速度对 y-2CaO·SiO₂ 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 ratio on decomposition property and crystal structure of y-2CaO·SiO₂[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(8): 1817-1822.
- [14] SUN H L, WANG B, ZHANG J X, ZONG S F, LIU J J. Secondary reaction mechanism of leaching process of calcium aluminate slag[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(4): 1334–1340.
- [15] YU H Y, PAN X L, WANG B, ZHANG W, SUN H L, BI S

W. 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.

- [16] 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. High-temperature metallogenic mechanism and leaching property of calcium aluminate clinker with B₂O₃[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(6): 1663-1670.
- [17] YU H Y, PAN X L, DONG K W, WU Y. Effect of P addition on mineral transition of CaO-Al₂O₃-SiO₂ system during high-temperature sintering[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(3): 650–656.
- [18] ARLYUK B I. Study of an effect of a nepheline raw material composition on process parameters of alumina production by the sintering methods[J]. Light Metals,1994: 59–66.
- [19] LIU G H, LI X B, PENG Z H, ZHOU Q S. Behavior of calcium silicate in leaching process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2003, 13(1): 213–216.
- [20] 张 明,肖 伟,彭志宏,周秋生,李小斌.高铁一水硬 铝石型铝土矿的低钙比烧结[J].中国有色金属学报,2008, 18(10): 1903-1908.
 ZHANG Ming, XIAO Wei, PENG Zhi-hong, ZHOU Qiu-sheng, LI Xiao-bin. Sintering process of diasporic bauxite with high iron content at low ratio of lime to silica for alumina production[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(10): 1903-1908.
- [21] 刘 伟. 氧化铝熟料制备的基础理论和工艺[D]. 长沙:
 中南大学, 2011.
 LIU Wei. Basic theory and technology of alumina clinker

preparation[D]. Changsha: Central South University, 2011.

- [22] ZHOU X, LIU D, BU H L, DENG L L, LIU H M, YUAN P, DU P X, SONG H Z. XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review[J]. Solid Earth Sciences, 2018, 3(1): 16–29.
- [23] VYAZOVKIN S, WIGHT C A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermaldata[J]. Thermochim Acta, 1999, 340(1): 53-68.
- [24] 朱航宇,李正邦,王堇青.CaCO3与MoO3固相反应机理[J]. 过程工程学报,2012,12(2):227-230.

ZHU Hang-yu, LI Zheng-bang, WANG Jin-qing. Mechanism of solid state reaction between CaCO₃ and MoO₃[J]. Journal of Process Engineering, 2012, 12(2): 227–230.

[25] TAZUDDIN, AIYER H N, CHATTERJEE A. Phase equilibria studies of CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-MgO system using CALPHAD[J]. Calphad, 2018, 60: 116–125.

Formation mechanism and stability of 3CaO·2SiO₂ during high-temperature solid-state reaction

PEI Jian-nan^{1, 2}, PAN Xiao-lin^{1, 2}, CUI Wei-xue², YU Hai-yan^{1, 2}, TU Gan-feng^{1, 2}

(1. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: In order to reduce the lime addition and improve the stability of calcium silicates in alumina production by the sinter process, the formation kinetics, transformation mechanism and stability of $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2(\text{C}_3\text{S}_2)$ during high-temperature sintering process were investigated. The results show that the non-isothermal sintering process can be divided into three stages in the CaO-SiO₂ binary system with the CaO to SiO₂ molar ratio (C/S) of 1.5:1, the formation and transformation of CaO·SiO₂ (CS) and 2CaO·SiO₂ (C₂S), the transformation of CS and C₂S into C₃S₂, and the decomposition of C₃S₂ into C₂S and CS. The content of C₃S₂ in the sintered product reaches the highest value of 75.6% when the sintering temperature is 1460 °C and the holding time is 1 h. The prolonging of holding time can promote the formation of C₃S₂ and reduce its generation temperature. The formation process of C₃S₂ follows the second-order chemical reaction model, and the corresponding apparent activation energy and the pre-exponential factor are 339.67 kJ/mol and $1.31 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, respectively. The stability of the sintered products in sodium aluminate solution increases with the increase of C₃S₂ content, and the stability order of calcium silicate compounds is C₃S₂>C₂S>CS. **Key words:** calcium silicate; solid state reaction; formation kinetics; stability; sinter process

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

Received date: 2020-03-09; 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)