文章编号:1004-0609(2009)12-2243-08

高铁三水铝石型铝土矿烧结过程中氧化铝反应热力学

朱忠平,姜涛,李光辉,黄柱成

(中南大学 资源加工与生物工程学院,长沙 410083)

摘 要:研究了高铁三水铝石型铝土矿烧结过程中 Al₂O₃ 与 CaCO₃、CaO、SiO₂ 及 FeO 反应的热力学规律。结果 表明:在 1 473~1 673 K 温度下, Al₂O₃比 Fe₂O₃更易与 CaCO₃反应; Al₂O₃与铁酸钙(2CaO·Fe₂O₃和 CaO·Fe₂O₃) 反应不能生成 3CaO·Al₂O₃,当烧结温度大于 1000 K 时,可以与 2CaO·Fe₂O₃ 反应生成 12CaO·7Al₂O₃,SiO₂ 比 Al₂O₃ 更易与 CaO 结合 Al₂O₃与 SiO₂直接反应生成硅酸铝的可能性较小 当烧结温度为 1 473~1 673 K 时 除 CaO·2Al₂O₃ 和 CaO·Al₂O₃不能向 3CaO·SiO₂转变外,其余铝酸钙均可在 SiO₂的作用下向硅酸钙转变 2CaO·Al₂O₃·SiO₂是 CaO、 Al₂O₃和 SiO₂三者直接反应的产物,不能由硅酸钙和铝酸钙相互反应生成; CaO、Fe₂O₃、Al₂O₃和 SiO₂四元矿物 存在时,烧结过程优先生成 2CaO·Al₂O₃·SiO₂和 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃, 这与烧结实验结果相符。

关键词:三水铝石; 铝土矿;铁矿石;烧结;氧化铝 中图法分类号: TF521; TF821 文献标识: A

Thermodynamics of reaction of alumina during sintering process of high-iron gibbsite-type bauxite

ZHU Zhong-ping, JIANG Tao, LI Guang-hui, HUANG Zhu-cheng

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The thermodynamics of the reactions of alumina(Al₂O₃) with CaCO₃, CaO, SiO₂ and FeO in the sintering process of high-iron gibbsite-type bauxite was investigated. The results show that alumina reacts with calcium carbonate much easier than ferri oxide(Fe₂O₃) at the industrial sintering temperature of 1 473-1 673 K. Alumina can not react with calcium ferrites(2CaO·Fe₂O₃ and CaO·Fe₂O₃) to form 3CaO·Al₂O₃, but when temperature is over 1 000 K alumina reacts with 2CaO·Fe₂O₃ to form 12CaO·7Al₂O₃. SiO₂ reacts with CaO much easier than Al₂O₃. The possibility of alumina silicate from direct reaction of Al₂O₃ with SiO₂ is little. Except for CaO·2Al₂O₃ and CaO·Al₂O₃, the other calcium aluminates can transform into calcium silicate by reacting with SiO₂. Gehlenite(2CaO·Al₂O₃·SiO₂) can not be formed from the reaction of calcium silicate(CaO·SiO₂) with calcium aluminate(CaO·Al₂O₃), but it can be directly formed from the reaction of CaO, Al₂O₃ and SiO₂. When CaO, Fe₂O₃, Al₂O₃ and SiO₂ coexist in the sintering process, they are more likely to form ternary compound 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ and 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃, which is consistent with the sintering results in laboratory.

Key words: gibbsite; bauxite; iron ore; sintering; alumina

随着我国经济的快速发展,对支持国民经济可持 续发展的第一、二大金属铁、铝的消耗也越来越大, 铁矿和铝土矿的资源供应量严重短缺[1-3]。20世纪80 年代,我国在广西等地发现大量高铁三水铝石型铝土 矿(以下简称为高铁铝土矿),资源储量超过 1.6 亿 t。 该矿中铝、铁含量较低(总铁含量 24%~37% , Al_2O_3 含量 20%~37%)、铝硅比较低(A/S=2.6~5.4),而且由 于铁矿物与铝矿物嵌布粒度细,相互胶结,矿物的单

基金项目:国家杰出青年科学基金资助项目(50725416)

收稿日期:2009-02-16;修订日期:2009-06-24

通信作者:朱忠平,讲师,博士研究生;电话:0731-88879622; E-mail:zhuzp@mail.csu.edu.cn

体解离性能极差,难以选别,若以单一铁矿或铝土矿 开发,均未达到一般冶炼品位要求^[1]。但由于该矿含 有价金属品种多(主要含铁、铝、钒、镓、锰和钛等), 国内外科研工作者一直没有间断对此矿的研究。

东北大学对广西高铁铝土矿"高炉冶炼 炉渣浸出提铝"工艺的研究表明,通过严格控制造渣条件,可在炼铁高炉中实现铁铝的有效分离^[4]。本课题组^[5]针对该矿的烧结特性进行了系统的研究,结果表明:高铁铝土矿超高碱度烧结矿,机械强度高,还原性能良好,基本能满足高炉冶炼要求。在烧结过程中,一般通过添加大量的石灰石熔剂,以使烧结混合料中的氧化铁转化为铁酸钙,氧化铝转化铝酸钙。氧化铁在烧结过程中的行为已有研究^[6],本文作者基于已有热力学数据^[7-13],对氧化铝在烧结过程中的反应行为进行分析研究。

1 热力学分析

1.1 Al₂O₃与含钙化合物的反应

烧结过程中涉及的含钙化合物主要有碳酸钙、氧化钙、铝酸钙、铁酸钙和硅酸钙等。在高铁铝土矿与石灰石的烧结过程中,高铁铝土矿中的 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 均与碳酸钙发生化学反应生成相应的铝酸盐和铁酸盐。在 Al_2O_3 —CaO— Fe_2O_3 系中,烧结过程同时存在 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 与 $CaCO_3$ 的反应,其反应方程式如下:

$$CaCO3+Al2O3=CaO·Al2O3+CO2$$
 (1)

$$CaCO3+Fe2O3=CaO\cdot Fe2O3+CO2$$
 (2)

经热力学计算,其吉布斯自由能(ΔG)与温度(T) 的关系如图 1 所示。由图 1 可知: Al_2O_3 、 Fe_2O_3 与 $CaCO_3$ 反应的吉布斯自由能都随温度的升高而降低,在正常烧结过程中(由于 1 200 K 以上 $CaCO_3$ 发生分解,因而 1 200 K 以上没有作曲线),反应(1)和(2)均能自动向右进行,生成相应的铝酸钙和铁酸钙;在同一温度下, Al_2O_3 与 $CaCO_3$ 反应的吉布斯自由能比 Fe_2O_3 与 $CaCO_3$ 反应的更负。在 1 473~1 673 K 烧结温度下, $CaCO_3$ 实际已发生分解,因此,在以下的分析中只按 CaO考虑。

由于烧结的最终目的是要满足高炉需要的烧结矿,使铁铝在高炉冶炼过程中分离后,再由炉渣浸出提取氧化铝。如果不考虑炉渣中 MgO 和 TiO_2 等少量组分,则炉渣可简化为 $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ 三元系。在该三元系中的含铝矿物中,只有 $12CaO\text{-}7Al_2O_3(C_{12}A_7)$

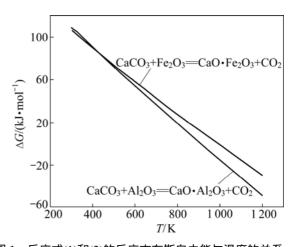


图 1 反应式(1)和(2)的反应吉布斯自由能与温度的关系 **Fig.1** Relationship between Gibbs free energy changes of reactions (1) and (2) and temperature

能完全溶于碳酸钠溶液中, $3CaO\cdot Al_2O_3(C_3A)$ 和 $CaO\cdot Al_2O_3(CA)$ 溶解速度较慢,而 $2CaO\cdot Al_2O_3\cdot SiO_2$ (C_2AS) 等矿物则完全不溶。假定高炉不再添加熔剂,则烧结配料时应按照高炉冶炼和炉渣浸出的要求,考虑尽量避免这些三元化合物的生成,并应使 Al_2O_3 尽可能地形成 $C_{12}A_7$,且避开 C_2AS 的初晶区。 Al_2O_3 与 CaO 反应生成 C_3A 、 $C_{12}A_7$ 、CA、 $CaO\cdot 2Al_2O_3(CA_2)$ 的方程式如下:

$$3CaO+Al2O3=3CaO·Al2O3$$
 (3)

$$12/7$$
CaO+Al₂O₃= $(1/7)12$ CaO·7Al₂O₃ (4)

$$CaO+Al_2O_3=CaO\cdot Al_2O_3$$
 (5)

$$1/2\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = (1/2)\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$$
 (6)

反应式(3)~(6)的反应吉布斯自由能与温度的关系 如图 2 所示。由图 2 可知, Al_2O_3 与 CaO 反应的吉布

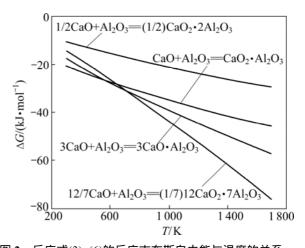


图 2 反应式(3)~(6)的反应吉布斯自由能与温度的关系 Fig.2 Relationship between Gibbs free energy changes of reactions (3)-(6) and temperature

斯自由能随着温度的升高而降低,在正常烧结温度区间($1473\sim1673$ K,下同)下,反应(3) \sim (6)均能自动向右进行,生成相应的铝酸钙;在热力学上,在同一烧结温度下,1 mol Al_2O_3 与 CaO 生成铝酸钙由易至难的顺序为: $C_{12}A_7$ 、 C_3A 、CA 和 CA_2 。

当原料中 CaO 用量不足时,多余的 Al_2O_3 可能会与新生成的高钙铝比(CaO 与 Al_2O_3 摩尔比)的铝酸钙向低钙铝比的铝酸钙转变,其反应方程式如下:

$$(4/3)3CaO\cdot Al_2O_3 + Al_2O_3 = (1/3)12CaO\cdot 7Al_2O_3$$
 (7)

$$(1/2)3CaO \cdot Al_2O_3 + Al_2O_3 = (3/2)CaO \cdot Al_2O_3$$
 (8)

$$(1/5)3CaO\cdot Al_2O_3 + Al_2O_3 = (3/5)CaO\cdot 2Al_2O_3$$
 (9)

$$(1/5)12CaO\cdot7Al_2O_3+Al_2O_3=(12/5)CaO\cdotAl_2O_3$$
 (10)

$$(1/17)12CaO\cdot7Al_2O_3+Al_2O_3=(12/17)CaO\cdot2Al_2O_3$$
 (11)

$$CaO \cdot Al_2O_3 + Al_2O_3 = CaO \cdot 2Al_2O_3 \tag{12}$$

反应式(7)~(12)的反应吉布斯自由能与温度的关系如图 3 所示。由图 3 可知,在正常烧结温度下,反应式(7)~(12)的反应吉布斯自由能均为负,反应均能向右进行,生成相应的低钙铝比的铝酸钙;除反应式(9)和(10)外,其余反应式的吉布斯自由能随着温度的升高而更负;在热力学上,在正常烧结温度下,各反应式由易到难进行的顺序依次为(7)、(8)、(9)、(10)、(11)和(12)。对比图(2)和(3),在热力学上, Al_2O_3 与 CaO 反应更容易生成 $C_{12}A_{70}$ 。

在高铁铝土矿烧结过程中, SiO_2 在烧结过程中可能与 CaO 形成 $CaO \cdot SiO_2(CS)$ 、 $3CaO \cdot 2SiO_2(C_3S_2)$ 、 $2CaO \cdot SiO_2(C_2S)$ 、和 $3CaO \cdot SiO_2(C_3S)$,其相应的反应吉布斯自由能随温度的变化曲线见图 4。

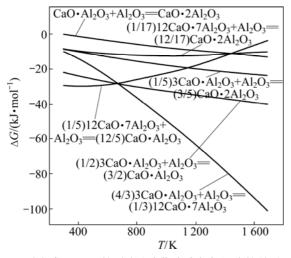


图 3 反应式(7)~(12)的反应吉布斯自由能与温度的关系 **Fig.3** Relationship between Gibbs free energy changes of reactions (7)—(12) and temperature

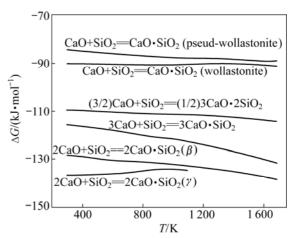


图 4 硅酸钙的吉布斯自由能与温度的关系

Fig.4 Relationship between Gibbs free energy changes of calcium silicate and temperature

由图 4 可知:在热力学上,当温度低于 1 100 K 时,SiO₂与 CaO 先形成 γ -C₂S,当温度高于 1 100 K 时,SiO₂与 CaO 先形成 β -C₂S;在正常烧结温度下, 在热力学上,硅酸钙形成的先后顺序为 C₂S,C₃S,C₃S₂, CS。

由于 SiO_2 的酸性比 Al_2O_3 的强,因此,新生成的铝酸钙有可能与 SiO_2 反应生成硅酸钙和铝氧化物,其可能反应见反应式(13)~(28),其相应的反应吉布斯自由能随温度的变化曲线如图 5 所示。

$$(3)$$
CaO·2Al₂O₃+SiO₂=3CaO·SiO₂+6Al₂O₃ (13)

$$(3)CaO \cdot Al_2O_3 + SiO_2 = 3CaO \cdot SiO_2 + 3Al_2O_3$$

$$(14)$$

$$(1/4)12CaO \cdot 7Al_2O_3 + SiO_2 = 3CaO \cdot SiO_2 + 7/4Al_2O_3$$
 (15)

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + SiO_2 = 3CaO \cdot SiO_2 + Al_2O_3$$
(16)

$$(2)$$
CaO·2Al₂O₃+SiO₂=2CaO·SiO₂+4Al₂O₃ (17)

$$(2)CaO\cdot Al_2O_3+SiO_2=2CaO\cdot SiO_2+2Al_2O_3$$
(18)

$$(1/6)12CaO \cdot 7Al_2O_3 + SiO_2 = 2CaO \cdot SiO_2 + 7/6Al_2O_3$$
 (19)

$$(2/3)3CaO\cdot Al_2O_3+SiO_2=2CaO\cdot SiO_2+2/3Al_2O_3$$
 (20)

$$(3/2)$$
CaO·2Al₂O₃+SiO₂= $(1/2)$ 3CaO·2SiO₂+3Al₂O₃ (21)

(3/2)CaO·Al₂O₃+SiO₂=

$$(1/2)3CaO\cdot 2SiO_2 + (3/2)Al_2O_3$$
 (22)

 $(1/8)12CaO\cdot7Al_2O_3+SiO_2=$

$$(1/2)3CaO\cdot 2SiO_2 + 7/8Al_2O_3$$
 (23)

 $(1/2)3CaO\cdot Al_2O_3+SiO_2=(1/2)3CaO\cdot 2SiO_2+1/2Al_2O_3$ (24)

$$CaO \cdot 2Al_2O_3 + SiO_2 = CaO \cdot SiO_2 + 2Al_2O_3$$
 (25)

$$CaO \cdot Al_2O_3 + SiO_2 = CaO \cdot SiO_2 + Al_2O_3$$
 (26)

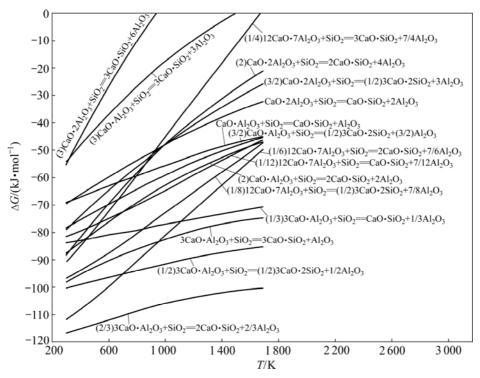


图 5 反应式(13)~(28)的反应吉布斯自由能与温度的关系

Fig.5 Relationship between Gibbs free energy changes of reactions (13)–(28) and temperature

$$(1/12)12CaO\cdot7Al_2O_3+SiO_2=CaO\cdotSiO_2+7/12Al_2O_3$$
 (27)

$$(1/3)3CaO\cdot Al_2O_3+SiO_2=CaO\cdot SiO_2+1/3Al_2O_3$$
 (28)

由图 5 可知:反应的吉布斯自由能均随着温度的升高而增加;在正常烧结温度下,反应式(13)不可能发生,也即钙铝比最低的铝酸钙不能向钙硅比(CaO 与 SiO_2 摩尔比)最高的硅酸钙转变,当温度在 1500 K 以上时,反应式(14)的吉布斯自由能也大于 0,反应也不会向右进行,其余铝酸钙均能与 SiO_2 生成硅酸钙;在热力学上,在正常烧结温度下, SiO_2 与铝酸钙反应的顺序是先与 C_3A ,然后与 $C_{12}A_7$ 、CA 和 CA_2 反应,也即先与高钙铝比铝酸钙反应再与低钙铝比铝酸钙反应。

由图 $2\sim5$ 可知,在热力学上,当有 CaO、 SiO_2 和 Al_2O_3 同时存在时,在不考虑形成三元化合物的情况下,更容易先生成 C_2S ,然后是 $C_{12}A_7$ 。

由图 1 可知,反应式(1)比(2)的吉布斯自由能更负,因此,从热力学上分析, Fe_2O_3 与 $CaCO_3$ 反应只能在 Al_2O_3 与 $CaCO_3$ 反应后有剩余 $CaCO_3$ 的条件下才能进行。当 $CaCO_3$ 不足时,新生成的铁酸钙有可能向铝酸钙转变,其反应如下:

$$(3)CaO \cdot Fe_2O_3 + Al_2O_3 = 3CaO \cdot Al_2O_3 + 3Fe_2O_3$$
 (29)

$$(3/2)2CaO \cdot Fe_2O_3 + Al_2O_3 = 3CaO \cdot Al_2O_3 + 3/2Fe_2O_3$$
 (30)

(12/7)CaO·Fe₂O₃+Al₂O₃=

$$(1/7)12CaO\cdot7Al_2O_3+12/7Fe_2O_3$$
 (31)

 $(6/7)2CaO \cdot Fe_2O_3 + Al_2O_3 =$

$$(1/7)12CaO·7Al_2O_3+6/7Fe_2O_3$$
 (32)

$$CaO \cdot Fe_2O_3 + Al_2O_3 = CaO \cdot Al_2O_3 + Fe_2O_3$$
(33)

$$(1/2)2CaO \cdot Fe_2O_3 + Al_2O_3 = CaO \cdot Al_2O_3 + (1/2)Fe_2O_3$$
 (34)

(1/2)CaO·Fe₂O₃+Al₂O₃=

$$(1/2)$$
CaO·2Al₂O₃+ $(1/2)$ Fe₂O₃ (35)

 $(1/4)2CaO \cdot Fe_2O_3 + Al_2O_3 =$

$$(1/2)$$
CaO·2Al₂O₃+ $(1/4)$ Fe₂O₃ (36)

反应式(29)~(36)的反应吉布斯自由能与温度的关系如图 6 所示。由图 6 可知: Al_2O_3 不能置换铁酸钙中的 Fe_2O_3 生成 C_3A ;也不能置换 $CaO\cdot Fe_2O_3(CF)$ 中的 Fe_2O_3 生成 $C_{12}A_7$,但当温度大于 1 000 K 以上时,可以将 $2CaO\cdot Fe_2O_3(C_2F)$ 中的 Fe_2O_3 置换生成 $C_{12}A_7$;温度越高,反应的吉布斯自由能越负; Al_2O_3 可以与 CF 和 C_2F 生成 CA 或 CA_2 ,且随着温度的升高,反应的吉布斯自由能更负。由于在热力学上, Fe_2O_3 与 CaO 反应更容易生成 C_2F (见图 7),因此,在正常烧结温度下,当原料中配 CaO 充足时,反应产物最终为 $C_{12}A_7$ 。

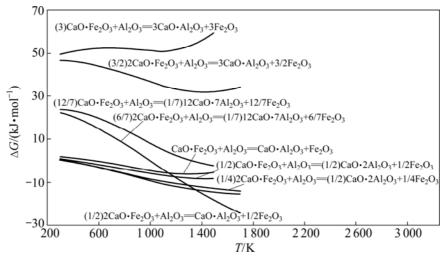


图 6 反应式(29)~(36)的反应吉布斯自由能与温度的关系

Fig.6 Relationship between Gibbs free energy changes of reactions (29)–(36) and temperature

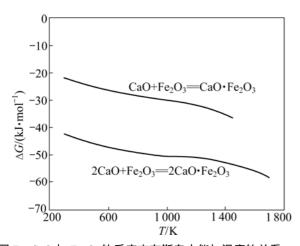


图 7 CaO 与 Fe_2O_3 的反应吉布斯自由能与温度的关系 Fig.7 Relationship between Gibbs free energy changes of reactions CaO and Fe_2O_3 and temperature

1.2 Al₂O₃与 SiO₂的反应

 SiO_2 主要来自高铁铝土矿和焦粉灰分, Al_2O_3 与 SiO_2 反应可生成的硅酸盐有 $Al_2O_3\cdot 2SiO_2(AS_2)$ 、 $Al_2O_3\cdot SiO_2(AS)$ 红柱石、AS 蓝晶石、AS 硅线石、 $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2(A_3S_2)$ 。热力学计算表明,在烧结条件下, Al_2O_3 与 SiO_2 反应不可能生成 AS_2 。 其余各反应的方程式如下:

$$Al_2O_3+SiO_2=Al_2O_3\cdot SiO_2$$
(蓝晶石) (37)

$$Al_2O_3+SiO_2=Al_2O_3\cdot SiO_2$$
(硅线石) (38)

$$Al_2O_3+SiO_2=Al_2O_3\cdot SiO_2$$
(红柱石) (39)

$$Al_2O_3+2/3SiO_2=(1/3)3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$$
 (40)

反应式(37)~(40)的反应吉布斯自由能与温度的关系如图 8 所示。由图 8 可知:在正常烧结温度下,反应式(37)的吉布斯自由能大于零,反应不可能发生;反应式(38)和(39)的吉布斯自由能受温度的变化很小;反应式(40)的吉布斯自由能随着温度的升高而降低。从热力学上分析,在正常烧结温度下,生成硅酸铝由难至易的顺序为 A_3S_2 , AS 红柱石和 AS 硅线石。在有 CaO 存在时,由图 2 及 4 可知,CaO 与 SiO_2 和 Al_2O_3 反应更容易先生成 C_2S ,然后是 $C_{12}A_7$ 。因此,在烧结过程中,在热力学上硅酸铝形成的可能性较小。

1.3 Al₂O₃与 FeO 的反应

在高铁铝土矿的烧结过程中, Al_2O_3 还有可能与烧结过程中产生的富氏体(FeO)发生反应,生成

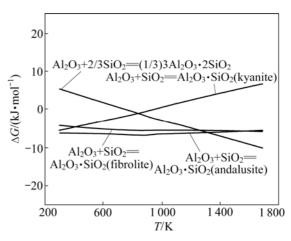


图 8 反应式(37)~(40)的反应吉布斯自由能与温度的关系 **Fig.8** Relationship between Gibbs free energy changes of reactions (37)–(40) and temperature

FeO·Al₂O₃, 其化学反应方程式如下:

$$Al_2O_3 + FeO = FeO \cdot Al_2O_3 \tag{41}$$

反应式(41)的反应吉布斯自由能与温度的关系如图 9 所示。由图 9 可知:在正常烧结温度下,吉布斯自由能为负,反应式(41)可以向右进行,生成 $FeO\cdot Al_2O_3$;反应式(41)的反应吉布斯自由能随着烧结温度的升高而升高,在热力学上,烧结温度越高,反应进行的趋势越低。

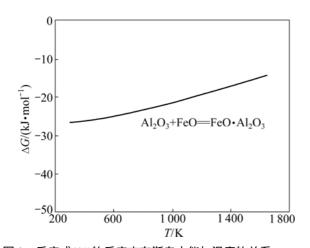


图 9 反应式(41)的反应吉布斯自由能与温度的关系 Fig.9 Relationship between Gibbs free energy changes of

1.4 三元化合物

reactions (41) and temperature

烧结过程 CaO、 Al_2O_3 、 SiO_2 生成的三元化合物 主要有 C_2AS 、 CAS_2 、CAS 和 C_3AS_3 。 其反应方程式 如下:

$$Al_2O_3 + 2CaO + SiO_2 = 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$$
 (42)

$$1/2Al_2O_3+1/2CaO+SiO_2=(1/2)CaO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2$$
 (43)

$$Al_2O_3+CaO+SiO_2=CaO\cdot Al_2O_3\cdot SiO_2$$
 (44)

Al₂O₃+2CaO+SiO₂=2CaO·Al₂O₃·SiO₂(钙铝黄长石) (45)

$$1/3Al_2O_3+CaO+SiO_2=(1/3)3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3SiO_2$$
 (46)

除此之外, CaO、Al₂O₃、Fe₂O₃ 还可以生成 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃(C₄AF), 其反应式如下:

$$4CaO +Al_2O_3+Fe_2O_3=4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$$
 (47)

反应式(42)~(47)的反应吉布斯自由能与温度的关系如图 10 所示。由图 10 可知:除反应式(46)外,反应式(42)~(47)的吉布斯自由能随温度的升高而更负;在热力学上,在 1 473 K 烧结温度下,三元化合物的生成由难至易的顺序为 C_2AS (钙铝黄长石)、 C_4AF 、CAS、 C_3AS_3 、 C_2AS 、 CAS_2 。

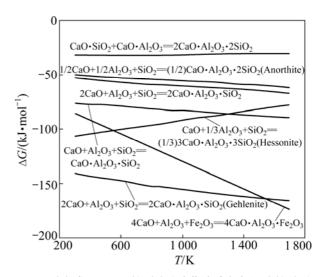


图 10 反应式(42)~(46)的反应吉布斯自由能与温度的关系 Fig.10 Relationship between Gibbs free energy changes of reactions (42)-(46) and temperature

C2AS 也可能由 CA 和 CS 反应生成,其吉布斯自 由能与温度的关系曲线如图 10 所示。由图 10 可知, 反应式(45)的吉布斯自由能比 CA 和 CS 反应生成 C2AS 的吉布斯自由能负得多,因此,从热力学角度分 析,烧结矿中的C₂AS 不是由二元化合物CA 和CS 反 应的结果,而是 Al_2O_3 、CaO、 SiO_2 三者直接反应的 产物。周秋生等[14]认为, C4AF 不能由铁酸钙和铝酸 钠相互反应产生,而可能是 CaO、Al₂O₃和 Fe₂O₃三 者直接反应的产物。由图 1~10 中的热力学分析可知, Al2O3更容易与 Fe2O3、SiO2、CaO 生成 C2AS 和 C4AF, 因此,高铁铝土矿烧结矿有较好的冷强度,这在烧结 实验中得到了验证^[5]。因此,在添加 CaO 的氧化气氛 烧结过程中,不经高炉冶炼而直接生成 C12A2 的可能 性很小。假定高炉冶炼时不再添加石灰石熔剂,按照 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元相图中 2CaO·SiO₂-12CaO·7Al₂O₃ 线上化学组分进行烧结配料,经高炉冶炼渣铁分离除 铁后,从热力学角度可以使炉渣中 SiO₂ 全部转换成 C₂S, Al₂O₃以 C₁₂A₇形式存在, 从而使 Al₂O₃得到尽 可能高的回收率。李殷泰等[4]证实,经过"高炉冶炼 炉渣浸出提铝"工艺,通过严格控制烧结配料及高 炉操作,可以使炉渣的最终成分为 C_2S 和 $C_{12}A_7$,从 而实现铝铁综合回收利用。

2 实验结果

采用 Al₂O₃ 含量 26.35%, 总铁含量 31.22%, 铝

硅比(A/S)3.17 的广西某高铁铝土矿进行烧结试验。该 铝土矿中铝的赋存矿物中主要为三水铝石、针赤铁矿 中以类质同像存在的 Al₂O₃、高岭石和一水硬铝石, 分别占矿石中总 Al₂O₃的 45.02%、23.68%、23.14%和 8.16%;铁矿物主要为针赤铁矿,占矿石中总铁物量 的 98.60%; 硅矿物主要为铝硅酸盐, 占 96.51%。试 验时将高铁三水铝石型铝土矿、焦粉、石灰石、返矿 按烧结矿二元碱度 4.0、焦粉用量 8.0%组成混合料, 混合料水分按照 9.0%添加, 经一次混合、二次圆筒混 合机混合制粒 3 min ,然后在 d200 x 640 mm 烧结杯中 进行烧结试验。试验条件为:点火温度1050~1150 、 点火时间 1.5 min、点火负压 5 kPa、烧结负压 10 kPa。 图 11 为烧结矿的 XRD 谱。由图 11 可知,烧结矿主 要成分为铁铝酸钙、铝铁酸钙、铁氧富氏体、赤铁矿、 磁铁矿和二氧化硅。XRD 分析表明:烧结矿中的铁铝 酸钙分子式为 $Ca_2(Fe_{1.33}Al_{0.67})_2O_5$, 铝铁酸钙分子式为 Ca₂(Al_{1.66}Fe_{0.40}Si_{0.94})₃O₇, 其分子式为 C₂AS 中的 Al₂O₃ 和 SiO_2 被一部分 Fe_2O_3 所取代的结果。因而,可以 认为烧结过程中形成 C_2AS ,这与热力学分析结果相 一致。

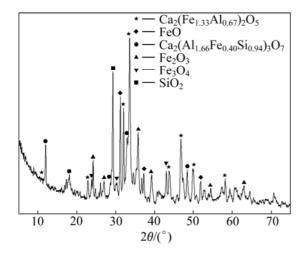


图 11 烧结矿的 XRD 谱

Fig.11 XRD pattern of sintering ore

3 结论

1) 在烧结条件下, Al_2O_3 比 Fe_2O_3 更易与 $CaCO_3$ 反应,当 $CaCO_3$ 不足时,先生成铝酸钙。 Al_2O_3 不能置换铁酸钙中的 Fe_2O_3 生成 C_3A ,当烧结温度大于 1 000 K 以上时,可以将 C_2F 中的 Fe_2O_3 置换而形成 $C_{12}A_7$, Al_2O_3 可以与铁酸钙生成 CA 或 CA_2 。

- 2) Al₂O₃ 与 SiO₂ 相比,SiO₂ 更容易与 CaO 结合生成 C₂S,Al₂O₃ 与 CaO 优先生成 C₁₂A₇。在 1473~1673K 烧结温度下,除 CA₂和 CA 不能向 C₃S 转变外,其余 铝酸钙均可在 SiO₂ 的作用下向硅酸钙转变,Al₂O₃ 与 SiO₂ 直接反应生成硅酸铝的可能性较小。
- 3) 在热力学上 C_2AS 不是 CS 和 CA 相互反应生成的,而是由 CaO、 Al_2O_3 和 SiO_2 直接反应生成的产物。CaO、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 SiO_2 四元矿物存在时,烧结过程优先生成 C_2AS 和 C_4AF 。

REFERENCES

- [1] 张家增. 中国铝工业发展历程与发展趋势[C]// 中国有色金属学会第五届学术年会论文集. 中国有色金属学会, 2003, 8: 40-42.
 - ZHANG Jia-zeng. The historical developmental course and future developmental trend of China's aluminum industry[C]// The 5th Annual Conference of China, Institute of Nonferrous Metal of 2003, 8: 40–42.
- [2] 顾松青. 我国的铝土矿资源和高效低耗的氧化铝生产技术[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(5): 91-97.
 - GU Song-qing. Alumina production technology with high efficiency and low consumption from Chinese bauxite resource[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(5): 91–97.
- [3] 候宗林, 蔡立军. 中国铁矿资源与钢铁工业可持续发展[J]. 天津冶金. 2005, 131(6): 14-16.
 - HOU Zong-lin, CAI Li-jun. Everlasting development of Chinese iron ore resources and iron and steel industry[J]. Tianjin Metallurgy, 2005, 131(6): 14–16.
- [4] 李殷泰, 毕诗文, 段振瀛, 杨毅宏, 张敬东. 关于广西贵港三水铝石型铝土矿综合利用工艺方案的探讨[J]. 轻金属, 1992(9): 6-14.
 - LI Yin-tai, BI Shi-wen, DUAN Zheng-yin, YANG Yi-hong, ZHANG Jin-Dong. Study on multipurpose utilization technology of gibbsite-bauxite in Guangxi[J]. Light Metals, 1992(9): 6–14.
- [5] 朱忠平, 黄柱成, 姜 涛, 李光辉, 庄剑鸣. 高铁三水铝石型 铝土矿烧结特性[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(8): 1360-1366.
 - ZHU Zhong-ping, HUANG Zhu-cheng, JIANG Tao, LI Guang-hui, ZHUANG Jian-ming. Sintering properties of high iron gibbsite-type bauxite ores[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(8): 1360–1366.
- [6] 傅菊英,姜 涛,朱德庆.烧结球团学[M].长沙:中南工业 大学出版社,1996:2.
 - FU Ju-ying, JIANG Tao, ZHU De-qing. Sintering and palletizing[M]. Changsha: Central South University Technology

- Press, 1996: 2.
- [7] PRESNALL D C. Phase diagrams of earth-forming minerals[J].Minerals Physics and Crystallography, 1995, 2: 248–268.
- [8] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 2.
 - YE Da-lun, HU Jian-hua. Practical thermodynamics manual of inorganic substances[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 2.
- [9] GUDFINNSSON G H, PRESNALL D C. Melting behavior of model lherzolite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-FeO at 0.7 to 2.8 GPa[J]. Journal of Petrology, 2000, 41: 1241–1269.
- [10] BARIN I, KNACKE O. Thermochemical properties of inorganic substances[M]. Berlin: Supplement, 1997.
- [11] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993.
 - YANG Chong-yu. Alumina production technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993.

- [12] 任万能. 氧化铝生产热力学数据库的优化与应用[D]. 长沙: 中南大学、2005.
 - REN Wan-neng. Optimization and application of thermodynamic database for alumina production[D]. Changsha: Central South University, 2005.
- [13] AKAOGI M, HARAGUCHI M, YAGUCHI M, KOJITANI H. High-pressure phase relations and thermodynamic properties of CaAl₄Si₂O₁₁ CAS phase[J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2009, 173: 1–6.
- [14] 周秋生,齐天贵,彭志宏,刘桂华,李小斌. 熟料烧结过程中氧化铁反应行为的热力学分析[J]. 中国有色金属学报,2007,17(6):973-978.
 - ZHOU Qiu-sheng, QI Tian-gui, PENG Zhi-hong, LIU Gui-hua, LI Xiao-bin. Thermodynamics of reaction behavior of ferric oxide during sinter-preparing process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(6): 973–978.

(编辑 龙怀中)