

· 试验研究 ·

活性石灰对造渣速率的影响

郝华强¹ 崔鹏辉² 蒋武锋² 郝素菊² 张玉柱^{1,2}

(1 东北大学冶金学院, 沈阳 110819; 2 华北理工大学冶金与能源学院, 现代冶金技术教育部重点实验室, 唐山 063009)

摘 要 由电阻炉在 1 150 ~ 1 250 °C 煅烧石灰石制备试验用活性石灰, 并按照 ZBQ27002-85 标准测定了石灰的活性度, 利用熔点熔速仪和高温综合热分析仪测定了石灰与高炉渣混合试样的开始熔化温度、半球点温度、流动性温度和差示扫描量热法 (DSC) 曲线。结果表明, 在 1 150 °C、加热 2 h 时石灰活性度最高为 417 mL; 当碱度 (CaO/SiO_2) 一定时, 炉渣的开始熔化温度、半球点温度和流动性温度随着碱度的增加而降低; 当石灰活性度一定时, 炉渣的开始熔化温度、半球点温度和流动性温度随着碱度的增加先减小后增加; 石灰活性度提高, 生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的吸热峰和 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的放热峰会在较低的温度出现。利用 FactSage 软件模拟计算, 其结果与实验结果相吻合。

关键词 活性石灰 造渣 熔化温度 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ FactSage 软件 扫描量热法

Influence of Quickened Lime on Slag-Forming Rate

Hao Huaqiang¹, Cui Penghui², Jiang Wufeng², Hao Suju² and Zhang Yuzhu^{1,2}

(1 School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819; 2 Ministry of Education Key Lab of Modern Metallurgy Technology, College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009)

Abstract The limestone is calcined by an electric resistance furnace at 1 150 ~ 1 250 °C to manufacture quickened lime for test. The activity of lime is measured according to standard ZBQ27002-85, and the beginning melting temperature, hemisphere temperature, flow property temperature, and the differential scanning calorimetry (DSC) curves of samples of mixed lime and blast furnace slag are determined by the melting-point-rate apparatus and the high temperature synthetic thermal analyzer. Results show that with heating at 1 150 °C for 2 h the activity of lime is highest that is 417 mL; as the basicity (CaO/SiO_2) is constant, with increasing the activity of lime the beginning melting temperature, hemisphere temperature and flow property temperature of mixed furnace slag decrease; as the activity of lime is constant with increasing the basicity the beginning melting temperature, hemisphere temperature and flow property temperature of mixed furnace slag first decrease then increase; with increasing the activity of lime, the endothermic peak of formed $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ and the exothermic peak of formed $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ occur at lower temperature. With simulated calculation by using Factsage software the results are in accord with experimental results.

Material Index Quickened Lime, Slag-Forming, Melting Temperature, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, FactSage Software, Differential Scanning Calorimetry

石灰是炼钢过程中重要的造渣材料之一^[1], 石灰活性的高低直接关系到钢中硫磷含量的高低。活性石灰有利于减少冶炼时间, 提高钢水纯净度, 降低炼钢过程能耗, 提高钢水收得率, 延长炉衬寿命^[2-3]。因此如何制备高活性度的石灰成为关键问题。而且, 大量的实验研究表明, 石灰的活性度随着煅烧温度的增加先升高后下降, 在 1 050 ~ 1 150 °C 石灰活性度最高^[4]。目前国内外冶金石灰主要使用回转窑或竖窑在 1 200 °C 煅烧而成^[5-7]。

本文用电阻炉煅烧石灰石, 并将煅烧的活性石灰和高炉渣混配成不同碱度的试样, 用熔点熔速仪测定了试样的开始熔化温度、半球点温度和流动性温度, 利用高温综合热分析仪测定了石灰与高炉渣混合试样的 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 曲线。找到石灰活性度与开始熔化温度、半球点温度、流动性温度以及碱度的关系。通过 DSC 曲线分

析石灰活性度对吸热峰、放热峰的影响。

1 试验研究方法

1.1 石灰石的煅烧

采用同一批次的石灰石破碎成 15 ~ 30 mm 大小的颗粒清洗干净然后烘干。石灰石的煅烧采用电压 380 V, 加热功率为 60 kW 的电阻炉。煅烧温度为 1 150, 1 200, 1 250 °C, 恒温时间为 2 h。

1.2 活性度的测定

根据 ZBQ27002-85 冶金石灰物理检验方法^[8], 将煅烧好的石灰破碎筛分, 得到粒度 1 ~ 5 mm 的石灰试样, 称取 50 g, 溶于 2 L、40 °C 的蒸馏水中, 加入 10 ~ 20 滴酚酞指示剂, 用 4 mol/L 的盐酸滴定, 直至溶液红色刚刚消失, 记录恰好到第 10 min 时消耗盐酸的毫升数即石灰的活性度。

1.3 石灰 XRD 分析

将石灰样品进行 X 射线物相分析, 目的是利用

表 1 高炉渣的组成 / %

Table 1 Ingredient of blast furnace slag / %

SiO ₂	CaO	TiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	Fe ₂ O ₃	S	P
33.84	36.59	1.39	8.72	15.97	0.55	0.32	0.17	1.58	0.85	0.02

X 射线衍射仪对煅烧后的石灰定性分析。X 射线衍射仪的规格型号为日本产 D/MAX2500PC。

1.4 熔化温度的测定

将石灰样品与钢厂的高炉渣(成分见表 1)分别放在研钵中磨细,混匀配成碱度为 1.5,1.75,2.0,2.25 的试样,制成 Φ3 mm×3 mm 的试样,然后利用熔点熔速仪测定试样收缩率为 25%、50%、75% 时分别对应的开始熔化温度、半球点温度和流动性温度。

1.5 DSC 曲线的测定

利用高温综合热分析仪测定了石灰与高炉渣混合料在碱度为 2.25 时的 DSC 曲线,通过对 DSC 曲线的分析可判断反应的进行和相变的发生。

2 结果与讨论

2.1 石灰样品的 XRD 分析

图 1 为活性石灰样品的 XRD 分析图。从图 1 可以看出,在 1 150、1 200、1 250 ℃ 煅烧所得石灰样品的主要成分是 CaO。

2.2 煅烧温度对石灰活性度的影响

表 2 为活性石灰样品活性度测定结果。从表 2 可知,1 150 ℃ 条件下煅烧的石灰活性度最高,随着煅烧温度的提高,石灰的活性度降低。

利用 Jade 软件计算了石灰的平均粒度,计算结果见表 2。从表 2 可知,随着煅烧温度的提高,石灰平均粒度先减小后增加,而活性度是逐渐减小。石灰粒度过大或过小石灰的活性度都不高。粒度过大,比表面积太小,石灰接触面小,由此反应性差,活性度低;粒度太小时,虽然比表面积增大但孔隙较少,活性度也较低。

2.3 活性石灰对造渣速率的影响

在熔化温度测定的过程中,试样随着炉温的升高逐渐收缩。实验过程中试样的变化如图 2 所示。图 2(a)是未收缩前的原样;随着炉温的上升,试样逐渐融化成图 2(b);温度继续升高试样中的物质相互反应形成低熔点物质,试样收缩成半球状得到图 2(c);炉温继续上升,试样收缩成原样的 75% 得到图 2(d)。由此得到开始熔化温度、半球点温度和流动性温度与碱度的关系曲线,分别见图 3(a,b,c)。

由图 3(a,b,c) 可知,对于同一碱度的石灰,随着石灰活性度的增加,相同收缩率对应的熔化温度逐渐减小;对于同一活性度下的石灰,随着碱度的增加,相同收缩率对应的熔化温度先减小后增加。而且,许继芳等^[9]也得出随着四元渣的碱度增大,炉

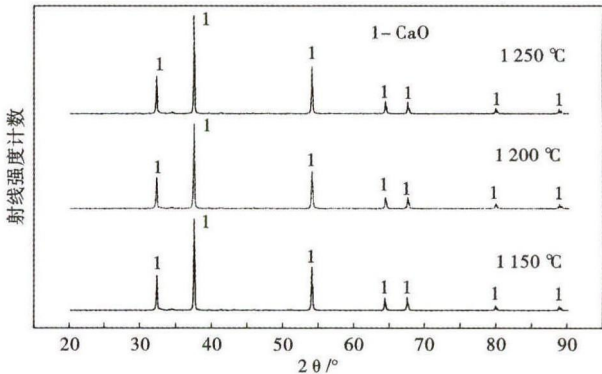


图 1 煅烧石灰 X-射线衍射(XRD)图
Fig.1 Diagram of X-ray diffraction (XRD) of calcined lime

表 2 煅烧温度对石灰活性度和粒度的影响
Table 2 Effect of calcined temperature on activity and grain-size of lime

煅烧温度/℃	活性度/mL	平均粒度/nm
1 150	417	64.5
1 200	401	51.9
1 250	391	66.6

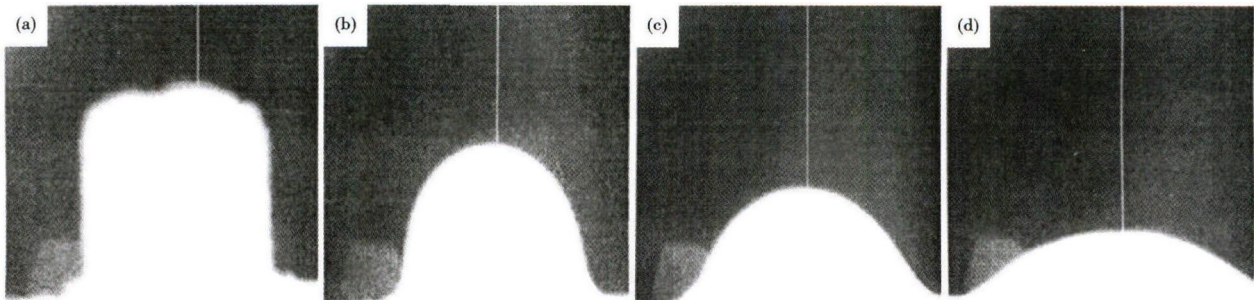


图 2 混合渣样随温度升高融化过程:(a)0%;(b)25%;(c)50%;(d)75%
Fig.2 Process of mixed slag sample smelting with temperature rising: (a) 0%; (b) 25%; (c) 50%; (d) 75%

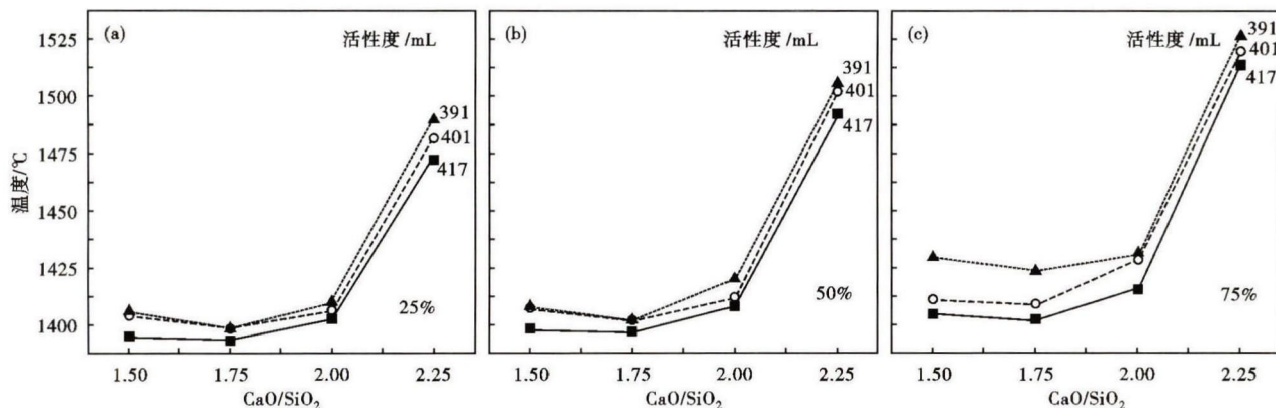
图3 CaO/SiO₂ 和石灰活性度对炉渣开始熔化温度(a)、半球点温度(b)和流动性温度(c)的影响

Fig. 3 Effect of CaO/SiO₂ and lime activity on beginning melting temperature (a), hemisphere point temperature (b) and flow property temperature (c) of furnace slag

渣的半球点温度的总体趋势为先降低后升高的结论。这是由于随着碱度的增加,生成了低熔点的物质,熔点较低,但碱度继续增加,生成高熔点物质,熔点增加。

2.4 活性石灰对高温综合热分析曲线的影响

为了进一步验证不同石灰的造渣速率,利用高温综合热分析仪测定了碱度(R)为 2.25 时 DSC 曲线。试验气氛为氩气,升温速率为 15 K/min,温度范围为 0~1 500 ℃。实验结果如图 4 所示。

从图 4 可知,随着活性度的增加(左上角为局部放大图),活性度高的石灰最先出现吸热峰($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 形成峰)和放热峰($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的形成峰),高活性的 CaO 颗粒比表面积大气孔多最先参与反应而出现吸热峰和放热峰,故活性高的石灰造渣性最好。

柯凯^[10-11]在研究 MgO 和 Ni_2O_3 对 C_3S 形成过程的影响中发现 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 吸热峰温度范围在 $1\,300 \sim 1\,450\text{ }^\circ\text{C}$, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 放热峰温度范围在 $1\,400 \sim 1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 。吸热峰是高熔点物质 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的形成峰。夏俊飞等^[12]对渣系 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 做 DSC 试验中高温下也存在 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 明显吸热峰。赵栋楠^[13]发现虽然理论上 CaO 和 SiO_2 在 $550 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 开始生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 但只有温度大于 $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 时才能大量生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 这与图 4 中高温和明显的吸热峰相吻合。而且从图 5 中可以看出, 当 $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2) > 1.2$ 时就进入 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 相区, 但赵栋楠^[13]发现只有当碱度大于 1.8 时才有大量的 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 生成, 这与本实验高碱度和明显的吸热峰相吻合。而随着石灰活性度的增加, 石灰活性度高的 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的形成峰最先出现。这是

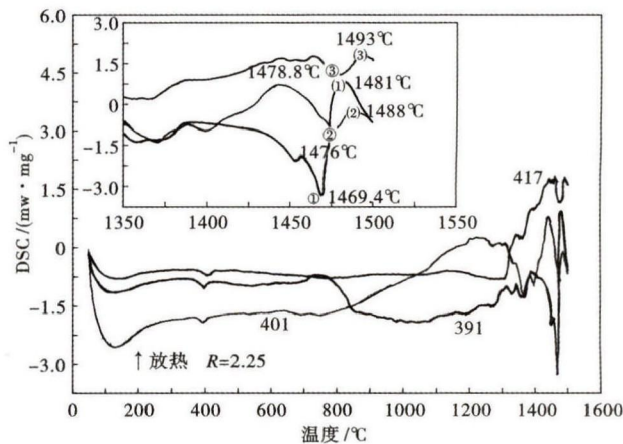


图4 炉渣碱度为2.25时石灰的差示量热法(DSC)曲线
Fig.4 Curves of differential scanning calorimetry (DSC) of lime with furnace slag basicity 2.25

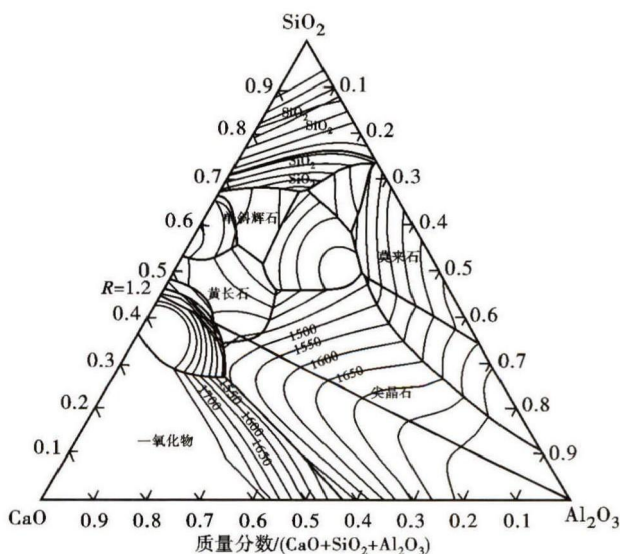


图5 渣系 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-9.17\% MgO}$ 的液相线图
Fig.5 Liquidus line diagram of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-9.17\% MgO}$ slag series

由于硅酸二钙与活性度高的 CaO 颗粒优先反应生成硅酸三钙而出现放热峰。因此,石灰活性度越高, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 吸热峰和 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 放热峰越先出现。这与图 3 的结论(当碱度一定时,相同收缩率下的熔化温度随着石灰活性度的增加而减少)相吻合。即石灰活性度越高,石灰的反应性越强,其造渣性能越好,熔化温度越低,吸热峰和放热峰越先出现。

2.5 FactSage 软件模拟计算

为了验证石灰活性度越高造渣性越好的规律,选取高炉渣中质量分数较大的组分:36.59% CaO , 33.84% SiO_2 , 15.97% Al_2O_3 和 8.72% MgO , 单位化后利用 FactSage 软件绘制渣系 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-9.17% MgO}$ 的液相线图,如图 5 所示。

从图 5 可知,随着 CaO 含量的增加,组分先由高熔点的物质(尖晶石)转变成低熔点的物质(黄长石和 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$),然后低熔点的物质生成高熔点

的物质($a\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$)^[14]。故熔点先降低后增加。此变化过程与上述实验结果一致,即随着碱度(试验时把 CaO 添加到高炉渣中,故 CaO 含量增加,而 SiO_2 含量相对不变)的增加,相同收缩率对应的熔化温度先减小后增加。

3 结论

(1)通过活性度实验可知,1 150 ℃、2 h 条件下的石灰活性最好,活性度为 417 mL。

(2)当碱度相同时,相同收缩率下的熔化温度随着活性度的增加而减小;当活性度相同时,相同收缩率下的熔化温度随着碱度的增加先减小后增加,故石灰活性度越高,造渣性越好。

(3)石灰活性度越高,生成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的吸热峰和生成 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的放热峰在较低的温度出现。

国家自然科学基金项目(51174075,51274084)、河北自然科学基金项目(E2012209024,E2014209157)资助

参考文献

- [1] 薛正良,柯超,刘强,等.高温快速煅烧石灰的活性度研究[J].炼钢,2011,27(4):37-40.
- [2] Markoplander Joukoharki. Theoretical Considerations about Reoxidation of the Steel Melt by Refractory Materials[J]. Interceram,1991,40(5):284-289.
- [3] 陈成超,王永奇,洪文斌.活性石灰在中碳锰铁生产中的应用[J].铁合金,2012(3):1-3.
- [4] 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.
- [5] 姜周华,孙中强,李新宏,等.高流动性防潮石灰粉剂的研制及应用[J].钢铁,2000,35(9):13-17.
- [6] Cheng Chuan, Specht Eckehard, Kehse Georg. Influences of the Origin and Material Properties of Limestone on its Decomposition Behaviour in Shaft Kilns[J]. ZAK International,2007,60(1):51-58.
- [7] 罗桂员.韶钢气烧石灰竖窑提质增产实践[J].中国冶金,2014,24(5):30-34.
- [8] 郝素菊,蒋武锋,方觉,等.冶金用高活性石灰活性度的测定[J].烧结球团,2008,33(1):1-3.
- [9] 许继芳,盛敏奇,万康,等. $\text{CaO-5% MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-0.5% 'FeO'}$ 体系低 SiO_2 区域熔化性能[J].钢铁,2014,49(2):24-28.
- [10] 柯凯,马保国,王晓亮,等. MgO 对 C_3S 形成过程影响及其固溶效应研究[J].水泥,2010(12):8-11.
- [11] 柯凯,马保国,谭洪波,等. Ni_2O_3 对 C_3S 形成过程影响及其固溶效应[J].材料科学与工程学报,2011,29(1):12-16.
- [12] 夏俊飞,许继芳,刘恭源,等. CaO 和 SiO_2 含量对 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 熔渣熔化性能的影响[J].过程工程学报,2010,10(1):78-82.
- [13] 赵栋楠.碱性内配碳团块高温自还原制备金属铁粒的基础研究[D].武汉:武汉科技大学,2012.
- [14] Haynes W M. CRC Handbook of Chemistry and Physics (94th Edition)[M]. Cleveland: CRC Press,2013.

郝华强(1977-),男,博士研究生,高级工程师,2001年华北理工大学(本科)毕业,炼钢研究。
E-mail:15369585866@163.com

通讯作者:蒋武锋,教授,E-mail:jwufeng@163.com

郝素菊,教授,E-mail:sujuh@sina.com

收稿日期:2016-02-15

欢迎全国冶金、机械、耐材及相关
行业在《特殊钢》杂志上刊登工艺设备
和技术、产品研发宣传广告