





Y1739296

武汉科技大学

研究生学位论文创新性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师指导下，独立进行研究所取得的成果。除了文中已经注明引用的内容或属合作研究共同完成的工作外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

申请学位论文与资料若有不实之处，本人承担一切相关责任。

论文作者签名： 胡建宝 日期： 2010.06.05

研究生学位论文版权使用授权声明

本论文的研究成果归武汉科技大学所有，其研究内容不得以其它单位的名义发表。本人完全了解武汉科技大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向有关部门(按照《武汉科技大学关于研究生学位论文收录工作的规定》执行)送交论文的复印件和电子版本，允许论文被查阅和借阅，同意学校将本论文的全部或部分内容编入学校认可的国家相关数据库进行检索和对外服务。

论文作者签名： 胡建宝

指导教师签名： 李松平

日 期： 2010-6-05



摘 要

随着氧化铝工业的迅速发展, 伴随的碱性废渣——赤泥也大量的囤积, 我国每年产生的赤泥约 300 万吨以上, 大量的赤泥露天堆存, 占据农田和山丘, 尘土飞扬, 造成环境、大气污染和地下水的污染。近年来, 赤泥的综合利用已经引起国内外的普遍重视, 有关赤泥应用的研究也相应开展很多, 但大多数的研究都是因利用率低或经济成本高而难以产业化。因此有必要寻求一种赤泥高效综合利用的途径, 本文主要采用碳热或铝热 (铝灰作为还原剂) 熔融还原赤泥中的 Fe_2O_3 和 SiO_2 , 制备硅铁合金; 其中 Al_2O_3 和 CaO 形成铝酸钙, 利用密度差, 分离硅铁合金和铝酸钙。具体的研究内容包括:

一、研究了碳热还原赤泥提取硅铁合金和合成铝酸钙的工艺因素, 主要探讨焦炭粒度、原料二元碱度、焦炭配量和冶炼时间四个因素。结果表明, 碳热还原拜耳法赤泥能成功制备出硅铁合金和铝酸钙, 赤泥中的 Fe_2O_3 的还原率可达 99% 以上, SiO_2 的还原率为 87% 左右。铝酸钙渣样的化学成分符合国标对铝酸盐 CA-50 水泥的成分要求, 完全可以用来作为 CA-50 水泥使用。

二、研究了铝热 (铝灰) 还原赤泥提取硅铁合金和合成铝酸钙的工艺因素, 主要探讨了铝灰配量、原料碱度和冶炼时间三个因素。结果表明, 铝热 (铝灰) 还原赤泥能成功制备硅铁合金和铝酸钙。拜耳法赤泥中的 Fe_2O_3 的还原率可达 99% 以上, SiO_2 的还原率为 75% 左右; 烧结法赤泥中的 Fe_2O_3 的还原率可达 99% 以上, SiO_2 的还原率可达到 55% 左右。赤泥铝热还原获得铝酸钙渣样的化学成分 SiO_2 的含量符合国标对铝酸盐 CA-60 水泥的限制要求, 可以通过调整 CaO 的含量, 使渣样用作为 CA-60 水泥使用。铝热还原赤泥获得的铝酸钙含有少量的 AlN , AlN 的存在对铝酸钙水泥使用性能有一定的影响。

三、研究了铝热 (铝灰) 还原拜耳法赤泥合成的铝酸钙水泥的水化性能和加入到刚玉浇注料中与 68-拉法基水泥进行对比。结果表明, 制备的水泥初凝时间为 600min, 终凝时间大于 24h。结合的刚玉浇注料 110°C 处理 24h 和 1100°C 和 1400°C 处理 3h 的强度低于拉法基 68 水泥结合的浇注料的强度。

关键词: 赤泥, 碳热, 铝灰, 熔融还原, 铝酸钙

Abstract

With the development of aluminum industry, alkaline solid waste-red mud are hoarding on a large scale. About three million tons of red mud were produced, which piled up in the open air, and held farmlands. It polluted environment, air and ground-water. Recently, utilization of red mud had aroused more attention, and correlative researches had been carried on, but most of those were not put into practice because of its low utilization efficiency or high economic cost. Therefore seeking for a new approach of utilizing red mud is necessary. In this work, carbothermic reduction and aluminothermic reduction (using alumina ash as reductant) of red mud were adopted. Fe_2O_3 and SiO_2 were smelted and reduced as ferro-silicon alloy, and Al_2O_3 and CaO reacted and formed calcium aluminate. Ferro-silicon alloy and calcium aluminate were separated on the basis of different densities.

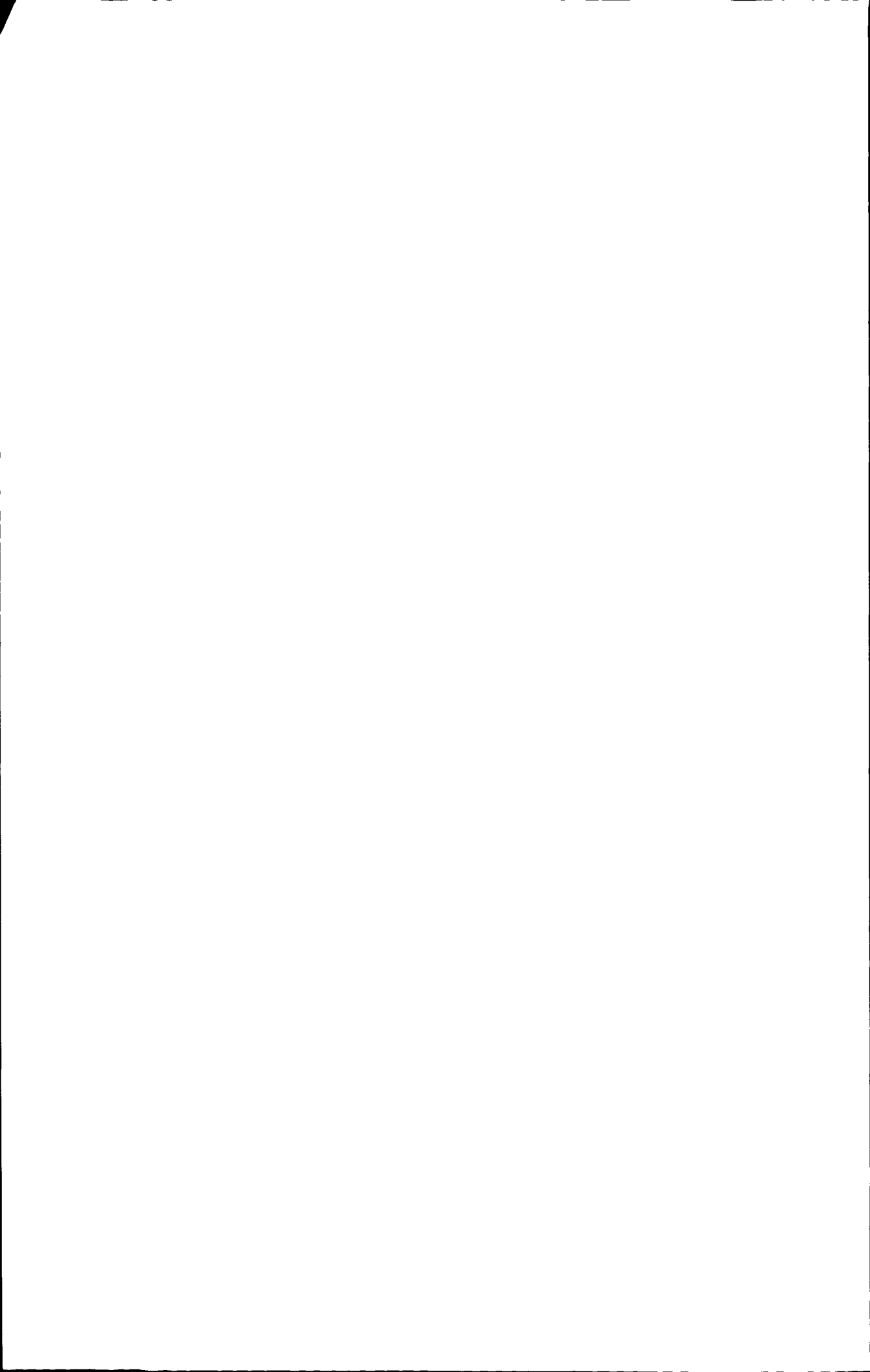
Specific researches including:

1. Four technological factors such as coke size, basicity, addition of coke and smelting time were discussed in the carbothermic reduction of red mud obtaining ferro-silicon alloy and calcium aluminate. The results shows that, Fe-Si alloy and calcium can be successfully synthesized via reducing Bayer-red mud by coke. Reduction ratios of Fe_2O_3 and SiO_2 are above 99% and about 87% respectively. Chemical constituent of calcium aluminate accords with Chinese standard of CA-50, which proves the substitution of CA-50.

2. Three technological factors such as addition of aluminum ash, basicity and smelting time were discussed in the aluminothermic reduction (using aluminum ash) of red mud obtaining ferro-silicon alloy and calcium aluminate. The results indicated that Fe-Si alloy and calcium can be successfully synthesized via reducing red mud by aluminum dross. In this conditions percent reduction of Fe_2O_3 and SiO_2 of Bayer-red mud are above 99% and about 75% respectively. Reduction ratios of Fe_2O_3 and SiO_2 of sintering-red mud are above 99% and about 55% respectively. The content of SiO_2 in obtained calcium aluminate reaches Chinese standard of CA-60 limiting request, and it can be used as CA-60 through adjusting CaO content. But the calcium aluminate obtained through aluminothermic reduction contains AlN and affects the performance of calcium aluminate cements.

3. Hydrating capacity of calcium aluminate cements obtained through aluminothermic reduction of Bayer red mud was studied and compared with 68-secar cement via adding in corundum castable. The results shows that, due to low content of effective hydrating mineral CaAl_4O_7 in cement, it has a long setting time with 600min initial setting time and 24h final setting time. Strengthes of castables after 110°C with 24h, 1100°C and 1400°C with 3h are inferior to 68-secar cement.

Key words: red mud, carbothermic, aluminum dross, calcium aluminate, electric smelting and reduction



目 录

| | |
|---|----|
| 摘 要..... | I |
| Abstract..... | II |
| 第一章 绪 论..... | 1 |
| 1.1 赤泥的来源..... | 1 |
| 1.1.1 拜耳法赤泥..... | 1 |
| 1.1.2 烧结法赤泥..... | 1 |
| 1.2 赤泥的成分和矿物组成..... | 1 |
| 1.2.1 赤泥的化学成分..... | 1 |
| 1.2.2 赤泥的矿物组成..... | 4 |
| 1.3 赤泥的综合利用现状..... | 4 |
| 1.3.1 回收有价金属..... | 4 |
| 1.3.2 用作建筑材料的研究..... | 5 |
| 1.3.3 环境保护中的应用..... | 7 |
| 1.3.4 其他材料和用途..... | 8 |
| 1.4 铝灰的特点和应用现状..... | 8 |
| 1.4.1 铝灰的来源及成分..... | 8 |
| 1.4.2 铝灰的应用现状..... | 9 |
| 1.5 铝酸钙水泥..... | 9 |
| 1.5.1 铝酸钙水泥的成分及物相组成..... | 9 |
| 1.5.2 铝酸钙水泥的水泥机理..... | 10 |
| 1.6 本课题的提出..... | 11 |
| 第二章 热力学分析..... | 13 |
| 2.1 碳热还原过程热力学分析..... | 13 |
| 2.1.1 Fe-C-O 系..... | 13 |
| 2.1.2 Si-C-O 系..... | 14 |
| 2.1.3 其它氧化物的还原..... | 16 |
| 2.1.4 热力学模拟..... | 16 |
| 2.2 铝热还原过程热力学分析..... | 17 |
| 2.2.1 Fe ₂ O ₃ 的还原..... | 17 |
| 2.2.2 SiO ₂ 的还原..... | 17 |
| 2.2.3 TiO ₂ 的还原..... | 18 |
| 2.2.4 MgO 的还原..... | 19 |
| 2.2.5 差热分析..... | 19 |
| 2.2.6 热力学模拟..... | 20 |
| 2.3 本章小结..... | 21 |

| | |
|-----------------------------|----|
| 第三章 碳热还原拜耳法赤泥合成铝酸钙的研究 | 22 |
| 3.1 实验过程 | 22 |
| 3.1.1 实验原料 | 22 |
| 3.1.2 实验步骤 | 23 |
| 3.1.3 分析测试 | 23 |
| 3.2 结果与讨论 | 23 |
| 3.2.1 焦炭粒度的影响 | 23 |
| 3.2.2 原料碱度的影响 | 26 |
| 3.2.3 焦炭配量的影响 | 31 |
| 3.2.4 熔炼时间的影响 | 33 |
| 3.3 铝酸钙渣样作为铝酸钙水泥的可行性 | 35 |
| 3.4 本章小结 | 35 |
| 第四章 铝热还原赤泥合成铝酸钙的研究 | 37 |
| 4.1 拜耳法赤泥铝热还原研究 | 37 |
| 4.1.1 实验过程 | 37 |
| 4.1.1.1 实验原料 | 37 |
| 4.1.1.2 实验步骤 | 38 |
| 4.1.1.3 分析测试 | 38 |
| 4.1.2 结果与讨论 | 38 |
| 4.1.2.1 铝灰配量的影响 | 38 |
| 4.1.2.2 原料碱度的影响 | 40 |
| 4.1.2.3 熔炼时间的影响 | 42 |
| 4.1.3 渣样作为铝酸钙水泥的可行性 | 44 |
| 4.1.4 小结 | 44 |
| 4.2 烧结法赤泥铝热还原研究 | 45 |
| 4.2.1 实验过程 | 45 |
| 4.2.1.1 实验原料 | 45 |
| 4.2.1.2 实验步骤 | 45 |
| 4.2.1.3 分析测试 | 46 |
| 4.2.2 结果与讨论 | 46 |
| 4.2.2.1 铝灰配量的影响 | 46 |
| 4.2.2.2 熔炼时间的影响 | 48 |
| 4.2.3 渣样作为铝酸钙水泥的可行性 | 50 |
| 4.2.4 小结 | 50 |
| 4.3 本章小结 | 50 |
| 第五章 赤泥合成的铝酸钙水泥的性能研究 | 52 |
| 5.1 实验过程 | 52 |

| | |
|----------------------------|----|
| 5.1.1 水泥的制备..... | 52 |
| 5.1.2 水泥性能的测定..... | 52 |
| 5.1.3 水泥结合浇注料性能实验..... | 52 |
| 5.2 结果与讨论..... | 53 |
| 5.2.1 铝酸钙水泥的基本性能..... | 53 |
| 5.2.2 铝酸钙水泥结合刚玉浇注料的性能..... | 56 |
| 5.3 本章小结..... | 57 |
| 第六章 结论..... | 59 |
| 参考文献..... | 60 |
| 攻读硕士期间发表的论文及专利..... | 64 |
| 致 谢..... | 65 |



第一章 绪论

1.1 赤泥的来源

碱法生产氧化铝工艺中,用碱处理矿石,使矿石中的氧化铝转变成铝酸钠溶液,而矿石中的铁、钛等杂质和绝大部分的硅形成不溶解的部分,由于不溶解部分含铁较高,其外观颜色红色泥土相似,故称之为赤泥^[1]。

根据氧化铝生产的不同工艺流程,赤泥相应的分为拜耳法赤泥、烧结法赤泥和拜耳—烧结联合法赤泥。

1.1.1 拜耳法赤泥

拜耳法是由奥地利化学家拜耳(K·J·Bayer)于 1889~1892 年发明的一种从铝土矿中提取氧化铝的方法。拜耳法包括两个主要过程。首先是在一定条件下氧化铝自铝土矿中的溶出(即浸出)过程,然后是氢氧化铝自过饱和的铝酸钠溶液中水解析出的过程,这就是拜耳提出的两项专利。

拜耳法的实质就是以湿法冶金的方法,从铝土矿中提取氧化铝,就是下面反应在不同条件下的交替进行:



拜耳法生产氧化铝产生赤泥的基本工艺流程如图 1.1 所示。^{[1][2]}

1.1.2 烧结法赤泥

在碱石灰烧结法中,一般是使炉料中的氧化物通过烧结转变为铝酸钠 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、铁酸钠 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、原硅酸钙 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和钛酸钙 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 。铝酸钠很易溶于水或稀碱溶液,铁酸钠则易水解为 NaOH 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。其基本工艺流程如图 1.2 所示。^{[1][2]}

1.2 赤泥的成分和矿物组成

1.2.1 赤泥的化学成分

赤泥的化学成分取决于铝土矿的成分、生产氧化铝的方法和生产过程中添加剂的物质成分、以及新生成的化合物的成分等^[3]。其主要成分如表 1.1

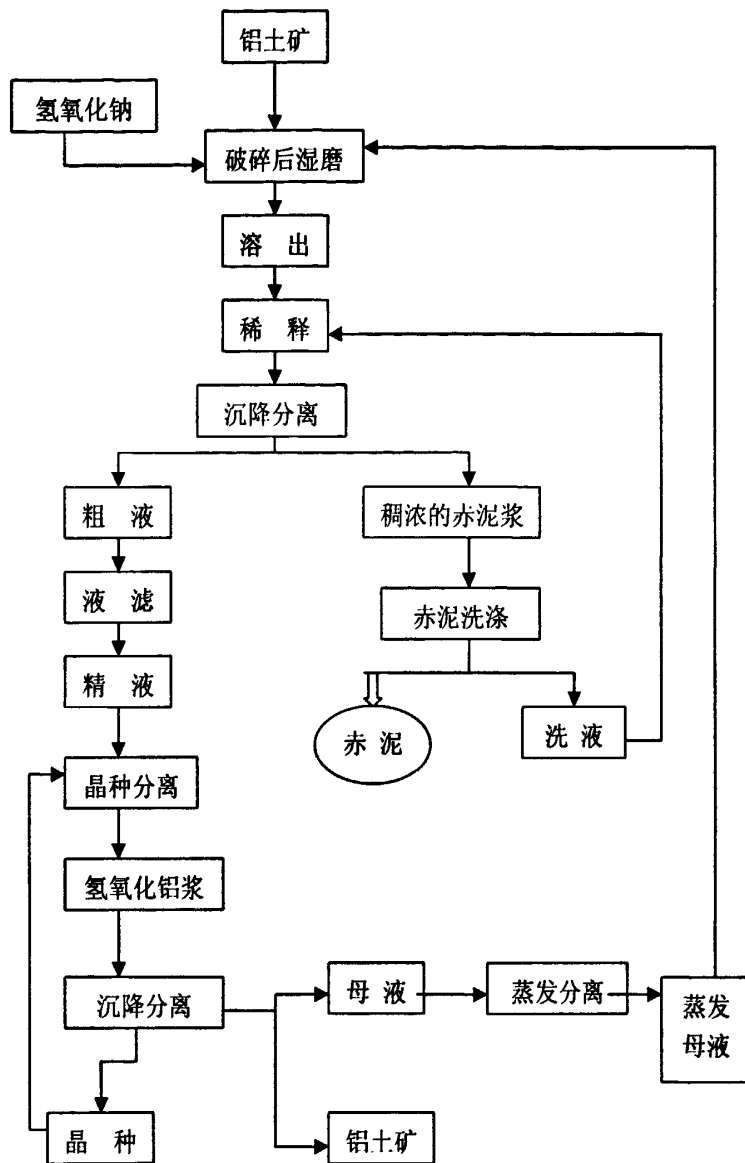


图 1.1 拜耳法生产氧化铝的工艺流程

Fig.1.1 Process of production of aluminum oxide by Bayer-method

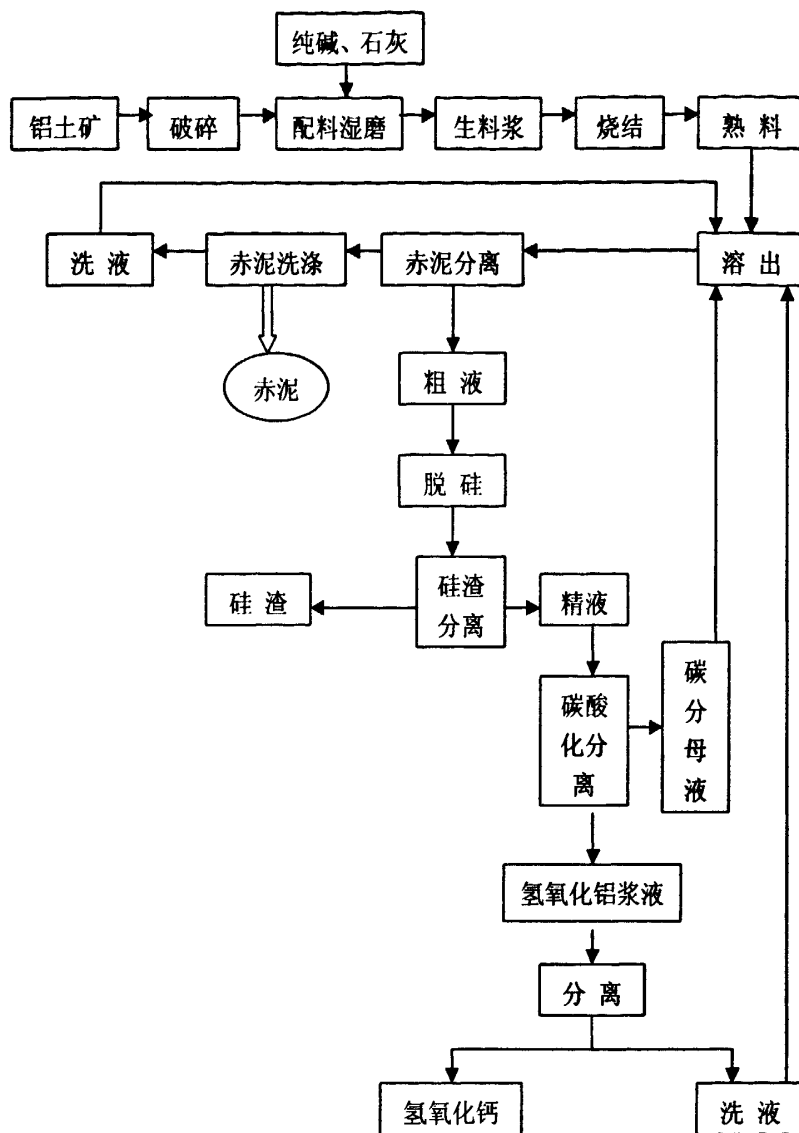


图1.2 烧结法生产氧化铝的工艺流程

Fig.1.2 Process of production of aluminum oxide by sintering-method

表 1.1 赤泥的主要成分

Table 1.1 Chemical components of red mud

| 组成 | 中国 | | | 美国 | 日本 | 俄罗斯 | 德国 | 匈牙利 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| | 烧结法 | 拜耳法 | 联合法 | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 7.97 | 19.10 | 8.10 | 16~20 | 17~20 | 4.5 | 24.7 | 16.3 |
| Fe ₂ O ₃ | 7.68 | 32.20 | 8.10 | 30~40 | 39~45 | 22.8 | 30.0 | 39.7 |
| SiO ₂ | 22.67 | 9.18 | 20.56 | 11~14 | 14~16 | 18.0 | 14.1 | 14.0 |
| CaO | 40.78 | 14.02 | 44.86 | 5~6 | -- | 40.7 | 1.2 | 2.0 |
| TiO ₂ | 3.26 | 3.39 | 5.09 | 10~11 | 2.5~4 | 2.3 | 3.7 | 5.3 |
| Na ₂ O | 2.93 | 9.38 | 2.77 | 6~8 | 7~9 | 3.0 | 8.0 | 10.3 |
| 灼减 | 11.77 | -- | 8.18 | 10~11 | 10~12 | 8.8 | 9.7 | 10.1 |

1.2.2 赤泥的矿物组成

赤泥的矿物成分测定，分别采用了偏光显微镜、扫描电镜、差热分析、X 衍射、化学全分析、红外吸收光谱和穆斯堡尔谱法等七种方法进行鉴定，结果表明赤泥的主要矿物为：文石和方解石，含量为 60~65%；其次是蛋白石、三水铝石、针铁矿；还有少量的钛矿物菱铁矿、天然碱、水玻璃、铝酸钠和火碱。在这些矿物中，文石、方解石和菱铁矿，既是骨架，又有一定的胶结作用；而针铁矿、三水铝石、蛋白石、水玻璃起胶结作用和填充作用。^[4]

1.3 赤泥的综合利用现状

1.3.1 回收有价金属

赤泥中含有有价的金属及贵重的稀土元素，通过不同的方法，对其中所含有的元素进行提取是一种利用赤泥的方法。

从赤泥中提取铁元素的主要方法就是酸浸溶解提出和还原煅烧磁选等方法。于先进^[5]等用 80ml 浓盐酸溶解 10g 赤泥，在 90℃ 的水浴锅中加热，并滴加 SnCl₂ 做助溶剂，待 40~45min 后，将溶液移出，滴加 NaOH 至溶液 pH=12 左右，将沉淀烘干，在 500℃ 下煅烧，得到三氧化二铁，赤泥中铁的回收率约为 89.36%。Wanchao Liu^[6]等通过用碳还原煅烧，然后磁选的方法从拜耳法赤泥中提取铁元素，研究结果表明最佳工艺条件是碳与赤泥的质量比为 18: 100，添加剂和赤泥的质量比为 6: 100，并在 1300℃ 煅烧 110min，再通过磁选，在此条件下铁的回收率达到 81.40%。廖春发^[7]等采用焦炭为还原剂，通过还原煅烧，并经过 0.9KT 的高梯度磁选机，得到 Fe 富集的 56.5% 的铁精矿。

从赤泥中提取钛元素目前主要用的方法就是酸浸，不同之处在于所采用的酸浓度及酸浸渍的方法。张江娟^[8]采用两段式酸浸的方法溶解提取二氧化钛，结果表明用 5N 的 HCl

浸渍后,采用 92%浓度的硫酸,固液比为 3,在 200℃下熟化 1.5h,然后在 60~70℃下浸出 1.5h,经过 100~110℃水解 2.5h,使得钛的回收率达到 91%。姜平国^[9]等先用低浓度盐酸至 pH 值为 3.0,使钛等元素富集,再用 6mol/L 的硫酸在 80~95℃,搅拌速度为 100r/min 下浸出 3h,使钛的浸出率达到了 80%。S.Agatzini-Leonardou^[10]等研究用稀硫酸浸渍没有经过预处理的拜耳法赤泥,结果表明在酸浓度为 6N,温度为 60℃,固液比为 5%的条件下,钛的浸出率相较赤泥原料而言为 64.5%。Pankaj Kasliwal^[11]和 Enes Sayan^[12]等分别对通过酸浸从赤泥中提取钛进行了动力学分析和正交试验,对赤泥中钛的提取提供了理论上的指导。

对于赤泥中的稀土元素进行提取主要采用的也是酸浸渍的方法。王晓娟^[13]等用 2%的 Cyanex272+2%L113B+N205(1:1)+煤油制成油相,与水混合后高速搅拌制成油包水型乳液,与赤泥浸出液混合,恒温搅拌后静置分层后,将上层溶液采用脉冲高压经典法破乳,从内水相中回收铈,实验得到的最佳工艺条件为内相 $C_{(HCl)}$ 为 2mol/L,外水相的 pH 值在 1.5~2.0 之间,油内比为 2,水乳比为 10,一次提取后铈的回收率为 90%,二次膜液提取后铈的回收率为 95%。

从上面所述的方法可以看出从赤泥中提取回收有价金属工艺流程比较复杂,并不利于赤泥利用的推广。

1.3.2 用作建筑材料的研究

根据赤泥的性质和原料的特性,将赤泥整体用于或者经过处理后用作原料或者添加剂应用于一系列建筑材料中,可以大大的提高赤泥的利用率,简化了工艺流程(相较于金属回收),因此很多研究者开展了大量有关此方面的研究。

谭华^[14]通过剪切试验、CBR 试验和回弹性模量试验等工程性质相关试验,表明压实后的赤泥其工程力学性能完全达到一般土的水平,可以作为一般路堤的填料,并根据赤泥的实际使用情况提出了赤泥路堤的施工方案。Asokan Pappu^[15]通过对印度产生的固体废弃物,包括赤泥,进行了表征,并研究了其用作建筑材料的可行性。李大伟^[16]等在赤泥中配入不同量的黏土,分别在 950、980、100、1020、1050℃下煅烧制备烧结砖,将所得试样进行力学性能的检测、物相分析和电镜显微分析,最后得出用赤泥为主料,添加黏土可以生成烧结砖,赤泥量的增加提高了烧结砖的性能,采用 20%黏土和 80%的赤泥生产的烧结砖满足一般性能要求。杨家宽^[17]等用不同存放年限的赤泥,添加粉煤灰、骨料、石灰等,采用自然养护方法和蒸压养护两种方法制备免烧砖,结果表明两种方法免烧砖都可以达到国标要求,但干重量比例在 2~4 范围内的自然养护赤泥免烧砖的强度较高,可以将赤泥免烧砖投资生产线。岳云龙^[18]等将赤泥掺杂在碱矿渣水泥中,并将赤泥和碱矿渣水泥作为基本凝胶材料制备了与普通粘土砖性能相当的免烧砖和满足住宅内隔热轻质条板行业要求的赤泥轻质板。Vincenzo M.Sglavo^[19]等将拜耳法赤泥加入到两种不同的粘土中,一种是将 50%的赤泥加入到常用生产砖的粘土中,在 850℃下烧结;另一种是将(0-20%)的赤泥加入到类似的纯高岭石中,分别在 950℃和 1050℃下烧结,结果表明赤泥在高温下形成的玻璃相可以增大材料的体积密度,体积密度的增加有利于抗折强度的提高。

目前赤泥利用量最多的是将赤泥添加到水泥生产中。赤泥中含有大量生产硅酸盐水泥熟料所必须的 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO 及一定的硅酸盐矿物, 因此赤泥可用于水泥生产。烧 结 法 赤 泥 由 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.75\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等组成, 与硅酸盐水泥生料接近, 因而可用其配以适当的石灰石、砂岩来制备水泥生料。

克斯宁^[19]等将具有水硬性的高钙粉煤灰, 偏高岭土和赤泥共同制成凝胶材料, 得到的赤泥和高钙粉煤灰激发的偏高岭土凝胶材料生成了沸石相、钙长石、蓝晶石和无定形硅铝网络聚合物等水化物, 使凝胶材料结构更密实, 力学性能得到了提高。卜天梅^[20]等将烧 结 法 赤 泥 在 常 压 条 件 下 加 入 石 灰, 将 赤 泥 中 的 碱 含 量 降 低 到 1.0% 以 下, 然 后 加 入 表 面 活 性 物 质, 降 低 界 面 间 的 表 面 张 力, 提 高 浆 料 的 流 动 性, 再 在 熟 料 中 加 入 粉 煤 灰 和 石 膏 生 产 水 泥, 经 检 测 这 些 水 泥 的 抗 折 及 耐 压 均 合 格, 且 利 用 烧 结 赤 泥 可 降 低 烧 结 温 度, 节 约 能 源。赵 宏 伟^[21]等 以 山 东 铝 业 烧 结 法 赤 泥 为 主 要 原 料, 设 计 以 $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 为 主 要 矿 物 的 硫 铝 酸 盐 水 泥, 结 果 表 明 水 泥 熟 料 在 1300°C 下 表 现 出 良 好 的 易 烧 性, 主 要 矿 物 发 育 良 好, 且 当 赤 泥 配 料 在 40% 左 右, 水 泥 水 化 早 期 强 度 好, 水 化 浆 体 结 构 密 实, 其 强 度 优 于 425 标 号 的 硫 铝 酸 盐 水 泥。任 根 宽^[22]等 将 实 验 室 石 灰 石 烧 结 法 提 取 的 氧 化 铝 残 渣 (赤 泥) 和 磷 石 膏 按 照 不 同 比 例 均 化 陈 化 12h, 在 $750\sim 800^\circ\text{C}$ 下 煅 烧 进 行 改 性, 研 究 了 用 改 性 赤 泥 代 替 水 泥 熟 料 的 应 用, 结 果 表 明 改 性 赤 泥 制 备 的 水 泥 混 合 材 料 其 早 期 强 度 和 后 期 强 度 有 所 提 高, 且 改 性 赤 泥 加 入 量 为 45% 时, 性 能 好 且 经 济 环 保。Ekrem Kalkan^[23]将 赤 泥 加 入 到 黏 土 中, 并 且 和 粘 土, 黏 土+水 泥, 黏 土+赤 泥+水 泥 等 体 系 作 对 比, 研 究 烧 结 粘 土 砖 性 能, 结 果 表 明 赤 泥 的 加 入 相 较 于 纯 的 粘 土 系 列 可 以 有 效 的 提 高 耐 压 强 度, 降 低 吸 水 率 和 膨 胀 率, 表 明 赤 泥 可 以 用 作 黏 土 稳 化 剂 使 用。P.E.Tsakiridis^[24]等 将 加 入 3.5% 的 拜 耳 法 赤 泥 的 样 和 没 加 赤 泥 的 样 作 为 对 比, 在 $1350, 1400$ 和 1450°C 下 进 行 煅 烧, 并 对 试 样 进 行 了 性 能 测 试 和 物 相 分 析, 结 果 表 明 赤 泥 的 加 入 没 有 影 响 水 泥 的 成 份, 而 且 赤 泥 的 加 入 对 水 泥 性 能 没 有 产 生 负 面 的 影 响, 赤 泥 加 入 生 产 水 泥 是 可 行 的。

俄罗斯第聂伯铝厂利用拜耳法赤泥生产水泥, 生料中赤泥配比可达 14%。日本三井氧化铝公司与水泥厂合作, 以赤泥为铁质原料配入水泥生料, 水泥熟料可利用赤泥 $5\sim 20\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$ 。俄罗斯沃尔霍夫、阿钦和卡列夫氧化铝厂以霞石为原料, 利用产生的赤泥生产水泥, 进行石灰石、赤泥两组分配料试验, 可利用赤泥 $629\sim 795\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$ 水泥。我国山东铝厂利用烧 结 法 赤 泥 生 产 普 通 硅 酸 盐 水 泥, 水 泥 生 料 中 赤 泥 配 比 年 平 均 为 20%~38.5%, 水 泥 的 赤 泥 利 用 量 为 $200\sim 420\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$, 产 出 赤 泥 的 综 合 利 用 率 30%~55%。^[26]

但是由于赤泥本身所具有的特点, 不仅使以其为原料的水泥生产方式受到了一定的限制, 并且其产品的应用也有一定的限制, 从生产方式及产品应用两方面看, 其主要存在三个问题:^[27]

1) 赤泥碱含量偏高, 难以生产低碱水泥

2) 受氧化铝生产的影响, 赤泥质量(成分)易产生波动, 从而给水泥生产带来被动, 甚至影响到水泥的实物质量尤其是赤泥的碱含量若过高, 不仅使以赤泥为原料的水泥生产失

去优越性,而且还会造成许多负面影响

3)由于赤泥碱含量较高且含有 60%左右的水分,因此较适合于能耗高的湿法生产,采用干法生产尤其是窑外分解技术将遇到诸多困难。

吴建锋^[28-28]等分别用熔融法和烧结法制备微晶玻璃,在熔融法中主要是添加石英和滑石等添加剂,利用添加剂降低熔点,结果表明制备优良性能微晶玻璃的条件是赤泥添加量为 60%,在核化温度 720-750℃下保温 1h,在晶化温度 820-1020℃下保温 2h,制得的微晶玻璃密度为 2.78g/cm³,显微硬度达 694.5Hv,弯曲强度达 123.98MPa,耐碱度为 0.01%,耐酸性为 0.82%;在烧结法中将添加其他添加剂的混合料在 1390℃下保温 2h,将得到的玻璃熔渣烘干研成 0.5-5mm 大小的玻璃珠,再将玻璃珠按照不同的级配,在高温炉中进行核化和晶化,结果表明最佳的热处理制度为在 860℃核化 1h,在 1060℃下晶化 2h,得到密度为 2.80g/cm³,显微硬度为 572.6Hv,弯曲强度为 36.14MPa,耐酸性为 0.81,耐碱性为 0.01 的具有光滑平整表面和漂亮析晶花纹的赤泥微晶玻璃。还有一些国内研究针对微晶玻璃和琉璃瓦的^[29-32]。Jiakuan Yang^[33]等用富钙的赤泥制备微晶玻璃,先将混合料熔制成玻璃,然后将得到的玻璃经过热工处理得到晶相,实验结果表明较佳的热加工工艺为在 697℃下核化 2h,在 950℃下晶化,提高晶化温度会导致赤泥微晶玻璃中的辉石转变成钙黄长石。Fei Peng^[34]等将山东铝业的赤泥溶解成玻璃,然后加入不同的添加剂在不同的热工处理条件下,得到了以硅酸钙为主晶相的纳米微晶玻璃,由于其特有的微观结构,这种微晶玻璃的力学性能优异。Nevin^[35]等也研究了用赤泥制备陶瓷玻璃釉层。还有一部分利用赤泥生产陶瓷滤球及陶粒的研究^[36-38]。

1.3.3 环境保护中的应用

除了利用赤泥中的化学成分进行利用外,还针对了赤泥的一些物理性质,包括赤泥成分中物质的特点,在水中重金属离子的吸收和大气中硫等气体的吸附方面进行了研究,开拓了赤泥利用的方向。

赵改菊^[39]等针对赤泥固硫和石灰石固硫方面做了研究,结果表明赤泥的固硫效果优于石灰石,主要原因是赤泥中的三氧化二铁和碱金属在 1073K~1223K 下促进了固硫反应的进行。陈云嫩^[39]等研究影响赤泥附液吸收 SO₂ 的因素,结果表明控制 pH 值不小于 5,在 20min 内,其脱硫率达到了 99.5%。还有周继红^[41]、刘丽平^[42]等也对赤泥的脱硫作用进行了研究。

以赤泥为原料,经水洗、酸洗、焙烧活化等步骤后,可制备性能良好的水处理剂,它可以部分吸附废水中 Cs、Sr、U、Th 等放射性物质,As³⁺、Cd²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Pb²⁺ 等重金属离子,PO₃³⁻、F⁻ 等非金属有害物质,及某些有机污染物;也可用于废水的脱色、澄清。^[43-52]

1.3.4 其他材料和用途

用赤泥研制防辐射材料^[53]：研究表明富含钡的材料比铅更能有效的阻隔 γ 射线，而且富含钡的材料有良好的耐压强度和抗磨损性能，同理钡基材料也具有同样的性能。陶瓷和金属半金属合成材料为基体的防辐射材料的研究引起了各界的关注，而这些材料中主要含有四种成分，即是：铁、钛、铝和钡，而赤泥本身就含有铁、钛和铝，因此可以利用赤泥研究防辐射材料。研究表明：赤泥基防辐射材料相较于传统的水泥和铅而言，防辐射的频率范围较窄，但它的耐压和抗冲击能力较强，尤其对 100Kv 的屏蔽 X 射线尤为突出，因此可以在 X 射线诊断室和扫描电镜室使用。

赤泥用作碳钢表面预处理：赤泥悬浮液自身的碱性和含有的 Fe^{3+} 使赤泥可能用作碳钢腐蚀剂，将赤泥浸渍，测量其在浸渍时的电极反应和电化学阻抗谱的变化。实验结果表明：通过 XRD 检测，赤泥中只有铁和铝的氧化物以离散颗粒形式附着在金属表面，而不是以连续的层状附着。赤泥的存在提高了 Cl^- 在钢表面的吸附，而钝化在低 Cl^-/OH^- 的时候比较容易发生，也就是说赤泥的存在有利于钝化的发生。而且在浸渍的时候，钝化的样品性能相较未钝化的样品得到了改善。

1.4 铝灰的特点和应用现状

1.4.1 铝灰的来源及成分

铝灰是在一次和二次铝工业中所产生的一种废弃物^[54]。工业上金属铝的生产始于用拜耳法从铝矾土中获得氧化铝(一次铝工业)。在霍尔工艺中，氧化铝通过电化学方法熔炼出金属铝。为了防止熔融金属铝的氧化，在熔炼过程中通常会加入冰晶石(Na_3AlF_6)，这样也就导致了大量铝灰的产生。在这一过程中产生的铝灰通常含有 80wt% 以上的金属铝，被称为白灰或一次铝灰，白灰可以作为二次铝工业的原料。二次铝工业主要是指从各种废弃物(如铝灰、废弃铝制品以及铝制品加工中产生的铝屑、废渣等)中回收铝的过程。从白灰中回收金属铝的传统方法为熔盐法(通常为 NaCl 和 KCl 的混合物加入了少量的冰晶石或 CaF_2)。熔盐的加入可以促进铝和渣的分离，并且可以防止铝液的氧化。二次铝工业所产生的废弃物通常含有 5~20wt% 的金属铝和大量的可溶性盐，被称为黑灰，其中那些金属铝含量在 5~10wt% 之间的又被称为盐饼。^{[55][56]}

铝灰的成分会随着各生产厂家的原料及操作条件不同而略有变化，但铝灰中通常都含有金属铝，铝的氧化物、氮化物和碳化物，盐，其他金属氧化物(如： SiO_2 、 MgO)以及一些其他成分。其中 SiO_2 的含量一般在 5%~20%， Al_2O_3 的含量一般在 43%~75%。铝灰中含有很多会对环境产生直接或间接危害的元素或化合物(如铝灰中的 Al_4C_3 和 AlN 遇水会分别产生 CH_4 和 NH_3)^[57]，如果直接将其填埋会对环境造成严重威胁。

1.4.2 铝灰的应用现状

随着铝工业的发展，铝灰的回收和利用已经成为世界性的问题。铝灰的回收利用主要包括以下几个方面：

(1) 回收金属铝^{[58][59]}

铝灰中本身含有大量的金属铝，目前国内外主要通过高温处理的方法使铝灰中的金属铝熔化，由于金属铝和铝灰不润湿，且金属铝的密度大会沉入底部，从而实现金属铝和铝灰的分离。

(2) 回收氧化铝

从铝灰中回收氧化铝的主要工艺过程如图 1.3 所示^[60]。

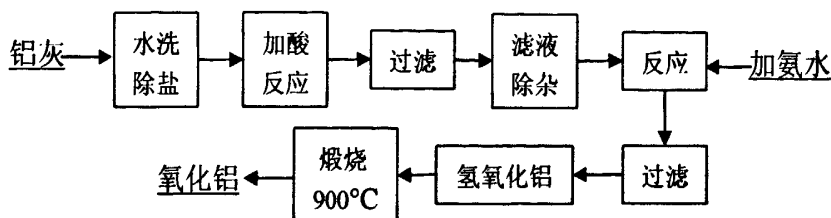


图 1.3 回收氧化铝工艺流程

Fig.1.3 Flowchart for aluminum oxide reclaiming

在加酸反应期间要控制温度在 90°C 左右，硫酸的浓度在 30%(v/v)并且溶入铝灰的量为 10wt%时可以溶出铝灰中 88wt%的氧化铝。此方法的虽然可以降低氧化铝的生产成本，但是工艺较复杂，在水洗时会产生例如氨气、甲烷的等有害气体，并且会产生大量的废液，如不妥善处理会对环境造成危害。

(3) 耐火材料

经过回收金属铝后的二次铝灰的主要成分是 Al_2O_3 ，其次是 SiO_2 、 MgO 、 CaO 等，与我国优质铝矾土矿的成分接近^[61]。因此有许多人在用铝灰合成耐火材料方面做了大量工作，主要包括如下几个方面：电熔还原铝灰生产棕刚玉^[62]；铝灰与铝矾土熟料细粉或菱镁矿粉(或轻烧氧化镁粉)混匀后压制成型，通过电熔的方法制备电熔刚玉或镁铝尖晶石复合材料^[63]；利用铝灰合成 Sialon 复合陶瓷^{[64][65]}。

1.5 铝酸钙水泥

1.5.1 铝酸钙水泥的成分及物相组成

铝酸钙水泥是一种被广泛应用的耐火浇注料和喷射料的结合剂，其生产主要是以天然铝矾土或工业氧化铝与碳酸钙(石灰石)，或者铁矾土与石灰石为原料，通过烧结法或电熔法制得。我国普通铝酸钙水泥主要采用烧结法生产，纯铝酸钙水泥采用烧结法和电熔法两种。

铝酸钙水泥主要矿物成分是一铝酸钙($CaO \cdot Al_2O_3$)或二铝酸钙($2CaO \cdot Al_2O_3$)，但在—

定条件下，产物中存在不平衡相，会产生一些矿物，其中常见的一些矿物和铝酸钙水泥的分类如下表^[66]

表 1.2 铝酸钙水泥的化学成分和矿相组成

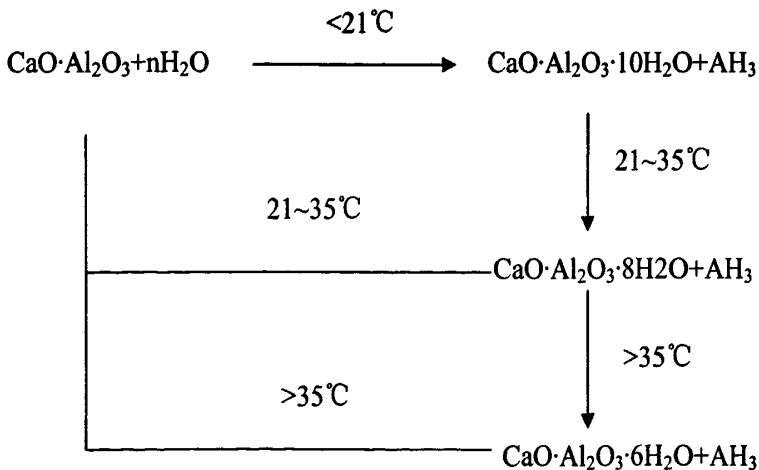
Table 1.2 Chemical and mineral composition of calcium aluminate

| 类型 | 化学成分/% | | | | 矿物组成 主晶相 | |
|----------|---------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|-------------|--|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ | | |
| 普通铝酸钙水泥 | 矾土水泥 | 5~7 | 53~56 | 33~35 | <2.0 | CA、CA ₂ 、C ₂ AS |
| | 低铁型铝酸钙水泥 铝—60 水泥 | 4~5 | 59~61 | 27~31 | <2.0 | CA ₂ 、CA、C ₂ AS |
| | 低钙水泥 | 3~4 | 65~70 | 21~24 | <1.5 | CA ₂ 、CA、C ₂ AS |
| 高铁型铝酸钙水泥 | 一般型 | 4~5 | 48~49 | 36~37 | 7~10 | CA、C ₄ AF、C ₂ AS |
| | 超高铁型 | 3~4 | 40~42 | 38~39 | 12~16 | CA、C ₄ AF、C ₂ AS |
| 纯铝酸钙水泥 | 一般型 | <0.1 | 76~78 | 20~23 | <0.1 | CA ₂ 、CA |
| | 快硬型 | <0.1 | 72~76 | 23~26 | <0.1 | CA、CA ₂ |
| | 超高铝型 | <0.1 | 79~83 | 16~18 | <0.1 | α-Al ₂ O ₃ |

1.5.2 铝酸钙水泥的水泥机理

在铝酸钙水泥中能发生水化反应生成水硬性水化物的矿物主要是 CA、CA₂、C₄AF 和 C₁₂A₇，其凝结和硬化速度按如下次序递减：C₁₂A₇>C₄AF>CA>CA₂。C₁₂A₇ 是一种水化速度很快的瞬凝矿物；CA 的水化速度稍快，凝结硬化速度适中；而 CA₂ 化速度缓慢，凝结硬化时间较长。

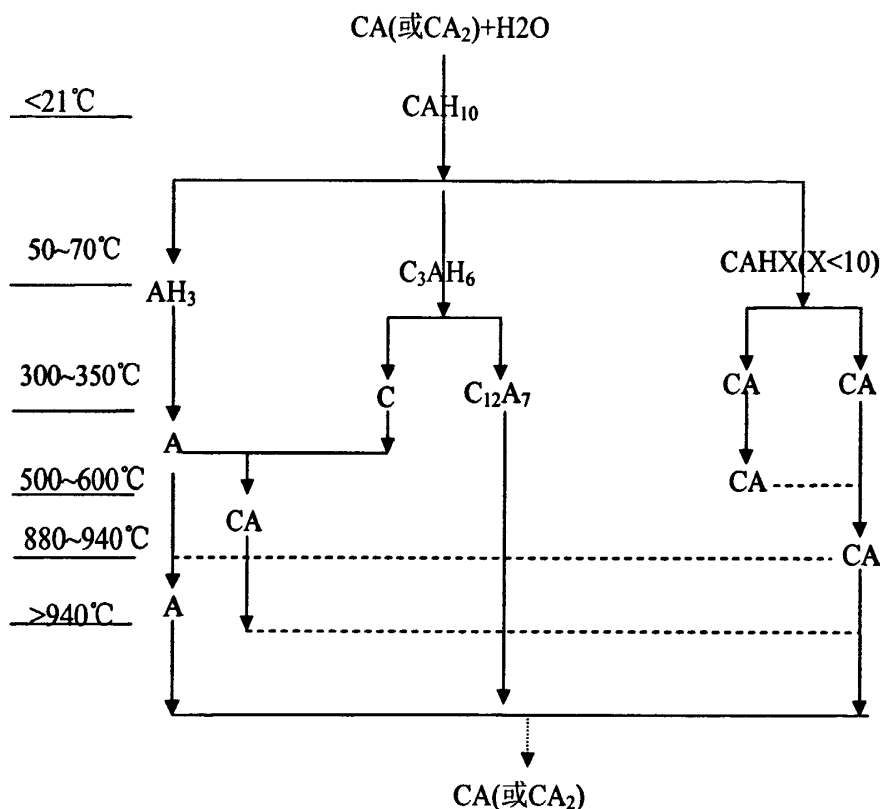
在养护条件下，铝酸钙水泥水化时生成的水化物的变化如下图所示(以 CA 为例)^[66]



在这些生成的水化物中，常温下只有 C₃AH₆ 是稳定水化物，C₂AH₈ 和 C₂AH₁₀ 均为亚

稳定水化物，随着温度的升高和时间的延长亚稳定水化物会转变成稳定水化物，这种转化会引起强度倒退，主要原因是立方粒状水化物 C_3AH_6 结合强度不如片状水化物 C_2AH_8 和 C_2AH_{10} ，且真密度 $C_2AH_{10} < C_2AH_8 < C_3AH_6$ ，在转化过程中胶结物相中孔隙率增大，结合面下降且氧化铝凝胶转变成结晶相也会导致孔隙率增大，最终导致强度的下降。

在加热过程中，铝酸钙水泥水化物发生如下图所示相变过程，水化物在脱水分解过程中水合键被破坏，同时由低密度水化物转化成高密度水化物，导致结合面降低，孔隙率增大，经中文处理后铝酸钙水泥浇注料强度明显下降，只有加热到高温材料发生烧结时，产生陶瓷结合，强度又将提高。



其中 CA 为 $CaO \cdot Al_2O_3$ ， CA_2 为 $2CaO \cdot Al_2O_3$ ， C_2AS 为 $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ， C_4AF 为 $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ 依次类推。

1.6 本课题的提出

由于氧化铝生产的迅速发展，伴随生产所产生的主要碱性废渣—赤泥也大量的囤积，我国每年产生的赤泥约 300 万吨以上，每生产 1t 氧化铝大约产出 1.0~1.6t 的赤泥。大量的赤泥露天堆存，占据农田和山丘，尘土飞扬，造成环境和大气污染。赤泥的 pH 很高，其浸出液约为 12.1~13.0。赤泥中的碱液随雨水渗入地层造成地下水源的污染。近年来，赤泥的综合利用已经引起国内外的普遍重视，有关赤泥应用的研究也相应开展很多，但大多数的研究都是因为利用量少、效率不高或经济成本高而难以投入产业化，或者是目前的技术

条件无法使其投入到正式的实际应用中。因此赤泥的再利用问题还是需要不断的进行探索,寻找新的研究方法。

赤泥的 SiO_2 主要化学成分 SiO_2 为 10~23wt%、 Fe_2O_3 为 7~40 wt %、 Al_2O_3 为 6~20 wt %、 CaO 为 3~45 wt %、 MgO 为 0.5~3 wt%, K_2O 为 0.1~0.5 wt%, Na_2O 为 2~11 wt%, TiO_2 为 1~6wt%, 烧失为 8~12 wt%。赤泥中含有大量的金属元素,是一种宝贵的二次资源,目前对赤泥的金属元素回收后,剩余含 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 的残渣多数无法回收利用。为了找到一种应用范围广泛、利用率较高、附加值高、工艺简单的赤泥综合利用的方法,本文采用电熔还原的方法,还原赤泥中的 Fe_2O_3 和 SiO_2 , 制备硅铁合金,而赤泥中的高含量的 Na_2O 和 K_2O 可在高温下还原挥发,剩余的主要以 Al_2O_3 和 CaO 为主的物质成渣浮与合金溶液之上。冷却后渣铁分离明显,破碎即可获得硅铁合金和铝酸钙渣。铝钙系化合物中的一个重要应用是铝酸盐水泥,因此还原后得到的铝酸钙渣样可以作为铝酸钙水泥使用,这样就解决了提取金属后残渣的高附加值的利用问题。

此外,考虑到铝工业中的另外一种废弃物-铝灰中含有数量可观的金属铝,因此可以将铝灰作为一种还原剂来电熔还原赤泥。这样既可以处理海量的废弃物赤泥,又可以消耗掉大量的铝灰,为我国的废弃物的综合利用提供一种附加值高而方法简单的实用方法。

因此,本论文拟采用电熔还原的方法,分别研究碳热和铝热(铝灰)条件下赤泥提取硅铁合金和制备铝酸钙水泥的工艺条件。主要的研究工作拟定为:首先通过热力学计算分析碳热和铝热还原赤泥的可行性以及确定主要的影响因素;在热力学指导下,探讨还原剂配量,原料初始碱度以及冶炼时间对赤泥还原效果的影响以及铝酸钙的成分变化和物相组成;最后,将制备的铝酸钙粉磨制备作为铝酸钙水泥,研究该铝酸盐水泥的物相组成、凝结时间以及强度发展变化,对赤泥制备的铝酸钙水泥使用性能进行相关评价。

第二章 热力学分析

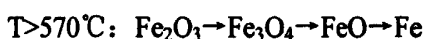
本文采用电熔还原的方法处理赤泥, 涉及到赤泥中各种氧化物及矿物的还原, 因此希望通过碳热以及铝热还原热力学分析, 为碳热铝热熔融还原赤泥提取硅铁合金和合成铝酸钙材料提供热力学依据, 并希望以此指导实验的进展。以下所有热力学数据均来自 Factsage 软件。

2.1 碳热还原过程热力学分析

2.1.1 Fe-C-O 系

赤泥中铁元素的聚集状态主要为 Hematite(Fe_2O_3)和 Magnetite (Fe_3O_4)。

关于铁的氧化物的碳热还原过程已经有比较成熟的研究, 对于同一金属元素, 若形成不同价位的氧化物, 其分解过程一般满足逐级转变原则, 即高价氧化物在温度升高时, 依次经过体系中所有的低价氧化物, 直至零价(金属)。 Fe_2O_3 的变化顺序为:



赤泥与碳粉混合加热过程中, 经历固相反应阶段和熔融还原反应阶段。赤泥未熔融时, 赤泥中的 Fe_2O_3 与碳粒进行固相还原反应, 可能出现的反应列在表 2.1 中, 热力学数据来自 Factsage 软件。

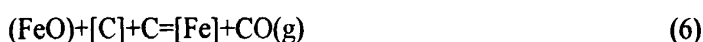
表 2.1 Fe_2O_3 碳热还原反应的热力学数据

Table 2.1 Reactional thermodynamic data of Fe_2O_3 reduced by coke

| Reaction equations | $\Delta G^\theta = f(t)$ | Temperature /K | Number |
|--|------------------------------|----------------|--------|
| $3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$ | $133185.6 - 223.307 \cdot T$ | 597 | (1) |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = 3\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$ | $188255.6 - 197.053 \cdot T$ | 955 | (2) |
| $\text{FeO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) = \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$ | $151463.9 - 151.828 \cdot T$ | 998 | (3) |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{C}(\text{s}) = 3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g})$ | $641856.7 - 651.729 \cdot T$ | 985 | (4) |
| $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$ | $170838.6 - 175.285 \cdot T$ | 975 | (5) |

在温度低于 570°C 时, (4) 反应才有可能发生。

在赤泥熔融后(温度在 1500°C 左右), 赤泥中 Fe 元素在熔渣中的存在方式为(Fe_2O_3)、(Fe_3O_4)、(FeO)和 $[\text{Fe}]$, 熔渣中铁的氧化物的还原可以用下式表示:



$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln K^\theta$$

$$K^\theta = \frac{(P_{\text{CO}} \cdot a_{\text{Fe}})}{(a_{\text{C}} \cdot a_{\text{FeO}})}$$

由于碳主要是铁水中的饱和碳和固体碳, 所以熔渣中 $a_{\text{C}} = 1$, 当 $P_{\text{CO}} = 1 \text{atm}$ 时,

$K^\theta = a_{Fe} / a_{FeO}$ 。以 L_{Fe} 表示铁元素在金属熔体和熔渣中分配常数，则

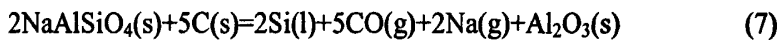
$$L_{Fe} = \omega_{[Fe]} / \chi_{(FeO)} = K^\theta \times (\gamma_{FeO} / f_{Fe}) \times I / P_{CO} \quad (I)$$

其中， γ_{FeO} 、 f_{Fe} 分别为(FeO)和[Fe]的活度系数， a_{Fe} 和 a_{FeO} 分别为[Fe]和(FeO)的活度。

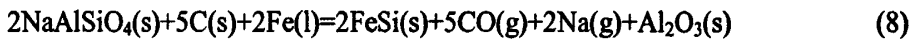
分配常数越大，表明(FeO)还原成[Fe]越多。由(I)可知，影响分配常数的因素主要是 K^θ 、 γ_{FeO} 、 f_{Fe} 和 P_{CO} 。反应为吸热反应，提高温度有利于反应正向进行。 γ_{FeO} 与熔渣的组成有关，FeO 属于碱性氧化物，熔体中的碱度越大， γ_{FeO} 越大，有利于 FeO 的还原。赤泥中含有大量的 Na_2O 、 K_2O 和 CaO ，其存在增加了 FeO 在熔体中的活度，有利于 FeO 的还原。 CO 的分压越低， L_{Fe} 越高，而在反应过程中， P_{CO} 的值基本恒定。

2.1.2 Si-C-O 系

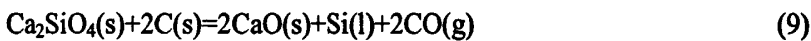
赤泥中含 Si 化合物的存在方式主要以 $NaAlSiO_4$ 、 $3NaAlSiO_4 \cdot Na_2CO_3$ 、 $K(AlFe)_2AlSi_3O_{10} \cdot H_2O$ 、 Ca_2SiO_4 的形式存在。为了计算方便，假定赤泥中的含硅的化合物以 $NaAlSiO_4$ 和 Ca_2SiO_4 为主。



$$\Delta G^\theta = 2126409.3 - 1036.505 \cdot T; T_{\#} = 2052K$$



$$\Delta G^\theta = 1842209.6 - 990.457 \cdot T; T_{\#} = 1860K$$



$$\Delta G^\theta = 789258.9 - 330.085 \cdot T; T_{\#} = 2391K$$



$$\Delta G^\theta = 643112.7 - 304.401 \cdot T; T_{\#} = 2113K$$

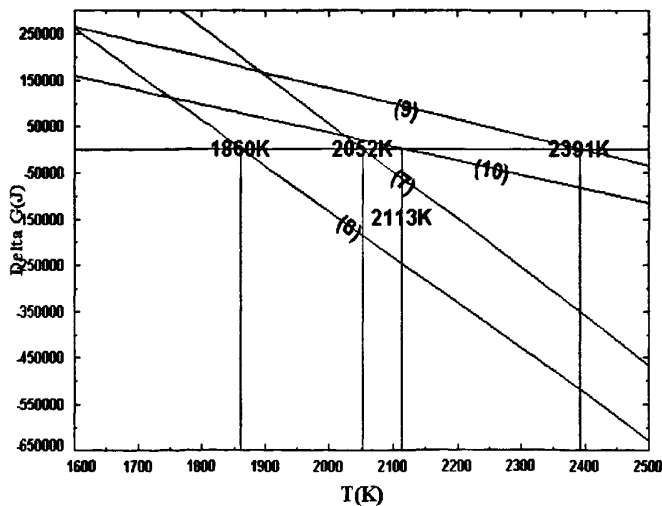
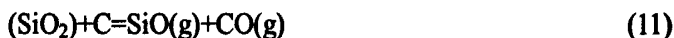


图 2.1 Si-C-O 系 $\Delta G \sim T$ 关系图

Fig 2.1 $\Delta G \sim T$ relationship of Si-C-O

(7)~(10)式是固相还原过程中可能出现的反应，其反应起始温度分别为 2052K、1860K、2391K 和 2113K。(7)和(9)式分别为(6)和(8)式在由铁液的作用下的标准吉布斯自由能与温

度的热力学数据, Fe 存在下能显著降低各反应的起始温度, 促使反应向正反应进行。此外, 产物中的 Al₂O₃ 和 CaO 能与赤泥中其它物质形成新的化合物, 进一步降低反应起始温度, 在此就不再赘述。(7)~(10)式的各反应在固相阶段(赤泥熔融温度在 1500℃左右)不会发生, SiO₂ 的还原基本在熔融液相中进行。赤泥熔融后, 熔体中的(SiO₂)与铁液中的饱和碳以及固体碳反应, 其主要反应可表示为:



(11)、(12)二式可合为:

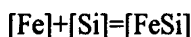


$$\Delta G^\circ = 698324.8 - 359.495 \cdot T, T_{\#} = 1943K$$

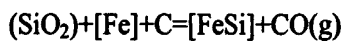
$$K^\circ = (a_{Si} \cdot P_{CO}^2) / (a_{SiO_2} \cdot a_C)$$

由于碳主要是铁水中的饱和碳和固体碳, 所以熔渣中 $a_C=1$, 当 $P_{CO}=1atm$ 时, Si 在金属熔体和熔渣中的分配常数

$$L_{Si} = \omega_{[Si]} / x_{(SiO_2)} = K^\circ \times \gamma_{SiO_2} / f_{Si} \times 1 / P_{CO}^2 \tag{II}$$



此外, 由于反应生成的[Si]能与[Fe]互溶, [Si]不断进入[Fe]中, 降低了 a_{Si} , 有利于降低(SiO₂)还原的温度。其反应方程式及热力学关系式为:



$$\Delta G^\circ = 555353.5 - 336.475 \cdot T, T_{\#} = 1651K$$

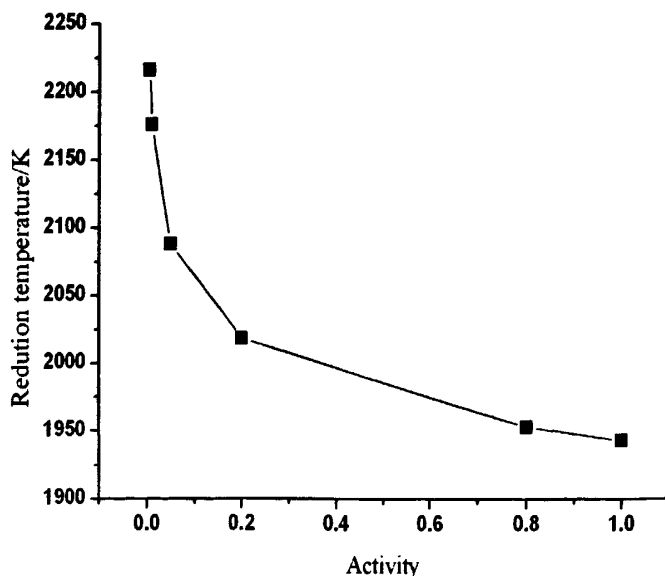


图 2.2 不同活度下 (SiO₂) 的反应温度

Fig.2.2 Reduction temperature of (SiO₂) with different activities

图 2.2 是不同活度下(SiO₂)的起始还原温度, 可以看出, 随着熔体中(SiO₂)活度的降低, (SiO₂)开始反应的温度越高, 这也说明了熔体中(SiO₂)的活度影响 SiO₂ 的还原效果。

由(II)式和图 2-2 可得影响 L_{Si} 的因素有:

温度。反应为吸热反应，温度越高， K^\ominus 越大，因而 L_{Si} 值越高， SiO_2 的还原率越高。在熔体组成不变时，温度决定金属熔体和渣中 Si 元素的含量。

熔体的组成。 SiO_2 是酸性氧化物，熔体中的碱度影响 (SiO_2) 的活度，碱度越高， γ_{SiO_2} 、 a_{SiO_2} 就越低， (SiO_2) 的还原温度就越高，还原率就越低。因此，提高 SiO_2 的还原率就要降低熔体的碱度，造酸性渣，提高熔体中 SiO_2 的活度。

P_{CO} 。CO 的分压越低，有利于 L_{Si} 的增加。反应过程中，炉中的 P_{CO} 基本恒定，因此，CO 分压并不是主要影响因素。

2.1.3 其它氧化物的还原

2.1.3.1 TiO_2 的还原

赤泥中还有少量的 TiO_2 ，含量约在 1~3% 之间，在焦炭的作用下，在熔体中发生还原反应， (TiO_2) 与 Fe_2O_3 和 SiO_2 的还原类似，都遵循逐级反应原则。在熔体中的反应为：



$$\Delta G^\ominus = 667144.6 - 327.7 \cdot T; T_{\#} = 2036K$$

TiO_2 是两性氧化物，除温度影响其还原率外，炉渣的碱度也同样影响 L_{Ti} ，碱度越高，钙钛矿的生成就会增加， (TiO_2) 的活度就会降低，相应其还原效果就越差。

2.1.3.2 碱金属化合物的还原

赤泥中含有大量的 Na_2O 、 K_2O 的化合物，是铝工业碱法处理铝土矿引入赤泥中，碱金属氧化物在赤泥中的存在方式主要为 $NaAlSiO_4$ 、 $3NaAlSiO_4 \cdot Na_2CO_3$ 。为了简化计算，假定赤泥中 Na_2O 的化合物以 $NaAlSiO_4$ 存在，其反应式见(7)、(8)两式。还原出来的 $Na(g)$ 随气体排除炉外。

2.1.4 热力学模拟

利用 Factage 软件模拟理论条件下标态时碳热还原拜耳法赤泥和烧结法赤泥的还原过程，其不同温度下产物模拟结果见图 2.3 和 2.4。

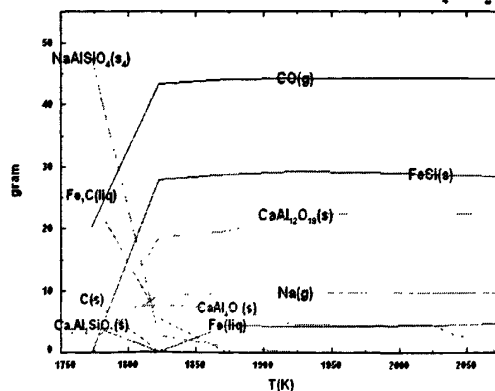


图 2.3 碳热还原拜耳法赤泥的热力学模拟

Fig. 2.3 Thermodynamic simulation of reduction of Bayer-red mud by coke

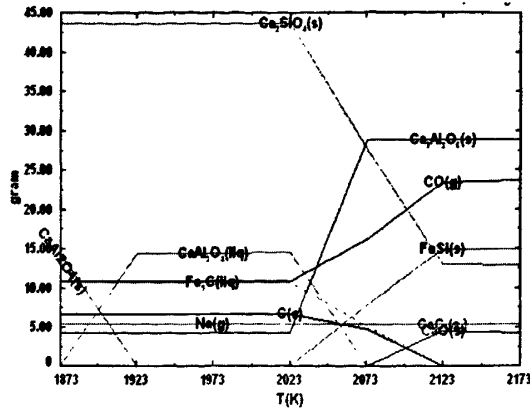


图 2.4 碳热还原烧结法赤泥的热力学模拟

Fig. 2.4 Thermodynamic simulation of reduction of Sintering-red mud by coke

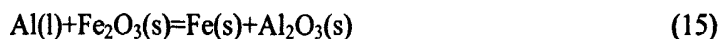
从拜耳法赤泥的碳热还原模拟图可以看出，标态下，赤泥的 Na_2O 最终被还原成 Na 蒸汽排出，合金为硅铁合金，渣样中的物相组成为 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 和 CaAl_4O_7 。而烧结法赤泥 2073K(1800°C)后，渣样中的物相组成包含 Ca_2SiO_4 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 、 CaO 和 Ca_2C 。

2.2 铝热还原过程热力学分析

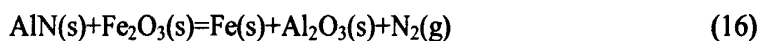
由于铝灰中含有金属 Al 和 AlN 等非氧化物，一定条件下可以夺取氧化物中的氧作为还原剂，因此，在配加铝灰还原赤泥时，铝灰中的 Al 和 AlN 会与赤泥以及本身含有的氧化物反应，下文为铝灰中的 Al 和 AlN 与赤泥中的各氧化物可能的反应。热力学数据全部来自 Factsage 软件。

2.2.1 Fe_2O_3 的还原

赤泥中 Fe_2O_3 的存在方式以 Fe_2O_3 为主，铝灰中同样存在少量 Fe_2O_3 ，赤泥配加铝灰的加热过程中可能发生的反应如下：



$$\Delta G^\circ = -885026.1 + 86.63 \cdot T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$



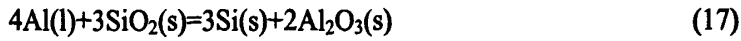
$$\Delta G^\circ = -213959.8 - 168.817 \cdot T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

铝的熔点约为 660°C，根据反应(15)， Al 可以在一定温度范围内 (<10216K) 将 Fe 从 Fe_2O_3 中还原出来。同样反应(16)， AlN 可以在任意温度下都能将 Fe 从 Fe_2O_3 中还原出来。可以看出，在实验条件下 Al 和 AlN 都极易还原 Fe_2O_3 。反应焓变为负值，铝热还原为放热反应。

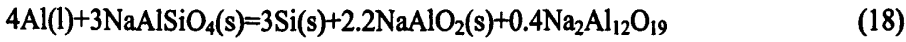
2.2.2 SiO_2 的还原

赤泥中 SiO_2 主要以 NaAlSiO_4 、 $3\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}(\text{AlFe})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Ca_2SiO_4 等形式存在。为了简化计算，假定赤泥中的 SiO_2 主要以 NaAlSiO_4 和 Ca_2SiO_4 形式存在，

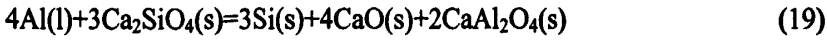
在金属 Al 和 AlN 存在条件下, 可能发生下列反应:



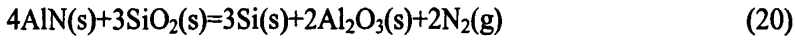
$$\Delta G^\theta = -671751.3 + 139.756 \cdot T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}); T < 4807\text{K}$$



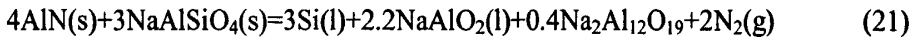
$$\Delta G^\theta = -545200.8 + 239.121 \cdot T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}); T < 2280\text{K}$$



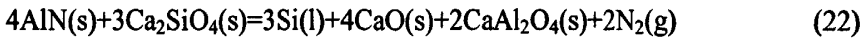
$$\Delta G^\theta = -259094.3 + 55.927 \cdot T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}); T < 4633\text{K}$$



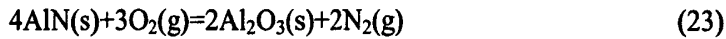
$$\Delta G^\theta = 785476 - 410.326 \cdot T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}); T_{\text{开}} = 1915\text{K}$$



$$\Delta G^\theta = 943985.2 - 326.375 \cdot T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}); T_{\text{开}} = 2893\text{K}$$



$$\Delta G^\theta = 1113870.2 - 410.996 \cdot T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}); T_{\text{开}} = 2710\text{K}$$



$$\Delta G^\theta = -2079449.4 + 210.993 \cdot T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

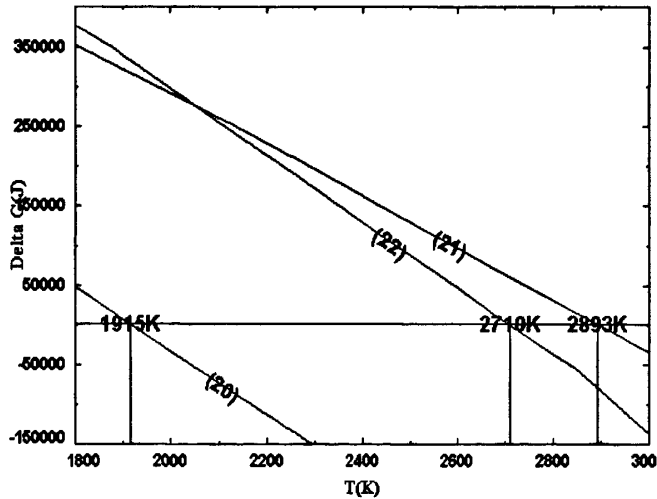


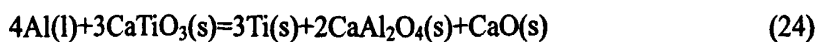
图 2.5 AlN 还原赤泥含硅化合物的 $\Delta G \sim T$ 关系图

Fig 2.5 The $\Delta G \sim T$ relationship of si-containing compounds reduced by AlN

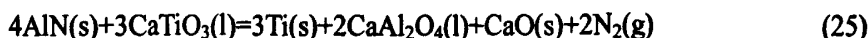
(17)~(22)式起始反应温度分别为<4807K、<2280K、<4633K、1915K、2893K 和 2710K, (17)~(19)式为放热反应, (20)~(22)为吸热反应。金属 Al 还原赤泥和铝灰中的含硅化合物在实验温度下是极易反应的。而 AlN 作为还原剂时, 所需的温度较高, 固相加热阶段 AlN 并不作为还原含硅化合物的还原剂, 且在加热过程中, 由(23)可知, AlN 易氧化。因此, AlN 不能做为还原含硅化合物的还原剂。

2.2.3 TiO₂ 的还原

赤泥中的 Ti 元素主要以钙钛矿(CaTiO₃)形式存在, 在 Al 和 AlN 作用下可能发生如下反应:



$$\Delta G^\ominus=-364848.9+117.4\cdot T(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}); T<3018\text{K}$$



$$\Delta G^\ominus=806677.4-297.362\cdot T(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}); T_{\text{并}}=2713\text{K}$$

金属铝还原 CaTiO_3 在实验条件下是极易发生的, 而 AlN 作为还原剂时, 还原 CaTiO_3 时起始温度高达 2713K, 说明 AlN 在实验条件下不能把 Ti 从 CaTiO_3 中还原出来。

2.2.4 MgO 的还原

铝灰中的 MgO 以 MgAl_2O_4 的形式存在, 在 Al 和 AlN 作用下可能发生如下反应:



$$\Delta G^\ominus=552170.2-256.451\cdot T(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}); T_{\text{并}}=2153\text{K}$$



$$\Delta G^\ominus=1211277.5-495.181\cdot T(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}); T_{\text{并}}=2446\text{K}$$

Al 和 AlN 还原镁铝尖晶石的起始温度为 2153K 和 2446K, 考虑到其反应起始温度较高且 AlN 易氧化, Al 和 AlN 不适合作为镁铝尖晶石的还原剂。

2.2.5 差热分析

虽然铝热还原赤泥中的 Fe_2O_3 、 SiO_2 和 TiO_2 在热力学上都时极易发生的, 但由于受到动力学因素的限制, 其反应起始温度并不与热力学起始温度一致, 图 2.6 为拜耳法赤泥配加金属铝粉在 Ar 保护气氛下的 TG-DSC 曲线。

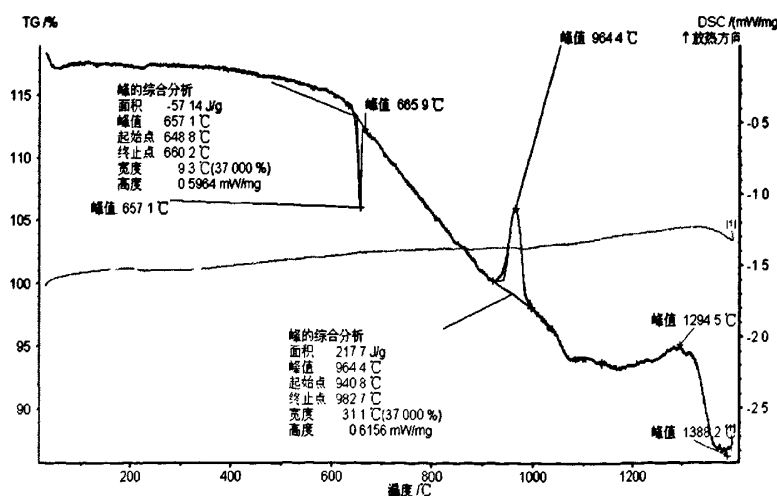


图 2.6 铝热还原赤泥的 TG-DSC 曲线(Ar 保护气氛)

Fig 2.6 TG-DSC curves of red mud reduced by Al (Ar protective atmosphere)

从图 2-6 金属铝粉还原拜耳法赤泥的 TG-DSC 曲线上可以看出, 主要由三个吸热放热峰。在 648.8~660.2°C 有一明显的吸热峰, 峰值为 657.1°C, 此为金属铝粉融化吸热所形成的吸热峰。在 940.8~982.6°C 之间, 有一明显的放热峰, 为 Fe_2O_3 还原时所放出的热效应所

致。在 1200℃以后，有一温度范围较宽的峰，峰值温度为 1294.5℃，其为拜耳法赤泥中 NaAlSiO_4 被金属铝还原产生的放热峰。

2.2.6 热力学模拟

利用 Factage 软件模拟理论条件下标态时碳热还原拜耳法赤泥和烧结法赤泥的还原过程，其不同温度下产物模拟结果见图 2.7 和 2.8。

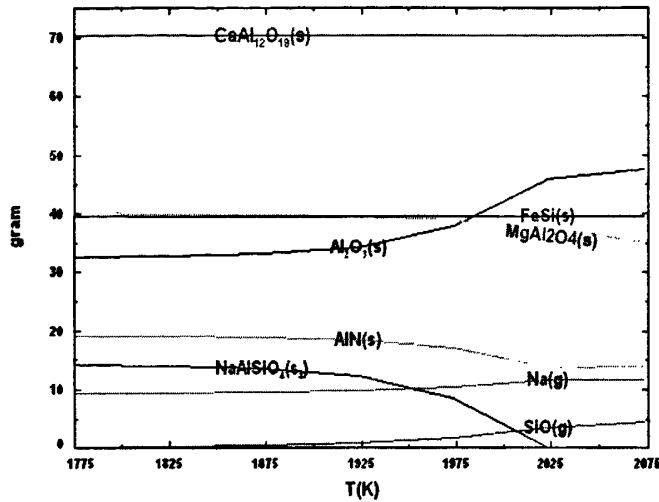


图 2.7 铝灰还原拜耳法赤泥热力学模拟

Fig. 2.7 Thermodynamic simulation of reduction of Bayer-red mud by aluminum dross

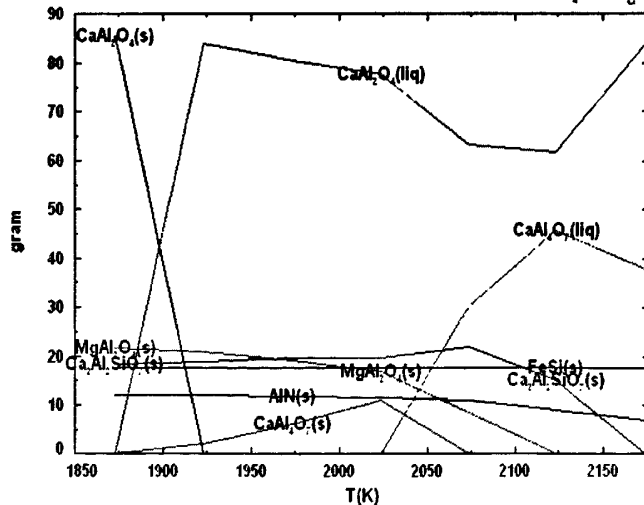


图 2.8 铝灰还原烧结法赤泥热力学模拟

Fig. 2.8 Thermodynamic simulation of reduction of Sintering-red mud by aluminum dross

拜耳法赤泥铝灰铝热还原的模拟过程可以看出，标态下，由于拜耳法赤泥本身的 CaO 含量较低，最终渣样的物相组成为 CaAl_2O_9 、 Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 和 AlN 。铝灰中的镁元素以镁铝尖晶石的形式存在于渣样中，铝灰中的 AlN 也残留在铝酸钙渣样中；烧结法赤泥铝灰铝热还原得到的渣样的物相为 CaAl_2O_4 、 CaAl_4O_7 、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 、 MgAl_2O_4 和 AlN 。铝灰和赤泥电熔合成的铝酸钙这样中都含有 AlN ，而 AlN 遇水释放 NH_3 ，会影响渣样作为铝酸钙水泥性能。

2.3 本章小结

(1) 碳热还原拜耳法赤泥热力学模拟显示, 标态下, 赤泥的 Na_2O 最终被还原成 Na 蒸汽排出, 合金为硅铁合金, 渣样中的物相组成为 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 和 CaAl_4O_7 。而烧结法赤泥 2073K(1800℃)后, 渣样中的物相组成包含 Ca_2SiO_4 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 、 CaO 和 Ca_2C 。温度和碱度对 (SiO_2) 的还原影响最大。 SiO_2 的还原需要在酸性渣中进行, 碱度越小越有利于 (SiO_2) 的还原。

(2) 铝灰铝热还原拜耳法赤泥热力学模拟反应过程表明, 标态下, 由于拜耳法赤泥本身的 CaO 含量较低, 最终渣样的物相组成为 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、 Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 和 AlN 。铝灰中的镁元素以镁铝尖晶石的形式存在于渣样中, 铝灰中的 AlN 也残留在铝酸钙渣样中; 烧结法赤泥铝灰铝热还原得到的渣样的物相为 CaAl_2O_4 、 CaAl_4O_7 、 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 、 MgAl_2O_4 和 AlN 。铝灰和赤泥电熔合成的铝酸钙这样中都含有 AlN , 而 AlN 遇水释放 NH_3 , 会影响渣样作为铝酸钙水泥性能。

第三章 碳热还原拜耳法赤泥合成铝酸钙的研究

本章研究了碳热还原赤泥的工艺因素，主要包括焦炭粒度、原料碱度、焦炭配量和冶炼时间对赤泥还原情况。旨在摸索合适的冶炼工艺，获得杂质含量低，尤其是低 SiO₂ 含量的铝酸钙材料，并讨论了限制赤泥还原的关键原因。

3.1 实验过程

3.1.1 实验原料

实验中所用的赤泥为中国某铝业公司的拜耳法赤泥，赤泥的 XRD 分析结果(图 3.1)表明，该拜耳法赤泥中的主要物相组成为赤铁矿 Fe₂O₃、霞石(NaAlSiO₆、3NaAlSiO₄·Na₂CO₃)，伊利石(K(AlFe)₂AlSi₃O₁₀·H₂O)。化学分析表明(见表 1.1)赤泥中的 Fe₂O₃ 以赤铁矿为主，含量为 33.59%，SiO₂ 主要以 NaAlSiO₆ 存在，含量为 21.01%。

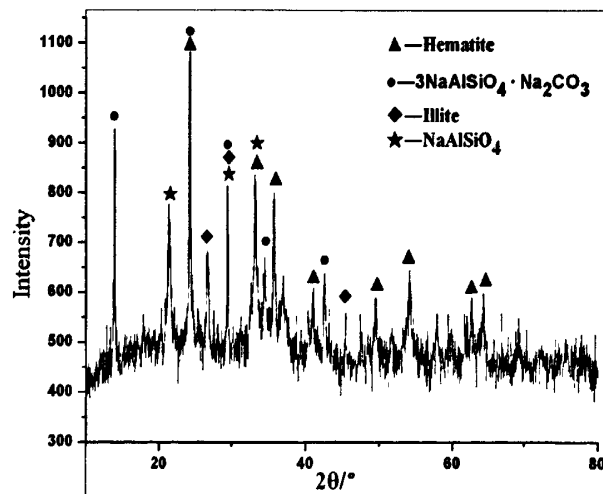


图 3.1 拜耳法赤泥的 XRD

Fig.3.1 XRD pattern of red mud from bayer process

表 3.1 赤泥的化学分析 (110℃×24h)

Table 3.1 Chemical analysis of red mud (110℃*24h)

| Red mud | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | TiO ₂ | IL |
|------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|------------------|-------|
| Contents/% | 18.52 | 21.82 | 31.58 | 2.92 | 0.22 | 0.30 | 11.58 | 1.51 | 11.47 |

赤泥中外加一定的 CaO，用来调整原料的初始碱度。CaO 和焦炭的化学分析见表 3.2

表 3.2 CaO 和焦炭的化学分析

Table 3.2 chemical composition of CaO and coke

| | SiO ₂ | CaO | S | P | Ad | C | IL |
|------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| CaO | 4.62 | 56.68 | | | | | 34.88 |
| coke | | | 0.053 | 0.035 | 16.11 | 83.03 | |

3.1.2 实验步骤

将拜耳法赤泥、焦炭、CaO 按照一定比例混合均匀后，装入石墨坩埚中，在中频感应炉空气气氛下进行电熔冶炼，反应 2-4 小时后，停止冶炼。自然冷却后，分离硅铁合金，对硅铁合金和铝酸钙渣样进行检测。焦炭粒度取为 1~0.5mm、0.5~0.2mm 和 <0.2mm 三种，原料的初始碱度(CaO/SiO₂)比通过调整 CaO 的加入量来进行改变，设定为 0.15、0.3、0.4 和 0.6，还原剂焦炭的加入量分别为 0.8、1.0 和 1.1 的理论配加量，冶炼时间根据实验情况选取 2.5h、3h 和 3.5h。

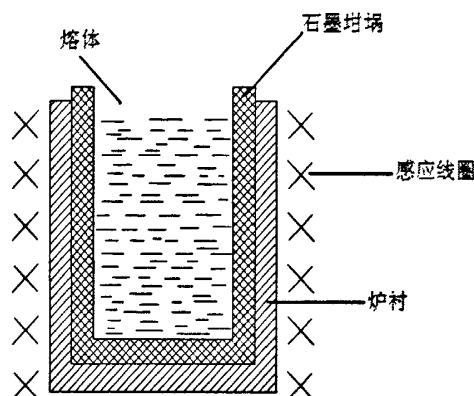


图 3.2 冶炼过程示意图

Fig.3.2 Sketch map of smelting process

3.1.3 分析测试

将熔融还原所得的铝酸钙渣样利用元素分析仪 (Vario EL III, 德国 ELEMENTAR 公司) 进行成分分析，用 X 射线衍射仪 (XRD, X' Pert Pro, Philips, Netherlands) 检测铝酸钙和合金的物相组成，研究赤泥中 Fe₂O₃、SiO₂ 主要氧化物的还原率及铝酸钙的成分和物相组成。

3.2 结果与讨论

3.2.1 焦炭粒度的影响

碳热还原赤泥中 Fe₂O₃ 和 SiO₂ 的反应主体过程是在熔融态下进行的，由于赤泥的由固态转变为熔融态的温度较低，焦炭与赤泥熔体不润湿，反应过程中，焦炭除了少量溶解碳外，绝大多数浮在熔体表面，反应主要在表层以液固反应为主。因此，焦炭粒度过大，焦炭与熔体的接触面积就小，反应活性就低，反应时间就相对较长，还原效果就较差；粒度过小，理论上接触面积就大，反应速率就高，但粒度太小，在熔体焦炭不润湿，分层的条件下，粒度小，质量轻，在反应热流的作用下，焦炭易随气体飞出，造成焦炭浪费和还原反应的不完全。本小结考虑了不同粒度的焦炭对反应性的影响。

3.2.1.1 物相分析

图 3.3 是焦炭配量为理论条件下，原料初始二元碱度为 0.6，冶炼时间为 2h 时不同焦炭粒度时的宏观照片。

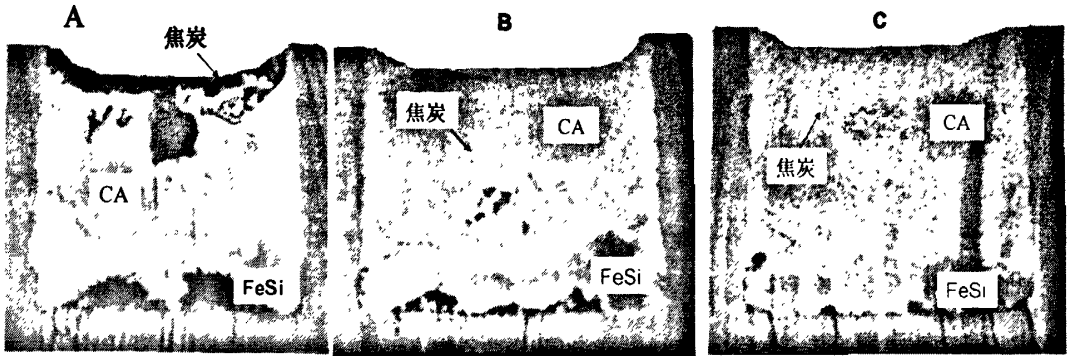


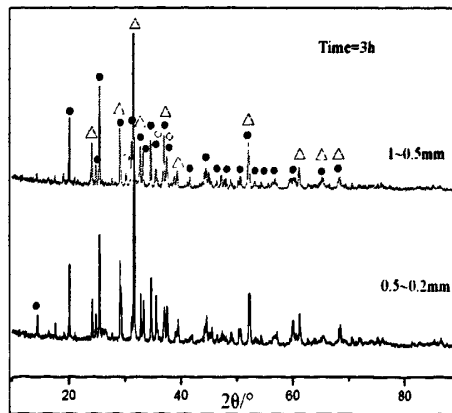
图 3.3 焦炭在渣样中的分布
A-<0.2mm, B-0.5~0.2mm, C-1~0.5mm

Fig 3.3 Distributions of coke in slag

从上图中可以看出，冷却后渣铁分离明显，底层为硅铁合金，上层为铝酸钙渣样。由于所选的焦炭的粒度不同，焦炭在渣样中的分布状态也不相同。焦炭的粒径<0.2mm 时，焦炭粉分布在熔体上层，熔体与焦炭细粉有较明显的分界线，整个还原反应主要集中在渣碳分界处。而焦炭粒度在 1~0.5 和 0.5~0.2mm 时，冷却后的照片显示，焦炭颗粒均匀分步在熔体中，可以推断，熔融反应时，焦炭与赤泥熔体的接触面比粒度<0.2mm 时大，有利于反应的进行。

由于熔体与焦炭的不润湿性，焦炭粒度越细，随着反应气流喷出的焦炭就越多，焦炭损失越大。考虑到<0.2mm 的焦炭反应过程中的焦炭喷出现象，排除了<0.2mm 粒度的焦炭。

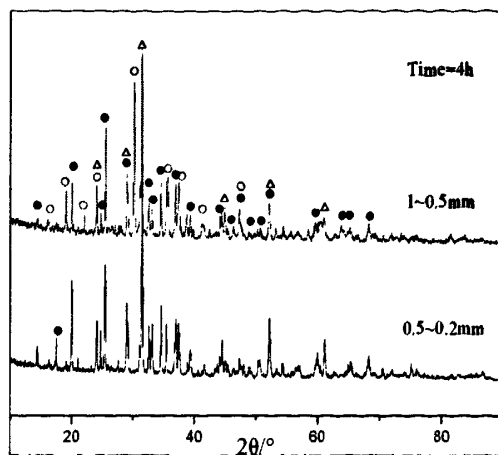
为了确定合适的焦炭粒度，对粒度为 1~0.5mm 和 0.5~0.2mm 的焦炭配加拜耳法赤泥延长反应时间至 3h 和 4h，观察反应情况和分析结果。



△—Gehlenite ($\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$) ●—Grossite (CaAl_4O_7) ○— CaAl_2O_4

图3.4 焦炭粒度渣样物相的影响(3h)

Fig 3.4 Effects of size of coke on phases in slag (3h)



△—Gehlenite ($\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$) ●—Grossite (CaAl_4O_7) ○— CaAl_2O_4

图 3.5 焦炭粒度渣样物相的影响 (4h)

Fig3.5 Effects of size of coke on phases in slag (4h)

从图 3.4 和图 3.5 的 XRD 衍射图样上可以看出, 产物的物相组成基本一致, 反应时间为 3h 时, 物相主要为 Gehlenite $\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$ 和 Grossite(CaAl_4O_7)。而反应时间为 4h, 焦炭粒度为 1~0.5mm 时, 铝酸钙渣出现了有 CaAl_2O_4 。XRD 衍射结果初步表明, 焦炭粒度为 1~0.5mm 时, SiO_2 的还原效果要优于粒度为 0.5~0.2mm。

3.2.1.2 还原效果分析

为了进一步对各粒度对赤泥中 Fe_2O_3 、 SiO_2 的还原效果的影响, 对渣样进行了化学分析, 分析结果见表 3-3。为了确定赤泥中 Fe_2O_3 、 SiO_2 的还原率, 考虑到赤泥中的 Al_2O_3 未参加还原反应, Al_2O_3 的损失相对较少(1600~1800℃), 通过分析赤泥和冶炼后的渣样中的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比的变化来表征赤泥中 Fe_2O_3 、 SiO_2 的还原率(以下碳热还原还原率的计算皆以此方法计算)。

表 3.3 铝酸钙渣中的化学分析

Fig3.3 Chemistry analysis of calcium aluminate

| Size/mm | Time/h | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | TiO_2 | C |
|---------|--------|----------------|-------------------------|-------------------------|-------|----------------|------|
| | 2 | 27.69 | 41.16 | 2.32 | 23.16 | 1.37 | - |
| 0.5~0.2 | 3 | 17.41 | 49.22 | 3.3 | 26.42 | 0.17 | 0.74 |
| | 4 | 15.49 | 52.26 | 0.42 | 28.51 | 0.17 | 4.01 |
| | 2 | 28.28 | 37.75 | 2.4 | 20.66 | 1.31 | - |
| 1~0.5 | 3 | 11.82 | 52.2 | 0.69 | 29.75 | 0.44 | 4.01 |
| | 4 | 11.05 | 49.80 | 0.73 | 29 | 0.44 | 7 |

从表 3.3 中的结果可以看出, 反应时间为 3h 时, 焦炭粒度为 1~0.5mm 的效果优于 0.5~0.2mm。随着时间延长至 4h, 相同粒度不同反应时间的渣中的成分相差不大。

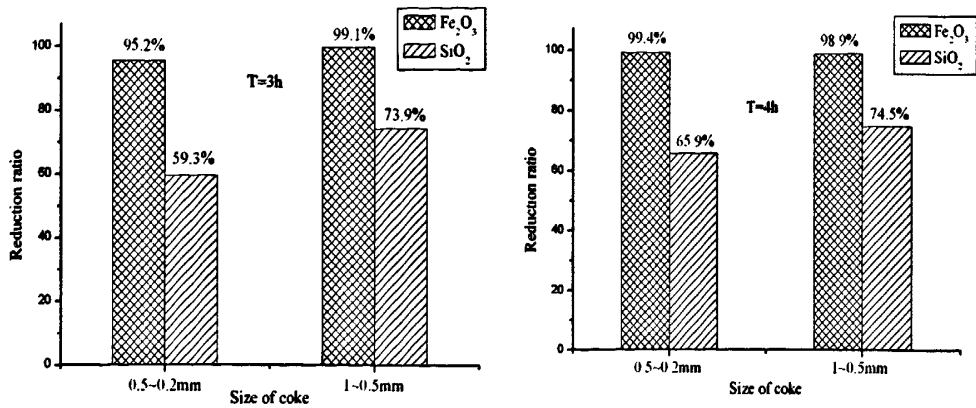


图 3.6 3h 和 4h 时不同焦炭粒度下 Fe_2O_3 和 SiO_2 的还原率

Fig. 3.6 Reduction ratios of Fe_2O_3 and SiO_2 of different sizes of coke in different smelting time

结合表 3.4 和图 3.6 可以看出, 无论反应时间为 3h 或者 4h, 焦炭粒度为 1~0.5mm 时, 赤泥中的 Fe_2O_3 和 SiO_2 的还原率都比焦炭粒度为 0.5~0.2mm 的效果优。其主要原因可能是在反应过程中, 虽然焦炭粒度越细, 初始反应速率越快, 但同样因为焦炭粒度较细, 由于熔体和焦炭的不润湿性, 焦炭由于密度较小, 往往集中与熔体上层, 随着反应的进行, 大量 CO 和 CO_2 以及热空气的上升排出, 粒度较小的焦炭随气体喷出, 导致焦炭实际利用率较低。而粒度为 1~0.5mm 的损失率相对较低, 导致同样反应条件下, 粒度为 1~0.5mm 的焦炭颗粒对赤泥的还原效率最高。

3.2.2 原料碱度的影响

通过第 2 章的热力学计算可知, 金属元素 M 在金属与渣中的 L_M 取决与温度和熔体中 (MO_x) 的活度, 而 (MO_x) 的活度随熔体的碱度变化而变化。碱度增加, 熔体中的 (SiO_2) 易与 CaO 生成硅酸钙, 降低了 SiO_2 的活度, 而 (FeO) 的活度随熔体的碱度增加而升高。因此, 对于提高赤泥中 SiO_2 的还原率需要营造合适的条件, 确定合适的碱度。本小节主要探讨碱度对赤泥中 Fe_2O_3 和 SiO_2 还原效果的影响。

3.2.1.1 物相分析

图 3.7 和 3.8 是不同二元碱度下, 合金和铝酸钙渣样的衍射图谱, 由于二元碱度为 0.15 的配料在冶炼过程中, 混合物的低共熔点随着钠的氧化物的还原挥发而提高, 导致混合物在较高的温度下并不能熔融, 因此无法测定合金和渣样的 XRD。

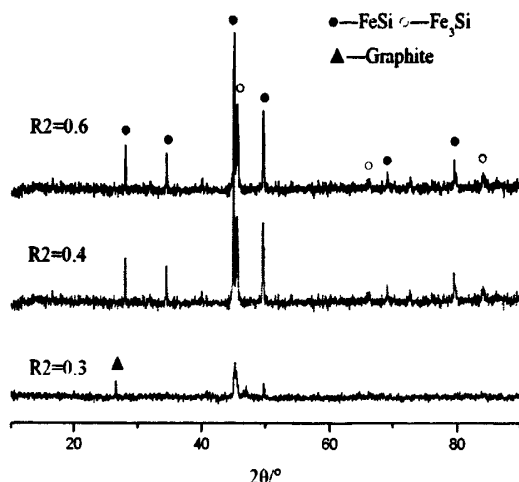


图 3.7 不同碱度下合金的 XRD

Fig 3.7 XRD Patterns of alloys with different basicities

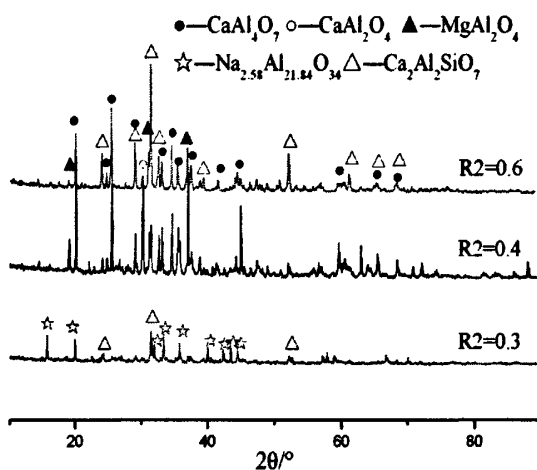


图 3.8 碱度对铝酸钙渣样物相的影响

Fig 3.8 Effects of basicities on phases of slag

图 3.7 的合金的物相分析可知，合金的主要物相为 FeSi 和 Fe₃Si。从渣样的 XRD 图谱中可以明显得看出，随着碱度的增加，铝酸钙渣样中的物相组成出现了明显的变化。二元碱度为 0.3 时，渣样的主要物相为 Ca₂Al₂SiO₇ 和 Na_{2.58}Al_{21.81}O₃₄，此碱度条件下，熔体的粘度较大，在感应炉中容易结壳喷料，导致赤泥中的含 Na₂O 无法排出，因此渣样含有大量的 Na_{2.58}Al_{21.81}O₃₄，此外粘度大导致熔体中(SiO₂)扩散迁移速率较慢，致使其还原率较低，仍以铝硅钙化合物的形式存在。碱度为 0.4 和 0.6 时，熔体的粘度较小，有利于反应的进行。通过二元碱度为 0.4 和 0.6 渣样的物相比较可以看出，随碱度的减小，Ca₂Al₂SiO₇ 对应的衍射峰强减低，而一铝酸钙(CaAl₂O₄)和二铝酸钙(CaAl₄O₇)的衍射强度增高。因此，衍射结果表明，碱度的增加抑制 SiO₂ 的还原，当原料的初始碱度为 0.4 时，熔体的粘度和 SiO₂ 的还原效果相对较好。

3.2.2.2 还原效果分析

为了分析不同碱度下铝酸钙渣样中 Fe_2O_3 和 SiO_2 的含量变化以及还原率的变化情况，对这样进行了成分检测，其结果见表 3.4。

表 3.4 不同碱度下铝酸钙渣样的成分分析

Table 3.4 Chemistry analysis of slag of different basicity (mass fraction%)

| | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO |
|--------|---------|-----------|-----------|-------|
| R2=0.3 | 12.91 | 58.36 | 7.08 | 11.21 |
| R2=0.4 | 7.08 | 54.13 | 0.88 | 20.75 |
| R2=0.6 | 11.82 | 49.80 | 0.73 | 29.75 |

从表 3.4 渣样的成分组成可以看出，随着碱度的增加，渣样中的 SiO_2 的含量也增加，而 Fe_2O_3 逐渐降低。二元碱度为 0.3 的渣样由于熔体的粘度较大，导致反应状况较差，因此出现异常。

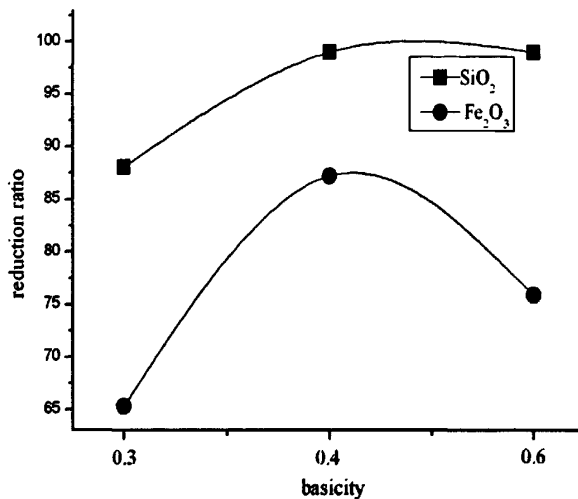


图 3.9 原料碱度对 Fe_2O_3 和 SiO_2 的还原率的影响

Fig. 3.9 Effects of basicities on Reduction ratios of Fe_2O_3 and SiO_2

图 3.9 为不同碱度下 Fe_2O_3 和 SiO_2 的还原率的变化趋势，可以看出， Fe_2O_3 的还原率随碱度的增加变化不大，与之相反， SiO_2 受碱度的影响较大，当碱度为 0.4 变化至 0.6 时，其还原率从 87.2% 降至 75.9%。二元碱度为 0.3 可视为异常点，因为此时的碱度情况下，赤泥还原效果的限制因素为熔体的粘度，即熔体反应时物质的扩散迁移受到限制。

3.2.2.3 讨论

原料的碱度不仅影响熔体的粘度，也影响熔体中 (FeO) 和 (SiO_2) 的活度。在硅酸盐结构中， $[SiO_4]^{4-}$ 是最基本的结构单元，根据熔体的聚物理理论，熔体中存在解聚-缩聚平衡。熔体的粘度主要由熔体中硅氧四面体的网络连结程度所决定，低聚物越多，则熔体粘度越低，反之则粘度越高。 R_2O 、 RO (R 指碱或者碱金属) 的引入易使 $Si-O$ 键破坏，使非桥氧增加，从而使熔体的低聚物含量增加，从而有利于降低熔体的粘度。

根据 Show 提出的阿累尼乌斯-温度关系计算粘度的经验方法^[67],

$$\ln \eta + \ln \eta_0 + E/RT$$

根据试验结果，若粘度单位为 $Pa \cdot s$ ，则有

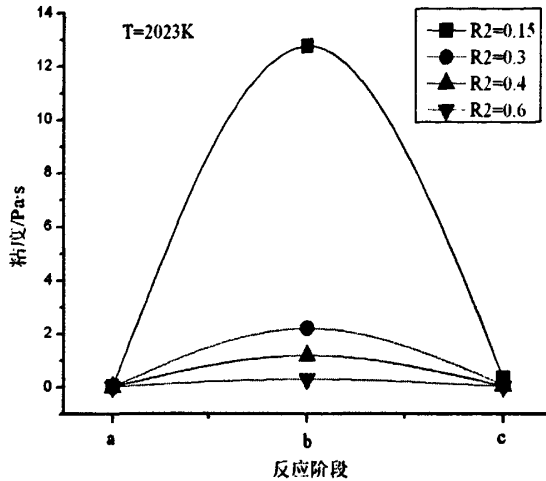
$$\ln \eta = S(104/T) - 1.50S - 8.70$$

其中， T 为热力学温度 (K)， S 为特征斜率：

$$S = \sum X_i (S_i^0 X_{SiO_2}) \div (1 - X_{SiO_2})$$

这里， X_i 为除 SiO_2 以外各主要氧化物的摩尔分数； X_{SiO_2} 为 SiO_2 的摩尔分数； S_i^0 为各主要氧化物的摩尔系数。

根据上面关系我们可以计算赤泥在 1750°C 时的粘度以及不同碱度下随着还原反应的进行熔体粘度的变化。



a-未反应时；b-赤泥中的 K_2O 、 Na_2O 和 Fe_2O_3 完全还原时；c-赤泥中的 SiO_2 剩余 50%时

图 3.10 碱度和成分对熔体粘度的影响 (2023K)

Fig. 3.10 Viscosity curves of slag with different basicities and compositions

从图 3.10 的熔体粘度计算所得变化规律可以看出，由于赤泥本身中含有大量的 Na_2O 和 Fe_2O_3 等低熔相，所以赤泥熔融的温度较低，且熔体的粘度很低。随着反应的进行， K_2O 和 Na_2O 被还原挥发， Fe_2O_3 易还原成金属液而与渣层分离，因此随着还原反应的进行，熔渣中的断网离子的减少，熔体的粘度也急剧升高。可以看出，当二元碱度 CaO/SiO_2 比为 0.15 时， 1750°C 时铝硅钙系的粘度就高达 $12.7\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。随着熔渣中 (SiO_2) 的还原，熔渣的粘度才逐渐降低，但由于 SiO_2 反应初始的熔体的粘度较大，导致熔体中各元素反应扩散速率较小，所以 SiO_2 的还原率较低。在赤泥碳热还原实际过程中，碱度为 0.15 时，还原过程中还存在高熔点的 SiC 等中间相，原料很难熔融。原料初始碱度分别为 0.3、0.4 和 0.6 的熔体在 1750°C 时粘度的变化较小，且粘度较低。上述计算是理想的均匀性的熔渣，但由于碳热还原赤泥过程中存在 SiC 等中间相以及焦炭颗粒，熔渣出现不均匀性，此时的黏度要比理论计算情况下均匀性渣的黏度大得多。

从图上的黏度变化规律可以看出，增加碱度有利于降低熔体的粘度。但考虑到冶炼过程中存在碳化硅等高熔点中间相，因此当二元碱度为 0.3 时，熔体的实际粘度也较大，因此导致衍射图上对应碱度的渣样中反应过程中碱金属化合物很难排出，使渣样中残留 $Na_{2.58}Al_{21.81}O_{34}$ ，且 (SiO_2) 的还原效果很差，渣样中残留大量铝硅钙系化合物。

虽然 CaO 的加入有利于降低熔体的粘度，提高传质反应速率，但碱度的增加对赤泥中

的 Fe_2O_3 和 CaO 的还原有着很大的影响，尤其对 SiO_2 。

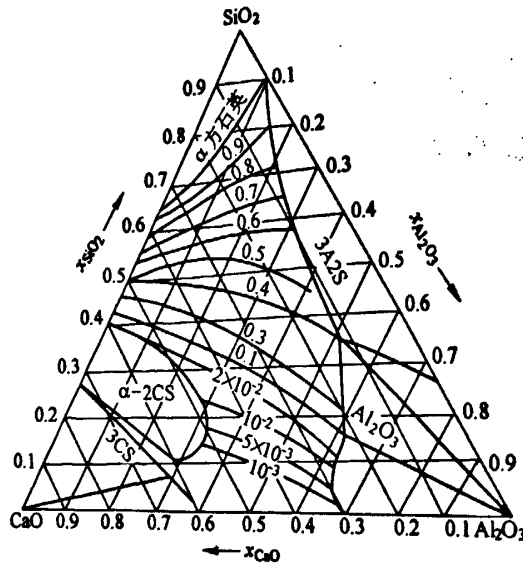


图 3.11 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系组分中 SiO_2 的活度曲线图，1873K^[68]

Fig. 3.11 Activity curves of silicon in $CaO-SiO_2-Al_2O_3$

由上图可以看出， SiO_2 的活度与熔渣的组成有关，受碱度 CaO/SiO_2 比的影响。随着 CaO/SiO_2 比的增加， SiO_2 的活度逐渐降低，当碱度很高时， SiO_2 的活度可降为 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ 的数量级。根据分子结构假说认为，只有自由氧化物才具有化学反应能力，参加化学反应，自由氧化物的浓度代表了炉渣中氧化物的反应浓度。因此，碱度的增加直接导致 (SiO_2) 活度的降低，从而导致 (SiO_2) 还原率的减小。

表 3.5 不同碱度下铝酸钙的 $x_{SiO_2}/(x_{SiO_2}+x_{CaO})$

Table 3.5 $x_{SiO_2}/(x_{SiO_2}+x_{CaO})$ values of calcium aluminate slag with different basicities

| Basicity | R2=0.3 | R2=0.4 | R2=0.6 |
|---------------------------------|--------|--------|--------|
| $x_{SiO_2}/(x_{SiO_2}+x_{CaO})$ | 0.52 | 0.26 | 0.27 |

表 3.5 是不同初始原料碱度下反应后铝酸钙产物的 $x_{SiO_2}/(x_{SiO_2}+x_{CaO})$ ，除了二元碱度为 0.3 时由于熔体的反应受熔体的粘度限制导致 (SiO_2) 还原率较低外，在熔体粘度合适的二元碱度分别为 0.4 和 0.6 时，所得的铝酸钙渣样的 $x_{SiO_2}/(x_{SiO_2}+x_{CaO})$ 比分别为 0.26 和 0.27。结合图 3-13 可以看出，反应时的 (SiO_2) 的活度为 10^{-2} 的数量级，由此可以推断此时熔体中自由 SiO_2 的含量极少，从而导致 SiO_2 的还原速率大大降低甚至无法进行。而二元碱度为 0.6 时，熔体中的 SiO_2 的活度更低，因此还原效果最差。

与此相反，图 3.12 为 1873K 时 $CaO-SiO_2-FeO$ 渣系 FeO 的活度图^[68]， (FeO) 是碱性氧化物， CaO 加入后与 SiO_2 结合，致使熔渣中自由 FeO 量增多， (FeO) 的活度增加，从而有利于还原反应的进行。从图 3.11 可以看出， Fe_2O_3 的还原率就高达 99%。

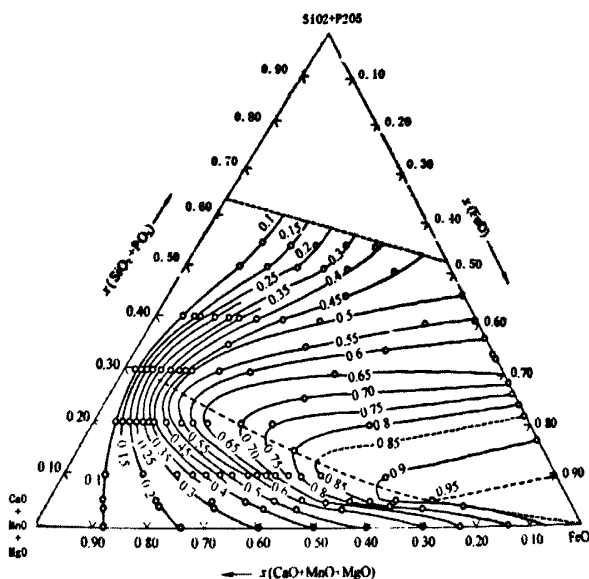


图 3.14 CaO-SiO₂-FeO 渣系 FeO 的活度图, 1873K

Fig.3.14 Activity curves of FeO in CaO-SiO₂-FeO, 1873K

综上所述, 碱度对赤泥碳热还原有着重要的影响, 不仅影响熔体的粘度, 同样影响赤泥中 Fe₂O₃ 和 SiO₂ 的还原效果, 最终影响铝酸钙的成分和物相组成。

3.2.3 焦炭配量的影响

还原过程中, 焦炭除了作为还原剂参加还原反应外, 一部分由于燃烧而损失掉, 本小结摸索了还原剂配量对赤泥还原效果以及铝酸钙渣样成分的影响, 以确定最优的焦炭配加量。

3.2.3.1 物相分析

图 3.13 是不同配碳量下合金和铝酸钙渣样的 XRD 衍射图谱, 从图谱上可以看出, 合金的主要物相均为 FeSi 和 Fe₃Si, 合金中夹杂着 SiO₂ 碳热还原的中间产物 SiC, 基本物相组成随配碳量的变化并无改变。铝酸钙渣样中不同配碳量下的物相均包含 CaAl₄O₇、CaAl₂O₄、MgAl₂O₄ 和 CaAl₂SiO₇。未还原完全的 SiO₂ 以铝硅钙化合物的形式存在, 而 MgAl₂O₄ 的形成是因为随着还原反应的进行, 赤泥中 Fe₂O₃ 和 SiO₂ 等还原进入金属溶液中, 而 Mg 元素在赤泥中相对难以还原, 积聚在渣中, 导致在渣样中品味升高。需要注意的是, 焦炭含量在 0.8 时, 渣样的衍射峰强相对较弱, 而且渣样中 Ca₂Al₂SiO₇ 的峰强与 CaAl₂O₄ 的峰强的相对值较配碳量在 1.0 和 1.1 时高, 说明配碳量在 0.8 时, SiO₂ 的还原率相对较低。

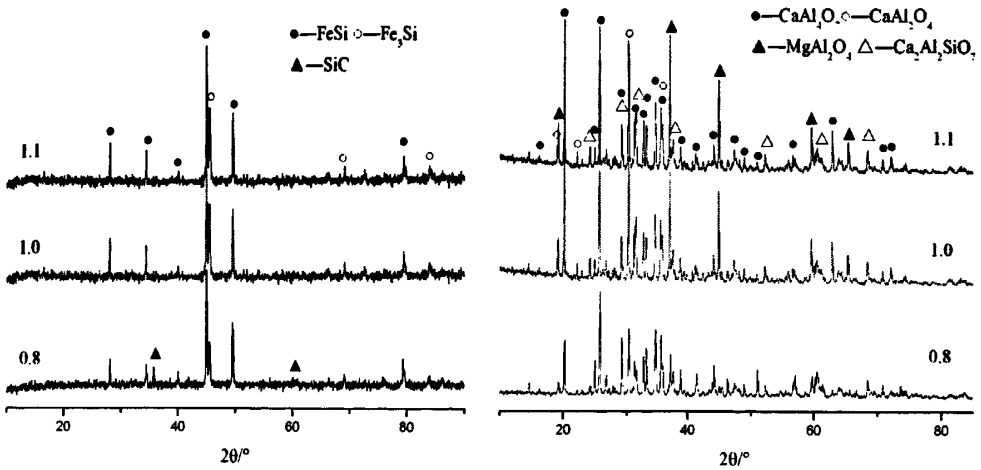


图 3.13 配碳量对合金和铝酸钙渣物相的影响

Fig.3.13 Effects of amounts of coke on phases of Fe-Si alloy and calcium aluminate

3.2.3.2 还原效果分析

表 3.6 不同配碳量下渣样的化成组成 (wt%)

Table 3.6 Chemical analysis of slag with different amounts of coke (wt%)

| 配碳量 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | C |
|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|
| 0.8 | 11.05 | 49.72 | 0.86 | 18.95 | 1.32 |
| 1.0 | 7.08 | 55.15 | 0.88 | 20.75 | 4.70 |
| 1.1 | 7.28 | 54.56 | 0.49 | 21.58 | 4.92 |

表 3.6 是渣样的成分检测，可以看出，渣样中 SiO₂ 的含量在配碳量为 0.8 时含量高达 11.05%，当配碳量为 1.0 和 1.1 时，SiO₂ 和 Fe₂O₃ 的含量变化较少。为了定量说明赤泥在不同配碳量的还原情况，计算了 SiO₂ 和 Fe₂O₃ 的还原率，如图 3-14 所示。

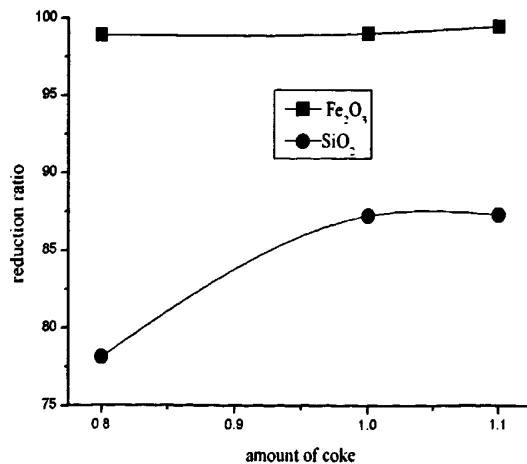


图 3.14 配碳量对 SiO₂ 和 Fe₂O₃ 的还原率的影响

Fig.3.14 Effects of coke amounts on reduction ratios of SiO₂ and Fe₂O₃

从 3.14 SiO₂ 和 Fe₂O₃ 的还原率变化曲线可以看出，Fe₂O₃ 随焦炭配量的变化率不大，

而 SiO_2 的还原率从配碳量为 0.8 至 1.0 时逐渐增加, 而在 1.0 和 1.1 范围内, 其还原率基本保持一致。

碳热还原时, 通过第 2 章的热力学计算可知, Fe_2O_3 比 SiO_2 容易还原, 因此焦炭在达到反应条件时, 优先还原 Fe_2O_3 , 剩余的焦炭可继续还原 SiO_2 。虽然赤泥中的 SiO_2 很难完全还原, 但配碳量在 0.8 时仍旧不能保证所需的还原剂量。在配碳量为 1.0 和 1.1 时, 渣样的成分检测中残留 5% 左右的焦炭, 尽管有多余的碳残留, SiO_2 的还原效果并没有相应的提高。

表 3.7 不同配碳量下渣样中的 $x_{\text{SiO}_2}/(x_{\text{SiO}_2}+x_{\text{CaO}})$

Table 3.7 $x_{\text{SiO}_2}/(x_{\text{SiO}_2}+x_{\text{CaO}})$ values of slag with different amounts of coke

| 配碳量 | 0.8 | 1.0 | 1.1 |
|--|-------|-------|-------|
| $x_{\text{SiO}_2}/(x_{\text{SiO}_2}+x_{\text{CaO}})$ | 0.352 | 0.242 | 0.239 |

从表 3.7 中可以看出, 配碳量为 0.8、1.0 和 1.1 时获得的渣样的 $x_{\text{SiO}_2}/(x_{\text{SiO}_2}+x_{\text{CaO}})$ 分别为 0.352、0.242 和 0.239, 根据图 3.11(SiO_2) 在 Al_2O_3 - SiO_2 - CaO 系 1600℃ 下的活度图可以得到此时的获得基本分布在 $2 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-3}$ 之间, 活度很小, 所以即使配碳量增加, 对 SiO_2 的还原率的促进并不大。因此, 活度是 SiO_2 还原效果的最终要的限制性因素。

3.2.4 熔炼时间的影响

从上面几个影响因素来看, 当反应进行到一定程度后, SiO_2 的还原效果基本保持不变, 所得的渣样 SiO_2 的含量中对应的熔体中的活度都在 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 的数量级, 自由 SiO_2 含量极低, 所以导致熔体中的 SiO_2 达到一定含量后就很难进一步降低。本小结旨在讨论冶炼时间对赤泥碳热还原的影响和渣样的成分组成以及主要氧化物的还原情况。

3.2.4.1 物相分析

从图 3.15 不同冶炼时间下铝酸钙渣样的物相变化可以看出, 各反应时间下对应的物相都含有一定量的 CaAl_4O_7 、 CaAl_2O_4 、 MgAl_2O_4 和 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 。在冶炼时间为 2.5 时, 铝硅钙化合物 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 的相对含量较高, 对应的衍射峰强度相对比较明显, 这在一定程度上说明 SiO_2 的还原效果较差, 冶炼时间 2.5h 时反应并未达到极值。而当时间延长到 3h 时, 铝硅钙化合物 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 对应的峰值相对铝酸钙相对降低, 表明随时间的延长, SiO_2 的还原效果逐渐增强。进一步延长反应时间至 3.5h, 物相组成及各物相峰高的相对比, 在衍射图谱上看不出明显的变化, SiO_2 的还原率随时间的延长并无显著的变化。

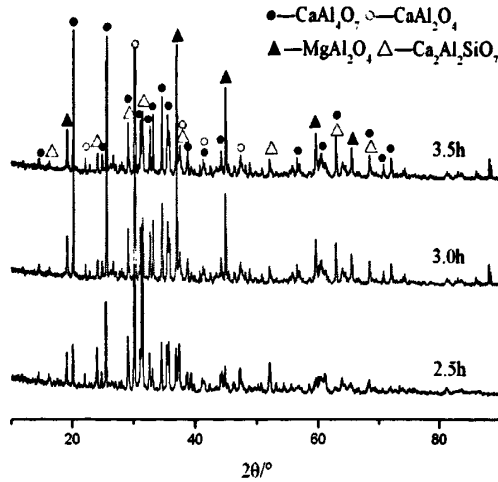


图 3.15 冶炼时间对渣样物相的影响

Fig.3.15 Effect of smelting time on phases of slag

3.2.4.2 还原效果分析

为了进一步精确表征赤泥碳热还原在不同冶炼时间下的效果，对渣样进行了成分检测，并进一步计算了赤泥中 Fe_2O_3 和 SiO_2 的还原率变化。化学分析结果见表 3.8，还原率随时间的变化曲线见图 3.16。

表 3.8 不同冶炼时间下渣样的成分

Table 3.8 Chemical components of slag during different smelting time

| Time/h | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO |
|--------|---------|-----------|-----------|-------|
| 2.5 | 11.82 | 48.13 | 0.76 | 19.08 |
| 3.0 | 7.08 | 54.15 | 0.88 | 20.75 |
| 3.5 | 7.70 | 52.87 | 0.68 | 21.25 |

不同冶炼时间下渣样的成分检测结果表明，随着反应时间的延长，渣样中的 SiO_2 逐渐降低，当时间延长至 3 小时及以后，渣样中 SiO_2 的含量变化不大。 Fe_2O_3 的含量则一直保持较低的含量且波动很小。成分组成在一定程度上符合了图 3.15 的衍射结果。

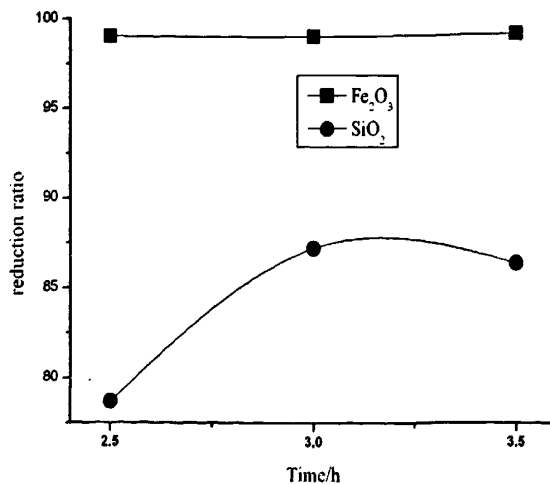


图 3.16 冶炼时间对 Fe_2O_3 和 SiO_2 的还原率的影响

Fig. 3.16 Effects of smelting time on reduction ratios of Fe_2O_3 and SiO_2

上图是不同冶炼时间下 Fe_2O_3 和 SiO_2 的还原率变化曲线, 可以看出, Fe_2O_3 的还原率随反应时间变化不大, 说明 Fe_2O_3 较易还原且已经达到很高的还原率(99%以上)。而 SiO_2 的还原率随反应时间从 2.5h 延长至 3h 逐渐增加, 而继续延长至 3.5h, 还原率基本保持不变, 这与物相分析和成分检测结果是一致的。

计算渣样的 $x_{\text{SiO}_2}/(x_{\text{SiO}_2}+x_{\text{CaO}})$ 值, 冶炼时间在 2.5h、3h 和 3.5h 的值分别为 0.37、0.24 和 0.25, 对应 Al_2O_3 - SiO_2 - CaO 系在 1600°C 下的 SiO_2 的活度图可以看出, SiO_2 的活度最终同样维持在 10^{-2} ~ 10^{-3} 的数量级上, 即使延长至 3.5h, 对 SiO_2 的还原率的提高贡献不大。赤泥在 1~0.5mm 的焦炭粒度, 0.4 的二元碱度, 配碳量为 1.0 和冶炼时间为 3h 的反应条件下, 还原反应基本达到极限状态, 此时对应熔体中的 SiO_2 活度都在极低的 10^{-2} ~ 10^{-3} 的数量级下, 是影响 SiO_2 还原效果提高的主要限制因素。

3.3 铝酸钙渣样作为铝酸钙水泥的可行性

表 3.9 和表 3.10 分别是在 1.0~0.5mm 焦炭粒度、0.4 的原料初始二元碱度、理论配碳量和 3h 的冶炼时间的工艺条件下, 在中频感应炉石墨坩锅中还原拜耳法赤泥所得渣样的主要氧化物的含量和国标对铝酸盐水泥的成分要求。

表 3.9 铝酸钙渣样的化学成分

Table 3.9 Chemical components of slag

| | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO |
|----------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|
| Contents | 7.08 | 54.15 | 0.88 | 20.75 |

表 3.10 铝酸盐水泥国标^[69]

Table 3.10 Standard of Calcium Aluminate cement of China

| Type | Al_2O_3 | SiO_2 | Fe_2O_3 | R_2O ($\text{Na}_2\text{O}+0.658\text{K}_2\text{O}$) | S/Total sulfur | Cl |
|-------|-------------------------|----------------|-------------------------|---|-------------------|------------|
| CA-50 | $\geq 50, < 60$ | ≤ 8.0 | ≤ 2.5 | | | |
| CA-60 | $\geq 60, < 68$ | ≤ 5.0 | ≤ 2.0 | ≤ 0.40 | ≤ 0.1 | ≤ 0.1 |
| CA-70 | $\geq 68, < 77$ | ≤ 1.0 | ≤ 0.7 | | | |
| CA-80 | ≥ 77 | ≤ 0.5 | ≤ 0.5 | | | |

通过对表 3.9 和表 3.10 的对照来看, 碳热还原拜耳法赤泥获得的铝酸钙渣样符合 CA-50 的要求。此外冶炼所得的铝酸钙渣样中含有 CaAl_4O_7 和 CaAl_2O_4 等矿相, 因此, 碳热还原拜耳法赤泥得到的铝酸钙渣样完全可以用来作为 CA-50 水泥。

3.4 本章小结

(1) 碳热还原拜耳法赤泥的最优工艺参数可以选择 1.0~0.5mm 的焦炭颗粒, $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.4$ 的原料初始二元碱度, 理论配碳量的焦炭配量, 3h 的冶炼时间(熔融态)。在此工艺条件下, 赤泥中的 Fe_2O_3 的还原率可以高达 99% 以上, SiO_2 的还原率为 87% 左右。

(2) 赤泥碳热还原得到的硅铁合金的主要物相为 FeSi 和 Fe_3Si , 其中夹杂少量的 SiC 。铝酸钙渣样的主要物相为 CaAl_4O_7 、 CaAl_2O_4 、 MgAl_2O_4 和少量 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 。

(3) 原料的初始二元碱度(CaO/SiO_2)对碳热还原拜耳法赤泥影响最大, 碱度不仅影响熔体的粘度, 也影响熔体中(FeO)和(SiO_2)的活度, 从而影响 Fe_2O_3 和 SiO_2 的还原率, SiO_2 受碱度的影响最大。当铝酸钙渣样中的 $x_{\text{SiO}_2}/(x_{\text{SiO}_2}+x_{\text{CaO}})$ 值在 0.25 左右时, 对应熔体中的 SiO_2 的活度在 $10^{-2}\sim 10^{-3}$ 的数量级, 此时无论是延长反应时间、增加焦炭的配量还是降低初始二元碱度, 对 SiO_2 的还原率的提高再无贡献, 这是影响 SiO_2 还原效果提高的主要限制因素, 并决定铝酸钙渣样的 SiO_2 含量的大小。

(4) 铝酸钙渣样的化学成分符合国标对铝酸盐 CA-50 水泥的成分要求, 完全可以用来作为 CA-50 水泥使用。

第四章 铝热还原赤泥合成铝酸钙的研究

本章在第三章的基础上，采用铝灰(铝灰中含有大量的金属 Al)作为还原剂取代焦炭，探讨铝热(铝灰)还原赤泥的工艺条件。根据赤泥种类的不同，进行了两部分的实验，分别探讨了还原剂配量、原料初始碱度和冶炼时间等主要因素，以期获得较优的工艺参数。

4.1 拜耳法赤泥铝热还原研究

4.1.1 实验过程

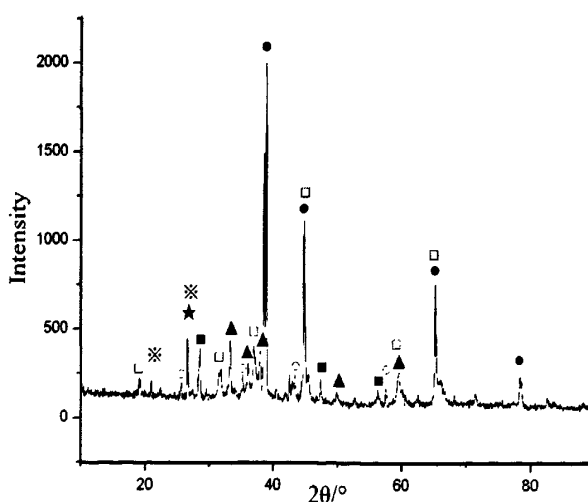
4.1.1.1 实验原料

试验所采用的赤泥为中国某铝业公司的拜耳工艺所得的赤泥，铝灰为电弧法铝灰，石灰用来调整初始原料碱度和产物物相。原料化学成分如表 4.1。铝灰的物相组成主要包含 Al、刚玉、AlN、MgAl₂O₄(见图 4.1)。

4.1 试验所用原料的化学成分 (wt%)

Table 4.1 Chemical compositions of Bayer's red mud and aluminum dross (mass fraction, %)

| Components | MAI | AlN | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | MgO | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | K ₂ O | Na ₂ O | IL |
|-----------------|-------|-------|--------------------------------|------------------|-------|------|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------|-------|
| aluminate dross | 21.75 | 12.79 | 30.76 | 7.55 | 1.84 | 7.55 | 2.71 | 0.67 | 1.04 | 1.86 | -10.4 |
| Red mud | - | - | 21.82 | 18.52 | 2.92 | 0.22 | 31.58 | 1.51 | 0.30 | 11.58 | 11.47 |
| lime | | | | 4.62 | 56.68 | | | | | | 34.88 |



●—Al ○—Corundum ▲—AlN ■—Si □—MgAl₂O₄ ★—C ※—Quartz

图 4.1 铝灰的 XRD 衍射图谱

Fig 4.1 XRD pattern of aluminum dross

4.1.1.2 实验步骤

将拜耳法赤泥、铝灰和石灰按照一定的比例(铝灰添加量分别为理论值;理论添加量的 1.1 倍;理论加入量的 1.2 倍;原料二元碱度 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.2, 0.6, 0.9, 1.2$)混合均匀,压制成型,放入石墨坩埚中,在中频感应炉空气气氛中熔炼一定的时间(20min, 40min, 60min, 90min),熔炼温度保持在 $1750\sim 1800^\circ\text{C}$,然后自然冷却,破碎分离硅铁合金和铝酸钙。

4.1.1.3 分析测试

将熔融还原所得的铝酸钙渣样利用元素分析仪(Vario EL III, 德国 ELEMENTAR 公司)进行成分分析,用 X 射线衍射仪(XRD, X' Pert Pro, Philips, Netherlands)检测铝酸钙和合金的物相组成,研究赤泥中 Fe_2O_3 、 SiO_2 主要氧化物的还原率及铝酸钙的成分和物相组成。

4.1.2 结果与讨论

4.1.2.1 铝灰配量的影响

(1) 物相分析

图 4.2 给出了在二元碱度 CaO/SiO_2 比为 0.9, 熔炼时间为 60min 时,不同铝灰配量下合金和铝酸钙渣样的 XRD 衍射图谱。

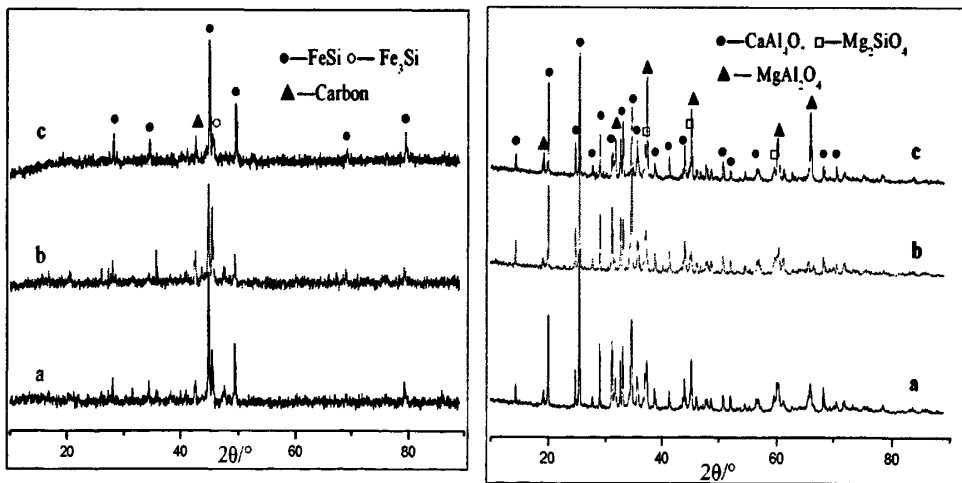


图 4.2 铝灰配量对合金和铝酸钙物相的影响

Fig.4.2 Effects of addition amounts of aluminum dross on phases of Fe-Si alloys and calcium aluminate
a—theoretical addition amount of aluminum dross;

b— $a \times 1.1$; c— $a \times 1.2$

赤泥中的 Fe_2O_3 和 SiO_2 被铝灰中的金属铝还原,熔融态下由于密度差异分离。合金中的主要物相为 FeSi 和 Fe_3Si ,由于石墨坩埚的碳混入合金中,合金衍射图谱中出现少量碳的衍射峰。合金中 Fe_3Si 的衍射峰的强度随铝灰加入量的增加而减弱,表明,随铝灰加入量的增加,赤泥所含的 SiO_2 还原率增加。

从铝酸钙渣样的衍射结果可以看出,赤泥和铝灰电熔所得的铝酸钙材料的主要物相为二铝酸钙、镁铝尖晶石和镁橄榄石。赤泥中未完全还原的 SiO_2 以镁橄榄石(Mg_2SiO_4)的形

式存在，而镁铝尖晶石和镁橄榄石中的 Mg 元素主要来源于铝灰，由第二章铝热还原镁铝尖晶石的热力学计算可知，标态下 Al 还原 $MgAl_2O_4$ 的温度高达 2153K，因此铝灰中的镁元素保留在铝酸钙渣样中。镁铝尖晶石对应的峰强随铝灰配量的增加而渐强，这主要是由于铝灰中引入的 MgO 的含量增加所致。

(2) 还原效果分析

为了进一步分析铝酸钙渣样的成分组成以及赤泥中 Fe_2O_3 和 SiO_2 的还原程度，对铝酸钙渣样进行了成分检测，列表于表 4.2。

表 4.2 铝酸钙的化学分析

Table 4.2 Chemical analysis of Calcium aluminate (mass fraction, %)

| | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | TiO_2 | MgO |
|---|---------|-----------|-----------|---------|------|
| a | 5.04 | 75.05 | 0.43 | 0.22 | 3.02 |
| b | 5.15 | 75.21 | 0.39 | 0.22 | 2.51 |
| c | 4.41 | 74.93 | 0.19 | 0.24 | 3.83 |

a-理论值 b-理论值 1.1 倍 c-理论值 1.2 倍

由表 4.2 可以看出，随着铝灰配量的增加， Fe_2O_3 的含量逐渐减少，但变化不大； SiO_2 变化规律也基本如此，含量在 4~5wt% 左右。由此可见，随铝灰加入量的增加，铝酸钙渣中的 Fe_2O_3 和 SiO_2 的含量变化不大。

为了确定赤泥中 Fe_2O_3 和 SiO_2 的还原率，考虑到铝热反应时 CaO 未参加反应，其质量不发生变化，以配料和电熔所得的铝酸钙中 Fe_2O_3/CaO 、 SiO_2/CaO 比的变化来表征赤泥中 Fe_2O_3 、 SiO_2 的还原率(以此作为铝热还原还原率的表征方法)。还原率随铝灰配量的变化规律见图 4-3。

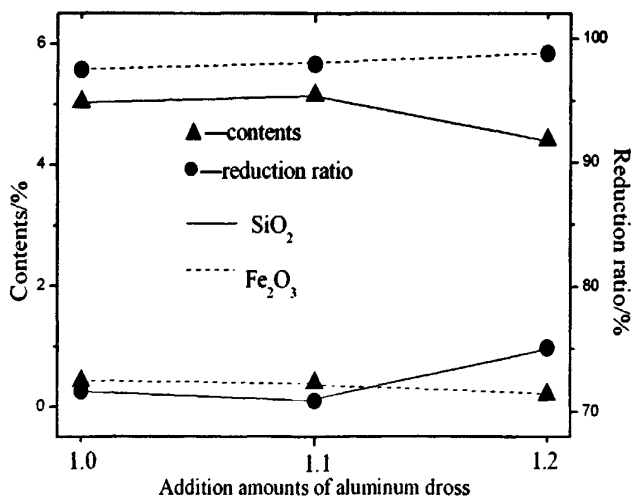


图 4.3 铝灰配加量对 Fe_2O_3 和 SiO_2 还原率的影响

Fig 4.3 Effects of addition amount of aluminum dross on reduction ratios of Fe_2O_3 and SiO_2

由图 4.3 可以看出，随着铝灰加入量的增加， Fe_2O_3 和 SiO_2 的还原率逐渐增大，但增加幅度不大。当铝灰加入量在 1.2 倍理论加入量时， Fe_2O_3 和 SiO_2 具有最大的还原率，分别为 98.8% 和 75.1%。

4.1.2.2 原料碱度的影响

通过第二章碳热还原赤泥合成铝酸钙材料碱度对赤泥还原效果的影响时，碱度对还原过程以及赤泥中的 Fe_2O_3 和 SiO_2 的还原率有着重要的影响，因此本小结也探讨了铝热条件下碱度的影响因素。将拜耳法赤泥配加一定量的 CaO ，调节混合物初始碱度的方式调整熔体的碱度，使熔体反应二元碱度 CaO/SiO_2 比分别为(0.2、0.6、0.9 和 1.2)，三元碱度 $CaO/(SiO_2+Al_2O_3)$ 分别为(0.014、0.1、0.15 和 0.2)。

(1) 物相分析

图 4.4 为原料的二元碱度 $CaO/SiO_2=0.9$ 和 1.2 时合金和铝酸钙渣样的 XRD 图谱。

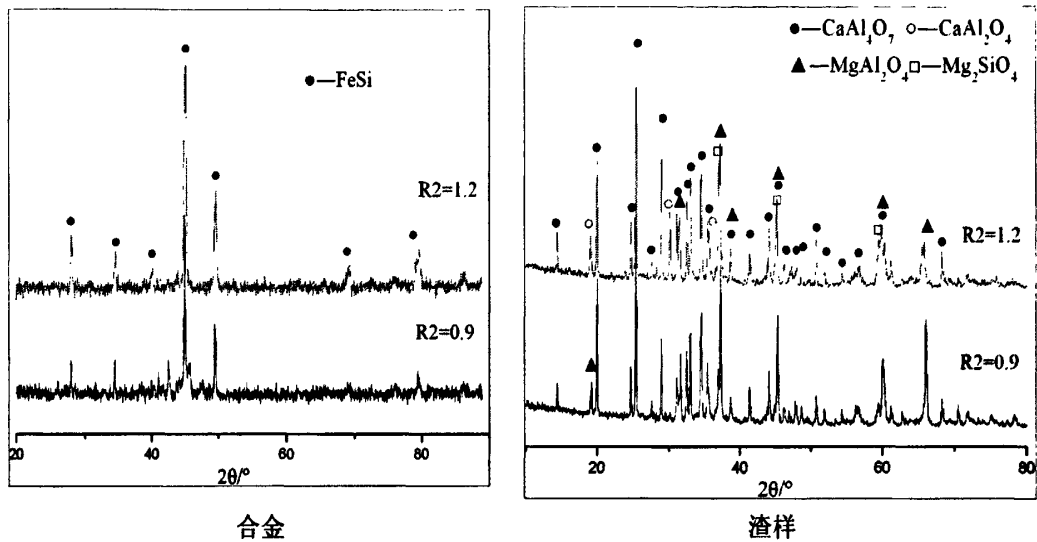


图 4.4 碱度对合金和铝酸钙渣样物相的影响

Fig.4.4 Effects of basicities on phases of Fe-Si alloys and calcium aluminate slag

二元碱度 CaO/SiO_2 为 0.2 和 0.6，三元碱度 $CaO/(SiO_2+Al_2O_3)$ 分别为 0.014、0.1 时，随着反应过程中 Na_2O 、 K_2O 的还原挥发，熔体的粘度较大，导致冶炼过程很难继续下去，因此结果只表征了熔体粘度相对较小的配方的冶炼结果。

根据第三章不同初始碱度下的粘度变化趋势图上可以看出， CaO 的引入能显著降低熔体的黏度。与碳热还原黏度差距较大的是，即使铝热还原时二元碱度达到 0.6 时，熔体的黏度也很大，而碳热时二元碱度为 0.4 时熔体的黏度就已经适合冶炼。由表 4.1 铝灰的成分可以看出，铝灰中含有高熔点的 AlN 等物相，熔体为不均匀相，因此熔体的粘度较大而导致反应情况较差。

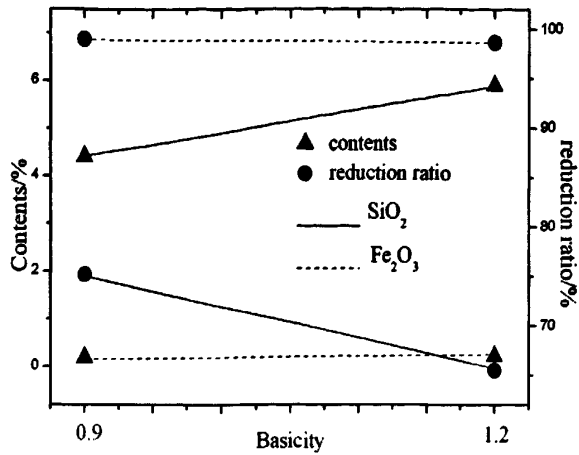


图 4.6 碱度对 SiO₂ 和 Fe₂O₃ 的还原率及含量的影响

Fig.4.6 Effects of basicities on reduction ratios of SiO₂ and Fe₂O₃

图 4.6 为不同碱度下铝灰作为还原剂时，原料初始碱度为 0.9 和 1.2 时的 SiO₂ 和 Fe₂O₃ 的还原率和相对含量的变化。Fe₂O₃ 的还原率随碱度变化不大，SiO₂ 受碱度的影响较大，碱度越大，SiO₂ 的还原率就越低，在二元碱度为 0.9 时，熔体具有较好的冶金性能，SiO₂ 的还原率也最大，为 75.2%。

与碳热还原相同，计算了渣样最终的 $x_{SiO_2}/(x_{SiO_2}+x_{CaO})$ 值，二元碱度为 0.9 和 1.2 时对应的 $x_{SiO_2}/(x_{SiO_2}+x_{CaO})$ 值分别为 0.21 和 0.24，此时熔体的活度也仅为 10⁻³ 数量级。而 CaO 加入量越大，碱度越高，因此原料初始二元碱度为 1.2 的 SiO₂ 的活度比 0.9 时小，导致 SiO₂ 的还原效率下降。

4.1.2.3 熔炼时间的影响

(1) 物相分析

图 4.7 给出了不同冶炼时间下合金和渣样的衍射图谱。

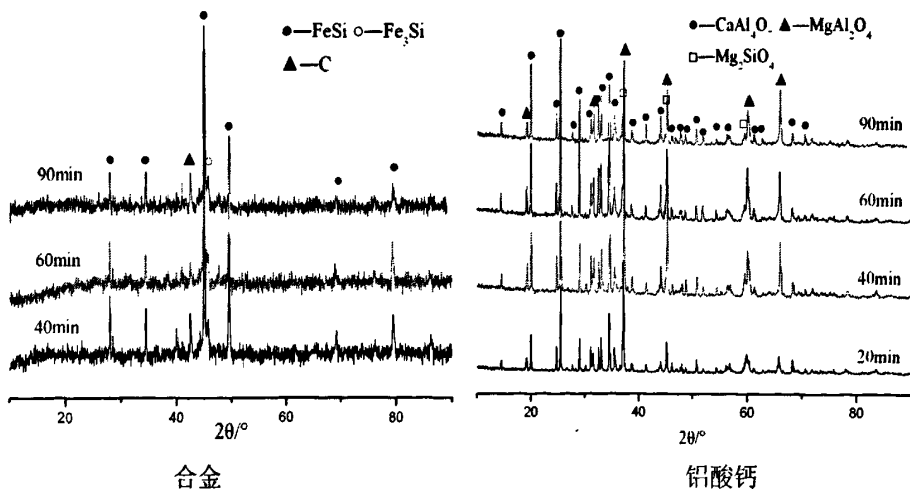


图 4-7 冶炼时间对合金和铝酸钙物相的影响

Fig. 4.7 Effects of smelting time on phases of Fe-Si alloys and calcium aluminate slag

图 4.7 合金中物相随冶炼时间的变化保持不变, 为 FeSi 相。渣样的衍射图样可以看出, 铝酸钙渣样的物相主要为 CaAl_2O_4 , MgAlO_4 和少量的 Mg_2SiO_4 。赤泥和铝灰中未完全还原的 SiO_2 以镁橄榄石的矿相存在, 铝灰引入的 Mg 元素则同样以镁铝尖晶石的形式存在。不同冶炼时间下, 各物相对应的衍射峰强度没有明显的变化。衍射图谱表明, 冶炼时间为 20min 后, 赤泥中的 Fe_2O_3 和 SiO_2 的含量就保持较低的水平, 随冶炼时间的延长各自含量并无显著降低, 说明即使在冶炼时间为 20min 时, 还原反应已经基本完成, 这说明铝热还原的所需的温度是很低而且反应速率是比较快的。物料熔融状态仅 20min 就完成了还原、金属与渣样分离的过程。

(2) 还原效果分析

为了进一步观察冶炼时间对赤泥还原效果以及铝酸钙品味的影响, 对渣样进行了成分检测。

表 4.4 不同冶炼时间下渣样的化学成分(wt%)

Table 4.4 Chemical component of slag in different smelting time (wt%)

| T/min | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | TiO_2 |
|-------|----------------|-------------------------|-------------------------|-------|------|----------------|
| 20 | 4.75 | 79.06 | 0.07 | 14.99 | 5.93 | 0.23 |
| 40 | 4.02 | 75.94 | 0.17 | 14.25 | 4.21 | 0.2 |
| 60 | 4.47 | 76.33 | 0.27 | 14.23 | 4.06 | 0.21 |
| 90 | 4.41 | 74.93 | 0.19 | 15.30 | 3.83 | 0.24 |

不同冶炼时间下渣样的化学分析结果表明, 渣样中的 SiO_2 和 Fe_2O_3 的含量随冶炼时间的延长变化不大, 而 MgO 的含量逐渐降低, 可能是时间的延长导致 MgO 开始部分被还原。

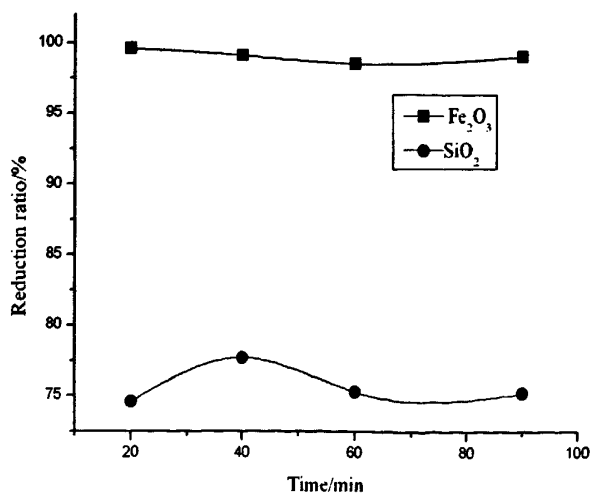


图 4.8 冶炼时间对 Fe_2O_3 和 SiO_2 还原率的影响

Fig.4.8 Effects of smelting time on reduction ratios of Fe_2O_3 and SiO_2

上图是不同冶炼时间下赤泥铝热还原过程中 Fe_2O_3 和 SiO_2 的还原率变化曲线, 从图中可以看出, 无论是 Fe_2O_3 和 SiO_2 的还原率随时间的延长, 基本保持在稳定的范围内, Fe_2O_3 的还原率基本在 99% 以上, SiO_2 的还原率在 75% 左右。 SiO_2 的还原率曲线中, 在冶炼时间为 40min 较高, 可能是取样所致。

表 4.5 不同冶炼时间下所得渣样的 $x_{\text{SiO}_2}/(x_{\text{SiO}_2}+x_{\text{CaO}})$ 值Table 4.5 The values of $x_{\text{SiO}_2}/(x_{\text{SiO}_2}+x_{\text{CaO}})$ of slag in different smelting time

| 时间/min | 20 | 40 | 60 | 90 |
|--|------|------|------|------|
| $x_{\text{SiO}_2}/(x_{\text{SiO}_2}+x_{\text{CaO}})$ | 0.23 | 0.21 | 0.23 | 0.22 |

可以看出, 其 $x_{\text{SiO}_2}/(x_{\text{SiO}_2}+x_{\text{CaO}})$ 比较稳定, 均为 0.2 左右。由 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ 系在 1600 °C 的活度图(图 3.11)可以看出, 熔体中(SiO_2)的活度也均为 $10^{-2}\sim 10^{-3}$ 数量级上, 说明如此大小的 SiO_2 的活度已经是其参加还原反应的极限, 这不论在碳热还是铝热还原过程中都是极其相似的。

此外, 值得注意的是, 铝热还原时 SiO_2 的还原率最高为 77.7%, 低于碳热还原时的最高值 87.2%。一方面原因可归于铝热还原时其二元碱度较高(铝热: $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.9$; 碳热: $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.4$), 另外一方面是由于铝灰的加入引入大量的 Al_2O_3 以及 MgO , 这都进一步降低了反应时熔体中 SiO_2 的活度, 最终导致铝热还原的情况下 SiO_2 的还原效果低于碳热还原。

4.1.3 渣样作为铝酸钙水泥的可行性

表 4.6 是铝灰配量为 1.2 倍理论需求量、0.9 的二元碱度和 20min 的冶炼时间所得的铝酸钙渣样的化学成分。

表 4.6 铝酸钙渣样的化学分析结果(wt%)

Table 4.6 Chemical analysis of calcium aluminate slag (wt%)

| component | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | TiO_2 |
|-----------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|----------------|
| content | 4.75 | 79.06 | 0.07 | 14.99 | 5.93 | 0.23 |

与 3.11 铝酸钙水泥的国标相比, 试验所得的铝酸钙渣样的 Al_2O_3 含量满足 CA-80 的要求, 但 SiO_2 的含量较高, 因此可以通过配加 CaO 的方法降低 Al_2O_3 和 SiO_2 的含量, 使渣样的成分满足才 CA-60 甚至 CA-70 水泥的要求。渣样中含有 CaAl_4O_7 的物相, 因此无论从成分要求和物相组成上, 铝灰和赤泥制备的铝酸钙渣样可用作铝酸钙水泥。

4.1.4 小结

(1) 铝热(铝灰)还原拜耳法赤泥的最优工艺参数可以选择 1.2 倍理论的铝灰配量、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.9$ 的原料初始二元碱度和 20min 熔融状态的冶炼时间。在此工艺条件下, 赤泥中的 Fe_2O_3 的还原率可达到 99% 以上, SiO_2 的还原率可达到 75% 左右。

(2) 赤泥铝热还原得到的硅铁合金的主要物相为 FeSi 。铝酸钙渣样的主要物相为 CaAl_4O_7 、 MgAl_2O_4 和少量 Mg_2SiO_4 。

(3) 与碳热还原拜耳法赤泥一样, 原料的初始二元碱度(CaO/SiO_2)对拜耳法赤泥的还原影响最大, 不仅影响熔体的粘度还影响熔体中(FeO)和(SiO_2)的活度。当铝酸钙渣样中的 $x_{\text{SiO}_2}/(x_{\text{SiO}_2}+x_{\text{CaO}})$ 值在 0.20 左右时, 对应熔体中的 SiO_2 的活度仅为 $10^{-2}\sim 10^{-3}$ 的数量级, 此时反应基本到达终点。

(4) 铝酸钙渣样的化学成分符合国标对铝酸盐 CA-60 水泥的成分要求，完全可以用来作为 CA-60 水泥使用。

4.2 烧结法赤泥铝热还原研究

4.2.1 实验过程

4.2.1.1 实验原料

本节实验所选赤泥为烧结法赤泥，铝灰为电弧法铝灰，由于烧结法赤泥本身 CaO 的含量较高， $CaO/SiO_2=1.9$ 。碱度条件比拜耳法赤泥高的多，因此没有外加 CaO 进一步调整初始配料的碱度。赤泥和铝灰的化学成分如表 4.7-

表 4.7 铝灰和赤泥的化学成分

Table 4.7 Chemical compositions of Bayer's red mud and aluminum dross (mass fraction, %)

| Components | MAI | AlN | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | MgO | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | K ₂ O | Na ₂ O | IL |
|-----------------|-------|-------|--------------------------------|------------------|-------|------|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------|-------|
| aluminate dross | 21.75 | 12.79 | 30.76 | 7.55 | 1.84 | 7.55 | 2.71 | 0.67 | 1.04 | 1.86 | -10.4 |
| Red mud | - | - | 8.65 | 15.95 | 30.32 | 1.20 | 12.58 | 2.63 | 0.52 | 5.09 | 22.43 |

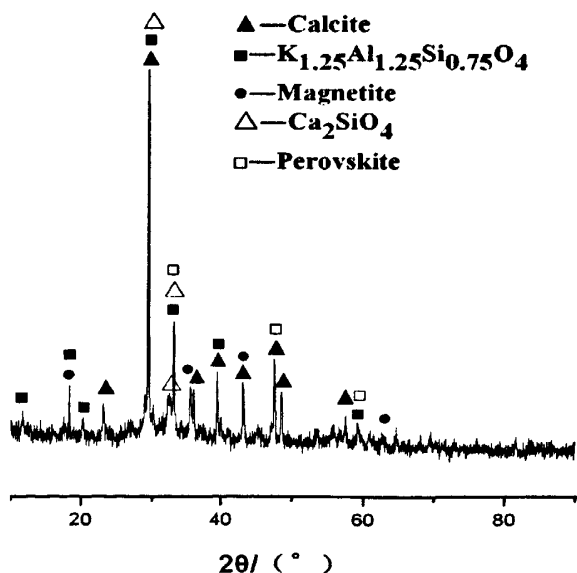


图 4.9 烧结法赤泥的 XRD

Fig.4.9 XRD pattern of red mud from sintering process

烧结法赤泥的化学及物相组成与拜耳法赤泥有一定的不同，烧结法赤泥中含有高含量的 CaO，以方解石和 Ca₂SiO₄ 的形式存在。成分的差异和物相的不同最终会导致与拜耳法赤泥可能不同的反应结果。

4.2.1.2 实验步骤

将拜耳法赤泥、铝灰按照一定的比例(铝灰添加量分别为理论值；理论添加量的 1.2 倍；

理论加入量的 1.5 倍, 理论加入量的 2.0 倍, 理论加入量的 2.5 倍)混合均匀, 压制成型, 放入石墨坩埚中, 在中频感应炉空气气氛中熔炼一定的时间(10min, 30min, 60min, 90min), 熔炼温度保持在 1750~1800℃, 然后自然冷却, 破碎分离获得硅铁合金和铝酸钙。

4.2.1.3 分析测试

参见 4.1.1.3

4.2.2 结果与讨论

4.2.2.1 铝灰配量的影响

本小结讨论了不同还原剂(铝灰)添加量对铝热还原烧结法赤泥的影响。

(1) 物相分析

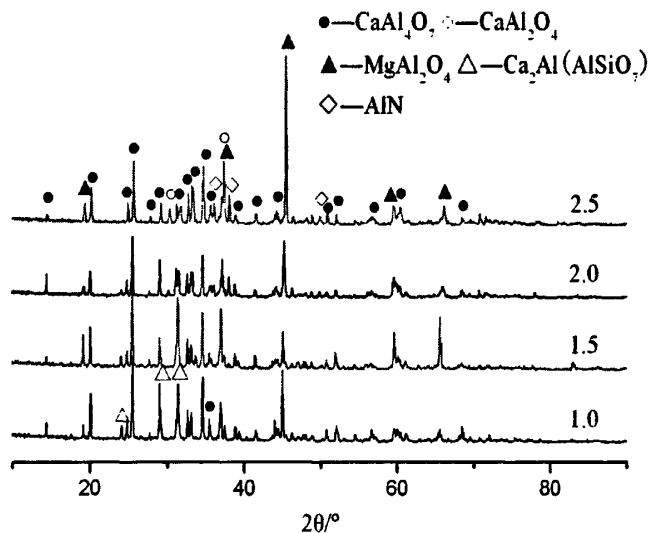


图 4.10 铝灰配量对渣样物相的影响

Fig.4.10 Effects of addition amounts of aluminum dross on phases of slag

从铝酸钙渣样的衍射图谱上可以分析, 铝酸钙渣样中都含有 CaAl_4O_7 , MgAl_2O_4 和 $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$, 随着铝灰添加量的增加, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ 的衍射峰强逐渐降低, 渣样中的 SiO_2 含量逐渐降低。随着铝灰配加量的增加, 即当铝灰配量在 2.0 时, 出现了 CaAl_2O_4 , 这主要是铝灰加入量增加, Al_2O_3 含量增加所致。同时, 在铝灰配加量为 2.0 和 2.5 时, 出现了少量 AlN 的衍射峰, 而 AlN 的存在易使渣样水化, 放出 NH_3 , 使铝酸钙作为铝酸盐水泥时使用性能下降, 造成浇注料或混凝土气孔率增加。 AlN 的出现在一定程度上表明, 铝灰配量可能开始过量。

(2) 还原效果分析

表 4.8 不同铝灰加入量时所得渣样的成分组成

Table 4.8 Chemical components of slag with different addition amounts of aluminum dross

| 铝灰加入量 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | N |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------|
| 1.0 | 10.59 | 60.31 | 0.61 | 23.52 | 4.15 | - |
| 1.5 | 8.22 | 69.26 | 0.03 | 20.28 | 5.82 | - |
| 2.0 | 5.81 | 77.8 | 0.01 | 17.57 | 4.4 | 1.59 |
| 2.5 | 5.71 | 81.06 | 0.04 | 15.55 | 3.74 | 2.13 |

由表 4.8 不同铝灰加入量时所得铝酸钙渣样的化学组成可以看出，随着铝灰加入量的增加，SiO₂ 的含量逐渐降低，由于铝灰配量的增加，导致铝酸钙渣样中 Al₂O₃ 的含量逐渐增加，此外，出现了残留在渣样中的 AlN。

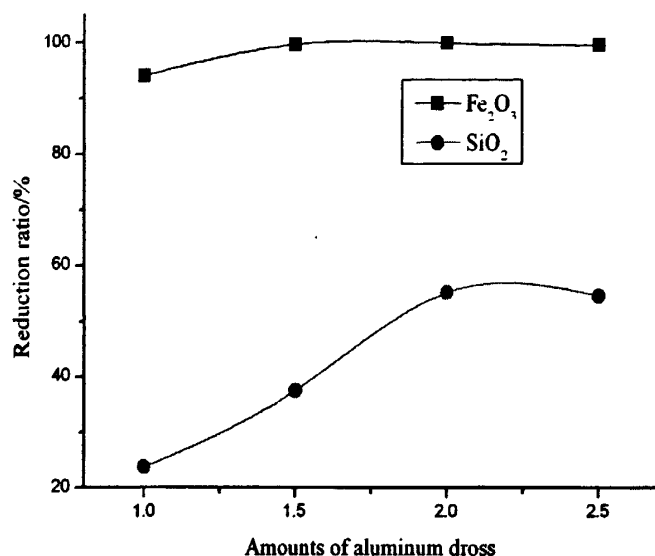


图 4.11 铝灰配量对 SiO₂ 和 Fe₂O₃ 的还原率的影响

Fig. 4.11 Effects of addition amounts of aluminum dross on reduction ratio of SiO₂ and Fe₂O₃

从还原率曲线图上可以明显的看出，随着铝灰配量的增加，Fe₂O₃ 和 SiO₂ 的还原率逐渐升高，当铝灰加入量为 2.0 和 2.5 时，Fe₂O₃ 和 SiO₂ 的还原率基本保持不变，Fe₂O₃ 的还原率高达 99% 以上，而 SiO₂ 的还原率最高仅有 55.2% 远低于拜耳法赤泥。这主要是由于烧结法赤泥本身 CaO 含量较高的原因所致，使开始反应时熔体的碱度就比拜耳法高，最后导致 SiO₂ 的还原率较低。

不同铝灰配量下渣样的 $x_{SiO_2}/(x_{SiO_2}+x_{CaO})$ 见表 4-9。

表 4.9 不同铝灰配量下渣样的 $x_{SiO_2}/(x_{SiO_2}+x_{CaO})$ 值

Table 4.9 $x_{SiO_2}/(x_{SiO_2}+x_{CaO})$ values of slag with different amounts of aluminum dross

| 铝灰配量 | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 |
|---------------------------------|------|------|------|------|
| $x_{SiO_2}/(x_{SiO_2}+x_{CaO})$ | 0.30 | 0.27 | 0.24 | 0.26 |

渣样的 $x_{SiO_2}/(x_{SiO_2}+x_{CaO})$ 值随铝灰配量的增加而逐渐减小，但减小幅度并不大。参考图 3-13 的 Al₂O₃-SiO₂-CaO 系 1600℃ 时 SiO₂ 的活度曲线，可以得到随着 $x_{SiO_2}/(x_{SiO_2}+x_{CaO})$ 值的减小，熔渣中 (SiO₂) 的活度逐渐降低，最终主要分布在 10⁻²~10⁻³ 的数量级，这与碳热还原

拜耳法赤泥和铝热还原拜耳法赤泥是一致的。

4.2.2.2 熔炼时间的影响

从铝灰还原拜耳法赤泥时探讨时间对赤泥还原效果的影响时,发现冶炼时间对还原率的提高相对没有显著的影响,铝热还原的反应速度是很快的,本小节也探讨了冶炼时间对铝热还原烧结法赤泥的影响。

(1) 物相分析

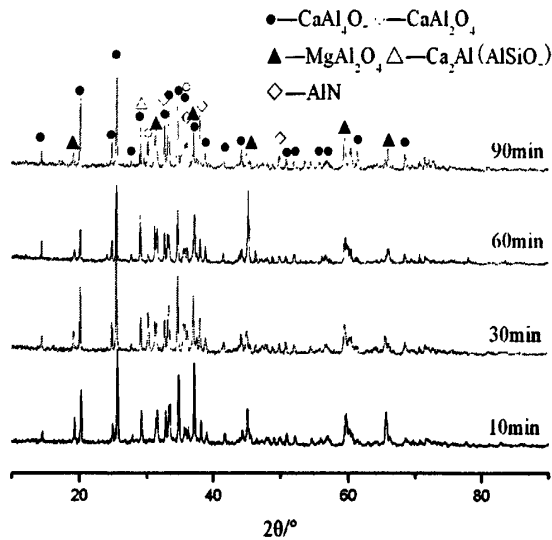


图 4.12 冶炼时间对渣样物相的影响

Fig 4.12 Effects of smelting time on phases of slag

从不同冶炼时间对渣样物相的影响的衍射图谱上看,这样的物相组成为 CaAl_4O_7 、 CaAl_2O_4 、 MgAl_2O_4 、 $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ 和少量的 AlN 。 AlN 物相的残留可能是 AlN 在石墨坩埚冶炼中,熔体的气氛始终保持在还原气氛下, AlN 未被氧化从而残留在铝酸钙渣样中。 AlN 本身具有水化的特点,其含量的多少会影响铝酸钙渣作为铝酸盐水泥的使用性能。由于渣样物相组成的复杂性,衍射图谱上较难观察到物相的具体变化规律。

(2) 还原效果分析

为了定性得获得冶炼时间对铝灰还原烧结法赤泥的影响,对渣样进行了化学分析,分析结果列于表 4-10 中。

表 4.10 不同冶炼时间得到的渣样的化学成分

Table 4.10 Chemical components of slag with different smelting time

| Time/min | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO |
|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|
| 10 | 10.54 | 69.19 | 1.8 | 18.22 | 5.58 |
| 30 | 8.36 | 73.84 | 1.01 | 17.57 | 3.63 |
| 60 | 5.81 | 77.80 | 0.01 | 17.57 | 4.44 |
| 90 | 7.1 | 77.03 | 0.25 | 21.65 | 1.61 |

从渣样的化学成分随时间的变化情况可以看出，SiO₂ 和 Fe₂O₃ 的相对含量基本成下降趋势，这说明冶炼时间的延长有利于烧结法赤泥的还原。

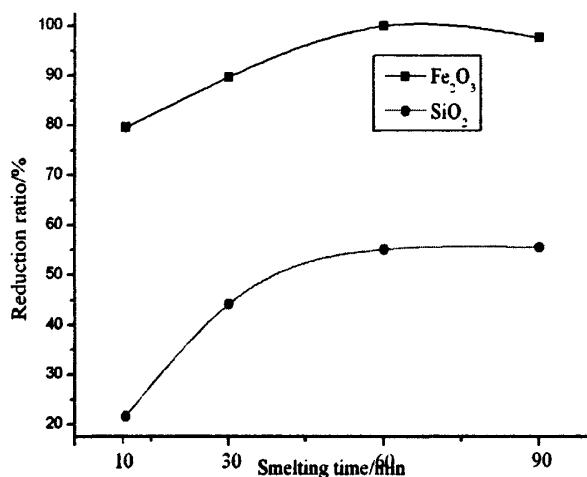


图 4.13 冶炼时间对 Fe₂O₃ 和 SiO₂ 还原率的影响

Fig. 4.13 Effects of smelting time on reduction ratios of Fe₂O₃ and SiO₂

根据图 4.13 显示的不同冶炼时间下 Fe₂O₃ 和 SiO₂ 的还原率曲线可以看出，随着反应时间的延长，有利于提高 Fe₂O₃ 和 SiO₂ 的还原率。当冶炼时间达到 60min 后，SiO₂ 和 Fe₂O₃ 的还原率基本保持不变，SiO₂ 的还原率在时间为 60min 时仅为 55.2%，这远低于冶炼时间仅为 20min 的拜耳法赤泥的 75%。拜耳法赤泥和烧结法赤泥铝热还原中 SiO₂ 的最优还原率相差较大说明了原料初始碱度对最终 SiO₂ 的还原率影响最大，因为碱度影响熔体中(SiO₂) 的活度，即影响可参加反应的自由 SiO₂ 的浓度。

表 4.11 不同冶炼时间渣样的 x_{SiO2}/(x_{SiO2}+x_{CaO})值

Table 4.11 Values of x_{SiO2}/(x_{SiO2}+x_{CaO}) of slag in different smelting time

| Time/min | 10 | 30 | 60 | 90 |
|---|------|------|------|------|
| x _{SiO2} /(x _{SiO2} +x _{CaO}) | 0.35 | 0.28 | 0.24 | 0.23 |

由表 4.11 可以看出，随冶炼时间的延长，x_{SiO2}/(x_{SiO2}+x_{CaO})值逐渐减小，根据图 3.11 的 Al₂O₃-SiO₂-CaO 系在 1600℃时的活度图上可以看出，随当冶炼时间大于等于 60min 后，SiO₂ 的活度分布在 10⁻²~10⁻³ 的数量级下，活度极低，导致反应很难进一步进行下去，这与上面几章中最终渣样成分的熔体的活度是相同的。因此，进一步印证了赤泥中 SiO₂ 还原的

最终极限值是当(SiO_2)的活度降低到 $10^{-2}\sim 10^{-3}$ 的数量级。

4.2.3 渣样作为铝酸钙水泥的可行性

表 4.12 是铝灰配量为 2.0 倍理论需求量和 60min 的冶炼时间所得的铝酸钙渣样的化学成分。

表 4.12 铝酸钙渣样的化学成分 (wt%)

Table 4.12 Chemical analysis of calcium aluminate slag (wt%)

| Components | SiO_2 | TAI_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | MgO |
|------------|----------------|--------------------------|-------------------------|--------------|--------------|
| Content | 5.81 | 77.80 | 0.01 | 15.57 | 4.44 |

烧结法赤泥铝热还原所得的渣样的化学成分与表 3.14 铝酸盐水泥的国标对比可以看出, 在烧结法铝热还原最终时刻外加一定量的 CaO 可是渣样的成分满足 CA-60 水泥的成分要求, 但值得注意的是, 铝热还原烧结法赤泥所得的铝酸钙渣样会含有少量的 AlN , 需要对其进行处理后才能用作铝酸钙水泥。

4.2.4 小结

(1) 铝热(铝灰)还原烧结法赤泥的最优工艺参数可以选择 2.0 倍理论的铝灰配量和 60min 熔融状态的冶炼时间。在此工艺条件下, 赤泥中的 Fe_2O_3 的还原率可达到 99%以上, SiO_2 的还原率可达到 55%左右。

(2) 烧结法赤泥铝热还原获得的铝酸钙渣样的主要物相为 CaAl_4O_7 、 CaAl_2O_4 、 MgAl_2O_4 、 $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ 和少量的 AlN 。

(3) 与碳热以及铝热还原拜耳法赤泥一样, 铝酸钙渣样中的 $x_{\text{SiO}_2}/(x_{\text{SiO}_2}+x_{\text{CaO}})$ 值在 0.20 左右时, 反应基本到达终点。由于烧结法赤泥本身的 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.9$, 具有较高的碱度, 不利于 SiO_2 的还原, 因此 SiO_2 还原率较低。

(4) 烧结法赤泥铝热还原获得铝酸钙渣样的化学成分 SiO_2 的含量符合国标对铝酸盐 CA-60 水泥的限制要求, 可以通过调整 CaO 的含量, 使渣样用作为 CA-60 水泥使用, 但铝热还原烧结法赤泥中残留的 AlN 含量较高, 这影响其作为水泥的使用性能。

4.3 本章小结

(1) 拜耳法赤泥和烧结法赤泥利用铝灰作为铝源电熔还原制备硅铁合金和铝酸钙材料, 冶炼条件不同。拜耳法赤泥较优的冶炼条件是 1.2 倍理论的铝灰配量、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.9$ 的原料初始二元碱度和 20min 熔融状态的冶炼时间。而烧结法赤泥合适的冶炼工艺参数为 2.0 倍理论的铝灰配量和 60min 熔融状态的冶炼时间。拜耳法赤泥中 Fe_2O_3 和 SiO_2 的还原率最高值为 99%和 75%左右, 烧结法赤泥相应的还原率为 99%和 55%。无论是拜耳法赤泥或是烧结法赤泥, 其最优工艺下获得的铝酸钙渣样的 $x_{\text{SiO}_2}/(x_{\text{SiO}_2}+x_{\text{CaO}})$ 值均在 0.20 左右, 对应熔体中(SiO_2)的活度为 $10^{-2}\sim 10^{-3}$ 的数量级, 在此条件下很难进一步提高赤泥的还原效果,

可以认为当(SiO_2)的活度为 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 的数量级时, 反应就已经达到极限。

(2) 试验所得的合金为硅铁合金, 物相主要为 FeSi 和 Fe_3Si 。铝酸钙渣样含有 CaAl_4O_7 , CaAl_2O_4 和 MgAl_2O_4 , 未还原完全的 SiO_2 或以 Mg_2SiO_4 的形式存在, 或形成 $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ 。此外, 需要值得注意的是, 铝灰中含有的 AlN 在还原气氛中残留在铝酸钙渣样中。

(3) 拜耳法赤泥和烧结烧结法赤泥利用铝灰电熔还原制备的铝酸钙, 成分对比国标对铝酸盐水泥的要求, SiO_2 的含量较高。根据对铝酸盐水泥 SiO_2 含量的限制, 赤泥和铝灰制备的铝酸钙可以通过调整 CaO 的含量, 满足 CA-60 水泥使用要求。但需要注意的是铝灰还原赤泥引入的 AlN 的问题, 这将限制铝灰和赤泥电熔制备的铝酸钙水泥的使用。

第五章 赤泥合成的铝酸钙水泥的性能研究

本章对铝热还原拜耳法赤泥所得的铝酸钙渣样进行粉磨获得铝酸钙水泥, 研究制备的水泥的化学成分、物相组成、凝结时间以及 1d, 3d 强度的发展变化。同时将制备的铝酸钙水泥加入到浇注料中, 与 68 拉法基水泥进行对比试验, 观察两者对浇注料流动性、脱模强度、烘干强度以及高温烧结强度的差异。

5.1 实验过程

5.1.1 水泥的制备

将拜耳法赤泥、铝灰和 CaO 按照最优工艺参数进行冶炼, 当冶炼终点时加入一定量的 CaO, 最后自然冷却, 破碎分离硅铁合金和铝酸钙渣样。

将电熔所得的铝酸钙渣样粉磨备用。

5.1.2 水泥性能的测定

对粉磨的铝酸钙水泥利用元素分析仪(Vario EL III, 德国 ELEMENTAR 公司)进行成分分析, 利用激光粒度分析仪(mastersizer2000, 英国 Malvern 公司), 无水乙醇作为分散剂对磨制的水泥进行粒度分析和比表面积的测定。用 X 射线衍射仪(XRD, X' Pert Pro, Philips, Netherlands)检测铝酸钙水泥的物相组成。

根据 GB-201-2000 水灰比的测定要求对铝酸钙水泥的水灰比进行测定, 以石英砂作为标准砂, 按 GB/T 17671 对制备的铝酸钙水泥进行 1 天和 3 天的强度测定。根据 GB/T 1346 规定的操作进行凝结时间的测定。

5.1.3 水泥结合浇注料性能实验

将制备粉磨好的铝酸钙水泥加入到刚玉质浇注料中, 与拉法基 68 铝酸钙水泥进行对比, 测定由赤泥制备的铝酸钙水泥结合刚玉质浇注料的脱模强度, 110℃干燥后的强度以及经过 1100℃和 1400℃煅烧后的强度。

试验采用的刚玉浇注料的配比如表 5.1

表 5.1 实验所采用的浇注料配方

Table 5.1 Castable formula

| 原料 | 粒度/mm | 百分含量% |
|--|-------|-------|
| 白刚玉 | 5-3 | 26 |
| | 3-1 | 22 |
| | 1-0 | 22 |
| | 180 目 | 11 |
| | 325 目 | 8 |
| α -Al ₂ O ₃ | | 6 |
| CA 水泥 | | 5 |
| FS-10 | | 0.17 |
| 加水量 | | 5 |

5.2 结果与讨论

5.2.1 铝酸钙水泥的基本性能

5.2.1.1 铝酸钙水泥的成分及物相组成

表 5.2 是利用拜耳法赤泥和铝灰电熔合成的铝酸钙水泥的化学组成。

表 5.2 铝酸钙水泥的化学成分(wt%)

Table 5.2 Chemical analysis of calcium aluminate

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | TiO ₂ | IL |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------------------|-------------------|------------------|-------|
| 7.79 | 66.84 | 1.23 | 19.41 | 5.66 | 0.02 | 0.15 | 0.28 | -0.93 |

实验制备的铝酸钙水泥的 SiO₂ 的含量为 7.79wt%，高于第四章中拜耳法铝热还原最佳条件下铝酸钙中的 SiO₂ 含量。SiO₂ 含量的偏高可能是在水泥制备过程中，反应终点时外加的生石灰本身所含有的 SiO₂ 所引入。

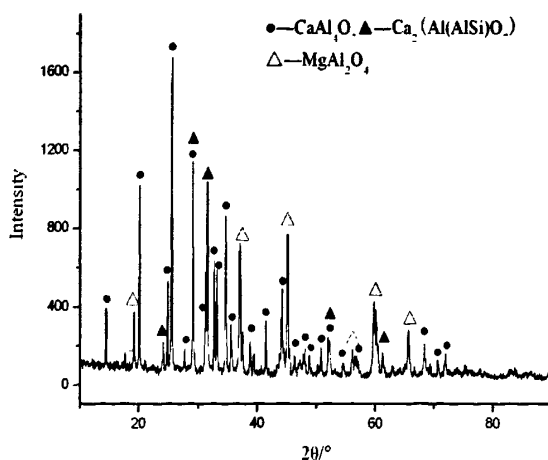


图 5.1 铝酸钙水泥的 XRD 图谱

Fig.5.1 XRD pattern of calcium aluminate

图 5.1 是合成的铝酸钙水泥的衍射图谱，可以看出，铝酸钙水泥的主要物相组成为 CaAl_4O_7 、 $\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$ 和 MgAl_2O_4 。通过半定量分析，三者的相对含量见图 5.2，分别为 60%、19% 和 21%。此外，制备的铝酸钙水泥在空气中散发较弱的刺激性气味，虽然衍射图谱上找不到 AlN 的衍射峰，但综合考虑前几章以及铝灰中含有 AlN ，可以推测铝酸钙水泥中能散发刺激性气味的就是少量的 AlN 在潮湿空气中吸水水化释放氨气所致。

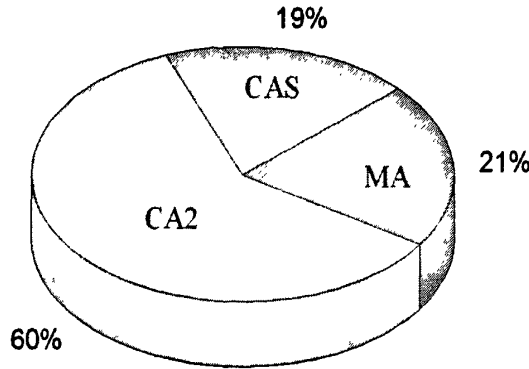


图 5.2 水泥中各种物相的相对含量

Fig. 5.2 Relative contents of different phases in cement

通过对铝酸钙水泥的物相检测可以看出，制备的铝酸钙水泥中具有水化活性的只有 CaAl_4O_7 ，而 $\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$ 和 MgAl_2O_4 无水化能力。

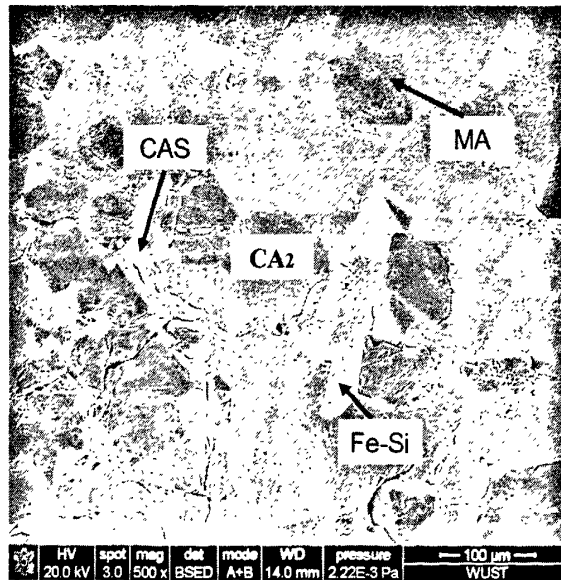


图 5.3 铝酸钙水泥的背散射照片

Fig.5.3 SEM micrograph of calcium aluminate cement (BSED)

图 5.3 是制备的铝酸钙水泥的背散射衬度相，图中白色发亮的物质为冶炼过程中为沉淀完全残留在铝酸钙中的硅铁合金，其含量较少，衍射图中观察不到。颜色较深的物质 EDS 显示含有 Mg 、 Al 、 O 三元素，结合衍射图可以推测，该物质为镁铝尖晶石。颜色次深的相为 CaAl_2O_4 ，含量最多。 $\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$ 由于熔点较低，冷却过程中分布在二铝酸钙和镁铝尖晶石的晶界处。

5.2.1.2 铝酸钙水泥的凝结时间以及强度变化

图 5.4 为铝酸钙水泥利用激光粒度分析仪测定的粒度分布及累积曲线。

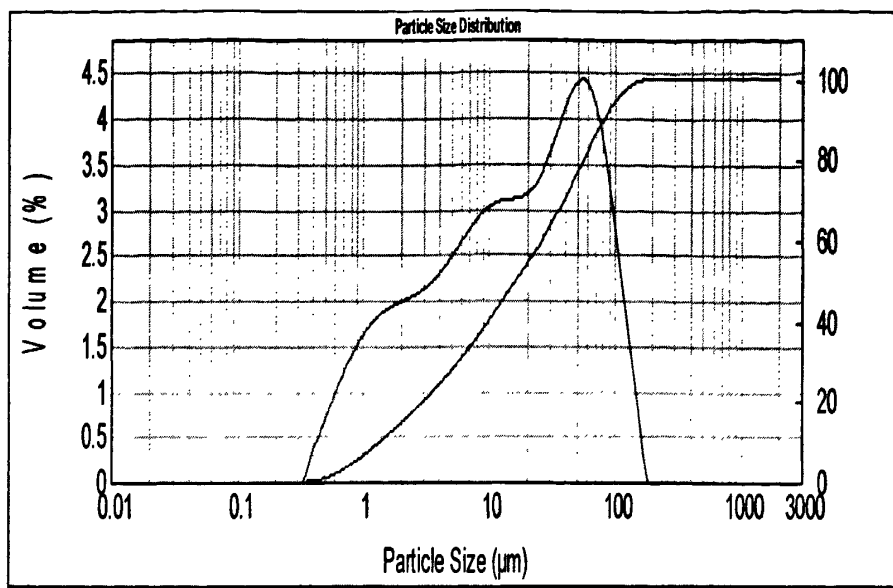


图 5.4 粉磨后铝酸钙水泥的粒度分布

Fig. 5.4 Distribution of particle size of grinded cement

从上图可以看出，磨制的铝酸钙水泥的 $d(0.5)$ 为 $16.428\mu\text{m}$ ， $d(0.9)$ 为 $82.014\mu\text{m}$ ，比表面积为 $517\text{m}^2/\text{kg}$ ，符合 GB201-2000 对铝酸盐水泥细度的要求。

根据国标测定的铝酸钙水泥的水灰比、凝结时间和强度变化列于表 5.3.，并列举了 68 拉法基水泥的相关性质，以作对比。

表 5.3 铝酸钙水泥的凝结时间和强度变化

Table 5.3 Setting time and Strength of calcium aluminate cements

| 水泥类型 | 凝结时间 | | 抗折强度/Mpa | | 耐压强度/Mpa | |
|----------|----------|--------|----------|-----|----------|------|
| | 初凝时间/min | 终凝时间/h | 1d | 3d | 1d | 3d |
| 标准 60 水泥 | >60 | <18 | 2.5 | 5.0 | 20 | 45 |
| 自制水泥 | 600 | >24 | - | 1.5 | - | 7 |
| 68 拉法基 | 50 | 120 | 6.4 | 7 | 51.2 | 58.3 |

从表 5.3 可以看出，由赤泥和铝灰电熔制备的铝酸钙水泥的凝结时间远高于国标对 60 铝酸钙水泥的要求，凝结时间缓慢。添加自制水泥的胶砂养护 24 时由于凝结缓慢，无法脱模，故无法测定 1d 的抗折及耐压强度，3 天强度也低于国标。

表 5.4 是铝酸钙矿物的水化时间，根据制备的水泥的物相组成可知，利用赤泥和铝灰制备的铝酸钙水泥的水化矿物只有 CaAl_4O_7 ，且水泥中 CaAl_4O_7 的含量只有 60%，因此其凝结时间较长，与表 5.4 中 CA_2 的凝结时间接近。

表 5.4 铝酸钙矿物的水化时间^[70]

Table 5.4 Setting time of calcium aluminate minerals

| 矿物 | 初凝时间/h: min | 终凝时间/h: min | 耐压强度/Mpa |
|---------------------------|-------------|-------------|----------|
| CA_2 | 18: 00 | 20: 00 | 25 |
| CA | 7: 00 | 8: 00 | 60 |
| C_{12}A_7 | 0: 05 | 0: 07 | 15 |

5.2.2 铝酸钙水泥结合刚玉浇注料的性能

表 5.5 是赤泥和铝灰合成的铝酸钙水泥与拉法基-68 铝酸钙水泥(外加 5%)结合刚玉质浇注料对浇注料流动性的影响, 自制水泥同等条件下结合浇注料的流动性优于拉法基水泥结合的浇注料。图 5.4 为浇注料 2 天的脱模强度和 110°C 烘干 24h 的抗折和耐压强度的对比。由于自制水泥结合刚玉浇注料室温 24 小时后的无法脱模, 因此测定了 2 天的脱模强度。由图中可以看出, 两种不同水泥结合的浇注料的脱模强度(2 天)基本相同, 这说明了自制水泥中 CA₂ 的水化速率较慢和后期强度较高。而经过 110°C×24h 处理后, 两者结合的浇注料的强度差别较大, 无论是抗折强度还是耐压强度, 合成的铝酸钙水泥结合的刚玉浇注料强度都远低于拉法基水泥结合的浇注料的强度。其原因可能是合成的铝酸钙水泥中的有效水化矿物含量低于 68 拉法基水泥, 此外, 合成的铝酸钙水泥中含有少量 AlN 的水化也影响其结合的浇注料的强度。

表 5.5 不同水泥结合浇注料的流动性

Table 5.5 Flow values of castables with different cements

| 水泥 | 合成水泥 | 拉法基-68 水泥 |
|-----|------|-----------|
| 流动性 | 198 | 178 |

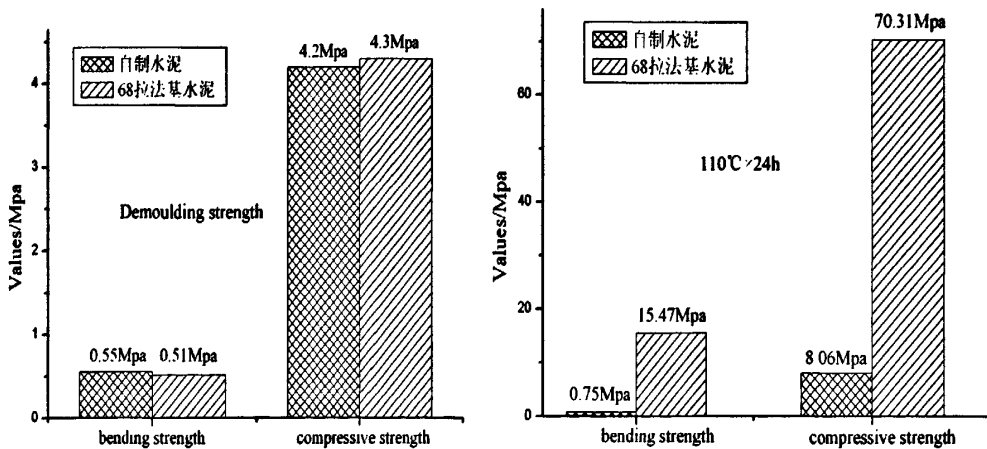


图 5.4 自制水泥与 68 拉法基水泥的两天脱模强度和 110°C 烘干 24h 的强度对比

Fig. 5.4 Comparison of strength between synthesized and SECAR 68 cements

对两种水泥结合的刚玉质浇注料在 1100°C 和 1400°C 下处理了 3h, 图 5.5 是 1100°C 处理了 3h 的两种水泥结合刚玉质浇注料的体密、显气孔率和强度的对比。可以看出, 两者的体密及显气孔率较为接近, 但抗折和耐压强度相差较大, 赤泥和铝灰合成的水泥结合的浇注料强度明显低与拉法基 68 水泥结合的浇注料, 这可能与两种水泥与刚玉浇注料 1100°C 处理 3h 所形成的陶瓷相的种类和含量有关。

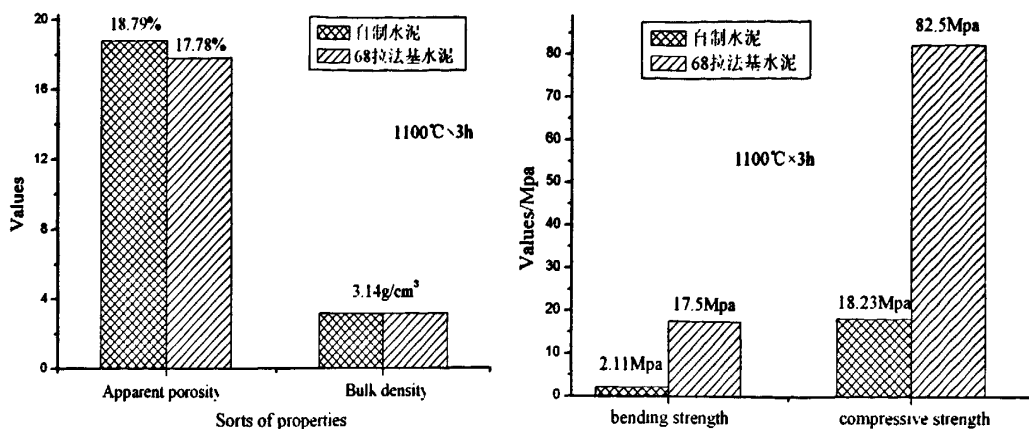


图 5.5 两种水泥结合刚玉质浇注料的体密、显气孔率和强度的对比 (1100°C×3h)

Fig.5.5 Comparisons of castables on bulk density, apparent porosity and strength with different cements

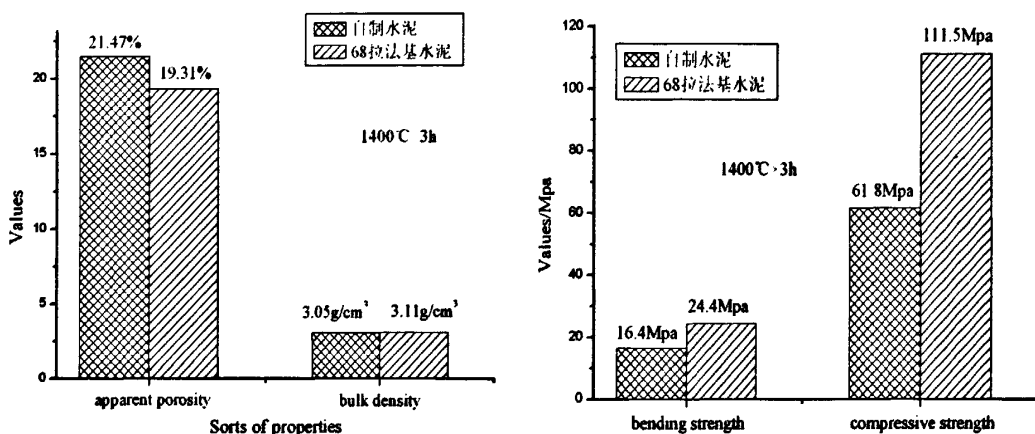


图 5.6 两种水泥结合刚玉质浇注料的体密、显气孔率和强度的对比 (1400°C×3h)

Fig.5.6 Comparisons of castables on bulk density, apparent porosity and strength with different cements

图 5.6 是经过 1400×3h 处理的两种不同水泥结合的浇注料的基本物理性能和强度。可以看出, 经过高温处理的合成水泥结合的浇注料的气孔率略高于拉法基 68 水泥结合的浇注料, 体密也相对低点。抗折和耐压强度较高, 但与 68 拉法基水泥结合的刚玉浇注料强度相比, 还是有点偏低, 这可能与两种水泥与刚玉浇注料 1100°C 处理 3h 所形成的陶瓷相的种类和含量有关。

5.3 本章小结

(1) 由拜耳法赤泥和铝灰制备的铝酸钙水泥, 主要物相为 CaAl_4O_7 、 $\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7)$ 和 MgAl_2O_4 , 其相对含量分别为 60%、19% 和 21%。由于有效水化矿物 CaAl_4O_7 含量较低, 水泥凝结时间较长, 初凝时间为 600min, 终凝时间大于 24h, 与纯 CaAl_4O_7 的水化凝结时间相近。

(2) 制备的水泥结合刚玉质浇注料的流动性为 198, 大于拉法基结合浇注料的 178。自制水泥由于水化较慢, 结合的浇注料一天无法脱模, 二天的脱模强度与拉法基水泥结合的

浇注料相当, 但 110℃处理 24h 和 1100℃和 1400℃处理 3h 的强度低于拉法基 68 水泥结合的浇注料的强度, 这是因为自制水泥的水化矿物及物相组成与拉法基水泥不同, 且铝灰和赤泥合成水泥存在少量 AlN, 导致经过一定温度处理后的结合相不同, 从而导致强度的差异。

第六章 结论

(1) 碳热还原拜耳法赤泥成功分离出硅铁合金和铝酸钙。碳热还原得到的硅铁合金的主要物相为 FeSi 和 Fe_3Si 。铝酸钙渣样的主要物相为 CaAl_4O_7 、 CaAl_2O_4 、 MgAl_2O_4 和少量 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 。制备的铝酸钙可以用来作为 CA-50 水泥使用。

(2) 铝灰铝热还原赤泥成功分离出硅铁合金和铝酸钙。合金物相为 FeSi 和 Fe_3Si ，铝酸钙含有 CaAl_4O_7 、 CaAl_2O_4 和 MgAl_2O_4 ，未还原完全的 SiO_2 或以 Mg_2SiO_4 的形式存在，或形成 $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$ ，铝灰中含有的 AlN 在还原气氛中残留在铝酸钙中。赤泥和铝灰制备的铝酸钙可以通过调整 CaO 的含量，满足 CA-60 水泥使用要求。

(3) 无论是碳热还原还是铝热(铝灰)还原，无论是拜耳法赤泥还是烧结法赤泥，最优工艺下制备的铝酸钙的 $x_{\text{SiO}_2}/(x_{\text{SiO}_2}+x_{\text{CaO}})$ 值均在 0.20~0.25 之间，对应 1600℃ 时熔体中 (SiO_2) 的活度为 10^{-2} ~ 10^{-3} 的数量级，在此条件下很难进一步提高赤泥的还原效果，可以认为当 (SiO_2) 的活度达到 10^{-2} ~ 10^{-3} 的数量级时，反应就已经达到极限。

(4) 利用拜耳法赤泥和铝灰制备的铝酸钙水泥初凝时间和终凝时间分别为 600min 和大于 24h。水泥由于含有少量 AlN ，在空气中释放一定量的刺激性气体。制备的水泥加入到刚玉质浇注料中，浇注料的体密和强度都略低于 68-拉法基水泥结合的刚玉浇注料。

参考文献

- [1] 徐平坤. 刚玉耐火材料(第二版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 14-15.
- [2] 毕诗文主编. 氧化铝生产工艺(第 1 版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 32-36.
- [3] 景英仁, 杨奇, 景英勤. 赤泥的基本性质及工程特性[J]. 山西建筑, 2001, 27(3): 80-81, 108.
- [4] 姜平国, 王鸿振. 从赤泥中回收铁工艺的研究进展[J]. 四川有色金属, 2005(2): 23-26.
- [5] 于先进, 逯军正, 王晓铭等. 赤泥中铁含量的测定及其回收实验[J]. 轻金属, 2008(5): 13-15.
- [6] Wanchao Liu, Jiakuan Yang, Bo Xiao. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009 (161): 474-478.
- [7] 廖春发, 姜平国, 焦芸芬. 从赤泥中回收铁的工艺研究[J]. 中国矿业, 2007, 16(2): 93-95.
- [8] 张江娟. 从赤泥中回收二氧化钛的初步研究[J]. 中国资源综合利用, 2003(01): 28-30.
- [9] 姜平国, 王鸿振. 从赤泥中浸出钛的研究[J]. 中国有色冶金, 2008(2): 52-54.
- [10] S.Agaztini-Leonardou, P.Oustadakis, P.E.Tsakiridis et. Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008 (157): 579-586.
- [11] Pankaj Kasliwal, P.S.T.Sai. Enrichment of titanium dioxide in red mud: a kinetic study[J]. Hydrometallurgy, 1999(53): 73-87.
- [12] Enes Sayan, Mahmut Bayramoglu. Statistical modeling of sulfuric acid leaching of TiO_2 from red mud[J]. Hydrometallurgy, 2000 (57): 181-186.
- [13] 王晓娟, 李小康. 乳状液膜法从赤泥浸出液中提取钪[J]. 有色金属, 2008, (2): 25-27.
- [14] 谭华. 平果铝赤泥用作高速公路路堤填料的性能研究[J]. 中外公路, 2007, 27(1): 177-180.
- [15] Asokan Papuu, Monhini Saxena, ShyamR. Asolekar. Solid wastes generation in India and their recycling potential in building materials[J]. Building and Environment, 2007(42): 2 311-2 320.
- [16] 李大伟, 张立全, 刘学峰等. 高含量赤泥烧结砖的研究[J]. 新型建筑材料, 2009(06): 26-29.
- [17] 杨家宽, 侯健, 齐波等. 铝业赤泥免烧砖中试生产及产业化[J]. 环境工程, 2006(04): 24-28.
- [18] 岳云龙, 芦令超, 常均等. 赤泥-碱矿渣水泥及其制品的研究[J]. 硅酸盐通报, 2001(1): 46-49.
- [19] 任冬梅, 毛亚南. 赤泥的综合利用[J]. 有色金属工业, 2002(5): 57-58.

- [20] 卜天梅, 李文化, 杨金妮等. 利用烧结法赤泥生产水泥的研究[J]. 水泥技术, 2005(2): 67-68.
- [21] 赵宏伟, 李金洪, 刘辉. 赤泥制备硫铝酸盐水泥熟料的物相组成及水花性能[J]. 有色金属, 2006, 58(4): 119-123.
- [22] 任根宽. 用改性赤泥制为原料制备水泥[J]. 化工环保, 2008, 28(6): 526-530.
- [23] Ekrem Kalkan. Utilization of red mud as a stabilization material for the preparation of clay liners[J] Engineering Geology, 2006 (87): 220-229.
- [24] P.E.Tsakiridis, S.Agatzi-Leonardou, et. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004(B116): 103-110.
- [25] 云斯宁, 冯琼等. 高钙粉煤灰作为添加剂制备赤泥偏高岭土凝胶材料[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2008, 40(6): 745-750.
- [26] 于健, 贾元平, 朱守河. 利用铝工业废渣赤泥生产水泥[J]. Cement Engineering, 1999(06): 45-48.
- [27] .Vincenzo M. Sglavo, Stefano Maurina et. Bauxite 'red mud' in the ceramic industry. Part 2: production of clay-based ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000(20): 245-252.
- [28] 吴建峰, 冷光辉等. 熔融法制备赤泥质微晶玻璃的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(6): 5-8.
- [29] 吴建峰, 徐晓红等. 烧结法制备赤泥质微晶玻璃及其结构分析[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(11): 8-12.
- [30] 杨会智, 孙洪巍等. 烧结法制备赤泥微晶玻璃的研究[J]. 轻金属, 2007(4): 22-24.
- [31] 汪文凌, 蒋述兴. 利用赤泥制备琉璃瓦的研究[J]. 江苏陶瓷, 2006, 39(6): 35-36.
- [32] 贺深阳, 蒋述兴. 利用赤泥一次烧成琉璃瓦的研究[J]. 中国陶瓷工业, 2007, 14(6): 11-13.
- [33] Jiakuan Yang, Dudu Zhang et. Preparation of glass-ceramics from red mud in the aluminium industries[J]. Ceramics International, 2008 (34): 125-130.
- [34] Fei Peng, Kai-Ming Liang et. Nano-crystal glass-ceramics obtained by crystallization of vitrified red mud[J]. Chemosphere, 2005 (59): 889-903.
- [35] Nevin Yalcin et. Utilization of bauxite waste in ceramic glazes [J]. Ceramics International 2000 (26): 485-493.
- [36] 吴建峰, 徐晓红等. 2 种赤泥制备多孔陶瓷滤球的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(4): 45-48.
- [37] 王萍, 李国昌等. 赤泥等工业固体废物制备陶粒的研究[J]. 中国矿业, 2003, 12(12): 74-77.
- [38] 尹国勋, 刑明飞等. 利用赤泥等工业固体废物制备陶粒[J]. 河南理工大学学报(自然科学

- 版), 2008, 27(4): 491-496.
- [39] 赵改菊, 路春美等. 赤泥的固硫特性及机理研究[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(3): 365-370.
- [40] 陈云嫩, 聂锦霞. 赤泥附液吸收烟气中的二氧化硫[J]. 有色金属, 2007, 59(4): 153-155.
- [41] 周继红, 连延军等. 邯钢赤泥用于脱除硫化氢的研究[J]. 河北建筑科技学院学报, 2006, 23(3): 36-28.
- [42] 刘丽平. 以赤泥为原料制备脱硫剂的方法[J]. 燃气技术, 2006, 377(7): 17-20.
- [43] 文小年, 王林江等. 赤泥对水体中铅离子的吸附[J]. 桂林工学院学报, 2005, 25(2): 245-247.
- [44] 余建萍. 赤泥在水处理技术中的应用[J]. 中国资源综合利用, 2009, 27(8): 25-26.
- [45] 于华通, 陈明等. 用赤泥去除酸性矿井水中重金属污染物的初步研究[J]. 岩矿测试, 2006, 25(1): 45-48.
- [46] .H.Soner Altundogan et. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud [J]. Waste Management, 2002 (22): 357-363.
- [47] U.Danis. Chremate removal from water using red mud and crossflow microfiltration [J]. Desalination, 2005 (181):135-143.
- [48] B.Koumanova, M.Drame et. Phosphate removal from aqueous solutions using red mud wasted in bauxite Bayer's process [J]. Resources Conservation and Recycling, 1997(19): 11-20.
- [49] Yanzhong Li, Changjun Liu et. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash[J]. Journal of Harzardous Materials, 2006 (b137): 374-383.
- [50] Yunus Cengeloglu et. Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud [J]. Separation and Purification Technology, 2002 (28): 81-86.
- [51] Yunus Cengeloglu et Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud [J]. Separation and Purification Technology, 2006 (51): 374-378.
- [52] Ying Zhao, Jun Wang et. Removal of phosphate from aqueous solution by red mud using a factorial design [J]. Journal of Harzardous Materials, 2001 (43): 1-7.
- [54] O. Manfredi, W. Wuth, I. Bohlinger. Characterizing the physical and chemical properties of aluminum dross [J]. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 1997, 49 (11): 48-51.
- [55] S.S. Amritphale. A novel process for making radiopaque materials using bauxite-Red mud. Journal of the European Ceramic society, 2007 (27): 1 945-1 951.
- [55] M.C. Shinzato, R. Hypolito. Solid waste from aluminum recycling process: characterization and reuse of its economically valuable constituents [J]. Waste Management, 2005, 25(1): 37-46.
- [56] T. Gens. Recovery of aluminum from dross using the plasma torch [P]. US patent:

5,135,565, 1992.

- [57] R.S.Y. Narayanan. Chemical Interactions of Dross with Water and Water Vapor in Aluminum Scrap Remelting [J]. *Mater. Trans.*, 1997, 38(1): 85-88.
- [58] 钟华萍, 李坊平. 从热铝灰中回收铝 [J]. *铝加工*, 2001, 24(1): 54-55.
- [59] 刘贤能, 刘爱德, 王祝堂. 铝炉渣处理技术的进展 [J]. *轻合金加工技术*, 1998, 26(2): 1-4.
- [60] B.R. Das, B. Dash, B.C. Tripathy, et al. Production of η -alumina from waste aluminum dross [J]. *Minerals Engineering*, 2007, 20 (3): 252 - 258.
- [61] 杨昇, 吴竹成, 杨冠群. 铝废渣废灰的治理 [J]. *有色金属的再生与利用*, 2006, (10): 22-24.
- [62] 刘大强, 等. 铝灰生产棕刚玉的工艺 [J]. *哈尔滨理工大学学报*, 1996, 1(2): 48-50.
- [63] 李远兵, 李亚伟, 李楠, 等. 一种电熔复合耐火材料及其生产方法 [P]. 中国专利: 200610018950.2, 2006.
- [64] 李远兵, 孙莉, 常娜, 等. 一种 Sialon 复合陶瓷材料及其制备方法 [P]. 中国专利: 200710052469.X, 2007.
- [65] 李远兵, 孙莉, 金胜利, 等. 一种镁铝尖晶石/Sialon 复合陶瓷材料及其制备方法 [P]. 中国专利: 200710052467.0, 2007.
- [66] 李红霞. 耐火材料手册[M]. 冶金工业出版社. 2007: 222-226.
- [67] 马昌前. 硅酸盐熔体的粘度、密度及其计算方法[J]. *地质科技情报*, 1987, 6(2): 142-150.
- [68] 黄希祐. 钢铁冶金原理 [M]. 冶金工业出版社: 2004, 190-191; 214.
- [69] GB201-2000, 铝酸盐标准[S]. 中国
- [70] 徐平坤, 刚玉耐火材料(第二版) [M]. 冶金工业出版社, 2007: 247.

攻读硕士期间发表的论文及专利

1. Jianbao Hu, Yuanbing Li, Kaidao Wu. The Exploration on Synthesis of Calcium Aluminate and Fe-Si Alloys Using Red Mud and Aluminate Dross[J]. *Advanced Materials Research*, 2010, Vols 97-101: 1104-1108.
2. 李远兵 胡建宝, 等. 一种赤泥的综合利用方法[P]. 中国发明专利, 授权号: ZL200810047555.6
3. 李远兵 胡建宝, 等. 利用赤泥和铝灰制备硅铁合金和铝酸钙的方法[P]. 中国发明专利, 授权号: ZL200810236666.1.
4. 李远兵, 胡建宝, 等. 利用铝灰和镁橄榄石制备硅铁合金和镁铝尖晶石的方法 [P]. 中国发明专利, 授权号: ZL200810236665.7.
5. 胡建宝, 李远兵, 李亚伟, 等. 赤泥提取硅铁合金中热力学分析[J]. *武汉理工大学学报 (增刊)*, 2009, 31 (216): 80-86.

致 谢

这部论文是我硕士三年来科研学习的汇总，凝结着许许多多师长、亲人和朋友们的心血与期许，念及此，感激之情翻涌，心有千言发于肺腑，一时竟不知从何说起。首先，向可敬可爱的导师李远兵教授致以深深的谢意，三年来，李老师在我的企业上给予了很多支持与帮助；在实验工作中对我严格要求，悉心指导，在生活上给予我无私关怀。李老师丰富渊博的学识、严谨的科学态度、踏实的工作作风、精益求精的科研精神、和蔼可亲的笑容，给我留下了深刻的印象；培养了我科学的工作态度和研究方法，使我受益匪浅，铭记于心。恩师难忘，唯有在以后的岁月中时刻以老师的教诲诫勉，加倍努力工作和学习，不负期望，来表达我对导师最诚挚的谢意。此外，在三年的实验过程中，得到了蔡锷汉老师辛勤的指导，蔡老师不辞辛苦一次次得帮助我维护试验仪器并亲自帮我解决实验遇到的问题，在此对蔡老师表示深深的感谢。

在实验和论文期间，得到了本课题组的李亚伟教授、赵雷教授、李淑静副教授、桑绍柏老师、陈希来博士的悉心指导和热情帮助。感谢武汉科技大学耐火材料与高温陶瓷重点实验室实验测试中心的许聚良老师和分析测定中心的老师们对本文提供的热情帮助和技术支持。

此外，感谢同门黄凯、张军伟、童贝、赵娟、孔霜霜和课题组其他同学在学习和生活上给予的大力帮助。

感谢我的家人在物质上和精神上长期来所给予的无私奉献和全力支持。

谨以此文献给我所有的亲人和朋友们。

