

石灰石微观形貌对其煅烧后物化性能影响拌混合影响

李晨晓¹, 王书桓¹, 赵定国¹, 李宏², 薛月凯¹

(1. 华北理工大学冶金与能源学院, 唐山市特种冶金及材料制备重点实验室, 河北 唐山 063210; 2. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要: 为研究石灰石微观形貌对其煅烧后石灰物性参数及活性的影响, 将三种产区的石灰石矿进行了 XRF、扫描电镜观察、煅烧、石灰活性检测等一系列等试验。研究石灰石的微观晶粒度对其烧成石灰的孔隙度、水活性的影响。结果表明: 三种产区石灰石的晶粒尺寸在 10 ~ 50 μm 之间, 微观晶粒形状和大小有所不同; 在相同煅烧温度和时间下, 随着石灰石微观晶粒度增大, 煅烧后所获得石灰孔隙率越高, 石灰活性越大。

关键词: 炼钢; 石灰石; 石灰; 晶粒尺寸; 活性

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.01.037

中图分类号: TF713.3 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 01-0184-04

冶金石灰作为钢铁工业不可缺少的熔剂, 一直发挥着重要的载体功效。尤其转炉工序石灰作为炼钢脱磷、脱硫的重要原材料, 其活性大小直接关系到钢水质量。石灰是石灰石矿在一定温度和时间下煅烧而成, 煅烧温度和保温时间均会对石灰的活性产生重要影响^[1-2]。但 Jameson 等^[3]发现, 不同种类的碳酸钙矿石晶粒尺寸差别很大。另郝素菊等^[4]研究了石灰的晶粒大小、比表面积、孔隙等微观结构, 对石灰活性度的影响规律, 确定石灰微观结构与石灰活性度的关系。艾立群等^[5]研究了微波加热及不同结构的石灰石对石灰活性度的影响, 并观察了活性石灰的微观形貌。另外, 北京科技大学李宏^[6]提出了“转炉石灰石替代石灰造渣炼钢”的方法, 该工艺将石灰石直接加入到转炉内同步完成分解和化渣两个过程, 工艺冶炼效果良好, 国内已有数十家钢铁公司应用此方法炼钢^[7-9]。此工艺下石灰石本身的微观形貌及结构更会对分解化渣过程产生较大影响。由此可见, 石灰石的成分和微观形貌对其煅烧后形成的石灰

的物化参数产生一定影响。但以上研究均未对石灰石煅烧前微观形貌对生成石灰活性的影响进行系统研究。本工作比较了不同产区的石灰石矿在相同煅烧条件后形成石灰的物性参数及活性度, 从而着重研究石灰石的显微结构对其所生成石灰的物性参数影响。

1 试验方法

试验所用石灰石试样取自石家庄和邢台矿区, 共 3 种, 块状石灰石粒径为 20 ~ 40 mm, 通过 X 射线荧光光谱分析所得成分见表 1。

表 1 石灰石试样成分 / %
Table 1 Composition of limestone

试样 编号	产区	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	烧减
1 [#]	中普	49.71	3.09	0.75	5.39	2.01	39.06
2 [#]	野河	54.61	0.76	0.18	-	1.51	42.93
3 [#]	涉县	54.52	0.87	0.51	-	1.28	42.83

为研究石灰石微观结构和形貌对其生成石灰的物性参数的影响, 需对石灰石的晶粒尺寸、煅烧后形成石灰的孔隙度、活性度等参数进行测定,

收稿日期: 2018-11-22

基金项目: 河北省重点研发计划自筹项目 (17214012); 华北理工大学博士启动基金 (28411099); 唐山市特种冶金及材料制备基础创新团队项目 (17130202D); 河北省高等学校科学技术研究项目 (QN2018167)

作者简介: 李晨晓 (1988-), 男, 讲师。

具体方法如下：

1) 石灰石微观形貌观察

首先将石灰石样品粘在带有导电胶的样品座上，样品尽量与样品座平行，放入离子溅射仪中，启动离子溅射仪，进行喷金（喷金厚度 100 nm），将喷金后的样品座放入 SEM 设备中，在不同的放大倍数下，通过操作，对试样的微观结构进行观察拍摄并保存；按顺序拍摄完成后，卸载试样，电镜测试完成。

最初试验时，将磨制、抛光好的试样喷金后在电镜下观察，碳酸钙的晶界却无法显现出来。经分析发现，碳酸钙矿石经磨制和抛光会产生一定薄膜，需经酸腐蚀后晶界才能显现出来。所以将样品重新抛光，用 10% 的盐酸侵蚀 30 s 后烘干，进行喷金和电镜观察，得到晶粒图片。

2) 石灰石煅烧试验

每种碳酸钙矿石选出五个 20 ~ 30 mm 的大小相同、质量相近、表面光滑的试样，用电子天平称重，利用精密触摸屏马弗炉将三种石灰石在 1150℃ 下煅烧 1 h（一般情况，石灰窑生产石灰的煅烧温度为 1100 ~ 1200℃，煅烧时间为 1 ~ 2 h），取出后冷却、烘干、称重。

3) 石灰活性度测定：

将煅烧生成的石灰试样，按照《YB/T 105-2005 冶金石灰物理检验方法》标准进行活性测定^[10]。每种石灰试样称取 50 g 并置于干燥皿中，再称取 2 L 水升温至 40℃ 倒入烧杯中，向烧杯中滴入几滴酚酞试剂，启动搅拌装置，将石灰试样倒入烧杯中，待烧杯中的溶液变为红色时，用 4 mol/L 的 HCl 进行滴定，直至烧杯中的溶液变为无色，待溶液再次变为红色时，继续滴入 HCl 直到红色消失为止，如此循环直至 10 min 时停止，记录滴入 HCl 的毫升数，所消耗盐酸量即为石灰的水活性。

2 结果与讨论

石灰石试样经过 XRF 测得成分见图 1。

可以看出：1# 中普石灰石 CaO 含量在 50% 左右，纯度不高，且脉石 SiO₂、Fe₂O₃、MgO、Al₂O₃

含量较高；2# 和 3# 试样的化学成分相似，CaO 都在 55% 左右，纯度很高，杂质含量较少。

2.1 石灰石成分对其煅烧后形貌的影响

将三种石灰石在 1150℃ 下煅烧 1 h 后取出，空冷常温，其煅烧后形貌见图 1。



图 1 试样煅烧后石灰形貌

Fig.1 Lime morphology after calcination

从图 1 可以看出，1# 中普石灰试样表面有大量黄褐色杂质，且整体颜色发灰，石灰质量相对较差，这与成分分析结果一致；2# 野河石灰试样表面发白，有零星的黄褐点状物质；3# 涉县石灰试样白纯度较高，整体颜色均匀，杂质含量减少，但仍有一层微黄物质。

为进一步对石灰试样中黄褐色物质进行分析，刮去少量试样进行元素定性分析，检测结果表明黄褐色物质中元素为 Ca、Fe、Si、O。分析可知：石灰过烧时表面会发生氧化及结晶反应，导致表面颜色呈现微黄色，如 3#。而 1# 中普试样中黄褐色为铁钙橄榄石相，为杂质发生化学反应形成新相。

2.2 石灰石微观颗粒度对其煅烧后石灰活性影响

2.2.1 石灰活性检测结果

石灰的组织结构与煅烧温度和煅烧时间密切相关，而影响石灰活性度的组织结构包括体积密度、气孔率、比表面积等。比表面积越大，气孔率越高，石灰活性就越高，化学反应能力就越强。转炉熔池内石灰的活性指的是高温条件下石灰与其他组元反应成渣能力，其实为热活性，但石灰的热活性很难检测，故采用石灰的水活性来表征。三种石灰石在 1150℃ 下煅烧 1 h 后取出空冷至常温，测得其煅烧后生成石灰成分和活性度见表 2、3。

表 2 石灰成分 /%

Table 2 Composition of lime

试样 编号	产区	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	烧减
1#	中普	81.36	5.07	1.23	8.84	3.12	39.06
2#	野河	94.79	1.33	0.32	-	2.65	42.93
3#	涉县	94.85	1.52	0.89	-	2.24	42.83

表 3 石灰活性
Table 3 Activity of lime

试样	1- 中普	2- 野河	3- 涉县
活性度	344	361	364

从表 2 可以看出, 1[#] 石灰品位不高, CaO 含量在 81% 左右, 其余为 SiO₂、Fe₂O₃、MgO 脉石成分; 2[#] 和 3[#] 石灰品位较高, CaO 含量在 95% 左右, 且杂质成分较少。石灰水活性是指其水化后消耗盐酸 HCl 量, 因此石灰中 CaO 含量直接决定其活性度, 可从表 3 得以验证: 1[#] 石灰活性度相对较低, 而 2[#] 和 3[#] 石灰活性度较高。

2.2.2 石灰石微观颗粒度对其煅烧后石灰活性影响

通过扫描电镜观察三种石灰石试样表面微观形貌见图 2。

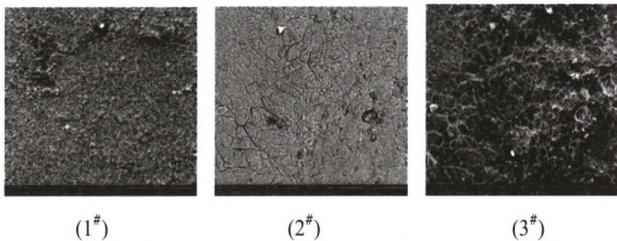


图 2 三种石灰石的微观形貌

Fig. 2 Microscopic appearance of three limestones

从图 2 中可以发现, 三种产区石灰石的微观晶粒形状和大小有所不同。1[#] 中普石灰石矿晶粒均匀且粒度较小, 晶粒范围在 10 ~ 20 μm; 2[#] 野河石灰石矿的晶粒度不均匀, 相比 1[#] 中普石灰石矿晶粒较大, 晶粒范围在 15 ~ 40 μm; 而 3[#] 涉县石灰石矿晶粒度大小不均匀且粒度较大, 晶粒范围在 20 ~ 50 μm, 晶粒大小顺序为: 3[#](涉县) > 2[#](野河) > 1[#](中普)。

整理矿石晶粒尺寸与试验测定的活性值的关系, 见图 3。

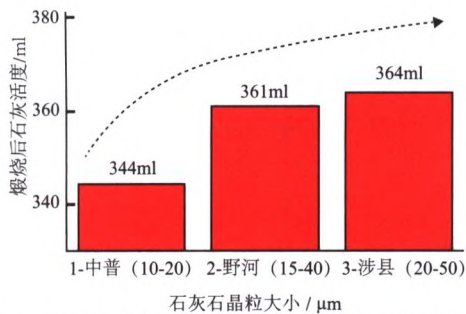


图 3 石灰石晶粒尺寸对煅烧后石灰活性的影响

Fig. 3 Effect of limestone grain size on lime activity after calcining

从图 3 中可以看出, 随着石灰石微观晶粒度增大, 在同等条件下煅烧后获得石灰活性越高。分析是因为当石灰石晶粒度较大时, 石灰石在煅烧过程产生的孔隙率和孔隙粒径均较大, 孔隙率大的石灰活性较高。由此也可知, 在选用石灰石矿进行高温煅烧获得活性石灰时, 除了考虑煅烧温度和时间对石灰活性的影响外, 石灰石的微观形貌同样对煅烧后石灰的活性产生较大影响; 特别是对于石灰石品位相近的矿石, 更应注重观察石灰石的微观形貌, 以便选用更合适的石灰石原矿。对于转炉直接加入石灰石造渣炼钢时, 石灰石在高温熔池内快速煅烧, 此时石灰石晶粒度大小更加直接影响煅烧后石灰活性, 对化渣产生较大影响。

2.3 石灰石微观形貌对其煅烧形成的石灰孔隙度影响

煅烧后石灰的孔隙度情况通过压汞法测定, 压汞法是将多孔材料进行抽真空后, 将汞压入孔隙中, 再通过汞的界面高度变化分析孔隙的微观参数^[11]。将煅烧后的三种石灰试样经过破碎、磨制后做成直径 1 mm、高 2 mm 的圆柱体试样, 装入压汞仪上进行测定其孔隙度。表 4 为三种的石灰的孔隙率。

表 4 石灰孔隙率

Table 4 Lime porosity

试样	1- 中普石灰	2- 野河石灰	3- 涉县石灰
孔隙率 / %	31.28	36.58	38.12

从表 4 中可以看出, 三种石灰试样的孔隙率分别孔隙率 31.28%、36.58%、38.12%, 对照三种石灰原先的石灰石晶粒度可知, 石灰石微观晶粒度越大, 在同等条件下煅烧后获得石灰的孔隙率越大, 孔隙率大则石灰活性越高。这与图 3 的分析结果一致。

3 结 论

(1) 三种产区石灰石的微观晶粒形状和大小有所不同, 晶粒尺寸范围在 10-50 微米之间, 晶粒大小顺序为: 3[#] (涉县) > 2[#] (野河) > 1[#] (中普)。

(2) 随着石灰石微观晶粒度增大, 在同等条

件下煅烧后获得石灰孔隙率越高，石灰活性越大。

(3) 选用石灰石矿进行高温煅烧获得活性石灰时，除了考虑煅烧温度和时间对石灰活性的影响外，石灰石的微观形貌同样对煅烧后石灰的活性产生较大影响。

参考文献：

[1] 李道忠. 高温快烧活性石灰的工艺条件研究 [J]. 耐火与石灰, 2008, 33(5): 1-3.
[2] 郝素菊, 蒋武锋, 方觉. 冶金用高活性石灰活性度的测定 [J]. 烧结球团, 2008, 33(1): 1-3.
[3] Jameson D M, Ross J A. Fluorescence polarization in diagnostics and imaging [J]. Chemical Reviews, 2010, 110(5): 268-708.
[4] 郝素菊, 任倩倩, 张玉柱, 等. 石灰的活性度及微观结构研究 [J]. 过程工程学报, 2017, 17(1): 151-155.

[5] 艾立群, 张小妹, 张彦龙, 等. 微波煅烧石灰的活性度及显微结构 [J]. 钢铁, 2015, 50(1): 76-80.

[6] 李宏, 曲英. 一种在氧气顶吹转炉中用石灰石代替石灰造渣炼钢的方法 [P]. 中国: CN101525678, 2009-09-09.

[7] 董大西, 冯佳, 年武, 等. 石钢 60 t 转炉采用石灰石替代石灰造渣炼钢试验 [J]. 中国冶金, 2013, 23(11): 58-61.

[8] 秦登平, 杨建平, 危尚好, 等. 100 t 顶吹氧气转炉石灰石造渣炼钢技术的分析和工艺实践 [J]. 特殊钢, 2014, 45(5): 34-36.

[9] 石磊, 钱高伟, 朱志鹏, 等. 转炉采用石灰石替代部分石灰的工业试验 [J]. 武钢技术, 2013, 35(04): 23-25.

[10] 王玉龙, 郭临军. 石灰活性度酸碱滴定测定法的优化 [J]. 耐火与石灰, 2010, 35(6): 13-14.

[11] 康乐, 冯佳, 李晨晓, 等. 可用于炼钢造渣的若干富含碳酸钙矿石的物性考察 [J]. 炼钢, 2014, 30(06): 71-74.

Effect of Microscopic Morphology of Limestone on its Physical and Chemical Properties after Calcining

Li Chenxiao¹, Wang Shuhuan¹, Zhao Dingguo¹, Li Hong², Xue Yuekai¹

(1. Metallurgy and Energy College, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China; Tangshan Key Laboratory of Special Metallurgy and Material Manufacture, Tangshan, Hebei, China; 2. Metallurgical and Ecological Engineer School, University of Science and Technology Beijing, Beijing, China)

Abstract: In order to study the influence of limestone micro-morphology on the parameters and activity of calcined lime, a series of experiments such as XRF, scanning electron microscopy, calcination, and activity detection were performed on the limestone mines from three production areas. The effect of the microscopic grain size of limestone on the porosity and water activity of calcined lime was studied. The results show that the grain size of limestone from the three producing areas is between 10-50 micron. The microscopic grain shape and size of the three are different. At the same calcination temperature and time, as the microscopic grain size of limestone increases, the lime porosity obtained after calcination is higher and lime activity is greater.

Keywords: Steelmaking; Limestone; Lime; Grain size; Activity

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告