

锂云母石灰石烧结中碳硅灰石的生成及作用^①

虞宝煜 胡永海 辛文芳

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘 要 采用热分析及X射线衍射分析对锂云母与石灰石烧结过程中碳硅灰石的生成及其对烧结过程的影响进行了探讨。试验研究表明, 碳硅灰石的生成是正硅酸钙与石灰石二次反应的结果。碳硅灰石的生成使烧结温度得到降低, 有利于锂云母的分解。

关键词 锂云母 石灰石烧结 碳硅灰石

石灰石烧结处理锂云母是由美国锂化学公司的 Mazza H 和 Cohen S B 首先提出的^[1], 其烧结和浸出工艺类似锂辉石烧结法: 矿石与石灰石配比为质量比 1:3, 烧成熟料用水浸出。不同之处是烧结锂云母的时候, 不使 CaCO_3 全部分解, 而让原料中的 SiO_2 至少有一半与 CaCO_3 反应生成 $4\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaCO}_3$ ——碳硅灰石 (Spurrite)。这样, 烧结温度便可降至 900℃ 左右。为此, 在烧结时要求控制熟料中的 CO_2 含量在 4%~8% 之间, 但有关烧结过程没有报道。本文旨在探讨烧结过程以及碳硅灰石的生成及其对烧结的作用。

1 试验方法及结果

试验中采用差热分析 (DTA)、微分热重分析 (DTG) 及 X 射线衍射分析, 并进行了必要的小型焙烧和浸出试验。差热分析使用北京光学仪器厂制造的 C·1-4-1 型差热分析仪。热天平测定感量为万分之一。X 射线衍射分析采用荷兰生产的 APD-10 型衍射仪。所用锂云母及 CaCO_3 的成份同文献[2]。

锂云母与 CaCO_3 反应的热谱绘于图 1。由于 CaCO_3 热分解的主要产物为 CaO , 为便于探讨反应过程, 又绘制了锂云母与 CaO 按相

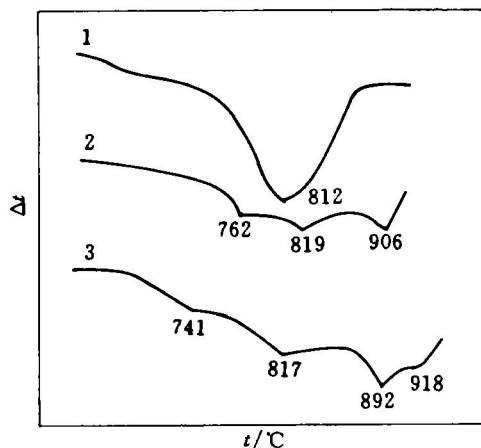


图 1 锂云母与 CaCO_3 反应的差热谱线

1—锂云母: $\text{CaCO}_3=1:1$; 2—锂云母: $\text{CaCO}_3=1:2$;
3—锂云母: $\text{CaCO}_3=1:3$

应的比例配料的反应热谱 (见图 2)。锂云母与 CaCO_3 反应的微分热重谱线绘于图 3。文中所指物料配比均为质量比。

从图 1 可以看出: 锂云母与 CaCO_3 按 1:1 配比时, 有一个热效应区; 按 1:2 配比时, 有三个热效应区; 按 1:3 配比时, 则有四个热效应区。锂云母与 CaCO_3 反应时, 都出现三个热效应区。综合两类反应的热谱可将其分为五个热效应区: 1—481~500℃; 2—741~

① 收稿日期: 1994-10-15; 修回日期: 1995-01-13

792℃; 3—812~819℃; 4—877~906℃; 5—918℃。这样, 将图 3 主要由 CaCO_3 热分解引起的失重热峰值(830~835℃)与第三热效应互相对照可知, 该热效应区主要应为 CaCO_3 大量分解的温度区间。第一热效应区显然与 CaO 中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的热分解有关。因此, 其余三个热效应区应该是物料间作用的反应效应。

为查明上述三个热效应的反应, 分别在 750、850、900 和 920℃下制备了 X 射线分析样品。制备容器为一长 350 mm、直径 15 mm 的石英管。试样在预定温度下保温 2 h, 样品烧成后将石英管迅速放入冰水中进行急冷。为了便于对比, 同时制备了锂云母与 CaO 作用(1: 1.68)的样品。以上样品的 X 射线衍射谱线列于图 4 和附表。

从附表和图 4 可以看出: 相应于第二热效应区的 750℃样品中主要是 CaCO_3 , 少量的正硅酸钙可能是 CaO 与矿物中的脉石、石英作用的结果。以此类推, 第 4 热效应区为矿物继续分解并大量生成正硅酸钙的效应; 第 5 热效应区应是大量生成低熔物——碳硅灰石的反应段。关于该化合物的生成, 还可以从烧成物随烧结温度升高愈趋坚硬得到说明。

从图 4 可以清楚地看到, 在 33~34°间碳硅灰石的主强线($2\theta = 33^\circ 20'$, $d = 0.27 \text{ nm}$)逐渐地升高, 从 850℃开始生成至 920℃时成为最强线。这一结果, 与天藤森雄^[3]在研究水泥烧结过程中生成碳硅灰石的机理时所发现的现象极相似。他认为, 在 33~34°之间出现具有特征的衍射峰区别于正硅酸钙和 CaCO_3 的 X 射线衍射谱, 证明了碳硅灰石的存在。

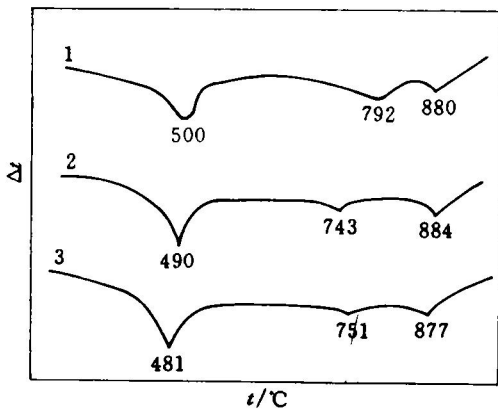


图 2 锂云母与 CaO 反应差热谱线

1—锂云母: $\text{CaCO}_3=1:1$; 2—锂云母: $\text{CaCO}_3=1:2$;
3—锂云母: $\text{CaCO}_3=1:3$

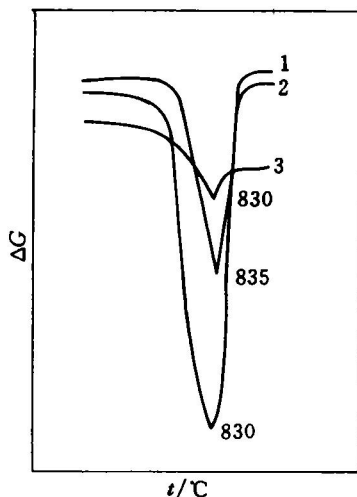


图 3 锂云母与 CaCO_3 反应微分热重谱线

1—锂云母: $\text{CaCO}_3=1:1$; 2—锂云母: $\text{CaCO}_3=1:2$;
3—锂云母: $\text{CaCO}_3=1:3$

附表 烧结样品的 X 射线衍射分析

物料	配比	烧结温度 /℃	主要成份	其它成份
锂云母: CaCO_3	1:3	750	CaCO_3	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 等
		850	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$4\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaCO}_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 等
		900	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $4\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaCO}_3$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 等
		920	$4\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaCO}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 等
	1:1	920	CaCO_3	锂云母, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
锂云母: CaO	1:2	920	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	CaCO_3 , $4\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaCO}_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$
	1:1.68	920	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$

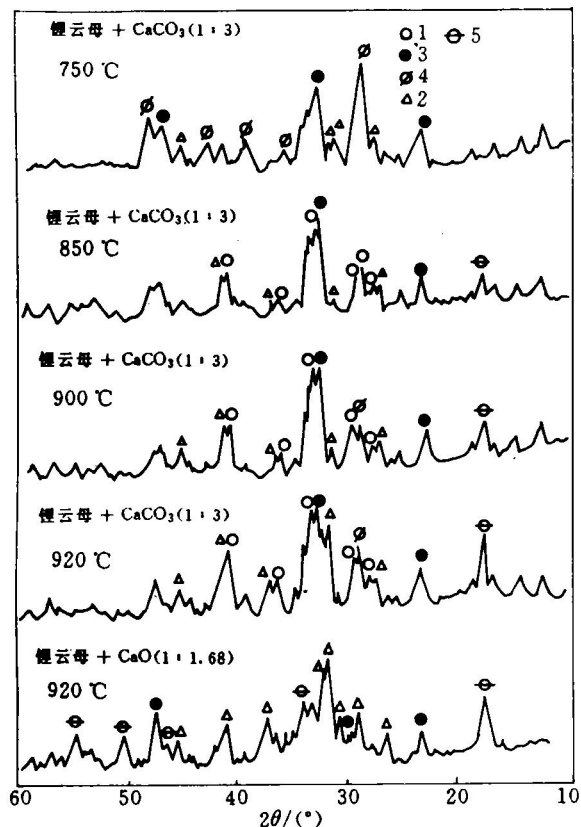


图4 锂云母与 CaCO_3 、 CaO 反应的 X 射线衍射谱线

1— $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{CO}_3$ (即 $4\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaCO}_3$);

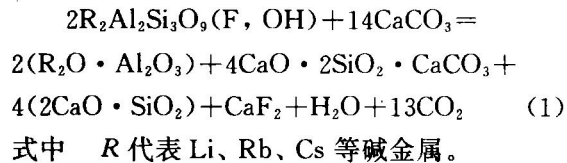
2— $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$; 3— $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$;

4— CaCO_3 ; 5— $\text{Ca}(\text{OH})_2$

2 讨论

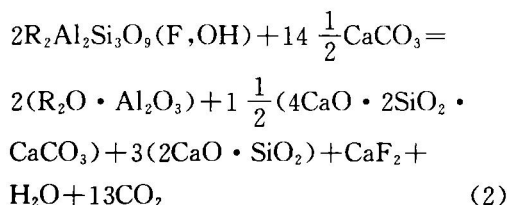
从 X 射线衍射谱线上未能测出锂的化合物。前人的研究也证明^[4], 在 Li_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 CaO 体系中各组份相互作用的结果, Li_2O 与 Al_2O_3 最终形成 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。

综合上述试验结果, 可以用下列反应式来表述锂云母与 CaCO_3 的烧结反应:



根据文献[1]的说法, 熟料中的 SiO_2 有一

半用于生成碳硅灰石的时候, 矿物的分解率能达到最大数值。按(1)式看, 也是有一半正硅酸钙生成碳硅灰石。按此计算, 就需要多消耗 CaCO_3 , 即



由上述分析, 按生成碳硅灰石计算, 烧成熟料应控制的 CO_2 含量便可得知: 按生成一个碳硅灰石计算, 熟料中 CO_2 含量为 2.4%; 按生成二个碳硅灰石计算, 则为 4.8%。若考虑适当的过量及浸出熟料时的增加量, 熟料中实际 CO_2 含量应大于 4.8%。

关于碳硅灰石的行为, 在研究锂云母烧结的文献中尚未见报道, 仅在研究水泥的一些资料中^[3, 5]有所提及。在水泥烧结中, 由于经常结圈给生产带来很大的不良影响。在研究结圈的生成原因时, 发现结圈中生成一种低熔物——碳硅灰石, 使粉料聚结, 并沿窑内壁结成烧结圈。对于这种化合物的生成过程, 看来尚存在分歧。有人认为^[3], 在窑料中有氟化物夹杂时有利于该化合物生成, 或者是 CO_2 或 SO_2 与固体物料作用的产物; 也有人认为^[5], 是因为没有分解完全的碳酸盐进入燃烧区与物料间发生了固相反应所致。

在本实验中, 曾采用二种不同的方式制备了 X 射线分析样品: 一种是在敞口坩埚里, 另一种是在上述细长石英管中。由图 5 可以看出, 在石英管里制得的样品中(谱线 1、2), 碳硅灰石的含量要比坩埚里制得的多(谱线 3、4)。这说明氟化物对碳硅灰石的生成不起主要作用, 因为样品制备条件基本上是一样的, 不同之处是在前一种情况下可保持一定的 CO_2 气氛。

根据资料^[6]可知, 碳硅灰石的晶形结构与 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 等相似, 可以写成 $\text{Ca}_5[\text{SiO}_4]_2\text{CO}_3$, 表明 CaCO_3 是以 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 进入正硅酸钙晶格, 即碳硅灰石的生成是由于正硅酸钙与

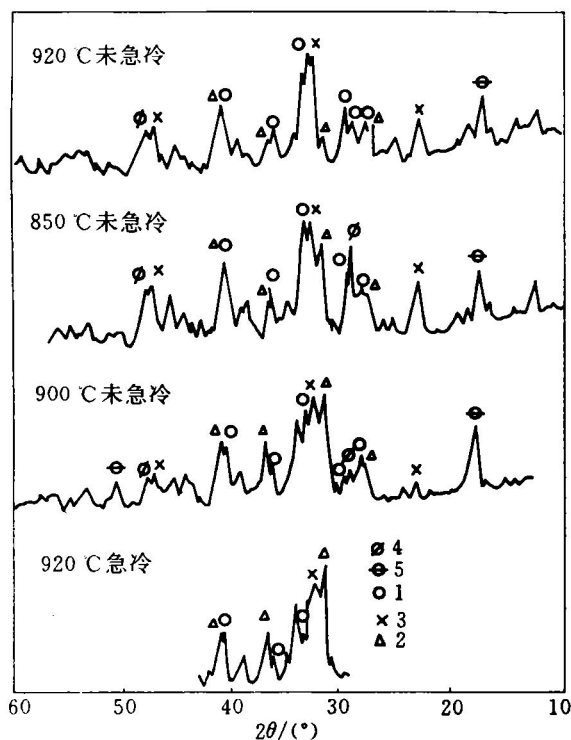
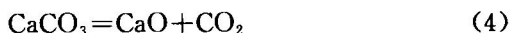
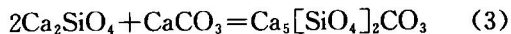


图5 锂云母与 CaCO_3 烧结
(1:3, 2h) 的 X 射线衍射谱线
1— $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$; 2— $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$;
3— $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$; 4— CaCO_3 ;
5— $\text{Ca}(\text{OH})_2$

CaCO_3 发生二次反应的结果。所以，可以将碳硅灰石的生成反应以下式表示：



这就是说，要使(3)式反应完全须有一定过量的 CaCO_3 ，且在烧结时既要控制烧成时间，又要控制熟料中 CO_2 的含量。

对上述两种条件下制成的熟料进行了热重分析，结果表明：在相当于 CaCO_3 分解的温度区间内，敞口坩埚制成熟料的失重为 2.9%~3.6%，而在细长石英管内制成熟料的失重则为 5.8%。

综上所述，可以认为碳硅灰石的作用有两方面：一方面，反应(1)的主要产物是正硅酸钙，而后者适宜的生成温度在 950~1200℃。因此，在较低的烧结温度之下，正硅酸钙与 CaCO_3 发生二次反应生成碳硅灰石，使正硅酸钙含量降低，从而促进了矿物充分地分解；另一方面，碳硅灰石为低熔物，固相反应时产生液相，提高了反应物料的活性，减少了扩散的影响，有利于烧结反应的进行。小型烧结和浸出试验的结果也证明了碳硅灰石的有效作用：当锂云母与 CaCO_3 按 1:3 配料，于 920℃ 下烧结时，熟料的锂浸出率为 91%；而当锂云母 CaO 按 1:1.68 和 1:3 配料，也在同样的条件下烧结时，其熟料的锂浸出率分别为 44% 和 58%。

3 结论

研究表明，锂云母与石灰石烧结时生成了碳硅灰石。该化合物的生成是正硅酸钙与 CaCO_3 二次反应的结果。由于碳硅灰石的生成，使烧结温度得以降低，有利于提高锂云母的分解率。烧结的适宜程度可以按熟料中 CO_2 的含量进行控制。

参考文献

- 1 Mazza H, Cohen S B. US2940820. 1960.
- 2 Yu Baoyu, Li Guoxun. Rare Metals, 1991, 10(3): 190.
- 3 天藤森雄. 矿物学杂志, 1964, 6(5): 285.
- 4 Масиоѡа Е И, Лилеев И С. Изв Сиб Отд АН СССР, 1958, (1): 63; 1958, (4): 67; 1958, (8): 71.
- 5 Beekek F, Chramli W S. Cemet and Lime Manufacture, 1964, 6(5): 285; 1969, 13(5): 91.
- 6 Кцевцоѡа Р Ф, Белов Н В. Кристаллграфия, 1960, 5(5): 689.

(编辑 李 军)