

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2015.05.011

碳酸钙矿石晶粒尺寸对其受热后状态的影响

李宏, 康乐, 冯佳, 李晨晓, 张倩倩

(北京科技大学 a.钢铁冶金新技术国家重点实验室; b.冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要:为研究不同晶粒的碳酸钙矿石用于造渣的优劣性,对 6 种晶粒不同的碳酸钙矿石进行了 X 射线衍射、压汞、扫描电镜分析等试验,研究了它们的晶粒尺寸、碎裂程度、碎裂过程和煅烧后的比孔容、体积密度、孔隙率、平均孔径、活性度等因素,分析了矿石晶粒尺寸对其热裂性和煅烧所得石灰的微观结构参数、活性的影响。结果表明,矿石晶粒度越大,煅烧所得石灰越疏松多孔,活性越高,在急速受热时会发生爆裂,化渣速度更快。

关键词:炼钢;碳酸钙矿石;晶粒尺寸;孔径

中图分类号:TF702.1

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2015)05-073-06

The effect of the grain size of calcium carbonate mineral on its heated state

LI Hong, KANG Le, FENG Jia, LI Chenxiao, ZHANG Qianqian

(a.State Key Laboratory of Advanced Metallurgy; b.School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P.R.China)

Abstract:In order to research the advantages and disadvantages of the ores used to make slag which have different grain sizes, six kinds of calcium carbonate minerals which have different grains are studied by X-ray diffraction, mercury, scanning electron microscopy and other analytical methods. It analyzes the grain size, the extent of fragmentation, fragmentation processes of the ore, and the ratio of pore volume, the bulk density, porosity, average pore size, activity and other factors of the lime. It researches the effects of grain size of the ore on its thermal cracking and microstructure parameters, activity of lime which is calcined. It concludes that the larger the grain size of the ore, the higher activity and more porous of lime which is calcined. When heated rapidly, the ore which has larger grain size will burst and slagging faster.

Key words: steelmaking; calcium carbonate minerals; grain size; aperture

随着活性石灰的广泛应用,给钢铁行业带来了巨大收益,但也存在一些问题,Berner 等^[1-3]发现,一些含有方解石、冰洲石的矿石原料在高温加热时易粉化,无法得到强度高、粉化率低的活性石灰;2009 年,笔者^[4-6]提出“氧气转炉用石灰石代替石灰造渣炼钢”,这一方法既可以消除石灰生产造成的污染(Brimblecombe 等^[7-9]曾计算过石灰生产所带来的严重污染),又可以在转炉内利用一部分石灰石分解的 CO₂^[10],并减少碳酸钙资源的消耗和炼钢渣量;一些钢铁公司^[11-12]也做了相关试验,得到了相同的结论。

收稿日期:2015-05-15

基金项目:国家科技支撑计划项目(2012BAC27B02)。

Supported by National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China(2012BAC27B02).

作者简介:李宏(1954-),男,北京科技大学教授,博士生导师,主要从事铁水及渣中有效资源的回收、纯净钢生产技术、工业生态技术等研究,(E-mail)lihong@metall.ustb.edu.cn。

随着石灰石造渣方法的广泛应用,一些不能用于生产石灰(生产的石灰产品易碎)的富含碳酸钙矿石也可以直接投入转炉使用,从而能够拓展石灰原料范围,达到资源合理利用的目的。Jameson 等^[13-15]发现,不同种类的碳酸钙矿石晶粒尺寸差别很大。笔者在过去的研究中曾发现^[13],相同成分晶粒尺寸不同的碳酸钙矿石煅烧后的碎裂程度、微观结构和活性等都有着很大不同^[14-16],为理清其中的关系,对富含碳酸钙矿石的晶粒尺寸与其受热后所呈现的状态进行探讨。

1 研究方法

试验所用试样有取自石家庄和丹东的石灰石,取自石家庄、吉林和南宁的方解石和取自南宁的冰洲石共 6 种,通过 X 射线荧光光谱分析所得成分见表 1, CaO 含量都在 55% 左右,纯度较高。

表 1 6 种矿石的化学成分

矿石名称	$w(\text{CaO})$	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$
石家庄石灰石	54.39	0.49	0.40	0.29	0.17
丹东石灰石	54.92	0.48	0.46	0.44	0.19
石家庄方解石	55.23	0.30	0.27	0.48	0.15
吉林方解石	54.98	0.37	0.46	0.34	0.15
南宁方解石	55.14	0.19	0.38	0.54	0.06
南宁冰洲石	55.08	0.18	0.65	0.30	0.13

研究采用以下方法进行。

1) 计算矿石晶粒尺寸。将碳酸钙矿石切割研磨,在扫描电镜下照相得到晶粒图片,然后利用显微图像分析软件,对照片中的 CaCO_3 晶粒粒径进行测量,通过自动生成的统计结果,计算试样中 CaCO_3 晶粒的平均尺寸。

2) 煅烧碎裂性能试验。每种矿石选出 5 个尺寸为 20~30 mm 的试样,用天平称质量后在马弗炉中于 1 150 °C 下煅烧 1 h,取出后冷却再称质量,区分尺寸为 20~30 mm、15~20 mm、10~15 mm 和 10 mm 以下颗粒所占的质量分数。

3) 熔渣融化石灰石和方解石对比试验。在铁坩锅中加入 FeO 、 CaO 和 SiO_2 (质量比为 4:3:3),放入竖式高温炉中升温至 1 400 °C 熔化成渣,把加工成球形的直径约 12 mm 的丹东石灰石和吉林方解石,从炉口投入到渣表面,观察其碎裂过程及熔化时间。

4) 不同矿石煅烧后的微观结构参数研究。按石灰生产要求的原料尺寸和煅烧条件,从 6 种矿石中分别选出若干个尺寸为 20~30 mm 的试样,在马弗炉内于 1 150 °C 下煅烧 1 h 后冷却,然后破碎、磨制成直径 1 mm、高 2 mm 的圆柱体试样放入压汞仪中,测其平均孔径、孔容、体积密度和孔隙率。

5) 不同矿石煅烧后的活性比较。将 6 种矿石破碎过 1~5 mm 筛,在马弗炉里于 1 100 °C 下煅烧 10 min,取出后筛出 1~5 min 的试样,按照《YB/T 105—2005 冶金石灰物理检验方法》进行活性测定。

2 结果与讨论

2.1 6 种矿石的晶粒尺寸比较

6 种矿石试样的扫描电镜照片如图 1 所示,利用显微图像分析软件,对电镜照片中 CaCO_3 晶粒粒径进行测量,然后根据自动生成的结果求平均值,如表 2 所示。从表中可以看出 6 种矿石的晶粒尺寸大小顺序为:石家庄石灰石<丹东石灰石<石家庄方解石<吉林方解石<南宁方解石<南宁冰洲石。

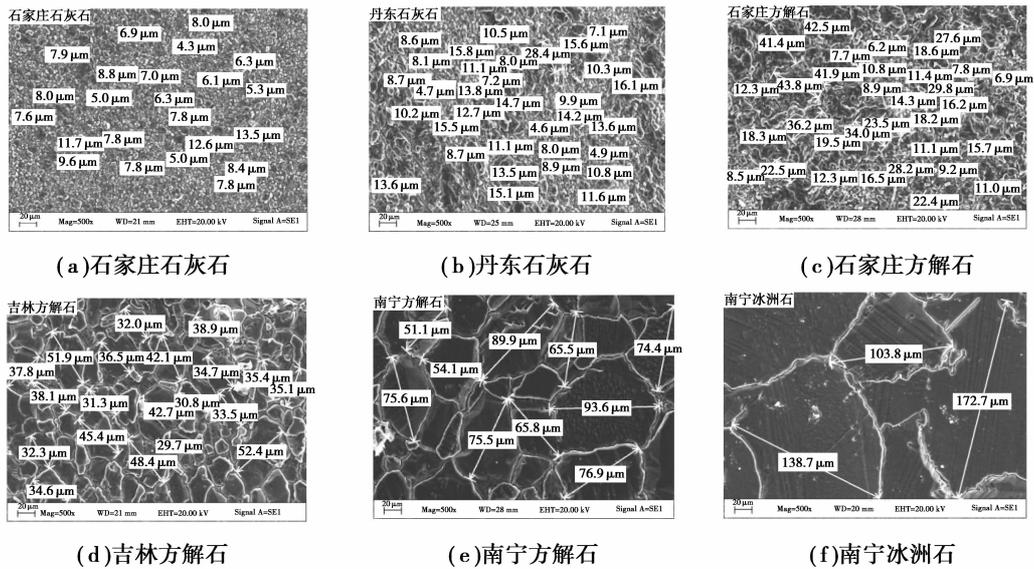


图 1 6 种矿石试样的扫描电镜照片及自动生成的晶粒尺寸数据

Fig.1 Scanning electron microscopic photographs of six kinds of ore samples and automatic generation of grain size data

表 2 自动生成的 6 种矿石的 CaCO₃ 晶粒尺寸平均值

Table 2 CaCO₃ grain size of six kinds of ore

矿石名称	平均晶粒尺寸/ μm	矿石名称	平均晶粒尺寸/ μm
石家庄石灰石	7.80	丹东石灰石	11.38
石家庄方解石	19.85	吉林方解石	38.18
南宁方解石	72.24	南宁冰洲石	138.40

2.2 煅烧碎裂性能比较

各种矿石煅烧前后的碎裂程度统计如表 3 所示。从表中可以看出矿石晶粒越大,其煅烧后碎裂程度越大。分析其原因可以认为,晶粒越大其中的 CaCO₃ 分子越多,受热时放出的 CO₂ 量越多,结晶越好放出的 CO₂ 压力越大,因此就对煅烧后形成的石灰颗粒破坏增大。本实验所用原料中的石灰石晶粒度都较小,因此碎裂程度较小,在烧石灰时粉状物少,有利于提高石灰利用率。

表 3 6 种矿石煅烧前后各粒度范围的分布

Table 3 Distribution of grain size range of six kinds of ores before and after calcination

试样编号	粒度分布/%			
	20~30 mm	15~20 mm	5~15 mm	<5 mm
1	47.42	39.21	7.12	6.25
2	48.81	38.24	6.56	6.39
3	51.95	23.74	16.98	7.32
4	23.41	46.06	20.26	10.27
5	13.77	21.31	34.76	30.16
6				100.00

2.3 熔渣融化石灰石和方解石对比结果讨论

把直径约 12 mm 的丹东石灰石(平均晶粒度 $11.38 \mu\text{m}$)和吉林方解石(平均晶粒度 $38.18 \mu\text{m}$)的球形颗粒,从炉口投入到 1400°C 的预熔渣面上,观察它们的变化,发现丹东石灰石颗粒在投入后 90 s 内迅速溶解完毕,而吉林方解石颗粒入炉后则发生爆裂,可以听到轻微的爆炸声,前 5 s 内不断地有细小的矿石碎屑飞出炉管,之后可见这些矿石在预熔渣面上碎裂成若干块,并在 75 s 内溶解完毕。

吉林方解石的平均晶粒度为丹东石灰石的 3.36 倍,因化渣时伴随有爆裂现象发生,化渣时间能减少 15 s 左右,可知大晶粒碳酸钙矿石更有利于 CaO 在渣中的熔解,验证了笔者的设想。利用大晶粒碳酸钙矿石在急速受热时会发生爆裂的原理,在保证炉内热量足够的条件下,可以加速化渣过程。

2.4 不同矿石煅烧后的微观结构参数研究

将 1150°C 下煅烧 1 h 后的 6 种矿石用压汞法分析其比孔容、平均孔径、体积密度和孔隙率,整理矿石晶粒尺寸与它们的关系并用 origin 拟合可以得到图 2。发现矿石晶粒越大,煅烧后所得的石灰更加疏松多孔,反应能力更强。

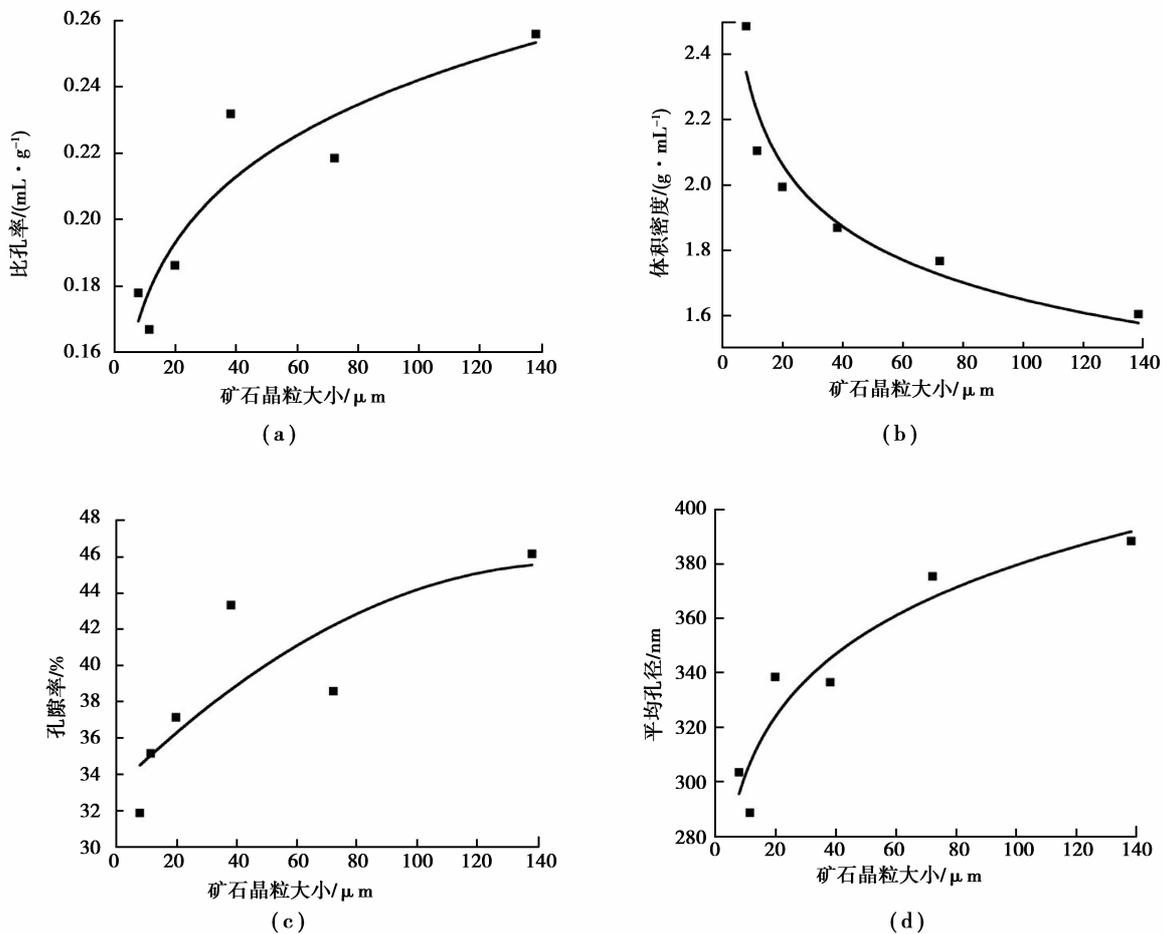


图 2 矿石晶粒尺寸与比孔容、体积密度、孔隙率和孔径的关系

Fig.2 The relationship of the grain size and the ratio of Kong Rong, bulk density, porosity and pore size

2.5 不同矿石煅烧后的活性比较

将 6 种矿石在 1100°C 下煅烧 10 min 后进行活性值测定,整理矿石晶粒尺寸与活性值的关系,如图 3 所示。从图中可以看出,矿石晶粒度越大,煅烧后的石灰活性越高,这与图 2 各参数的结果相对应。由此也可知,在使用碳酸钙矿石直接加入转炉造渣的时候,碳酸钙矿石的晶粒度越大,炉内得到的石灰活性就越大,只是还没有办法测定高温时碳酸钙刚分解时石灰所具有的活性,还有待进一步试验研究。

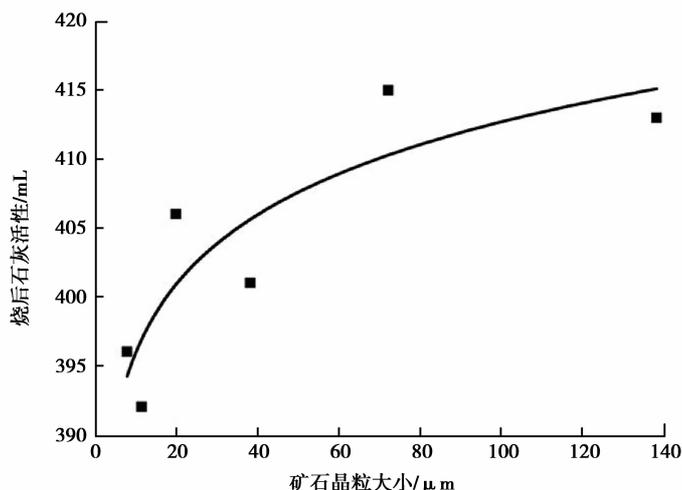


图 3 矿石晶粒尺寸与煅烧后石灰活性的关系

Fig.3 Relationship between ore grain size and activity of lime after calcination

3 结 论

1) 测定了 6 种矿石的晶粒尺寸, 大小顺序为: 石家庄石灰石 < 丹东石灰石 < 石家庄方解石 < 吉林方解石 < 南宁方解石 < 南宁冰洲石。虽然同样名为石灰石或方解石, 但产地不同其 CaCO_3 晶粒平均粒径不同, 且差别很大。

2) 根据丹东石灰石和吉林方解石在熔渣表面熔化的试验结果可以认为, 碳酸钙矿石晶粒越大, 高温急速受热时越可能发生爆裂, 而有利于 CaO 在渣中的快速溶解。

3) 碳酸钙矿石的晶粒越大, 煅烧后越容易碎裂, 煅烧所得石灰的比孔容越大, 体积密度越小, 孔隙率越大, 平均孔径越大, 也更加疏松多孔, 更容易与熔渣发生反应, 具有更高的活性。

参考文献:

- [1] Berner R A, Morse J W. Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water; iv, theory of calcite dissolution[J]. American Journal of Science, 1974, 274(2): 108-134.
- [2] Rosnnnlrz J L, Surru D T. Linear thermal expansion of calcite, var iceland spar, and yule marble[J]. American Mineralogist, 1949, 34(11): 846-854.
- [3] 唐刚志, 张力, 杜宝程, 等. 燃烧室热边界对微型发动机瞬态燃烧特性影响数值分析[J]. 重庆大学学报, 2014, 37(9): 11-17. TANG Gangzhi, ZHANG Li, DU Baocheng, et al. Combustor thermal boundary effect on the micro engine transient combustion characteristic numerical analysis [J]. Journal of Chongqing University, 2014, 37(9): 11-17. (in Chinese)
- [4] 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: 中国, CN200910082071.X [P/OL]. 2010-10-28. <http://211.157.104.87:8080/sipo/zljs/hyjs-yx-new.jsp?recid=CN200910082071.X&leixin=fmzl>. LI Hong, QU Ying. In the oxygen top-blown converter using limestone instead of lime slag steelmaking methods: China, CN200910082071. X [P/OL]. 2010-10-28. <http://211.157.104.87:8080/sipo/zljs/hyjs-yx-new.jsp?recid=CN200910082071.X&leixin=fmzl>. (in Chinese)
- [5] 李宏. 氧气转炉用石灰石代替石灰造渣炼钢节能减排技术[J]. 金属世界, 2010(4): 6-8. LI Hong. Oxygen converter using limestone instead of lime slag steelmaking energy conservation and emissions reduction technology [J]. Metal World, 2010(4): 6-8. (in Chinese)
- [6] 李宏, 曲英. 氧气转炉炼钢用石灰石代替石灰节能减排初探[J]. 中国冶金, 2010(9): 45-48. LI Hong, QU Ying. Oxygen converter using limestone instead of lime slag steelmaking energy conservation and emissions reduction study [J]. China Metallurgical, 2010(9): 45-48. (in Chinese)