

低钙铝酸钙熟料的物相转变和浸出性能

张迪^{1,2}, 于海燕¹, 潘晓林¹, 翟玉春¹

(1. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁沈阳 110819; 2. 河北科技大学材料科学与工程学院, 河北石家庄 050018)

摘 要: 以分析纯 CaCO_3 , Al_2O_3 和 SiO_2 为原料, 研究了 $n_{\text{CaO}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.0$, $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}/w_{\text{SiO}_2} = 3.0$ 时物料的熔化温度以及熟料的物相组成、自粉化性能和氧化铝浸出性能。结果表明: 物料熔化温度为 $1\,392\text{ }^\circ\text{C}$; 烧结温度为 $1\,350\text{ }^\circ\text{C}$ 时熟料物相为 CaAl_2O_4 , $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 和 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, 自粉化性能和氧化铝浸出性能良好, 氧化铝浸出率为 93.37% ; $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 物料局部熔化, 非均相的形成造成物料扩散受阻和物相分布不均匀, 阻止 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 向 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 转化, 熟料自粉化性能变差, 且有 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 生成, 二者均使氧化铝浸出性能变差, 氧化铝浸出率仅为 74.50% ; $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ 物料完全熔化, 熟料自粉化性能和氧化铝浸出性能得到改善。

关 键 词: 熔化温度; 石灰烧结; CaAl_2O_4 ; $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$; 粒度

中图分类号: TF 821

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2016)01-0059-05

Phase Transformation and Leaching Property of Low-Lime Calcium Aluminate Clinker

ZHANG Di^{1,2}, YU Hai-yan¹, PAN Xiao-lin¹, ZHAI Yu-chun¹

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China. Corresponding author: PAN Xiao-lin, E-mail: panxl@mm.neu.edu.cn)

Abstract: The melting temperature, mineral phases, pulverization and alumina-leaching properties of clinkers were studied by using analytical reagent CaCO_3 , Al_2O_3 and SiO_2 as raw materials. The molar ratio of CaO to Al_2O_3 is 1.0 and the mass ratio of Al_2O_3 to SiO_2 is 3.0. The results showed that the melting temperature of the sample is $1\,392\text{ }^\circ\text{C}$. The clinker sintered at $1\,350\text{ }^\circ\text{C}$ is composed of CaAl_2O_4 , $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ and $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, which has good pulverization property and alumina leaching rate of 93.37% . The materials melt locally and turn into heterogeneous phases at $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$, which blocks the elemental diffusion, results in non-homogeneous phases, and inhibits the conversion of $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ to $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. The formation of $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ and deterioration of pulverization property sintered at $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ are the main reasons for the low alumina leaching rate of 74.50% . The clinker sintered at $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ melts completely, which improves the pulverization property and the alumina leaching property of clinker.

Key words: melting temperature; lime sintering; CaAl_2O_4 ; $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$; particle size

石灰烧结法利用 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7) 在碳酸钠溶液中良好的活性和 Ca_2SiO_4 (C_2S) 由 β 向 γ 晶型转变后熟料粉化性能良好的特点来提取氧化铝, 而石灰配入量大 ($n_{\text{CaO}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.4 \sim 1.7$) 导致的渣量大和能耗高制约着该工艺的发展和推广。如果能制备以 CaAl_2O_4 (CA) 为主且氧化铝浸出性能良好的铝酸钙熟料 ($n_{\text{CaO}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.0$) 将是降低石灰配入量的突破途径。

由 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 相图^[1] 分析可知, $n_{\text{CaO}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 降低使物相组成靠近 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (C_2AS) 区域, 烧结温度升高又使 C_2AS 生成区域扩大, 所以在降低 $n_{\text{CaO}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 的同时降低烧结温度是抑制 C_2AS 生成的有效途径。王波等^[2] 研究发现烧结温度为 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$, $n_{\text{CaO}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} < 1.5$ 时熟料中存在大量 C_2AS ; 潘晓林等^[3] 研究发现烧结温

收稿日期: 2014-11-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51174054, 51374065)。

作者简介: 张迪(1985-), 男, 河北衡水人, 东北大学博士研究生; 翟玉春(1946-), 男, 辽宁鞍山人, 东北大学教授, 博士生导师。

度为 $1\,350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{CaO}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.4$ 时熟料中不存在 C_2AS , 试验说明控制烧结温度能抑制 C_2AS 生成. 烧结温度在物料熔化温度以上时为液相反应, 冷却过程中, 熔体平衡结晶析出物相依次为 $\text{C}_2\text{S} \rightarrow \text{C}_2\text{AS} \rightarrow \text{CA} \rightarrow \text{C}_{12}\text{A}_7$ ($1 \leq n_{\text{CaO}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} < 1.36$); 烧结温度在物料熔化温度以下时为固相反应, 反应初期形成的 C_2AS 与 CaO 进一步反应生成 C_2S 和铝酸钙化合物, 而铝酸钙生成过程常伴随 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A), C_{12}A_7 , CA 和 CaAl_4O_7 (CA_2) 等共存和相互转化的现象^[4].

铝酸钙熟料在 $\text{CA}-\text{C}_2\text{S}$ 稳定存在区域物相转变和氧化铝浸出性能的研究尚无报道. 杂质元素对物料的熔化温度、熟料的物相转化及晶型转变有一定的影响, 为了研究 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系在 $n_{\text{CaO}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.0$, $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}/w_{\text{SiO}_2} = 3.0$, 烧结温度为 $1\,325 \sim 1\,450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时熟料的物相转变、氧化铝浸出性能和自粉化性能, 本文以分析纯试剂为原料, 采用热膨胀、XRD、FTIR 和粒度等手段, 为石灰烧结法提取氧化铝工艺降低石灰配入量提供依据.

1 实验材料与方法

1.1 铝酸钙熟料制备

以分析纯 CaCO_3 , Al_2O_3 和 SiO_2 为原料(化学组成如表 1 所示, 其平均粒径($d_{0.5}$)依次为 $14.52, 12.47$ 和 $0.48\text{ }\mu\text{m}$, 比表面积依次为 $0.22, 0.56$ 和 $1.84\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 按分子式 CA 和 C_2S 进行配料, 且 $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}/w_{\text{SiO}_2} = 3.0$. 将实验原料在聚乙烯混料罐中混合 2 h, 装进石墨坩埚并放入高温电阻炉中, 升温至烧结温度并反应 1.0 h, 然后随炉冷却至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下取出.

表 1 原料化学组成(质量分数)

化学组成	CaCO_3	Al_2O_3	SiO_2
CaO	55.910	0.02	0.030
Al_2O_3	0.009	94.20	0.050
SiO_2	0.007	0.04	96.460
Fe_2O_3	0.001	0.01	0.007
SO_4	0.010	0.05	0.005
MgO	0.080	0.05	0.040
Na_2O	0.100	0.10	0.200
水溶物	—	0.50	0.200
烧失	43.880	5.00	3.000

1.2 铝酸钙熟料浸出

铝酸钙熟料采用碳酸钠溶液进行标准浸出, 浸出条件: 碳酸钠质量浓度(以 Na_2O 计)为 $80\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 浸出液与熟料质量比为 10, 浸出温度为 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, 浸出时间为 0.5 h. 浸出结束后进行液固分离, 滤液采用容量法检测其苛性碱(Na_2O)和 Al_2O_3 浓度, 对滤渣进行 Al_2O_3 和 SiO_2 含量分析. 氧化铝浸出率按式(1)计算:

$$\eta_{\text{AO}} = \frac{(w_{\text{A}}/w_{\text{S}})_{\text{熟料}} - (w_{\text{A}}/w_{\text{S}})_{\text{滤渣}}}{(w_{\text{A}}/w_{\text{S}})_{\text{熟料}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $(w_{\text{A}}/w_{\text{S}})_{\text{熟料}}$ 为熟料中 Al_2O_3 和 SiO_2 质量分数比; $(w_{\text{A}}/w_{\text{S}})_{\text{滤渣}}$ 为滤渣中 Al_2O_3 和 SiO_2 质量分数比.

1.3 测试仪器

利用 ZRPY-1600 膨胀仪对物料进行膨胀性能测定, 在制样机中 (5 MPa) 制成直径为 6 mm , 长度为 11 mm 的试样, 升温速度为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 对铝酸钙熟料进行 XRD (XRD-7000, $\text{Cu K}\alpha$ 靶辐射)、FTIR (SHIMADZU IRPrestige-21) 和粒度 (Mastersizer Hydro 2000MU) 测定. 对滤渣进行成分分析 (XRF, ZSX 100e).

2 结果与讨论

2.1 物料膨胀性能研究

烧结物料的流动性能和熔化性能直接影响物料的扩散、化学反应及物相转变, 因此, 确定物料的熔化温度至关重要. 为了研究物料 ($n_{\text{CaO}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.0$, $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}/w_{\text{SiO}_2} = 3.0$) 的熔化温度及其在烧结过程的膨胀与收缩性能, 对其进行膨胀性能测试, 其线性膨胀率曲线如图 1 所示 (L_0 为试样长度, ΔL 为线性变化量).

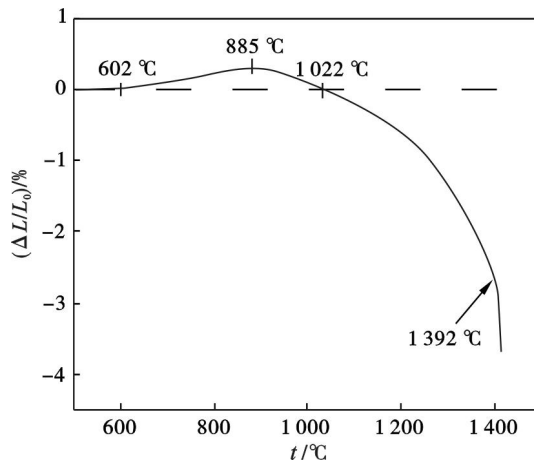


图 1 物料膨胀曲线

Fig. 1 Expansion curve of the sample

由图 1 分析可知,物料在 602 ~ 885 °C 发生膨胀,这主要是因为物料自身的受热膨胀;在 885 ~ 1 392 °C 时,物料收缩且线性收缩率逐渐增大;在 1 392 °C 时,物料收缩速度大于 $4 \mu\text{m} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$,说明物料熔化,此温度即为物料的熔化温度. Chatterjee 等^[5]研究 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 二元系时认为 $\text{CA} - \text{C}_{12}\text{A}_7$ 区域的共熔温度为 1 392 °C, Koichiro 等^[6]认为 $\text{C}_2\text{S} - \text{C}_{12}\text{A}_7$ 区域的共熔温度为 1 395 °C,本文的研究结果与前人一致.

2.2 熟料物相转变研究

对 1 325 ~ 1 450 °C 时烧结熟料进行 XRD 分析,如图 2 所示.

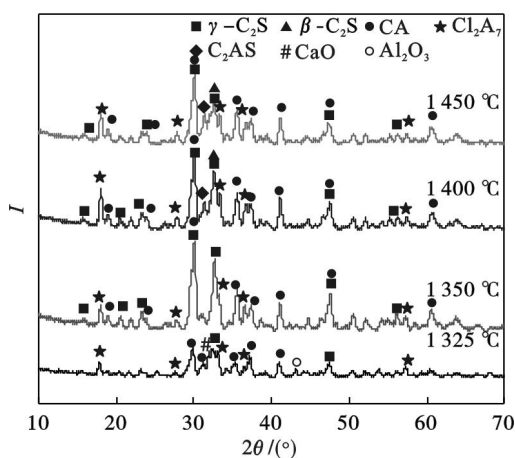


图 2 铝酸钙熟料 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of calcium aluminate clinkers

由图 2 可知,在 1 325 °C 时,物料反应不彻底,熟料物相除 CA , C_{12}A_7 和 $\gamma - \text{C}_2\text{S}$ 外,还有未反应的 CaO 和 Al_2O_3 . 由于铝酸钙的形成过程 (1 150 ~ 1 400 °C) 主要受扩散控制影响^[7], 烧结温度低于 1 325 °C 时不利于物料扩散,反应进行比较缓慢. 当温度升高至 1 350 °C 时,物料反应完全,熟料物相为 CA , C_{12}A_7 和 $\gamma - \text{C}_2\text{S}$. 在 1 400 ~ 1 450 °C 时,熟料物相除 CA , C_{12}A_7 和 $\gamma - \text{C}_2\text{S}$ 外,还有 $\beta - \text{C}_2\text{S}$ 和 C_2AS . 对比 1 325 ~ 1 450 °C 熟料物相可知,温度升高, C_{12}A_7 , C_2AS 和 $\beta - \text{C}_2\text{S}$ 特征峰的强度增强, CA 和 $\gamma - \text{C}_2\text{S}$ 特征峰的强度减弱,说明温度升高促进 C_2AS 生成,抑制 C_{12}A_7 向 CA 的转变和 $\beta - \text{C}_2\text{S}$ 向 $\gamma - \text{C}_2\text{S}$ 的转变.

对 1 325 ~ 1 450 °C 时烧结熟料进行 FTIR 分析,如图 3 所示.

由图 3 可知,1 325 ~ 1 350 °C 熟料的 FTIR 振动吸收峰相似,且随着温度升高,振动吸收峰的峰形越来越尖锐,吸收峰强度增大,说明 1 350 °C 烧结熟料中分子结构不对称的物相增多,这与 XRD

分析结果一致,大量铝酸钙和硅酸钙生成. 915.4 ~ 950.7 cm^{-1} 和 722.1 cm^{-1} 的峰是 C_2S 的 SiO_4 四面体中 $\text{Si}-\text{O}$ 非桥氧键的伸缩振动峰,这与 Mukherjee 等^[8]的研究结果相近; 778.4 ~ 847.0 cm^{-1} , 636.3 ~ 687.6 cm^{-1} 的峰是 AlO_4 四面体中 $\text{Al}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰; 493.5, 516.9 和 567.2 cm^{-1} 的峰是 CA 的 AlO_6 八面体中 $\text{Al}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰,这与 Nirmala 等^[9]的研究结果相近. 与 1 325 ~ 1 350 °C 熟料 FTIR 振动吸收峰相比, 1 400 和 1 450 °C 熟料 FTIR 振动峰中 $\text{Si}-\text{O}$ 键和 $\text{Al}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰的位置相同,但 $\text{Si}-\text{O}$ 键和 $\text{Al}-\text{O}$ 键伸缩振动峰强度降低,而在 454.9 cm^{-1} 处出现 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键的伸缩振动峰,因此认为温度高于 1 400 °C 时熟料中铝酸钙和硅酸钙含量降低,且有 C_2AS 生成,这与 XRD 结果一致.

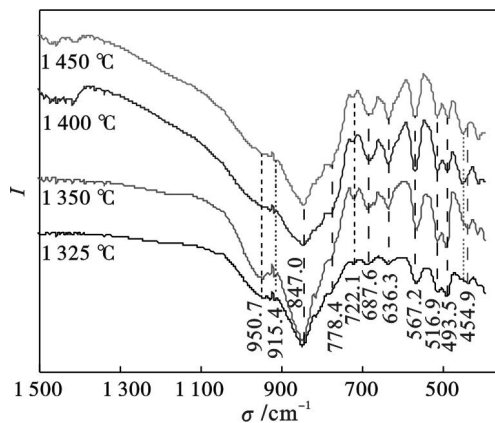


图 3 铝酸钙熟料 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of calcium aluminate clinkers

温度升高, $\text{C}_2\text{S} - \text{CA}$ 连线向 CaO 顶角方向发生弯曲, $\text{C}_2\text{S} - \text{CA} - \text{C}_2\text{AS}$ 区域扩大并占据 $\text{C}_2\text{S} - \text{CA} - \text{C}_{12}\text{A}_7$ 区域,物料组成点 ($n_{\text{CaO}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.0$, $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}/w_{\text{SiO}_2} = 3.0$) 进入 C_2AS 区域,导致 C_2AS 的生成. 另一方面由类质同象公式计算可知 $(r_{\text{Al}^{3+}} - r_{\text{Si}^{4+}}) \times 100\% / r_{\text{Si}^{4+}} = 33.75\%$ (r 为离子半径, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.005 \text{ nm}$, $r_{\text{Si}^{4+}} = 0.004 \text{ nm}$), 介于 15% ~ 40% 之间,说明 Al^{3+} 和 Si^{4+} 在高温时能相互替换形成不完全类质同象,而在低温时则不能形成. 降温过程中,在 1 380 °C 发生 $\text{L} + \text{C}_2\text{AS} \rightarrow \text{C}_2\text{S} + \text{CA}$ 转熔反应,而在本试验过程中,由于随炉冷却的速度较快,使 C_2AS 转熔反应不彻底,仍有一部分 C_2AS 存在. 由此可知, C_2AS 的生成不仅与烧结温度有关,还与物料组成和降温速度有关.

2.3 熟料粒度分布研究

表 2 为烧结温度在 1 325 ~ 1 450 °C 时烧结熟料的粒度参数,图 4 为其粒度分布情况.

表 2 铝酸钙熟料粒度参数
Table 2 Particle size parameters of calcium aluminate clinkers

温度/℃	$d_{0.5}/\mu\text{m}$	$d_{0.9}/\mu\text{m}$	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$
1 325	41.36	113.15	0.93
1 350	21.95	96.88	1.01
1 400	36.99	169.84	0.68
1 450	45.49	98.19	0.82

由图 4 可知,在 1 325 ~ 1 350 ℃时,熟料粒度分布规律相似且 3 个峰值的粒径接近. 结合表 2 比较其峰值的强度可知,1 350 ℃熟料自粉化性能较好, $d_{0.5}$ 和 $d_{0.9}$ 均较小,比表面积较大. 在 1 400 ℃时,熟料粒度分布范围较宽(0.3 ~ 489.2 μm),有较大颗粒存在, $d_{0.5}$ 较小但 $d_{0.9}$ 较大,比表面积较小,说明 1 400 ℃熟料粒度分布不均匀. 结合物料膨胀曲线分析可知,此温度处于物料熔化温度附近,物料局部熔化产生液相,而晶体在液相面附近的析出使物料变成非均相,造成物料扩散受阻和物相分布不均匀,导致熟料粉化不均匀. 在 1 450 ℃时,熟料粒度分布均匀,分布范围较窄,集中在 15.0 ~ 195.5 μm 之间,与 1 325 ~ 1 350 ℃熟料粒度分布情况相比,其粒度偏大. 分析认为,温度在物料熔化温度以上时,物料扩散充分,物相分布均匀,致使熟料粒度分布均匀,但 C_2AS 的生成使 C_2S 含量降低,以及 $\beta - \text{C}_2\text{S}$ 向 $\gamma - \text{C}_2\text{S}$ 的转变受抑制等原因均使粒度偏大. 结合粒度分布和物料熔化温度分析可知,烧结温度处于物料熔化温度附近时,熟料自粉化性能较差.

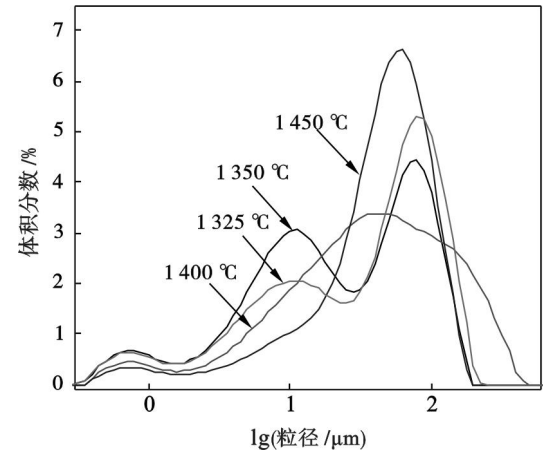
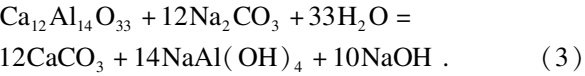
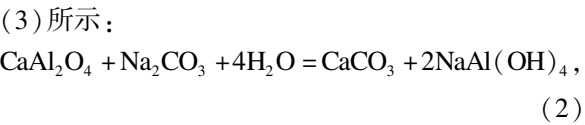


图 4 铝酸钙熟料粒度分布
Fig. 4 Particle size distribution of calcium aluminate clinkers

2.4 熟料氧化铝浸出性能研究

铝酸钙与 Na_2CO_3 反应过程如式(2)和式



不同烧结温度熟料在碳酸钠溶液中的浸出结果如表 3 所示. 由于 1 400 ℃熟料自粉化性能较差,将其进行磨碎(<74 μm)再浸出,并与未经处理熟料浸出结果作对比.

表 3 铝酸钙熟料浸出结果
Table 3 Leaching results of calcium aluminate clinkers

温度/℃	$\rho(\text{滤液})$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		α_k	$w(\text{滤渣})$ %		$\eta_{\text{AO}}/\%$
	Na_2O	Al_2O_3		Al_2O_3	SiO_2	
1 325	16.87	27.21	1.02	9.97	13.64	74.50
1 350	24.44	39.03	1.03	2.20	11.42	93.37
1 400	19.09	29.91	1.05	10.01	13.57	74.50
1 400(破碎)	22.32	35.22	1.04	6.20	14.03	85.27
1 450	23.50	36.47	1.06	6.18	14.51	85.33

由表 3 可知, α_k 随烧结温度的升高而升高,说明温度升高使 C_{12}A_7 含量增加、CA 含量降低,这与熟料 XRD 分析结果一致. 1 325 ℃时熟料氧化铝浸出率为 74.50%,由于反应不完全,部分氧化铝未参与反应而不能被浸出. 1 350 ℃熟料氧化铝浸出率为 93.37%. 1 400 ℃熟料在磨碎前后氧化铝浸出率区别较大,可见自粉化性能良好的熟料有利于氧化铝浸出. 1 400 ℃磨碎后的熟料与 1 450 ℃熟料氧化铝浸出率相近,均在 85% 以上. 铝酸钙熟料在碳酸钠溶液中的浸出过程属于液固反应,受固相颗粒粒径影响显著,结合图 4 和表 3 分析可知,随着烧结温度的升高,铝酸钙熟料的粒度逐渐增大,氧化铝浸出率降低,说明熟料粒度对氧化铝浸出率影响较明显.

对滤渣进行 XRD 分析,如图 5 所示. 由图 5 可知,1 350 ℃滤渣物相为 $\gamma - \text{C}_2\text{S}$ 和 CaCO_3 ; 1 400 ~ 1 450 ℃滤渣物相为 CaCO_3 , C_2AS , $\beta - \text{C}_2\text{S}$ 和 $\gamma - \text{C}_2\text{S}$. 结合 1 350 ℃熟料和滤渣 XRD 分析可知,CA 在碳酸钠溶液中氧化铝浸出性能良好,以 CA 和 C_2S 为主的熟料能满足石灰烧结法提取氧化铝工艺要求. 结合物料熔化温度、熟料和滤渣 XRD,以及熟料粒度分析可知, C_2AS 的生成是氧化铝浸出性能变差的主要原因,自粉化性能在一定程度上削弱熟料浸出过程,但不会影响铝酸钙中氧化铝浸出性能,尽管如此,在烧结温度选择上应避开物料的熔化温度.

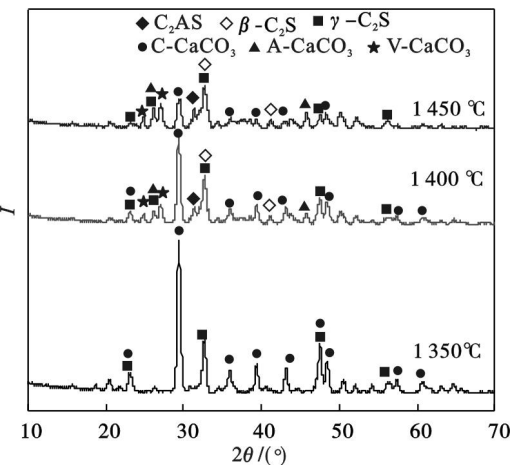


图 5 熟料滤渣 XRD 图
Fig. 5 XRD patterns of leaching residues

进一步研究发现,在 1 350 ~ 1 450 °C 滤渣的物相中 CaCO_3 晶型变化较大,低于 1 350 °C 时只有方解石型碳酸钙,随着烧结温度升高,文石和球霏石型碳酸钙大量生成. 利用 Celref 软件根据 $a = d / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ 计算 1 325 ~ 1 450 °C 熟料中 C_{12}A_7 和 CA 的晶胞参数如表 4 所示.

由表 4 可知,随着温度升高, C_{12}A_7 的晶胞体积先增大后减小,CA 的晶胞体积逐渐减小. 结合滤渣 XRD 分析可知,晶胞体积较小的 C_{12}A_7 和 CA 在与碳酸钠溶液反应时更趋向于生成晶胞体积较小的文石和球霏石型碳酸钙(晶胞体积:方解石 > 文石 > 球霏石).

表 4 不同烧结温度熟料中 C_{12}A_7 和 CA 晶胞参数
Table 4 Unit cell parameters of C_{12}A_7 and CA in clinkers with different sintering temperatures

温度 ℃	C_{12}A_7			CA			
	a/nm	V/nm ³		a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³
1 325	1. 204	1. 744	0. 870	0. 812	1. 524	1. 076	
1 350	1. 206	1. 757	0. 873	0. 810	1. 516	1. 073	
1 400	1. 201	1. 734	0. 869	0. 813	1. 515	1. 070	
1 450	1. 198	1. 718	0. 871	0. 813	1. 505	1. 065	

3 结 论

1) 以分析纯 CaCO_3 , Al_2O_3 和 SiO_2 为原料,当 $n_{\text{CaO}}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.0$, $w_{\text{Al}_2\text{O}_3}/w_{\text{SiO}_2} = 3.0$ 时,试样在烧结过程中先膨胀后收缩,熔化温度为 1 392 °C.

2) 烧结温度为 1 350 °C 时熟料中含铝物相为 CA 和 C_{12}A_7 , 1 400 ~ 1 450 °C 时熟料中含铝物相为 CA, C_{12}A_7 和 C_2AS ; 烧结温度高于物料熔化温度时,温度升高促进 C_2AS 和 C_{12}A_7 的生成,抑制 C_{12}A_7 向 CA 的转变.

3) 熟料自粉化性能和氧化铝浸出性能在烧结温度为 1 350 °C 时较好,氧化铝浸出率为 93.37%,而在 1 400 °C 时较差,氧化铝浸出率为 74.50%; 烧结温度为 1 450 °C 时,熟料自粉化性能和氧化铝浸出性能得到改善.

参考文献:

[1] Ball R G J, Mignanelli M A, Barry T I, et al. The calculation of phase equilibria of oxide core-concrete systems [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1993, 201: 238 – 249.

[2] 王波, 于海燕, 孙会兰, 等. 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, et al. 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.)

[3] 潘晓林, 董凯伟, 侯宪林, 等. 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, et al. High-temperature metallogenic and leaching property of calcium aluminate clinker with B_2O_3 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24 (6): 1663 – 1670.)

[4] Williamson J, Glasser F P. Reactions in heated lime-alumina mixtures [J]. *Journal of Applied Chemistry*, 1962, 12 (12): 535 – 538.

[5] Chatterjee A K, Zhmoldinz G I. Phase equilibrium diagram of the system calcium oxide-aluminum oxide-calcium fluoride [J]. *Material Science*, 1972, 7: 93 – 97.

[6] Koichiro F, Ayari T, Hideto Y. Remelting reaction of $\alpha - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ solid solution confirmed in $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ pseudobinary system [J]. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31: 1185 – 1189.

[7] Mohamed 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.

[8] Mukherjee D P, Das S K. $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ glass-ceramics; effects of CaF_2 on crystallization, microstructure and properties [J]. *Ceramics International*, 2013, 39: 571 – 578.

[9] Nirmala G, Viruthagiri G. FT-IR characterization of articulated ceramic bricks with wastes from ceramic industries [J]. *Spectrochimica Acta*, 2014, 126: 129 – 134.