

## 富 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 区域 CaO 行为的研究

罗玉长 张凡文 陈 蕾 张丽玲

(山东铝厂研究院)

**摘 要** 本文应用 D/Max-3BX—射线衍射、热分析等方法研究了赋存于  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub> 粉体中的含钙矿物在 100℃~1600℃ 煅烧过程中的行为,在  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub> 煅烧过程中,伴随着含钙矿物的热转化及固相反应,历经 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 最终 CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共存。提供了 CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 X—射线粉末衍射数据, 研究结果对生产及应用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的行业均有益。

**关键词** 富 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 区域, D/Max-3BX—射线衍射, 热分析, CaO 行为

### 前 言

冶金用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在电解过程中, 因 CaO 属电位负于 Al 元素的氧化物杂质, 它会分解冰晶石, 使电解质成分发生改变, 增加氟盐消耗量<sup>[1]</sup>, 降低电流效率<sup>[2]</sup>, 槽电压升高, 电解液粘度增大, 甚至影响电解槽的正常运转。因此, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 CaO 含量已成为电解铝生产中注视的问题<sup>[3]</sup>。

非冶金用的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 因含有 CaO 成分, 导致在正常的煅烧工艺条件下, 不仅产品中的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量达不到要求, 而且影响 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒生长, 给陶瓷、耐火材料的配料等带来困难。鉴于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 产品的质量及市场需求, 有必要在“氧化铝水合物中钙的物质来源及赋存状态”的基础上<sup>[4]</sup>, 进一步研究富 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 区域 CaO 的行为。

### 1 试验方法

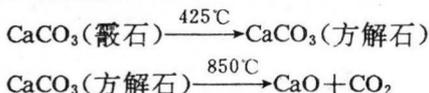
(1) 试验原料 选用成分中含有 CaO 的工业  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>; 在工业  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub> 中添加少量含钙矿物; 以分析纯 CaCO<sub>3</sub> 与  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub> 合成 CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。(2) 试样煅烧 样品在碳化硅、二硅化钼为发热元件的高温炉中, 于不同温度下恒温煅烧。(3) 测定仪器 理学 D/Max-3BX 射线衍射仪, 理学 8078A2-TG-DTA 高温型热分析仪, 偏光显微镜。

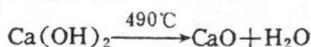
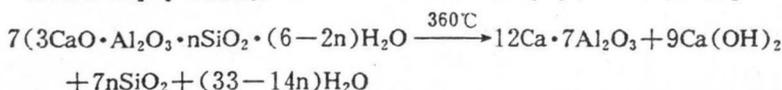
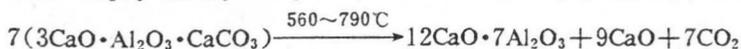
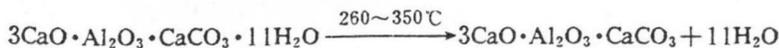
### 2 热转化及固相反应

因目前还不能准确地使热力学的计算结果与动力学的观察相一致, 故以热分析及 X 射线衍射分析来跟踪  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub> 煅烧过程中含钙矿物的热转化及固相反应过程。

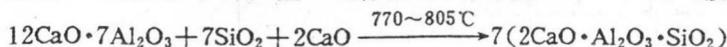
#### 2.1 含钙矿物的热转化

含钙矿物的热转化为:



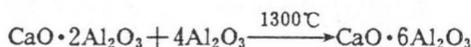
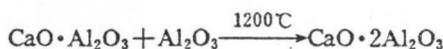
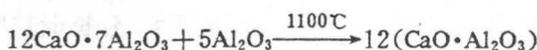
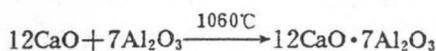


当富 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系中有少量 SiO<sub>2</sub> 存在时,有部分 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 按下式反应生成弹性地蜡<sup>[6]</sup>:



## 2.2 CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成的固相反应过程

CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成的固相反应过程为:



含水碳酸铝钙、水化石榴石热转化的产物是 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 氧化钙与氧化铝在初始阶段的固相反应产物也是 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。历经 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 在本试验条件下, 最终是 CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[7]</sup> 共存见图 1。但在回转窑煅烧 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的过程中, 由于动力学的原因, 存在着多相共存现象。

## 2.3 六铝酸一钙的特性

(1) CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的分子量为 667.847, 其中 CaO 的重量百分比为 8.397%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的重量百分比为 91.603%。

(2) CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 属六方晶体系, 结晶呈六方柱状, 一轴晶负光性, No=1.759, Ne=1.752。

(3) CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 属不一致熔化合物, 局部熔化温度 1820℃, 分离出 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30% 和液相 70%, 其液相组成为: CaO, 16%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 84%。1915℃ 全部熔化。

(4) CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 性能稳定, 常温下不水化。

## 3 CaO 对形成 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 数量的影响

虽然在 α-Al(OH)<sub>3</sub> 中存在多种含钙矿物, 但经大于 1000℃ 煅烧后的固相产物中并没有发现游离 CaO, 而是 CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系化合物。当体系中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 91.603%, CaO < 8.397% 时, 1600℃ 富 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 区域的平衡相为 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。根据 CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的组成, CaO 结合 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的重量比是 1:10.91, 为此, 可由 CaO 的含量来预测煅烧产品中的 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量。CaO 结合 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的数量示于图 2。

煅烧高温 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的工业生产实践表明, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中所含的 CaO 数量多寡对产品中的 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 数量有重要影响。图 3 中的原料是含 CaO 6.51% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 93%), 经某厂在倒焰窑中于 1500℃ 煅烧、恒温 14h, 产品中的 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 经 X—射线定量分析的结果为 23.5%, 这与扣除形成 CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 来计算的 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 21.98% 相近。原料及产品的 X—射线衍射谱示于图 3。

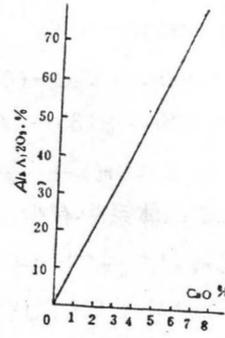
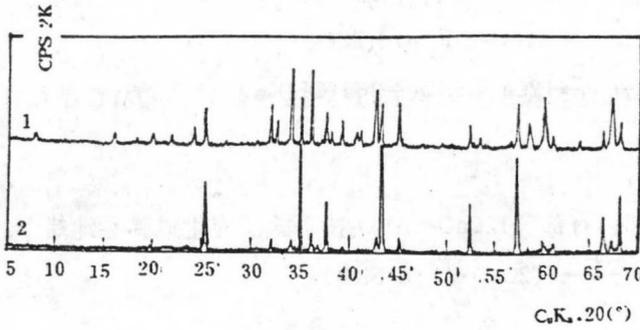


图1 CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共存的 X—射线谱

图2 CaO 结合 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的数量关系

由上述分析可知,在制取高含量 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的粉体时,应注意因 CaO 形成 CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对产品 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>数量的影响。仅在工艺上采用提高煅烧温度、延长煅烧时间来获得高含量的 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>是不可能的。

### 4 CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的 X—射线衍射数据

CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的 X—射线粉末衍射,前人的研究、测定结果已载入 JCPDS(X—射线粉末衍射标准联合委员会)收集的标准数据中。但由于当时的设备条件有限,对 d Å 的分辨能力及 I/I<sub>1</sub> 的确定远不如当今先进设备的测定结果,故有必要对前人的数据进行修正。鉴于此,本文推出了日本理学 D/Max—3BX—射线衍射仪的研究结果。

#### 4.1 实验条件

仪器:日本理学 D/Max—3B X—射线衍射仪;管压:40KV;管流:25mA;量程:2KCPS;靶材:Cu;滤波:石墨单色器;计数管:SC;计数管电压:0.88KV;扫描速度(2θ):2°/min;衍射角范围(2θ):5~81°;采样点间隔(2θ):0.02°;散射狭缝:1°;发散狭缝:1°;接收狭缝:0.3mm;平滑系数:经0~45范围内择优选取的最佳值为9。

#### 4.2 研究结果与 JCPDS 的数据比较

表1列出了最大 d Å 值及8条强衍射线的 d Å 值及相应的 I/I<sub>1</sub> 数据。

表1 研究结果与 JCPDS 的数据比较

本文测定数据		JCPDS 7—85		JCPDS 25—121		JCPDS 25—122	
D/Max—3B 衍射仪		园筒相机内径116.4mm		园筒相机内径46mm		GUnier 相机	
CuKα 石墨单色器滤波		CuKαNi 滤波片		I/I <sub>1</sub> 目测法		CoKαI/I <sub>1</sub> 显微光密度计	
d Å	I/I <sub>1</sub>	d Å	I/I <sub>1</sub>	d Å	I/I <sub>1</sub>	d Å	I/I <sub>1</sub>
10.988	10	10.87	5			10.940	<3
				4.19	10		
				3.33	70		
2.784	47					2.781	55
2.627	100	2.619	75	2.635	90	2.622	100
2.482	92	2.477	85	2.492	80	2.479	100
		2.281	65				
2.113	77	2.106	85	2.126	90	2.110	60
2.013	55	2.007	80	2.024	80	2.010	35
1.576	36	1.570	70	1.585	90	1.573	45

续表1 研究结果与 JCPDS 的数据比较

本文测定数据		JCPDS 7-85		JCPDS 25-121		JCPDS 25-122	
D/Max-3B 衍射仪		园筒相机内径116.4mm		园筒相机内径46mm		Guinier 相机	
CuKα 石墨单色器滤波		CuKαNi 滤波片		I/I <sub>1</sub> 目测法		CoKαI/I <sub>1</sub> 显微光密度计	
1.539	61	1.533	85	1.549	90	1.534	65
1.392	66	1.389	100	1.403	100	1.388	70

4.3 CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 X-射线衍射数据

人工合成的 CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及含 CaO 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在高温煅烧时形成的 CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其 X-射线衍射特征是一致的, 研究结果已应用于生产实践。

4.3.1 CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> X-射线粉末衍射数据, 数据见表2。

表2 CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> X-射线粉末衍射数据

dÅ	I/I <sub>1</sub>	No	dÅ	I/I <sub>1</sub>	No	dÅ	I/I <sub>1</sub>
10.988	10	16	2.482	92	31	1.708	6
5.487	15	17	2.381	12	32	1.623	11
4.834	9	18	2.360	17	33	1.619	9
4.414	14	19	2.349	15	34	1.576	36
4.028	14	20	2.289	32	35	1.544	26
3.658	16	21	2.217	17	36	1.539	61
3.512	19	22	2.208	15	37	1.520	12
3.245	9	23	2.191	19	38	1.456	8
2.915	8	24	2.113	77	39	1.392	66
2.847	13	25	2.013	55	40	1.384	13
2.784	47	26	1.910	7	41	1.315	20
2.743	25	27	1.842	7	42	1.239	17
2.706	15	28	1.813	10	43	1.231	15
2.627	100	29	1.805	7	44	1.203	5
2.596	12	30	1.714	12	45	1.190	12

4.3.2 CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 X-射线衍射谱, X-射线衍射图谱示于图4。

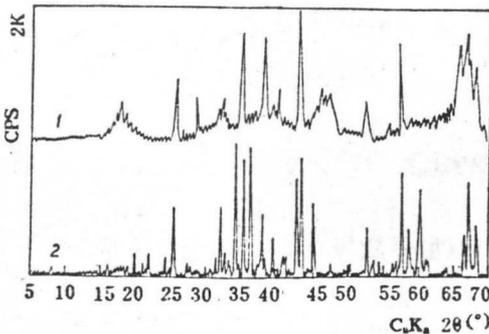


图3 含 CaO 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体及煅烧产物 X-射线衍射谱

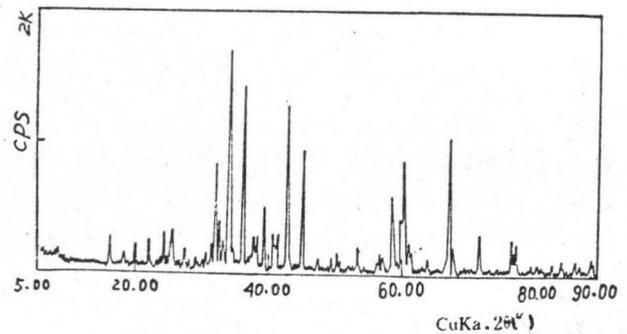


图4 CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 X-射线衍射谱

4.3.3  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 定量分析的影响 在氧化铝进行 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量的X-射线定量分析过程中,当粉体中有 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 存在时,若选用 $d \text{ \AA} 3.49[012]$ ( $2\theta$ 为 $24.8 \sim 26.2^\circ$ ) $d \text{ \AA} 1.603[116]$ ( $2\theta$ 为 $56.6 \sim 58.3^\circ$ )衍射峰的积分值进行 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 定量分析时,因 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰( $d \text{ \AA} 3.512, 1.623, 1.619$ )的叠加,会使 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的定量分析结果偏高。

## 5 应说明的问题

$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ 中的含钙矿物,在煅烧过程中由于生成 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系化合物,是否会影响高温 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的“活性”;对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶粒生长速度的影响以及钙铝化合物在电解铝过程中的行为等等,均属有待研究。

## 6 结论

6.1 伴随 $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ 的煅烧过程,含钙矿物历经 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ,富 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 区域 $1600^\circ\text{C}$ 为 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\alpha_1\text{-Al}_2\text{O}_3$ 共存。

6.2 结果表明, $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ 中的含钙矿物会降低产品中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量。研究结果提供了 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 的X-射线粉末衍射数据及衍射谱。

### 参考文献

- 1 邱竹贤著·铝冶金物理化学·上海:上海科学技术出版社,1985.6:5
- 2 K·Grjotheim 等著·邱竹贤等译·铝电解原理·北京:冶金工业出版社,1982.3:330
- 3 沈泽方·一个值得注意的问题——铝电解用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中 $\text{CaO}$ 含量·轻金属,1990.10
- 4 罗玉长·氧化铝水合物的物质来源及赋存状态·山东冶金,1992;No2:41~45
- 5 刘新田等· $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对 $\text{CaO}$ 烧结过程的作用·硅酸盐学报,1992.1
- 6 罗玉长译·论 $\beta$ -硅酸二钙与铝酸钠溶液相互作用时水化石榴石的生成·国外轻金属,1966.7
- 7 罗玉长·高温烧结 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体演化的研究·见:1988年全国冶金物理化学学术会议论文集·沈阳,1988

## 浦项钢铁公司带钢直接浇铸工艺中试已获成功

南朝鲜浦项钢铁公司声称,直接生产厚3mm、宽350mm带钢的浇铸工艺已近完善。该双鼓连铸机主要依靠计算机控制系统以确保浇铸状态最佳。该公司的带钢直接浇铸研究项目始于1986年,一直困难重重,但现已顺利完成中试设备的试验。因此正在安装能浇铸宽达1050mm带钢的新的中试设备。

浦项钢铁公司估算,生产同种产品采用带钢直接浇铸工艺的投资费是采用传统生产流程的50%,操作费用约低20~30%。

摘自《世界金属导报》1992年8月15日