

# 关于石灰石煅烧过程中氧化钙的再碳化问题研究

齐盆盆, 景冬冬, 樊少义, 毋金龙, 杨杰江

(精河县晶羿矿业有限公司, 新疆 博尔塔拉 833400)

**摘要:**为解决石灰石煅烧过程中氧化钙的再碳化问题, 本文阐释了石灰石的种类和用途, 介绍了石灰石的煅烧过程。着重介绍了石灰石煅烧过程中氧化钙再碳化的原因、高温煅烧过程中氧化钙再碳化对石灰微观结构的影响以及石灰石活性度变化规律, 提出了在技术管理上应严格要求、提高反应区域温度以及适当石灰石的块度的解决方法, 以期对相关人员进行参考。

**关键词:**石灰石; 煅烧氧化钙; 再碳化

**中图分类号:** TQ177.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-7344(2023)03-0133-03

## 1 石灰石的种类及用途

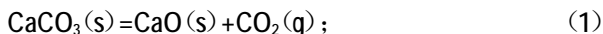
石灰石的粉末粒度分类如表 1 所示。石灰石是一种常见的天然矿物, 主要成分为碳酸钙。其中, 超细碳酸钙, 又称纳米碳酸钙。由于超细晶粒的存在, 改变了表面电子和晶体结构, 使得表面效应、尺寸效应、量子尺寸效应和宏观量子效应都是其他碳酸钙所没有的。超细碳酸钙用于橡胶、塑料、造纸、化工建材、油墨的涂料、密封剂和黏合剂<sup>[1]</sup>。

表 1 石灰石按粉体粒径分类

碳酸钙名称	直径 $d/\mu\text{m}$
微粒碳酸钙	$d \geq 5$
微粉碳酸钙	$1 < d < 5$
微细碳酸钙	$0.1 < d \leq 1$
超细碳酸钙	$0.02 < d \leq 0.1$
超微细碳酸钙	$d \leq 0.02$

## 2 石灰石煅烧过程

石灰石吸收热量, 其分解压( $P_{\text{CO}_2}$ )逐渐升高, 当  $P_{\text{CO}_2}$  等于环境中的二氧化碳分解压时, 碳酸钙开始分解为氧化钙和二氧化碳:



$$\Delta G^\ominus = 169120 - 144.60T, \text{ J/mol}. \quad (2)$$

由式(1)和式(2)可知, 当碳酸钙分解压力达到 1 个标准大气压时, 碳酸钙分解为化学沸腾状态。石灰石的温度从 20°C 上升到 1200~1500°C。尽管石灰石的导热系数为 1.20~1.35W/(m·k), 但氧化钙的导热系数 [0.8W/(m·k)] 低于石灰石。随着分解反应的进行, 氧化钙层厚度逐渐增加, 内部传热速率逐渐降低, 阻碍了石灰石的分解。

在高温煅烧过程中, 采用了改进的非反应型芯压

缩模型, 该模型分为三层: 烧结层、反应层和非反应层。烧结层也称为过烧层, 是一种致密层, 其中氧化钙颗粒在高温下生长和熔化。释放二氧化碳后形成的小孔已被封闭, 只留下较大的空隙。非反应层为碳酸钙, 中心未降解; 反应层中的氧化钙颗粒没有完全长大, 存在许多小孔, 这些小孔是由于二氧化碳的形成而形成的。在煅烧初期, 石灰石的分解速度和反应速度较快, 而最外层的烧结层逐渐增加。在此期间, 石灰的孔隙度急剧增加; 随着反应层的消失, 反应层的厚度减小, 烧结层的厚度也增加, 石灰的孔隙率逐渐减小。煅烧温度越高, 石灰石颗粒内外温差越大, 内部传热驱动力越大, 反应层越厚; 随着反应和烧结过程的加快, 碳酸钙分解所需的时间也将缩短<sup>[2]</sup>。

## 3 石灰石煅烧过程中氧化钙的再碳化

### 3.1 氧化钙的再碳化及其原因

当氧化钙在二氧化碳气体环境中加热到 415°C 时, 会发生氧化钙的再碳化。这种物质在潮湿的环境中不会分解, 也不会在水蒸气中发生反应。当温度达到 500°C 时, 氧化钙与二氧化碳发生反应, 生成碳酸钙, 使氧化钙重新碳化。氧化钙再碳化的原因如下。

(1) 窑内煅烧区域的倾斜, 即工人称窑倾斜。窑内的火由于鼓风不均、排放不均和砌块尺寸分布不均而倾斜。这样, 低温侧产生的二氧化碳可能被高温侧的氧化钙吸收, 导致氧化钙加二氧化碳生成碳酸钙反应, 导致氧化钙重新碳化。

(2) 石灰石粒径过大。由于石灰石粒径过大, 从预热到煅烧层尚未完全熔化。石灰石的中央部分一直在经历积极的反应。当石灰石反应到冷却阶段时, 石灰石

表面的温度将逐渐降低,但石灰石中心仍有一种热燃烧。此时,从石灰石中心释放的二氧化碳气体将被岩石表面的氧化钙吸附,导致氧化钙再碳化。

(3)将初煅石灰石返回窑内。由于将燃烧(未完全燃烧)的石灰石再次放入窑内,或由于石灰石与表面原料没有严格隔离,一些氧化钙进入窑内,这也会导致氧化钙再次碳化。

### 3.2 高温煅烧过程中氧化钙再碳化对石灰微观结构的影响

石灰的微观结构与煅烧温度和煅烧时间密切相关。石灰石在分解过程中,如果持续加热,氧化钙颗粒的尺寸和堆积形式会发生显著变化,这与石灰的物理性质、孔径分布、孔径分布、比表面积等物理性质有关,微观结构的变化对反应有很大影响,微观结构甚至可以用来确定其是否是活性石灰。一般认为,氧化钙粒径越小,孔隙率越高,比表面积越大,活性越高,添加到炉渣中的反应越大<sup>[3]</sup>。

目前转炉炉渣采用石灰石加热至700~900℃,1050~1200℃焙烧。整个烘烤时间从几个小时到十个小时不等。结果表明,石灰石在700~900℃预热后,温度上升到1050~1200℃,形成新的亚稳态氧化钙晶体。晶体结构不完整。再加上此时晶体的高分散性,比表面积大,自由能高,石灰的活性最高;随着煅烧温度的不断升高,氧化钙的晶体结构逐渐发展为普通晶体。在1200~1250℃的煅烧温度范围内,随着煅烧时间的增加,氧化钙晶体再次碳化,其活性急剧下降,出现“过烧”现象。

图1和图2为通过常规工艺煅烧的活性石灰的内部微观结构。整个石灰由氧化钙颗粒分层,其间分布着许多小孔。氧化钙颗粒为立方晶格,初始粒径为0.1~0.2 $\mu\text{m}$ 。一些石灰颗粒在反应过程中会继续生长,在晶界附近形成颗粒,在某些地方形成片状,在某些地方聚集,直至“燃烧”,活性会逐渐降低。通过控制预热和煅烧温度,可以有效地控制石灰的形成速率和形成速率,增加氧化钙的比表面积和自由能,提高石灰的活性。

### 3.3 石灰石活性度变化规律

石灰的活性反映了其在炼钢过程中的作用。在转炉渣中,石灰的活性越高,越容易熔化。在硼砂制备过程中,通常需要添加石灰,使其具有320ml以上的活性。采用酸碱法测定石灰石的活性,并根据不同种类、温度、粒度等因素对石灰石的活性进行研究。

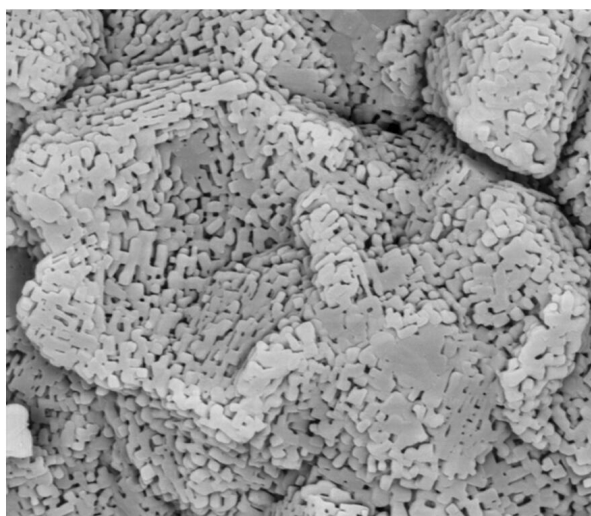


图1 700℃预热30min,1150℃煅烧20min石灰微观结构

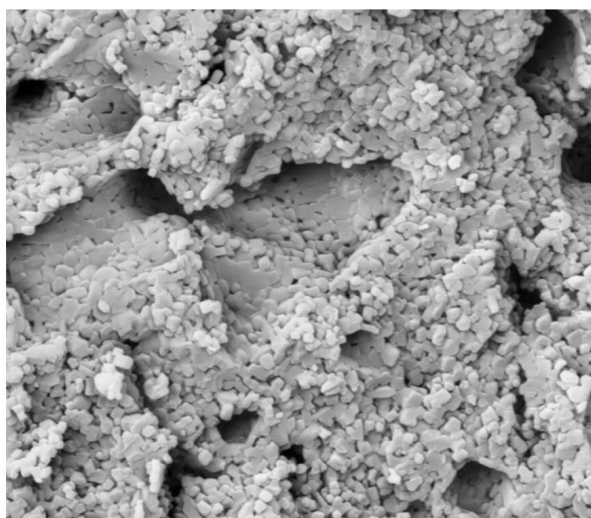


图2 700℃预热40min,1150℃煅烧20min石灰微观结构

图3为3种组分的相同粒径(12~15mm)的石灰石在1450℃下随煅烧时间的变化规律。3种石灰石煅烧后的活性曲线均符合先升高后降低的规律。然而,起伏的时间是不同的。1、2号石灰石煅烧曲线在10min后有一个拐点,从上升到下降。3号石灰石的拐点更快,约9min。主要原因是3号石灰石中含有一些杂质。煅烧过程中存在大量空隙和快速反应。由于杂质含量高,其活性降低。即使反应面积大,单位质量的氧化钙中也几乎没有有效的氧化钙。1、2号石灰石纯度较高,但其活性仍存在差异。这是因为石灰石的粒度不同,反应后产生的石灰的排列也不同。活性试验中1号灰岩孔隙较多,比表面积较大,与盐酸接触面积较大,反应速度较快,活性较高。

图4为不同煅烧时间煅烧后石灰石活性的变化规律。随着煅烧时间的延长,各初始石灰的活化度呈上升

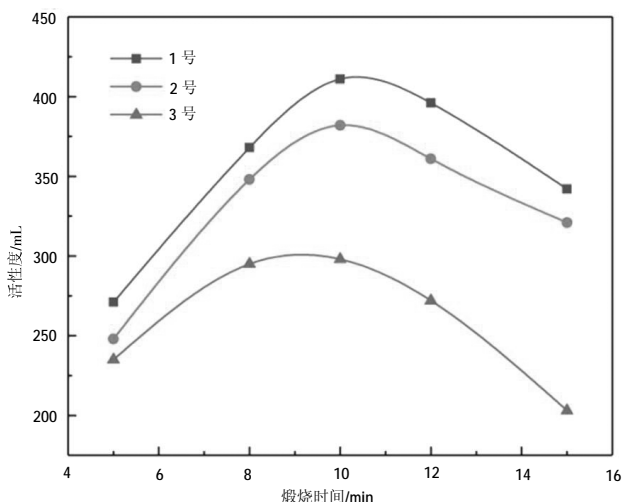


图3 1450℃不同成分石灰石活性度随煅烧时间变化规律

趋势,最高活化度的最大值与石灰的完全分解一致。随着煅烧时间的延长,石灰的活化度开始降低,随着煅烧温度的升高,其存活率的降低速度也将加快。当煅烧温度为 1500℃时,随着煅烧时间的延长,石灰的活性急剧下降,石灰的最大值达到峰值。此外,在煅烧温度的影响下,石灰的最大活性由高到低。石灰的活性与其孔隙率和比表面积密切相关。毫无疑问,在高孔隙率和高比表面积条件下,可以获得最佳的石灰活性;如果间隙较大,则无法获得最佳石灰活性。石灰石在 1400~1500℃时活性最高,1450℃时活性最高为 406mL,1500℃时活性最高为 406mL,1450℃时活性最高为 410mL,1500℃时活性最高为 403mL。

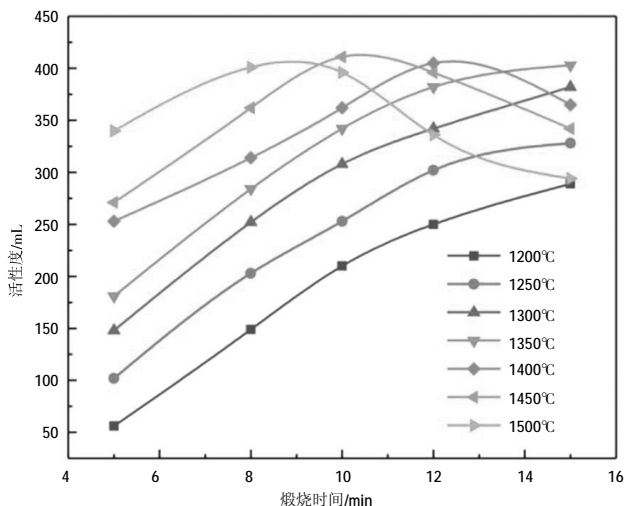


图4 不同煅烧温度下石灰的活性度随煅烧时间变化规律

#### 4 产生氧化钙再碳化现象的危害及解决方法

##### 4.1 产生氧化钙再碳化现象的危害

由于氧化钙的再碳化,二氧化碳的产量和浓度将

大大降低,使生产过程不能快速碳化,从而降低氧化钙产量和效益。应给予足够的重视<sup>[4]</sup>。

##### 4.2 产生二氧化碳再碳化问题的解决方法

###### 4.2.1 在技术管理上应严格要求

加强干部职工对氧化钙再碳化的认识,精心组织 and 操作,从源头上消除氧化钙再碳化问题。

###### 4.2.2 提高反应区域温度

尽量降低窑内二氧化碳气体的分压。提高反应区的温度,使碳酸钙在此温度下完全分解,从而使所有二氧化碳从反应区排出。降低反应区中二氧化碳的分压意味着如果反应区中的二氧化碳没有及时排放,其数量和压力将迅速上升(此时开始反向反应),正向反应问题只能通过加热来解决。首先,石灰石不纯净,含有二氧化硅、氧化铝、氧化铁和其他杂质,在 800℃时,与氧化钙反应生成半熔体,氧化铝等会对正常的分解反应产生一定的影响<sup>[5]</sup>。此外,由于窑温过高,石灰石的体积和孔隙率会降低,影响成品的质量和经济效益。考虑到各种因素,在实际生产中,温度通常控制在 900~1200℃。

###### 4.2.3 适当石灰石的块度

立窑在选定的温度范围内石灰石的粒径不宜过大,一般控制在 15cm 以内,以防止氧化钙的再碳化。

#### 5 结语

总之,为了防止氧化钙的增碳,解决氧化钙的增碳问题,需要所有石灰制造商引起重视。

#### 参考文献

- [1] 逢建军,王镜尧,徐美清,等.水泥:石灰石粉体系抗碳化效应研究[J].水泥工程,2022(1):17-19,58.
- [2] 刘春.石灰石资源全利用混凝土的耐久性研究[J].四川建材,2019,45(8):11-12.
- [3] 史才军,王德辉,贾煌飞,等.石灰石粉在水泥基材料中的作用及其对其耐久性的影响[J].硅酸盐学报,2017,45(11):1582-1593.
- [4] 沙锋.纳米碳酸钙合成专利技术分析[J].石河子科技,2015(1):24-26.
- [5] 陈志军,张秋云,坝德伟,等.纳米碳酸钙的研究进展[J].广州化工,2010,38(10):20-22.

作者简介:齐益益(1990—),男,汉族,甘肃静宁人,本科,助理工程师,研究方向为石灰生产研发。