

烧结工艺参数对铝酸钙炉渣体系物化性能的影响

王波, 于海燕, 孙会兰, 毕诗文

(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 在铝酸钙炉渣最佳物料配比条件下, 应用 XRD 和激光粒度分析等手段研究了温度和保温时间对铝酸钙炉渣体系物相组成、粒度和氧化铝浸出性能的影响. 结果表明, 当温度低于 1450℃时, 炉渣处于固相反应区, 反应速度缓慢, 并含有相当一部分的难浸物质 $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, 降低了炉渣的自粉率和浸出性能. 当温度在 1450℃以上时, 炉渣中出现液相, 反应速度加快且进行比较完全; 炉渣主要物相为 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 自粉和浸出性能良好. 保温时间对炉渣物相和粒度影响不大, 但略微降低了氧化铝浸出率.

关键词: 铝酸钙炉渣; 氧化铝浸出; 自粉; 温度制度

中图分类号: TF803.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2008)05-0949-04

1 前言

随着铝土矿资源的日渐紧缺, 国际市场铁、铝矿石价格不断上涨, 高铁铝土矿的综合利用越来越受到重视. 铝酸钙炉渣是利用烧结-高炉冶炼-氧化铝提取工艺处理高铁铝土矿过程中非常重要的中间物料, 其物相组成和质量不仅关系到高炉冶炼的正常运行, 而且直接影响后面的氧化铝浸出工艺^[1-5]. 铝酸钙炉渣主要成分为 CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , 并含有少量 MgO , TiO_2 等, 其理想的物相组成为 $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 和 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, 并含有少量 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[6-9]. 但实际生产过程中一些外在因素会使炉渣中出现 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 等氧化铝浸出性能非常差的物质, 降低了炉渣的浸出率, 温度制度则是其中较为重要的影响因素, 也是影响其自粉性能的因素之一. 炉渣的自粉性能($\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 向 $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相转变的体积膨胀约 12%)是衡量铝酸钙炉渣质量的重要指标, 自粉性能好的炉渣可以省去研磨工序, 为氧化铝生产节省大量能耗^[10].

之前对实际炉渣烧结条件的研究不够深入, 实际炉渣氧化铝最好浸出率在 82%左右. 为排除其他因素和杂质的影响, 本工作在炉渣最佳物料配比下, 以分析纯化学试剂配料, 在一定降温速度下研究温度制度对铝酸钙炉渣体系物相组成、粒度和氧化铝浸出率的影响, 为高铁铝土矿和粉煤灰石灰石烧结法生产氧化铝提供依据.

2 实验

2.1 实验原料

实验过程中使用的 CaCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH , SiO_2 均

为分析纯化学试剂, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为工业纯.

2.2 实验仪器设备

SX2-38-16 型气体保护 MoSi_2 箱式高温炉, 磁力搅拌恒温水浴箱, 荷兰 PANalytical PW3040/60 型 X 射线衍射分析仪, 马尔文激光粒度分析仪.

2.3 铝酸钙炉渣的合成

Al_2O_3 由工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在 1100℃下煅烧 200 min 制得. 将实验原料按高铁铝土矿实际炉渣平均组成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 质量比 1.3 和 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 1.7 配料并混匀, 在 MoSi_2 高温电阻炉中熔炼, 容器为石墨坩埚. 为防止炉渣冷却时自粉胀裂坩埚, 坩埚外面加一个刚玉套保护坩埚. 熔炼温度为 1300~1550℃, 保温时间为 0.5~2 h. 然后使熔体在炉中以 5℃/min 速度冷却至 400℃时取出.

2.4 铝酸钙炉渣的浸出

由于高炉渣浸出后得到的铝酸钠溶液采用碳酸化分解工艺, 碳分后的循环母液再返回浸出新的高炉铝酸钙渣, 所以本实验模拟铝酸钙炉渣浸出用调整液的成分为: 苛性碱 7 g/L, 分子比 $\alpha_k=1.6$, 碳酸钠 120 g/L, 液固比 4.5, 浸出温度 75℃, 浸出时间 120 min. 浸出实验在多孔磁力搅拌恒温水浴箱中进行. 先将准确量取的 50 mL 调整液预热至 75℃, 然后倒入装有 11.11 g 自粉炉渣的磨口锥形瓶中, 搅拌并计时浸出. 浸出结束后干过滤, 滤渣用温水洗涤并干燥保存, 用于分析检测. 溶液中 Al_2O_3 浓度分析采用 EDTA 容量法.

3 结果与讨论

3.1 合成温度对铝酸钙炉渣的影响

在温度 1300~1550℃、保温时间 1 h 条件下合成铝

酸钙炉渣。

3.1.1 合成温度对铝酸钙炉渣物相组成的影响

对不同温度下得到的铝酸钙炉渣进行了 XRD 物相分析, 结果如图 1 所示。由图可知, 在 1300℃ 下, 合成的炉渣中已经出现了 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$, 但其含量相对较少, 体系中的主要物相仍为大量未参与反应的 CaO , Al_2O_3 和 SiO_2 。这主要是由于在该温度下, 炉渣中没有出现液相, 反应速度为固相扩散控制, 反应进行程度较低。提高反应温度到 1400℃ 后, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ 有一定增加, $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ 明显增加。当反应温度提高到 1450℃ 后, 炉渣的物相出现了较为明显的变化, 主要物相转变为 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$, 仅含有少量的 $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。当反应温度提高到 1500℃ 后, 炉渣中不再含有 $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$, 主要物相为 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$, 并含有少量的 $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。

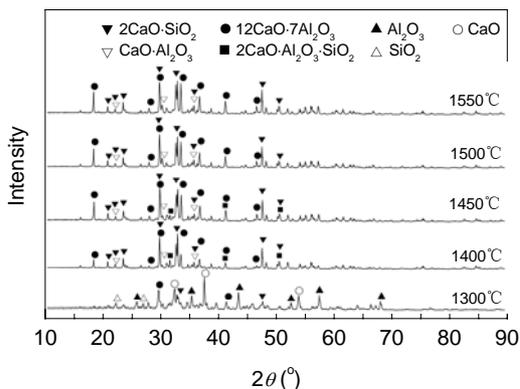


图 1 不同合成温度下炉渣的 XRD 谱图
Fig.1 XRD spectra of slag under different temperatures

出现上述现象是由于在 1300~1400℃ 阶段炉渣体系中没有出现液相, 各反应均为固相反应, 从而导致 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ 形成缓慢。而当温度提高到 1450℃ 及其以上后, 炉渣中出现了液相 ($12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 熔点为 1455℃), 形成熔体, 在液相扩散控制的条件下, 各反应的反应速度得到了明显的提高, 并使体系更加趋于平衡状态。

3.1.2 合成温度对铝酸钙炉渣自粉性能的影响

将不同温度下得到的铝酸钙炉渣混合均匀后未经放置直接进行粒度分析, 为了符合实际工艺, 所得炉渣均未经研磨, 结果如图 2 所示。实际浸出要求炉料全部通过 200 目 (75 μm) 筛, 因此炉渣的自粉率定义为小于 75 μm 部分占总物料的质量百分比。

由图 2 可知, 在 1300~1450℃ 温度之间, 炉渣的自粉率由 35.45% 升高到 94.42%, 随合成温度的提高几乎

呈线性上升。当温度达到 1450℃ 后, 继续提高温度炉渣的自粉率则基本不再变化, 均在 95% 左右。由于炉渣的自粉是 $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ 由 β 型到 γ 型转变引起的, 因此, 温度低于 1450℃ 时, 炉渣中含有一部分未完全参与反应的 SiO_2 , 还有一部分以 $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ 的形式存在, 这些化合物的存在降低了炉渣中 $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ 的含量, 从而降低了炉渣的自粉率。1500℃ 后, SiO_2 完全以 $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ 的形式存在, 继续提高反应温度也不会影响其结晶形式, 故自粉率不再变化。

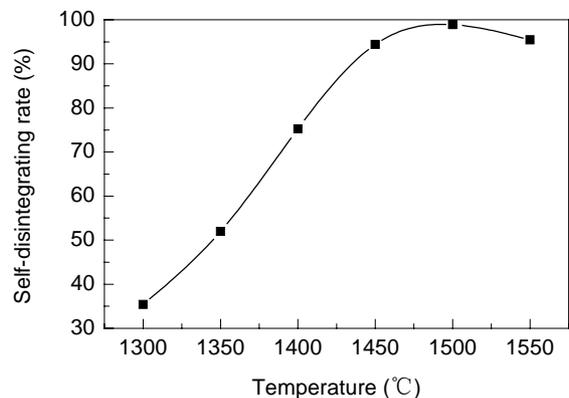


图 2 不同温度下合成炉渣的自粉率
Fig.2 Self-disintegrating rate of slag with temperature

3.1.3 合成温度对铝酸钙炉渣氧化铝浸出性能的影响

对不同温度下合成的铝酸钙炉渣进行了浸出实验, 结果如图 3 所示。由图可知, 在 1300~1500℃ 之间, 各温度下得到的铝酸钙炉渣的氧化铝浸出率随温度的升高明显升高, 由 24.38% 上升到 90.58%; 高于 1500℃ 后氧化铝的浸出率基本不再变化, 均在 91% 左右。

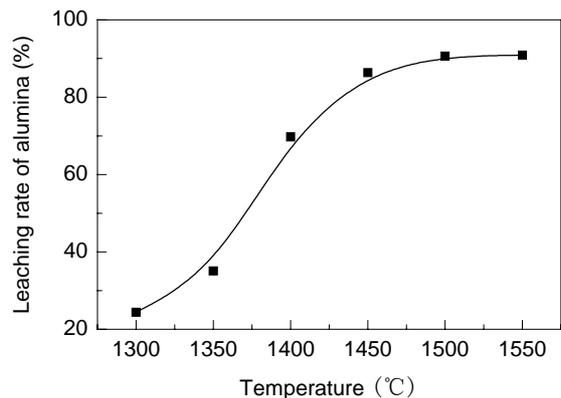


图 3 不同温度下炉渣氧化铝的浸出性能
Fig.3 Leaching property of alumina in the slag with temperature

结合物相和粒度分析可知, 在合成温度低于 1350℃ 时, 炉渣反应不完全, 自粉性能极差, 所以 Al_2O_3 浸出率非常低。当温度在 1350~1450℃ 时, 相当一部分

Al₂O₃ 和 SiO₂ 以难浸物质 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ 的形式存在, 从而降低了炉渣的自粉率和浸出性能. 当温度在 1500℃ 及其以上时, Al₂O₃ 主要以易浸物质 12CaO·7Al₂O₃ 形式存在, 且炉渣的自粉性能良好, 故浸出性能较好.

3.2 保温时间对铝酸钙炉渣的影响

在温度 1500℃、保温时间 30~120 min 条件下合成铝酸钙炉渣.

3.2.1 保温时间对铝酸钙炉渣物相组成的影响

图 4 给出了 1500℃ 不同保温时间下炉渣的 XRD 谱图. 由图可知, 不同保温时间下炉渣的物相组成没有发生变化, 均主要为 12CaO·7Al₂O₃ 和 γ-2CaO·SiO₂, 并含有少量的 CaO·Al₂O₃. 相应峰强度基本没有变化, 通过 XRD 半定量计算可知, 这 3 种物质的相对含量也没有发生变化. 由此可见, 保温时间对铝酸钙炉渣体系物相的组成没有影响.

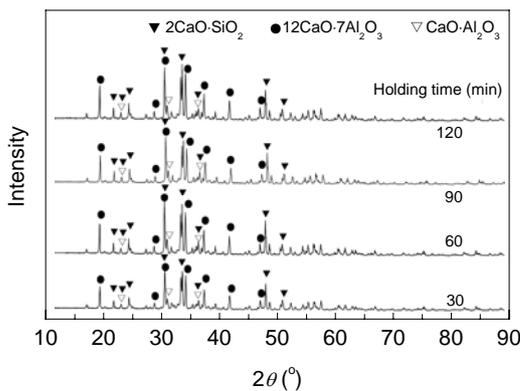


图 4 不同保温时间下炉渣的 XRD 谱图
Fig.4 XRD spectra of slag in different holding times

用谢乐公式对体系中 12CaO·7Al₂O₃ 的平均晶粒大小进行了计算, 结果如表 1 所示. 由表可知, 12CaO·7Al₂O₃ 晶粒大小随保温时间的提高而逐渐变大. 由此可知, 随着保温时间的延长, 12CaO·7Al₂O₃ 晶体在初生晶粒上的生长更完整彻底.

表 1 12CaO·7Al₂O₃ 平均晶粒大小

Table 1 Average crystal size of 12CaO·7Al ₂ O ₃				
Holding time (min)	30	60	90	120
Crystal size (nm)	46.2	49.1	50.8	54.2

表 2 不同保温时间下炉渣的自粉率

Table 2 Self-disintegrating rate of slag with different holding times

Holding time (min)	30	60	90	120
Self-disintegrating rate (%)	95.9	98.9	97.7	95.5

3.2.2 保温时间对铝酸钙炉渣自粉性能的影响

对 1500℃ 不同保温时间下炉渣的自粉性能进行了

分析, 结果列于表 2. 保温时间对炉渣自粉性能的影响不大, 均在 95% 以上, 这是由于炉渣中 γ-2CaO·SiO₂ 的含量没有随保温时间的延长发生变化.

3.2.3 保温时间对铝酸钙炉渣氧化铝浸出性能的影响

图 5 给出了 1500℃、不同保温时间下铝酸钙炉渣的氧化铝浸出率. 由图可知, 氧化铝浸出率随保温时间的延长出现了下降, 但下降幅度不大. 结合 X 射线衍射分析可知, 随着保温时间的延长, 12CaO·7Al₂O₃ 晶体晶粒变大, 结晶更完整, 从而略微降低了溶液中 CO₃²⁻ 穿透到 12CaO·7Al₂O₃ 晶格中发生反应的能力, 降低了氧化铝的浸出性能.

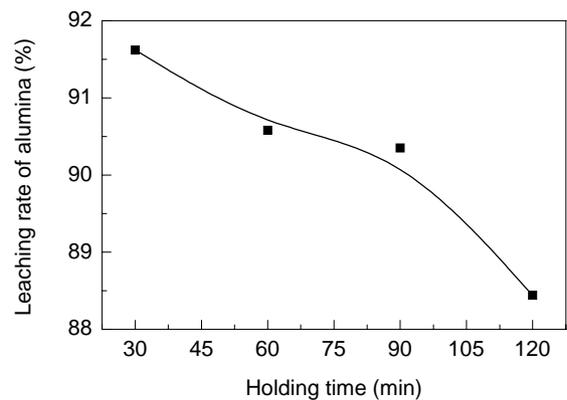


图 5 不同保温时间下炉渣氧化铝的浸出性能
Fig.5 Leaching property of alumina in the slag with holding time

4 结论

(1) 当温度低于 1450℃ 时, 铝酸钙炉渣处于固相反应区, 反应速度缓慢, 并含有相当一部分的难浸物质 2CaO·Al₂O₃·SiO₂, 降低了炉渣的自粉率和氧化铝的浸出性能.

(2) 当温度在 1450℃ 以上时, 铝酸钙炉渣中出现液相, 各反应进行完全. 炉渣主要物相为 12CaO·7Al₂O₃ 和 γ-2CaO·SiO₂, 自粉和氧化铝浸出性能良好.

(3) 保温时间对铝酸钙炉渣物相和粒度影响不大, 但略微降低了其氧化铝浸出率.

参考文献:

- [1] 佟志芳, 毕诗文, 杨毅宏. 微波辐射加热下高炉铝酸钙炉渣的浸出性能 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2005, 26(2): 148-151.
- [2] 佟志芳, 毕诗文, 李慧莉, 等. 高炉铝酸钙炉渣浸出过程动力学 [J]. 过程工程学报, 2005, 5(4): 399-402.
- [3] 张敬东, 李殷泰, 毕诗文. 广西贵港高铁铝土矿综合利用研究 [J]. 轻金属, 1992, (8): 16-18.
- [4] Barr L K. Alumina Production from Andalusite by the Pedersen Process [M]. Stockholm: Almqvist & Wiksell International, 1977. 64-70.
- [5] Eremin N I. Investigations on the Complex Processing of Bauxites [A].

- Research Institute for Non-ferrous Metals. Budapest. Bauxite-Alumina-Aluminum. Symposium of ICSOBA [C]. Budapest: Symposium of ICSOBA, 1971. 329-335.
- [6] Grymek J. Complex Production of Aluminium Oxide and Iron from Laterite Raw Materials Applying the Calcium Aluminates Polymorphism [A]. Boner H O. Light Metals [C]. 1985. 87-99.
- [7] Grymek J, Derdacka-Grzymek A. Some Physicochemical Properties of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ Phase in Relation to Al_2O_3 Production from Self-disintegration Sinters [A]. Zabreznik R D. Light Metals [C]. 1987. 91-97.
- [8] Grymek J. Influence of the Structure of Calcium Aluminate on the Process of Manufacturing of Metallurgical Al_2O_3 from Non-bauxitic Aluminosilicate Raw Materials [J]. Scientific Bulletins of the Technical University, 1986, 19: 48-57.
- [9] Grzymek J, Derdacka A, Konik Z. Method for Obtaining Aluminum Oxide [P]. US Patent: 4149898, 1978-02-21.
- [10] O'Connor D J. Aluminium Extraction from Non Bauxitic Materials [M]. Sydney: Aluminium-Verlag GmbH, 1988. 230-250.

Effects of Sintering Process Parameters on Physicochemical Properties of Calcium Aluminate Slag System

WANG Bo, YU Hai-yan, SUN Hui-lan, BI Shi-wen

(Department of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China)

Abstract: The phase composition, self-disintegrating property and alumina leaching property of calcium aluminate slag obtained at different temperatures and different holding times were investigated by XRD and laser particle size analyzer when the material ratio of calcium aluminate slag is at the optimum condition. The results indicate that when the temperature is below $1450\text{ }^\circ\text{C}$, the reaction of slag takes place in solid reaction area and the reaction speed is slow, and there exists quite a lot of $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ which decreases the self-disintegrating and leaching property of calcium aluminate slag. When the temperature is above $1450\text{ }^\circ\text{C}$, liquid appears in the slag, so the reactions become fast and proceed completely. The main phases of calcium aluminate slag are $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ and $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, and the properties of self-disintegrating and leaching are well. Holding time has little effect on the phase components and particle size of slag, but it decreases the leaching rate of alumina in the slag appreciably.

Key words: calcium aluminate slag; alumina leaching; self-disintegrating; temperature system