

20CaO·13Al₂O₃·3MgO·3SiO₂ 的合成与氧化铝的浸出性能

王 波, 于海燕, 孙会兰, 毕诗文, 涂贛峰

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要: 使用分析纯试剂配料, 在 1 500 °C、保温 1 h 的条件下得到了四元化合物 20CaO·13Al₂O₃·3MgO·3SiO₂ (C₂₀A₁₃M₃S₃), 研究了其氧化铝浸出性能, 并通过 XRD 和 SEM 等分析了其在碳酸钠溶液中的作用机理。结果表明: C₂₀A₁₃M₃S₃ 具有一定的氧化铝浸出能力, 其浸出率随着浸出时间的延长而提高, 并在浸出 2 h 后达到最大值 68.87%, 低于同条件下 12CaO·7Al₂O₃ 的氧化铝浸出率(92.78%); C₂₀A₁₃M₃S₃ 和 Na₂CO₃ 反应的主要产物为 NaAl(OH)₄ 和 CaCO₃, 并含有少量的 Ca₂SiO₄ 和 Mg(OH)₂; 生成的 Ca₂SiO₄ 具有较高的活性, 浸出 2 h 后, 其分解率可达到 19.35%。

关键词: 铝酸钙炉渣; MgO; C₂₀A₁₃M₃S₃; 氧化铝; 浸出

中图分类号: TF 803.21 **文献标识码:** A

Synthesis and Al₂O₃ leaching property of 20CaO·13Al₂O₃·3MgO·3SiO₂

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

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: 20CaO·13Al₂O₃·3MgO·3SiO₂ (C₂₀A₁₃M₃S₃) was obtained at 1 500 °C for 1h with analysis pure reagents proportioning. Alumina leaching property of C₂₀A₁₃M₃S₃ was studied. And the mechanism of the reaction between C₂₀A₁₃M₃S₃ and Na₂CO₃ solution was discussed by XRD and SEM method. The results indicate that alumina can be leached from C₂₀A₁₃M₃S₃. The leaching rate rises gradually with the prolongation of leaching time and reaches its maximum 68.87% after leaching for 2 h. The maximum leaching rate of C₂₀A₁₃M₃S₃ is lower than that of C₁₂A₇, which is 92.78% under the same condition. The main products of C₂₀A₁₃M₃S₃ reaction with Na₂CO₃ are NaAl(OH)₄ and CaCO₃, and a few amount of Ca₂SiO₄ and Mg(OH)₂ are also generated. Ca₂SiO₄ generated from the reaction has high activity, and the decomposition rate can achieve 19.35% after leaching for 2 h.

Key words: calcium aluminate slag; MgO; C₂₀A₁₃M₃S₃; alumina; leaching

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。铝酸钙炉渣的物相组成和质量不仅关系到高炉冶炼的正常运行, 而且直接影响到后面的氧化铝浸出工艺^[1-3]。

MgO 是铝酸钙炉渣中含量相对较多的杂质之一, 它主要来源于高铁铝土矿和烧结过程中添加的石灰和焦粉, 另外, 在高炉冶炼过程中, 炉衬中的 MgO 也

会部分进入炉渣导致其 MgO 含量提高。当体系中含有一定量的 MgO 时, 它会和体系中的 CaO、Al₂O₃ 和 SiO₂ 形成四元系化合物 20CaO·13Al₂O₃·3MgO·3SiO₂ (C₂₀A₁₃M₃S₃), 该化合物在 CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO 体系中是一个热力学稳定的化合物^[4], 它的存在会降低铝酸钙炉渣中 Al₂O₃ 的浸出率。

C₂₀A₁₃M₃S₃ 是高铝水泥中 Q 相的组成成分^[5-7],

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50674028); 中国铝业股份有限公司资助项目(CHALCO-2007-KJ-03)

收稿日期: 2008-05-26; **修订日期:** 2008-08-26

通讯作者: 于海燕, 副教授, 博士; 电话: 024-83686460; E-mail: wang_bo_2006@yahoo.com.cn

这是由于它具有良好的水化性能,早期强度高,中后期强度不退缩。最初,人们认为 Q 相的组成为 $6\text{CaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ($\text{C}_6\text{A}_4\text{MS}$)。而后, KAPRALIK 等^[8]的研究结果表明: 化学式 $20\text{CaO} \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 是该物相的稳定组成,且化学式随着晶体中固溶量的变化而有微小变化,并给出了其通式: $20\text{CaO} \cdot (16-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{MgO} \cdot x\text{SiO}_2$ ($x=2.5\sim 3.5$)。孟涛等^[9]的研究表明, $\text{C}_6\text{A}_4\text{MS}$ 的形成反应方程式为 $\text{C}_2\text{AS} + \text{CA}(\text{C}_{12}\text{A}_7) + f\text{-MgO} \rightarrow \text{C}_6\text{A}_4\text{MS}$ 。

EREMIN^[10]对含 MgO 的铝酸钙炉渣进行了研究,指出 MgO 在炉渣中生成一种 $\text{C}_6\text{A}_4\text{MS}$ 的化合物,该化合物不溶于碳酸钠溶液中。王波等^[11]对含 MgO 的铝酸钙炉渣研究结果表明,铝酸钙炉渣中含有少量 MgO 时,会生成 $\text{C}_{20}\text{A}_{13}\text{M}_3\text{S}_3$; 当 MgO 含量大于 2% 后, Al_2O_3 在 $\text{A/S}=1.3$ (Al_2O_3 和 SiO_2 质量比), $\text{C/A}=1.7$ (CaO 和 Al_2O_3 的质量比)的炉渣中的赋存状态主要为 $\text{C}_{20}\text{A}_{13}\text{M}_3\text{S}_3$, 并明显降低了铝酸钙炉渣的氧化铝浸出率。研究结果表明: 该化合物可以与碳酸钠溶液反应,具有一定的氧化铝浸出性能。

因此,为排除其他因素和杂质的影响,本文作者以分析纯化学试剂为配料,按照化合物中 $\text{C}_{20}\text{A}_{13}\text{M}_3\text{S}_3$ 各氧化物的配比,合成纯 $\text{C}_{20}\text{A}_{13}\text{M}_3\text{S}_3$, 研究该化合物的氧化铝浸出性能,并探讨其在碳酸钠溶液中反应机理。

1 实验

1.1 实验仪器和设备

SX2-38-16型气体保护MoSi₂箱式高温炉; 磁力搅拌恒温水浴箱; 722S型可见光分光光度计; 荷兰 PANalytical PW3040/60型X射线衍射分析仪; 日本岛津SSX-550型扫描电镜; SDT.Q600型综合热分析仪。

1.2 原料

实验过程中使用的 CaCO_3 、 Na_2CO_3 、 NaOH 、 SiO_2 和 MgO 均为分析纯化学试剂, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为工业纯。

1.3 $\text{C}_{20}\text{A}_{13}\text{M}_3\text{S}_3$ 的合成

合成实验用氧化铝由工业氢氧化铝在 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 煅烧 200 min 制得。将实验原料按照化学式配比称量均匀,在二硅化钼高温电阻炉中进行熔炼,容器为石墨坩埚,熔炼温度为 $1\ 500\ ^\circ\text{C}$,保温时间为 1 h。然后,将熔体在炉中以 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度冷却至 $400\ ^\circ\text{C}$ 时取出。将得到的产物破碎,粒度棒磨至小于 $74\ \mu\text{m}$,在 $120\ ^\circ\text{C}$ 干

燥 4 h, 待用。

1.4 $\text{C}_{20}\text{A}_{13}\text{M}_3\text{S}_3$ 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去浸出新的高炉铝酸钙渣,因此,本研究模拟铝酸钙炉渣浸出用调整液的成分为: 苛性碱 $7\ \text{g/L}$, 摩尔比 $r=1.6$, 碳酸钠 $120\ \text{g/L}$, 液固比 10, 浸出温度 $75\ ^\circ\text{C}$, 浸出时间 $15\sim 150\ \text{min}$ 。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 $50\ \text{mL}$ 调整液预热至 $75\ ^\circ\text{C}$, 然后,倒入装有 $5\ \text{g}$ 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,待分析检测。溶液中 Al_2O_3 浓度分析采用 EDTA 容量法; SiO_2 浓度分析采用硅钼兰比色法。

2 结果与分析

2.1 合成产物物相分析

对合成的物质进行 XRD 分析,结果如图 1 所示。由图 1 可知,在 $1\ 500\ ^\circ\text{C}$, 保温 1 h 的条件下合成的产物中仅有 1 个物相 $\text{C}_{20}\text{A}_{13}\text{M}_3\text{S}_3$ (d 为 $0.308, 0.288, 0.278\ \text{nm}$), 合成产物的物相组成比较单一。这是由于在 $1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 时, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (熔点 $1\ 455\ ^\circ\text{C}$) 已经进入液相,液相的出现使得离子的扩散加速,从而使得化合物 $\text{C}_{20}\text{A}_{13}\text{M}_3\text{S}_3$ 的形成反应 $\text{C}_2\text{AS} + \text{CA}(\text{C}_{12}\text{A}_7) + f\text{-MgO} \rightarrow \text{C}_{20}\text{A}_{13}\text{M}_3\text{S}_3$ 进行得比较彻底,因此,没有检正到其他物相的特征峰。

2.2 $\text{C}_{20}\text{A}_{13}\text{M}_3\text{S}_3$ 的形貌特征

通过扫描电镜对合成产物得到表现形貌进行

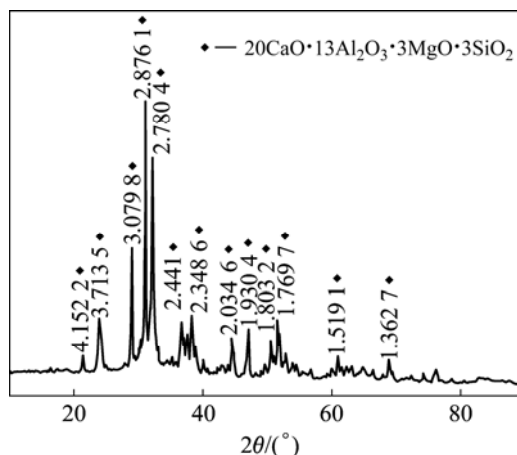


图 1 合成产物 $20\text{CaO} \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 的 XRD 谱
Fig.1 XRD pattern of synthesized product $20\text{CaO} \cdot 13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$

分析。图2所示为在放大500倍时 $C_{20}A_{13}M_3S_3$ 的 SEM 像。由图2可看出,晶体多以条状搭接在一起,并有较多的沟壑和孔洞(见图2(a));少量晶体以层状堆积在一起,仍有明显的条状结构出现(见图2(b))。总的来说, $C_{20}A_{13}M_3S_3$ 晶体主要以板条状形式立体堆积。

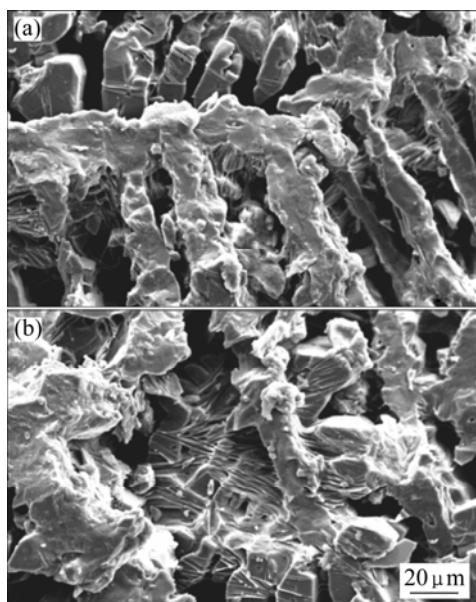


图2 $C_{20}A_{13}M_3S_3$ 的 SEM 像

Fig.2 SEM images of $C_{20}A_{13}M_3S_3$: (a) Region of gully and hole; (b) Region of layer stacking

2.3 浸出实验

在 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在 Na_2CO_3 溶液中对 $C_{20}A_{13}M_3S_3$ 进行氧化铝浸出实验,考察不同浸出时间下 $C_{20}A_{13}M_3S_3$ 的氧化铝浸出率,并分析溶液中 SiO_2 的浓度,结果如图3和4所示。

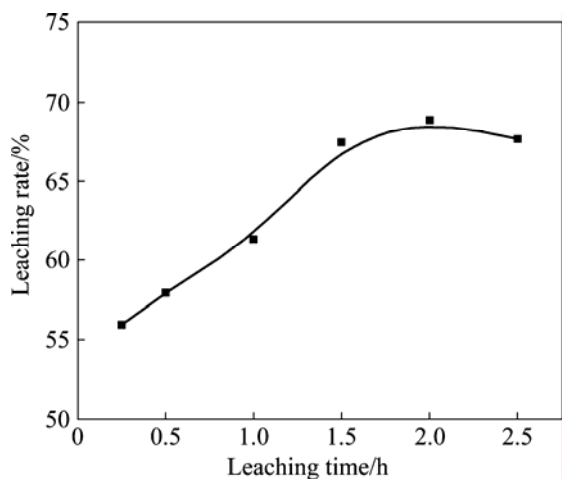


图3 浸出时间不同时 $C_{20}A_{13}M_3S_3$ 的氧化铝浸出率

Fig.3 Alumina leaching rate of $C_{20}A_{13}M_3S_3$ under different leaching times

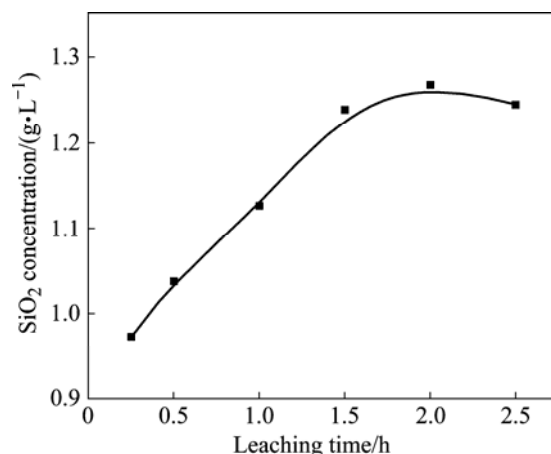


图4 浸出时间不同时浸出液中 SiO_2 浓度

Fig.4 SiO_2 concentration of leaching solution under different leaching times

由图3可知, $C_{20}A_{13}M_3S_3$ 可溶于碳酸钠溶液,具有一定的氧化铝浸出性能,且其氧化铝浸出率在2 h内随着浸出时间的增大而逐渐变大。继续提高浸出时间,氧化铝浸出率不再提高,而是趋于平缓,这说明在该体系中, $C_{20}A_{13}M_3S_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 CO_3^{2-} 已经基本达到平衡状态,各相的量不再发生变化。但总体来看,其氧化铝浸出性能相对 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 较差,即使反应了2 h,浸出率也只有68.87%,远低于同条件下纯 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 的氧化铝浸出率(92.78%)^[12]。图4所示为不同反应时间下溶液中 SiO_2 含量的变化。由图4可看出,溶液中 SiO_2 的含量随着氧化铝浸出率的提高而提高,而溶液中除 $C_{20}A_{13}M_3S_3$ 外没有其他 SiO_2 来源,故 SiO_2 全部来源于 $C_{20}A_{13}M_3S_3$ 的分解。

2.4 浸出机理

由前面的实验结果可知, $C_{20}A_{13}M_3S_3$ 与溶液中的 Na_2CO_3 发生了反应,并使得一定量的 Al_2O_3 和 SiO_2 进入了溶液。为了探讨 $C_{20}A_{13}M_3S_3$ 与 Na_2CO_3 反应的机理,对浸出时间为2 h的浸出渣进行XRD分析,结果如图5所示。

由图5可知,赤泥中的主要物相为2种晶型的 CaCO_3 ,并含有少量的 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 和未反应完全的 $C_{20}A_{13}M_3S_3$ 。渣中的 CaCO_3 并不完全以三方方解石型 CaCO_3 存在,仅有一少部分以六方球方解石(球文石) CaCO_3 存在,它是 CaCO_3 很不稳定的同质多相变体^[13-14]。由于其在常温常压下很不稳定,因此,其在自然界中非常少见,通常在实验室合成获得,其形成机理还待进一步研究。浸出完成后,溶液中苛碱质量浓度为40~50 g/L,碳碱质量浓度为70~80 g/L。根据

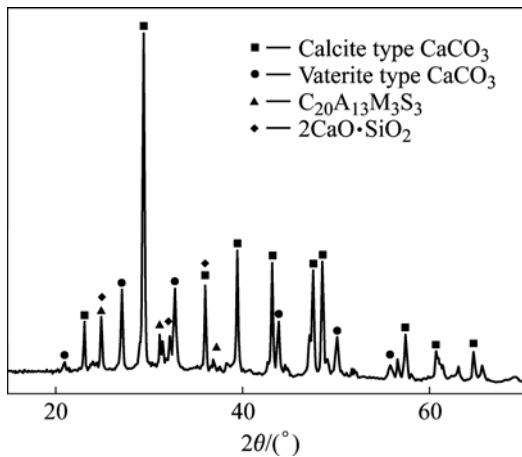
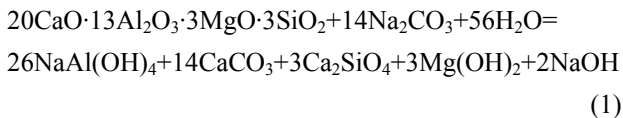


图 5 浸出 2 h 渣的 XRD 谱

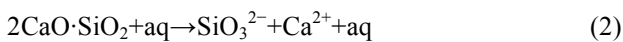
Fig.5 XRD pattern of residue after leaching for 2 h

Mg(OH)₂ 和 MgCO₃ 的溶度积进行计算, 可以判断 Mg²⁺ 处于 Mg(OH)₂ 的稳定区域, 在检索过程中没有发现 Mg(OH)₂, 可能是由于其相对含量比较少(低于 4%), 低于 XRD 所能检测出的最低含量。

由前面的分析可知, 浸出过程中发生的主要反应为:



另外, 溶液中进入了一定量的 SiO₂, 这是由于物料 C₂₀A₁₃M₃S₃ 和碳酸钠溶液反应后生成了 Ca₂SiO₄, Ca₂SiO₄ 在碳酸钠和氢氧化钠的作用下, 发生了分解, 分解反应如下^[15]:



经计算, 溶液中 SiO₂ 的总量占体系中 SiO₂ 总量的 15%~20%, 结果如图 6 所示。由图 6 可看出,

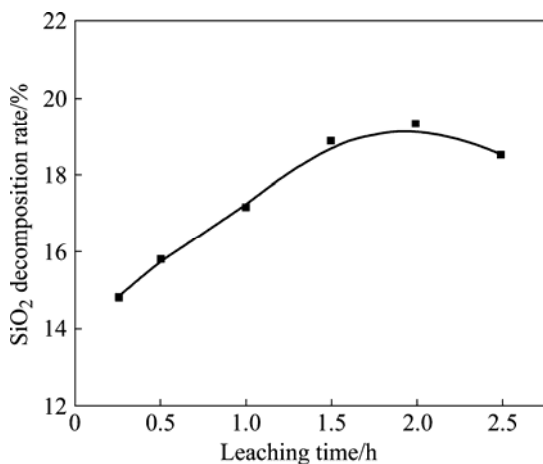


图 6 浸出时间不同时 C₂₀A₁₃M₃S₃ 中 SiO₂ 分解率

Fig.6 SiO₂ decomposition rate of C₂₀A₁₃M₃S₃ under different leaching times

C₂₀A₁₃M₃S₃ 分解出的 2CaO·SiO₂ 具有较强的活性, 在该溶液体系中比较容易发生分解, 浸出 2 h 后, 其分解率可达到 19.35%。浸出液的硅量指数为 30~40, 且随浸出时间变化不大。

3 结论

1) 在 1 500 °C, 保温 1 h 的条件下得到物相单一的四元化合物 C₂₀A₁₃M₃S₃。

2) C₂₀A₁₃M₃S₃ 晶体的表面形貌主要以板条状形式立体堆积, 并具有较多的沟壑和孔洞。

3) C₂₀A₁₃M₃S₃ 具有一定的氧化铝浸出率, 其浸出率随着时间的延长而提高, 并在浸出 2 h 后达到最大值, 浸出率为 68.87%, 低于同条件下 C₁₂A₇ 的氧化铝浸出率(92.78%)。

4) C₂₀A₁₃M₃S₃ 和 Na₂CO₃ 的反应产物主要为 NaAl(OH)₄ 和 CaCO₃, 并含有少量的 Ca₂SiO₄ 和 Mg(OH)₂。生成的 Ca₂SiO₄ 具有较强的活性, 在浸出 2 h 后, 其分解率可达到 19.35%。

REFERENCES

[1] 李殷泰, 毕诗文, 段振瀛, 杨毅宏, 张敬东. 关于广西贵港铝土矿综合利用工艺方案的探讨[J]. 轻金属, 1992(9): 6-15.
LI Yin-tai, BI Shi-wen, DUAN Zhen-ying, YANG Yi-hong, ZHANG Jing-dong. Discuss on comprehensive utilization of iron-bearing bauxite in Guigang Guangxi[J]. Light Metals, 1992(9): 6-15.

[2] 佟志芳, 毕诗文, 于海燕, 吴玉胜. 微波作用下铝酸钙炉渣非等温浸出动力学[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(2): 357-362.
TONG Zhi-fang, BI Shi-wen, YU Hai-yan, WU Yu-sheng. Leaching kinetics of non-constant temperature process of calcium aluminate slag under microwave radiation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(2): 357-362.

[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.
ZHANG Jing-dong, LI Yin-tai, BI Shi-wen. Research on integrated utilization of high-ferrum bauxite in Guigang, Guangxi[J]. Light Metals, 1992(8): 16-18.

[4] 丁子上. 硅酸盐物理化学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980: 259.
DING Zi-shang. Silicate physical chemistry[M]. Beijing: China Building Industry Press, 1980: 259.

[5] 姜奉华, 徐德龙. 微量组分对高铝水泥系统中 Q 相组成的影响[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(10): 1276-1279.
JIANG Feng-hua, XU De-long. Influence of trace compositions on the formation of Q phase in high-alumina cement system[J].

- Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(10): 1276-1279.
- [6] 姜奉华, 郑少华. 高铝水泥系统中硅铝酸二钙向 Q 相的转变[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(4): 462-466.
JIANG Feng-hua, ZHEN Shao-hua. Transformation of gehlenite into Q phase in high-alumina cement system[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(4): 462-466.
- [7] 姜奉华, 杨利群, 徐先宇. Q 相- $CA-C_{12}A_7$ 系列水泥烧成条件的研究[J]. 山东建材学院报, 1998, 12(4): 352-354.
JIANG Feng-hua, YANG Li-qun, XU Xian-yu. Research on sintering condition of Q phase- $CA-C_{12}A_7$ system cement[J]. Journal of Shandong Institute of Building Materials, 1998, 12(4): 352-354.
- [8] KAPRALIK I, HANIC F. Studies of the system $CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2$ in relation to the quaternary Q phase[J]. Transaction of Britain Ceram Society, 1980, 79(5): 128-133.
- [9] 孟涛, 杨利群, 徐先宇. $CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2$ 系统中 Q 相的形成及其水化特性[J]. 硅酸盐通报, 1998(3): 31-34.
MENG Tao, YANG Li-qun, XU Xian-yu. Studies of $CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2$ system in relation to the formation and hydration of Q phase[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 1998(3): 31-34.
- [10] EREMIN N I. Investigations on the complex processing of bauxites[C]// Symposium of ICSOBA. Budapest: Research Institute for Non-ferrous Metals, 1971: 329-335.
- [11] 王波, 于海燕, 苗瑜. MgO 对铝酸钙炉渣体系浸出和自粉性能的影响[J]. 轻金属, 2008(4): 11-13.
WANG Bo, YU Hai-yan, MIAO Yu. Effect of MgO on leaching and self-disintegrating property of calcium aluminate slag[J]. Light Metals, 2008(4): 11-13.
- [12] 孙会兰, 涂赣峰, 毕诗文. 七铝十二钙的合成及其在高碳钠铝酸钠溶液中的溶出性能[J]. 轻金属, 2007(11): 17-19.
SUN Hui-lan, TU Gan-feng, BI Shi-wen. Synthesization of $C_{12}A_7$ and its leaching property in sodium aluminate solution with high- Na_2O [J]. Light Metals, 2007(11): 17-19.
- [13] 彭苏萍, 丁述理, 王贤君. 罕见矿物—六方球方解石的发现及特征[J]. 矿物学报, 2003, 23(1): 45-50.
PENG Su-ping, DING Shu-li, WANG Xian-jun. Discovery and characteristics of the rare mineral—Vaterite in oil-pumping oil well[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2003, 23(1): 45-50.
- [14] 马红艳, 崔福斋. 淡水珍珠中球文石的XRD谱[J]. 矿物学报, 2003, 23(4): 371-373.
MA Yan-hong, CUI Fu-zhai. XRD patterns of vaterite in biomineralized freshwater pearls[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2003, 23(4): 371-373.
- [15] 毕诗文, 于海燕. 氧化铝生产工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 260.
BI Shi-wen, YU Hai-yan. Alumina production process[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 260.

(编辑 李艳红)