

石灰活性度的测定及其影响因素研究

——以内蒙古清水河地区为例

伍泽广¹,刘钦甫²,孙俊民¹,孙波²,梁鹏²

(1. 内蒙古大唐国际高铝煤炭研发中心,呼和浩特 010206;2. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院,北京 100083)

摘要:本文通过对内蒙古清水河地区石灰岩的石灰活性度测定及影响因素研究发现:在生产活性石灰的煅烧过程中,其预热时间、预热及煅烧温度影响石灰石中 CaCO_3 的分解程度,从而决定石灰活性度的高低。石灰活性度测定的最佳工艺参数为:活性石灰煅烧的最佳预热时间为 45 min,最佳预热温度为 800℃ 左右,而最佳煅烧温度为 1 100℃。此外,寒武系凤山组与奥陶系马家沟组地层中石灰石的石灰活性明显优于寒武系张夏组地层,其原因为石灰岩形成的地质年代越晚,存在的微晶结构越多,结构越疏松,比表面越大,可提供更多的反应面积。

关键词:石灰岩;活性度;煅烧温度;煅烧时间;CaO 含量

中图分类号: TF044

文献标识码: A

Determination of lime activity and its influencing factors: taking Qingshuihe area in inner Mongolia as an example

WU Ze-guang, LIU Qin-fu, SUN Jun-min, SUN Bo, LIANG Peng

(1. Inner Mongolia Datang international high aluminum coal development center, Inner Mongolia Hohhot 010206, China;

2. College of Geoscience Surveying Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: The activity of limestone collected from Qingshuihe area in Inner Mongolia was determined and their influencing factors were studied. The results showed that the activity of lime was determined by degree of decomposition influenced by preheating time, preheating temperature and calcining temperature. The optimum technological parameters of determination of lime activity are as follow: the optimum preheating time was 45 min, the optimum preheating temperature was about 800℃, and the optimum calcining temperature was 1 100℃. Besides, the lime activity of limestone from Fengshan Formation was better than Majiagou Formation's. Its reason was closely related with high special surface of limestone with loose microcrystalline structure in old strata, which has high reaction area.

Key words: limestone; activity; calcining temperature; calcining time; contents of calcium oxide

石灰是一种基本的化工原料,在钢铁冶金、造纸业、制糖、电石工业、制碱、农业、渔业、环保等行业均被广泛应用。随着我国炼钢工业的快速发展,对活性石灰的需求越来越大。近年来,国内也纷纷开展了这一方面的研究工作。

石灰活性是指石灰水化的反应速度,是衡量石灰石质量的一项重要指标。通常用石灰与水的反应速度表示,即在标准大气压下 10 min 内,50 克石灰溶于 40℃ 恒温水中所消耗 4 mol/L HCl 水溶液的毫升数就定义为石灰的活性度。衡量活性

石灰质量的重要指标之一是活性度。因此,研究影响石灰活性的煅烧工艺是一项十分有意义的工作。随着我国炼钢工业的快速发展,对活性石灰的需求越来越大。近年来,国内也纷纷开展了这一方面的研究工作。此外,石灰石在粉煤灰提铝过程中亦是一种重要的大宗原料,其品质优良与否关系到氧化铝和活性硅酸钙生产的效果。因此,石灰活性度测定方法的准确性、可靠性及适用性对于指导石灰生产尤为重要。本文通过实验分析讨论了预热温度、煅烧温度以及 CaO 含量对石

灰活性度的影响。

1 研究区概况

清水河县位于内蒙古自治区中部,呼和浩特市最南端。东南与山西省平鲁县、偏关县为邻,西隔黄河与伊克昭盟准格尔旗相望,北连和林格尔县、托克托县。面积 2 780 km²。地理坐标:东经:111°21′~112°07′,北纬:39°35′~40°11′。

石灰石是内蒙古清水河地区分布最广、储量最大的矿石之一,总储量达 20 多亿 t,矿层顶板覆盖较薄,适宜于露天开采。且具有储量大,矿层夹层少且规律性强,无后期侵入的岩体及脉岩,水文、工程地质条件简单,开采技术条件良好等特点。清水河地区石灰石矿石有益组分含量高,有害组分含量低,多年来被广泛用做水泥原料。

1 实验

仪器设备:

ARL(瑞士)公司生产的 ADVANTXP + X 射线荧光光谱仪。

天津市中环实验电炉有限公司生产的 1 600℃节能箱式电炉。

上海精科天美贸易有限公司生产的 FA 2004 型电子天平(精确至 0.000 1 g);

天津泰斯特仪器有限公司生产的 FW 100 型高速万能粉碎机。

天津泰斯特仪器有限公司生产的 101-1 型电热鼓风干燥箱。

活性度测定设备仪器(酸式滴定管、磁力搅拌器等)。

1.1 样品来源

本次实验样品取自内蒙古清水河县附近地区

表 1 内蒙古清水河地区石灰岩采样点分布表

Tab. 1 The distribution of limestone sample collected from Qingshuihe area in Inner Mongolia

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
样品编号	1-2-1	1-D	2-2D(F)	3-1-1D	5-2D	6-1-1	7-1D	8-1-2
采样地区	崔家梁	崔家梁	台子梁	平顶山	贾家湾	福兴庄	北堡乡	暖泉乡
所属地层	ε _{3f}	ε _{3f}	ε _{3f}	ε _{3f}	ε _{2z}	O _{1l}	ε _{3f}	O _{2m}
序号	9	10	11	12	13	14	15	16
样品编号	8-1-7	9-1-2	9-1D	10-1-3	11-1-11	12-1D	13-1-1	14-1-2
采样地点	暖泉乡	马台山	马台山	大双栋	双台子	松树梁	平顶山	台子梁
所属地层	O _{2m}	O _{2m}	O _{2m}	ε _{2z}	ε _{3f}	ε _{3f}	ε _{3f}	ε _{3f}

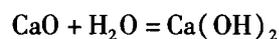
注:ε_{3f}-寒武系凤山组地层,ε_{2z}-寒武系张夏组地层,O_{1l}-奥陶系亮甲山组地层,O_{2m}-奥陶系马家沟组地层;样品编号中第一位数字为采样点号,如 1-2-1 表示为 1 号点第二组样品中的第一个样品。

石灰岩。其中 1、2(14)、3(13)、8 及 12 号采样点所在区域为优质矿区,平均 CaO 含量达到 50% 以上;6 号点 MgO 含量较高,为 20.54%,CaO 含量较低,为 29.68%。各取样点样品编号及所属地层见表 1。

1.2 活性度检测方法

1) 实验方法:本实验采用工业上常用的盐酸滴定法进行测定,按照 YB/T105-2005《冶金石灰物理检验方法》标准进行。该标准规定了冶金石灰活性度的定义、实验设备、测定及计算方法等,适用于冶金石灰的活性度的测定。

盐酸滴定法的原理是将一定量的试样水化,同时用一定浓度的盐酸将水化过程中产生的 Ca(OH)₂ 中和,确定指定时间内消耗盐酸的毫升数。其反应式如下:



2) 实验步骤。(a) 称取经 950℃ 煅烧 2h 后(碾碎过筛)的试样 50g,放于干燥箱中备用。(b) 量取经新煮沸后冷却至 40 ± 1℃ 的水 2 000 ml,倒入 3 000 ml 的大烧杯中。开动磁力搅拌器,用温度计测量水温。(c) 加 5% 的酚酞指示剂溶液 8~10 滴。将试样一次倒入水中并开始计算时间。(d) 用 4 mol/L 的盐酸滴定,直到红色消失。如又出现红色,则继续滴入盐酸,直到混合液中红色再消失。记录第 10 min 时盐酸消耗的毫升数。

3) 检验结果。试样做平行实验,取其平均值。如所做平行实验的两个结果差值超出其平均结果的 4%,需做第三次实验。若三次实验结果中存在两个结果在允许误差范围内,则以在允许误差内的两个实验结果的均值为最终结果。

2 结果与讨论

2.1 煅烧温度及时间对石灰活性度的影响

1)高活性指标对比研究。实验研究表明,石灰石在预热温度、煅烧温度及煅烧时间不同的情况下,其活性也大不相同。因此,为得到石灰石煅烧的最佳时间及温度,特进行如下对比实验(表2)。

从表2可看出,在煅烧温度为1100℃的情况下,分别进行预热时间为45 min及90 min的对比实验(实验3与实验5),结果表明预热时间为45 min时,石灰活性较高;对比实验1、3、6可知,选取预热温度为800℃时,两份样品的活性度分别达到408 ml及423 ml,最高;当预热温度为700℃及900℃时,两份样品的活性度均有明显的下降。

对比实验2、3、4,在预热时间及温度相同(均为45 min/800℃)的情况下,煅烧温度在1100℃时,活性度最高,煅烧温度1200℃次之,煅烧温度高于1200℃时,活性度随温度升高而下降。

从以上实验结果得知,预热温度过低,矿石吸

热不均就进入煅烧快速分解,矿石不容易烧透出现生烧。预热温度过高进入煅烧阶段会错过矿石最佳煅烧分解间,影响活性度指标。同理预热时间过长也会影响最佳分解时间。

2)清水河地区石灰活性测定。根据以上结论,选取实验3的各项指标对清水河地区石灰石样品进行煅烧,测得其活性度结果如表3。

结果表明,崔家梁(1-2-1)及暖泉乡(8-1-2)地区石灰石活性度较高,均达到420 ml以上;而福兴庄地区(6-1-1)最低,仅为192 ml。

3.2 石灰石中 CaO 含量对石灰活性的影响

石灰岩的主要成分为CaCO₃,石灰石的煅烧过程实质上就是CaCO₃的分解过程。因此,石灰石中CaCO₃的含量对活性有重要影响。石灰石中CaCO₃含量越高,煅烧后其CaO的含量就越高,活性也越大。利用X射线荧光光谱仪对石灰石样品进行化学成分分析,结果见表4。

表2 石灰石煅烧记录列表

Tab.2 The calcining record of limestone

序号	样品编号	预热时间	预热温度	升温时间	煅烧温度	煅烧时间	活性度	
1	2-2D(F)	45min	700℃	30min	1100℃	10min	385ml	
	8-1-2						387ml	
2	2-2D(F)		30min	950℃	25min	25min	380ml	
	8-1-2						383ml	
3	2-2D(F)		25min	800℃	1100℃	10min	408ml	
	8-1-2						423ml	
4	2-2D(F)		20min	1200℃	10min	10min	390ml	
	8-1-2						401ml	
5	2-2D(F)		90min	1100℃	25min	1100℃	10min	384ml
	8-1-2							392ml
6	2-2D(F)		45min	900℃	10min	1100℃	10min	348ml
	8-1-2							363ml

表3 内蒙古清水河地区石灰石活性度测试结果

Tab.3 The testing results of activity of limestone collected from Qingshuihe area in Inner Mongolia

序号	样品编号	活性度/ml			序号	样品编号	活性度/ml		
		A	B	平均			A	B	平均
1	1-2-1	426	425	425.5	9	8-1-7	267	264	265.5
2	1-D	408	405	406.5	10	9-1-2	212	211	211.5
3	2-2D(F)	409	406	407.5	11	9-1D	358	354	356.0
4	3-1-1D	349	348	348.5	12	10-1-3	385	386	385.5
5	5-2D	371	372	371.5	13	11-1-11	272	274	273.0
6	6-1-1	191	193	192.0	14	12-1D	357	360	358.5
7	7-1D	329	327	328.0	15	13-1-1	406	403	404.5
8	8-1-2	425	424	424.5	16	14-1-2	408	410	409.0

表4 内蒙古清水河地区石灰石 XRF 分析结果

Tab.4 The XRF results of limestone collected from Qingshuihe area in Inner Mongolia

序号	样品编号	CaO%	MgO%	SiO ₂ %	序号	样品编号	CaO%	MgO%	SiO ₂ %
1	1-2-1	55.46	0.49	1.21	9	8-1-7	31.58	18.99	1.79
2	1-D	53.37	0.68	1.12	10	9-1-2	29.16	18.94	5.19
3	2-2D(F)	51.42	2.33	1.63	11	9-1D	46.54	4.87	4.08
4	3-1-1D	48.15	4.01	2.99	12	10-1-3	54.16	0.39	1.34
5	5-2D	48.09	2.92	5.72	13	11-1-11	41.06	7.52	6.40
6	6-1-1	29.68	20.54	2.74	14	12-1D	51.11	2.99	1.61
7	7-1D	48.14	0.80	7.49	15	13-1-1	52.62	1.82	1.31
8	8-1-2	55.28	0.04	1.31	16	14-1-2	54.93	0.37	1.07

从表4中可以看出, CaO 含量较高的点为1号点、2号点、8号点、13以及14号点, 均达到50%以上, 而6号点、9(9-1-2)号点以及11号点相对较低; 对比表3中各采样点的活性度测试结果, 1、2、8、13及14号点石灰活性度均达到400 ml以上, 而6号点、9(9-1-2)号点及11号点石灰活性度仅为200 ml上下, 最高为272 ml。

对比表3及表4可知, 石灰石中CaO含量与石灰活性度的相关图如图1。

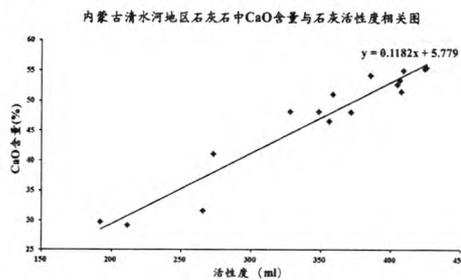


图1 研究区域石灰石中CaO含量与石灰活性度相关图

Fig.1 The relative graph between contents of calcium oxide and activity of studied limesotne

通过对比表3与表4, 结合图1, 得出如下结论:

1) 石灰的活性与其CaO含量整体呈正相关关系, 即随着石灰岩中CaO含量的增加, 煅烧后石灰的活性度也随之增高, 且呈线性关系;

2) 石灰活性的高低与石灰岩形成的地质年代也有一定的关系。例如奥陶系的地层中, 以马家沟组石灰岩比较理想, 多为泥晶灰岩, 通常含钙较高, 含镁较低, 常成为大型水泥原料矿山; 寒武系地层中, 凤山组地层中石灰岩虽含少量泥质, 但整体钙含量较高, 属优质石灰岩, 而张夏组地层中则多为竹叶状和鲕状灰岩, 有含泥质较高和镁质稍高的特点。此外, 实验结果亦表明, 寒武系凤山组与奥陶系马家沟组地层中石灰石的石灰活性明显优于寒武系张夏组地层, 因此, 工业生产活性石灰

应优先考虑马家沟组及凤山组地层中的石灰岩;

3) 石灰石中MgO和SiO₂含量的高低, 对石灰的活性度有较大的影响, 有待做进一步的研究。

3 结论

1) 在生产活性石灰的煅烧过程中, 其预热时间、预热及煅烧温度的不同直接影响到石灰岩中CaCO₃的分解程度, 从而决定石灰活性度的高低。最佳工艺参数为: 活性石灰煅烧的最佳预热时间为45 min, 最佳预热温度为800℃左右, 而最佳煅烧温度为1100℃。

2) 不同品位的石灰石生产的石灰其活性度差异明显, 石灰石中CaO的含量多少直接决定了其石灰活性度的高低。

3) 在石灰石中CaO含量相近的情况下, 寒武系凤山组(距今约4.9亿年)与奥陶系马家沟组(距今约4.8亿年)地层中石灰石的石灰活性优于寒武系张夏组(距今约5.3亿年)地层, 这是由于石灰岩形成的地质年代越晚, 存在的微晶结构越多, 结构越疏松, 比表面越大, 可提供更多的反应面积, 故相应的石灰活性度越高。

参考文献:

- [1] 谷丽, 闫哲. 石灰活性的测定方法及高活性石灰的制备[A]. 中国化学会. 中国化学会第28届学术年会第4分会场摘要集[C]. 中国化学会, 2012.
- [2] 刘钦甫, 张鹏飞. 湖南石炭纪碳酸盐岩中的风暴沉积[J]. 中国矿业大学学报, 1989(3): 96-99.
- [3] 丁述理. 纳雍地区龙潭组中段沉积序列模式及沉积体系的初步研究[J]. 河北煤炭建筑工程学院学报, 1992, 9(1): 22-31.
- [4] 孙永章, 胡侠, 白瑞娟, 等. 河北省石灰岩矿区的分布特征[J]. 河北工程大学学报: 自然科学版, 2011, 28(3): 75-78.
- [5] 魏晓芬, 孙俊民, 王成海, 等. 新型硅酸钙填料的理化特性及对加填纸张性能的影响[J]. 造纸化学品, 2012

- (6):24-30.
- [6] 孙玉庆,张惠娟,高小燕. 石灰石/石膏湿法烟气脱硫系统石灰石活性研究[J]. 能源研究与信息,2008(1):23-28.
- [7] 冯小平,周晓东,谢峻林,等. 石灰的煅烧工艺及其结构对活性度的影响[J]. 武汉理工大学学报,2004,26(7):28-30.
- [8] 冯小平,张正文,田华峰,等. 活性石灰的煅烧工艺研究[J]. 国外建材科技,2003,24(5):6-7.
- [9] 郭瑞堂,高翔,王惠挺,等. 石灰石活性对SO₂吸收的影响[J]. 燃烧科学与技术,2009(02):141-145.
- [10] 宋华颖,伊海生,范爱春,等. 柴达木盆地西部西岔沟剖面湖相碳酸盐岩岩石学特征与沉积环境分析[J]. 中国地质,2010,37(1):117-126.
- [11] 柯超. 高温快速煅烧石灰的活性度研究[D]. 武汉:武汉科技大学,2011.
- [12] 程玉保,周国茂,陈世意,等. 活性石灰试验研究[J]. 炼钢,1994(4):57-64.
- [13] 黄新平,宋书亭,马智明. 测定石灰活性度的最佳方法的探讨[J]. 河南冶金,1995(1):53-54.
- [14] 毕可周. 关于冶金石灰反应性能试验标准冶金标准与质量方法的研究[J]. 冶金标准与质量,1998(2):25-28.
- [15] 但娟. 酸碱滴定法测定石灰活性度[J]. 攀枝花科技与信息,2004(3):57-58.
- [16] 旷红伟,孟祥化,葛铭. 白齿碳酸盐岩成因探讨—以吉林-辽宁地区新元古界为例[J]. 古地理学报,2006,8(1):63-73.
- [17] 尹秀甫,郝素菊,蒋武锋,等. 石灰的微观结构与其活性度的关系[J]. 河北联合大学学报:自然科学版,2013,35(2):7-10.
- [18] 郭婷,韩剑宏,刘派,等. 硅酸钙吸附法预处理焦化废水的试验研究[J]. 水处理技术,2012,38(12):30-31.
- [19] 魏克武. 煤系高岭土的资源特征、超细磨和煅烧[J]. 非金属矿开发与应用,1998(增刊):45-46.
- [20] 孙剑峰,王洁,俞聪,等. 碳酸钙煅烧后的石灰活性的比较研究[J]. 能源工程,2008(3):44-46.
- [21] SHARON F M, BRUCE G M, ALAN W S. Limestone performance in a pilot-scale forced oxidationscrubber [A]. EPRI-DOE-EPA Combined Utility Air Pollutant Control Symposium, The Mega Symposium SO₂ Control Technologies and Continuous Emission Monitors [C], 1997.
- [22] IRASSAR E F, VIOLINI D, RAHHAL V F, et al. Influence of limestone content, gypsum content and fineness on early age properties of Portland limestone cement produced by inter-grinding [J]. Cement and Concrete Composites. 2011, 33(2): 192-200.
- [23] XIANG G, RUI TANG G, HONG LEI D, et al. Dissolution rate of limestone for wet flue gas desulfurization in the presence of sulfite [J]. Journal of Hazardous Materials. 2009, 168(2-3): 1059-1064.
- [24] BROGREN C, H T KARLSSON. The impact of the electrical potential gradient on limestone dissolution under wet flue gas desulfurization conditions [J]. Chemical Engineering Science, 1997, 52(18): 3101-3106.
- [25] BHATTACHARYA T K, A GHOSH, S DAS. Densification of reactive lime from limestone [J]. Ceramics International, 2001, 27(4): 455-459.

(责任编辑 刘存英)