

利用灰钙废石制备玻璃纤维拉丝用氧化钙*

龚展国, 潘金德

(浙江省地质矿产研究所, 浙江 杭州, 310007)

摘要:两个石灰岩矿区的石灰生产废渣经1 050 ℃煅烧制得含氧化钙92%~94%的煅烧制品, 试制品的主要指标符合玻璃纤维用氧化钙原料的质量要求。原料含硅、铁量较高的样品可通过人工剔除, 有效减低煅烧产物中硅、铁含量, 达到工业生产应用要求。研究成果在矿产资源综合利用、环境保护方面有重要价值, 可指导工业化开发利用。

关键词:石灰石; 废石; 氧化钙; 玻璃纤维; 煅烧

中图分类号:TD872+.5; TQ171.4+13 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2012)01-0050-03

Preparation of Lime for Glass Fiber from Industrial Waste Lime

GONG Zhan-guo, PAN Jin-de

(Zhejiang Institute of Geology and Mineral Resources, Hangzhou 310007, China)

Abstract: Lime for glass fiber were prepared by the calcinations of industrial waste lime at 1 050 ℃. The calcined lime has the contents of calcium oxide 92%~94%. Compared with raw limestone, a reduction of silicon and iron content was effective in calcined lime by an artificial selection and the calcined lime met the requirements of industry application. The test results are expected to play an important role in the utilization of mineral resources and protection of the environment.

Key words: limestone; waste lime; calcium oxide; glass fiber; calcination

制灰钙废石是指石灰窑排放出的工业废渣。在制灰钙的简单工艺中, 石灰石块矿放入土窑和煤混合煅烧, 由于人工放入石灰石块矿和煤的比例误差较大、矿石成分的不完全均匀和煤质的不稳定, 在烧制过程中石灰块矿经常出现有的过烧, 有的没有烧熟, 所以石灰的出窑率较低(一般仅为60%左右), 大量没有烧熟的石灰石块矿因烧制工艺的落后无法再利用被废弃。其结果是优质石灰石矿资源浪费大、能源损耗大、废渣占地问题大, 因此制钙废渣的综合利用得到重视, 目前主要应用于水泥生产和道路修筑^[1-3]。本研究利用制灰钙废石开发玻璃纤维用氧化钙, 具有节约资源、保护环境的重要意义。

1 试验内容与方法

1.1 原料

试验原料分别采自浙西北两个石灰岩矿区立窑制灰企业的制灰钙废石, 用手选的方法剔除含硅、铁较高的废石。一般地, 表面较硬的废石含硅量较高, 含铁量较高的废石白度较低, 甚至有的颜色呈浅红。本试验人工剔除含硅、铁较高的废石后(剔除量15%~20%), 获得试验用废石样品, 编号为F1、F2。供试样品为不规则块状, 长径在10~15 cm, 通过破碎、筛分获得小样并粉碎至200目, 用于结构与组成分析。同时, 与制灰钙废石相对应, 采集矿区制石灰

* 收稿日期: 2011-12-02; 修回日期: 2012-01-06

作者简介: 龚展国(1963-), 男, 上海奉贤人, 工程师, 大学本科, 主要从事矿产资源开发利用研究。

用的石灰石原矿石,筛取 10 ~ 15 cm 大小的典型样品,编号为 L1、L2,同样通过破碎、筛分和粉碎制取粉体样品。

1.2 煅烧

取长径为 10 ~ 15 cm 的制灰钙废石块和对应石灰石原矿块石,分别置于程控电炉中,升温至 1 050 ℃煅烧,煅烧时间 20 h,使样品中 CaCO₃ 完全分解。自然冷却后获得煅烧产物,煅烧物粉碎至 200 目,供分析用。

2 结果与分析

2.1 制灰钙废石与原矿石比较分析

试验石灰石原矿 L1、L2 样品均呈灰色,制灰钙废石样品因表面或局部得到煅烧,煅烧部位呈白色。经观察,废石 F1、F2 样品的表面 1 ~ 2 cm 部分基本呈白色,废石内 2 ~ 4 cm 部分得到部分煅烧,废石内核 10 cm 左右部分基本没有得到煅烧,仍为石灰石块矿。

X 射线衍射分析表明(图 1),原矿 L1 样品主要为石灰石,含少量氧化硅,白云石的特征峰线不明显,表明 L1 矿为优质石灰石;在相应的制灰钙废石样品 F1 中,除含有石灰石外,还含有氧化钙及其水化产物氢氧化钙以及少量氧化硅,白云石的特征峰同样不明显。原矿 L2 与原矿 L1 采自两个不同矿区,在矿物组成与结构上存在一些差异,反映在 XRD 分析结果中,二者的 XRD 图谱有所不同,L2 样品主要亦为石灰石,含少量白云石和氧化硅;相应的制灰钙废石样品中,除石灰石外还含有氧化钙和氢氧化钙,以及少量白云石、氧化硅。

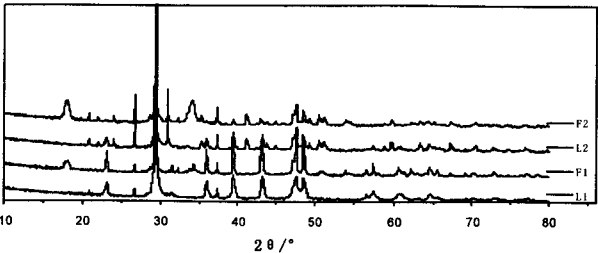


图 1 制灰钙废石、原矿石的 XRD

试验样品的差热、失重分析结果比较如表 1 所示。制灰钙废石与对应的石灰石原矿,在 CaCO₃ 的分解峰谷温度、分解结束温度基本相近,无显著差异;由于制灰钙废石在制灰过程中已得到局部煅烧,

煅烧部位矿石已分解为 CaO,因此,制灰钙废石样品 F1、F2 在热失重试验中,起始阶段的失重比原矿石要少,反应在表 1 中即为相同失重量时废石样品的分解起始温度要略高于原矿石。

表 1 样品差热分析结果比较

样品 编号	分解起始温度/℃				分解峰 谷温度 /℃	分解结束 切线温度 /℃
	失重 1%	失重 2%	失重 5%	失重 8%		
F1	642.80	673.49	711.37	730.96	797.15	813.84
F2	618.02	662.30	706.62	727.65	799.06	814.47
L1	643.11	674.06	713.60	732.16	796.86	813.25
L2	618.53	663.12	707.33	729.64	798.56	814.56

制灰钙废石及其对应的石灰石原矿石的典型化学组成分析结果如表 2 所示。通过比较得知,F1、L1 样品的 CaO 含量高,MgO 含量低;F2、L2 样品的 CaO 含量相对低一些,MgO 含量相对高一些;废石中 SiO₂、Fe₂O₃ 含量比相应的原矿低。表 2 分析结果与 XRD 分析结果相一致。

表 2 制灰钙废石和原矿石主要化学组成分析 %

编号	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
F1	60.3	0.29	0.89	0.11	0.10
F2	59.1	0.98	0.88	0.09	0.11
L1	54.3	0.27	1.05	0.13	0.10
L2	53.2	0.79	1.02	0.14	0.08

2.2 玻璃纤维用氧化钙

石灰石是玻璃纤维生产的主要原料之一,是玻璃纤维中 CaO 组成的主要来源之一。泰山玻璃纤维有限公司张志法等^[4]的发明专利描述,在 E - 玻璃融制工艺中,用生石灰代替石灰石原料,可减少玻璃液中的气泡量,有效降低熔化温度,玻璃质量大幅提高,同时有降低成本、减少能耗、降低 CO₂ 排放等优点。氧化钙用作玻璃纤维原料日渐受到重视与推广。我国玻璃纤维业除了从国外进口氧化钙原料外,玻璃纤维用氧化钙生产线已在我国陆续投产。为了玻璃纤维生产和质量的稳定性,我国主要玻璃纤维企业对生产无碱玻璃纤维和中碱玻璃纤维用氧化钙原料质量指标有一定的要求,表 3 是玻璃纤维用进口氧化钙原料的质量要求指标。

表 3 玻璃纤维用氧化钙原料质量指标 %

项目	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	S	MgO
含量	92.5 ~ 93.8	0.8 ~ 1.5	0.10 ~ 0.18	0.06 ~ 0.11	1.0 ~ 1.75

2.3 煅烧试验结果

试验用制灰钙废石和石灰石原矿石,经高温煅烧后,其化学组成分析结果如表 4 所示。制灰钙废石 F2 样品的煅烧产物,其 CaO、MgO、SiO₂、Fe₂O₃ 和 S 的含量均符合表 3 要求。L1、F1 样品源自优质石灰石矿,MgO 含量较低,因而煅烧产物中 MgO 含量相对较低,其它成分指标符合表 3 的要求。国内生产的无碱玻璃纤维和中碱玻璃纤维中,MgO 含量控制范围相对较宽(0~8%),L1、F1 煅烧品可作为玻璃纤维生产用氧化钙原料使用。

表 4 制灰钙废石和石灰石原矿煅烧物化学成分指标 %

样品编号	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	S	MgO
F1 煅烧物	93.5	1.38	0.17	0.06	0.45
F2 煅烧物	93.1	1.35	0.15	0.07	1.52
L1 煅烧物	93.1	1.80	0.22	0.07	0.46
L2 煅烧物	92.9	1.75	0.23	0.09	1.35

在试验石灰石原矿石煅烧产物中,CaO、S 含量指标可以达到表 3 要求,但是 SiO₂ 和 Fe₂O₃ 含量指标超出玻璃纤维用氧化钙原料的质量要求范围。对照表 2 分析结果得知,石灰岩原矿石中固有的 SiO₂ 和 Fe₂O₃ 含量较高,导致煅烧产物相应的含量亦相对较高。烧制石灰后的废弃石块,由于表层已经得到烧结,在手选采集时,根据硬度、颜色等表面特征容易区分含硅、铁量较高的废石块;在人工剔除 10%~15% 含硅、铁量高的废石块后,试验样品 F1、F2 的硅、铁含量将低于原矿石,因而煅烧产品的

SiO₂、Fe₂O₃ 含量相对降低,符合玻璃纤维用氧化钙质量要求。

3 结语

通过对两个矿区立窑石灰生产废渣的简单筛选,获取制灰生产废石块,废石经高温煅烧试验,制备含氧化钙 92%~94% 的煅烧制品,煅烧品的主要含量指标达到普通玻璃纤维生产用氧化钙原料的要求。本试验研究的优越性体现在:

(1) 供试矿区由于资源特性限制,石灰岩原矿石直接煅烧后得到的氧化钙产品,因硅、铁含量偏高,在国内主要玻璃纤维企业的现有生产工艺配料中使用受到限制;

(2) 制灰过程产生的废石块,因表层已经得到烧结,只要经过简单的手工筛选,剔除小部分含硅、铁量高的废石,煅烧产品能达到玻璃纤维原料的应用要求;

(3) 试验研究具备实现工业化开发利用的可行性;

(4) 做到工业废料的合理综合利用,可以节约矿产资源,保护生态环境。

参考文献:

- [1] 余鑫,崔工伟. 用石灰废渣作立窑生料[J]. 水泥技术, 2002(2): 70, 72.
- [2] 秦毅,朴应模. 利用工业废石灰制作激发剂的特性分析[J]. 辽东学院学报(自然科学版), 2007, 14(1): 22 - 24.
- [3] 夏海金. 提高石灰工业废渣基层早期强度的几种方法[J]. 广东建材, 2010(6): 38 - 39.
- [4] 张志法,刘颖,李永艳,等. 一种生石灰 E 玻璃的生产工艺[P]. 中国专利: CN101186440A, 2008 - 05 - 28.