

# 生石灰粉磨段收尘灰制备轻质碳酸钙工艺

张 勇<sup>1</sup>,周莹莹<sup>1</sup>,沈玉明<sup>2</sup>,罗华平<sup>2</sup>,刘鹏达<sup>1</sup>

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074;

2. 攀钢集团矿业有限公司石灰石矿,四川 攀枝花 617065)

**摘 要:**为充分利用石灰石矿的粉矿资源并减少二氧化碳尾气排放,以生石灰粉磨工段收尘灰为原料,利用立窑尾气通过碳化法制备了轻质碳酸钙。首先使用 x-射线电子能谱及筛分法对收尘灰的成分及粒度分布进行了测定,然后探讨了水化温度和水化时间对水化过程的影响,并使用扫描电镜对水化产物的形貌进行了研究,最后研究了碳化温度和碳化时间对水化产物碳化过程的影响,并研究了产物形貌。结果表明,其最佳工艺条件为:将收尘灰于 100 ℃条件下水化 5~8 h,然后使用立窑尾气碳化 10~20 min,可得到粒度分布均匀的轻质碳酸钙粉体,部分碳酸钙结晶为针状,可用于塑料制品的补强。通过该方法的制备的碳酸钙产品可达到化工行业标准《HG/T 2226-2000》所规定的质量要求。

**关键词:**收尘灰;碳化法;水化

**中图分类号:**TQ132.32

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2013.09.002

## 0 引 言

轻质碳酸钙又称沉淀碳酸钙,是一种单分散粉体,粒度小且分布窄,其晶形可以为立方形、球形、纺锤形、针形和片形等,通过反应条件的控制可制备<sup>[1]</sup>。轻质碳酸钙可广泛应用于橡胶、塑料、造纸、胶粘剂、涂料、油墨、医药<sup>[2]</sup>和食品等行业<sup>[3-5]</sup>。

我国轻质碳酸钙生产工艺基本流程相同<sup>[6]</sup>,为石灰石煅烧→生石灰消化→灰乳碳化→分离→粉体干燥→产品包装,其生产方法虽然不少,但实现工业生产的只有碳化法<sup>[7-9]</sup>。根据碳化过程的不同,我国轻质碳酸钙的生产方法大体又可以分为连续鼓泡碳化法、间歇鼓泡碳化法、连续喷雾碳化法和超重力反应结晶法<sup>[10-11]</sup>。

本研究以生石灰粉磨工段收尘灰(主要成分为超细氧化钙粉末)为原料,利用立窑尾气(主要成分为高浓度二氧化碳气体)通过碳化法制备轻质碳酸钙。有效减少了碳的排放,提高了石灰石矿资源利用效率。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

生石灰磨细段收尘灰;盐酸(分析纯);滴定管(50 mL);偏振筛分机;恒温烘干箱(DHG-9140A

型)。

### 1.2 实验过程

收尘灰为经过筛分后 96 μm 以下的微粒,本研究只对于收尘灰制备轻质碳酸钙工艺中最佳水化时间和碳化时间的讨论分析。

实验主要分为两个步骤:

**a. 水化过程:**将匀质的 96 μm 以下收尘灰分为 10 份分别进行 2、5、8 h 水化。水化温度均为 100 ℃,在水化前注意将收尘灰进行一定的均化。对所得产品进行吸滤,放入恒温烘干箱(100 ℃)进行烘干。样品进行成分和电镜分析。在水化时间为 2 h 条件下,将匀质的 96 μm 以下收尘灰分为 10 份,分别在 20、50 ℃和 100 ℃条件下进行水化,对所得产品进行吸滤,放入恒温烘干箱(100 ℃)进行烘干。样品进行成分和电镜分析。

**b. 碳化过程:**将匀质的 75 μm 以下收尘灰在 100 ℃条件下水化进行 5 h,将水化后产品放入碳化器中,碳化过程的碳化气来源于干燥尾气,进行匀速碳化在 10、20、30、40 min 分别取出混合液,将混合液进行吸滤,然后将吸滤过产品放入恒温烘干箱(100 ℃)进行烘干,然后将产品进行成分和电镜分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生石灰粉磨段收尘灰成分分析

2.1.1 矿样 X 射线能谱分析(EDS) 图 1 为

矿样 EDS 谱图,该方法主要分析尾灰中的杂质种类和有效钙含量,为半定量分析,通过对矿样中任意三个点的分析可确定其成分,尤其对于混合均

匀的样品,其准确性更高。  
取样三个点的成分分析如表 1 所示。

表 1 矿样 EDS 成分分析  
Table 1 The composition anaanalysis of EDS of the core sample

元素		C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	质量总计
第一个点	质量分数/%	11.66	41.94	1.08	0.49	0.84	0.46	43.53	100.00
	原子数目分数/%	20.29	54.78	0.93	0.38	0.62	0.30	22.70	100.00
第二个点	质量分数/%	12.11	42.42	1.05	0.75	0.85	0.49	42.34	100.00
	原子数目分数/%	20.87	54.87	0.90	0.57	0.63	0.31	21.86	100.00
第三个点	质量分数/%	10.78	41.73	1.20		0.92	0.43	44.95	100.00
	原子数目分数/%	19.00	55.23	1.04		0.69	0.29	23.75	100.00

从上述数据分析可知,粉矿中氧化钙质量分数约为 61%,含有的杂质主要有石膏、二氧化硅和氧化镁,并含有一定量的碳酸盐,因此作为轻质碳酸钙的生产原料,其杂质含量基本达到要求,但分解程度不够,应在加工过程中予以分离。

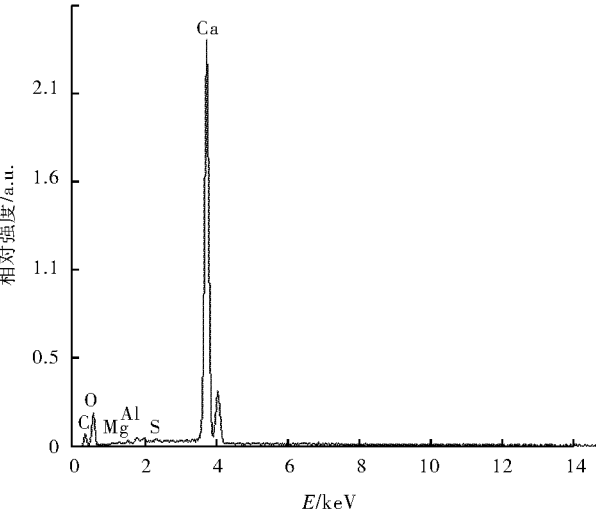


图 1 样品 EDS 分析谱图  
Fig. 1 EDS anaousias of the sample

矿样进行了滴定分析和酸解实验,分析结果如表 2。

表 2 原矿归一数据  
Table 2 The clate of raw ore

	氧化钙	氧化镁	未分解 石灰石	氧化铝	酸 不溶物	归一
质量 分数/%	63.35	1.61	30.31	1.0	3.73	100

矿样进行筛分实验,称取 500 g 左右的收尘灰,放入按孔径 0.175、0.147、0.125、0.088 mm 等一序列按孔径数由大到小依次叠放的标准筛的上筛,盖上上筛,在偏振机上筛 30 min,然后将每一级的物料称重,将数据记录在筛分表 3 中。

表 3 筛分数据  
Table 3 The clate of screening

筛孔孔径/ $\mu\text{m}$	筛余质量/g	分计筛余/%	累计筛余/%
150	4.04	0.81	0.81
120	4.11	0.82	1.63
109	7.77	1.55	3.18
96	47.71	9.54	12.72
90	46.46	9.29	22.01
80	158.67	31.7	53.71
75	50.05	10.1	63.81
底	180.1		

注:筛分总质量为 500.27 g。  
从筛分可以得到收尘灰的粒度分布 87% 以上在 96  $\mu\text{m}$  以下,37% 左右的在 75  $\mu\text{m}$  以下的尾灰,因此该尾灰具有粒度小,分布均匀,适合制备轻质碳酸钙。  
2.1.2 形貌分析 图 2 为矿样扫描电镜实验结果.从图 2 中可知,样品存在非常明显的热处理痕迹,大部分颗粒以融化后冷却结晶状态存在,并粘结在一起形成粒度较大的颗粒,其间填充了一些粒度较小的粉尘,为颗粒相互摩擦产生.由于烧制的工艺温度不高,该收尘灰中的氧化钙并不会被烧死,氧化钙仍具有相当的活性,可以进一步水化、碳化制备轻质碳酸钙,这一结论可由酸解实验辅证。

2.2 水化时间对水化过程的影响

图 3~5 为石灰分别水化 2、5、8 h 时样品的电镜图片,可知,水化后生石灰样品中,活性石灰已开始与水发生反应,逐渐分解为小颗粒,与图 2 有本质区别.在水化 2 h 样品中,颗粒开始蓬松,但并未有片状晶体生成,EDS 测试表明其样品中平均

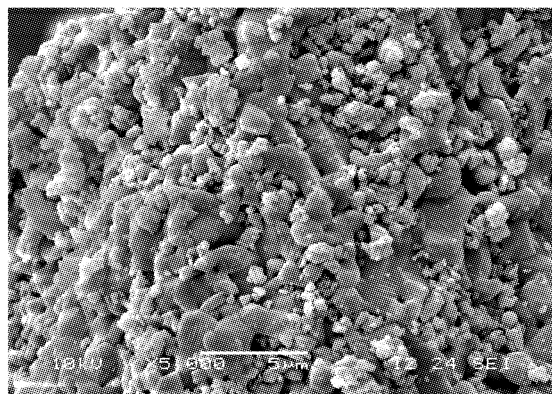


图2 矿样扫描电镜图

Fig. 2 The scanning electron micrographs of core sample  
钙含量为 42.46%, 与原矿中约 45% 的含量已大为降低, 这说明水化 2 h, 水化完成率已经比较高, 但片状晶体的生长尚未完成. 水化 5 h 后, 氢氧化钙结晶开始生长, 并有部分片状晶体生成, 其样品中平均钙含量为 41.45%, 此时水化过程仍在继续, 但从电镜图片来看, 氢氧化钙晶体生成仍不理想. 水化 8 h 后, 绝大部分颗粒都生成了片状氢氧化钙, 其样品中平均钙含量为 40.06%, 这表明仍有部分氧化钙在继续水化, 此时结合电镜图片, 表明水化过程已基本完成.

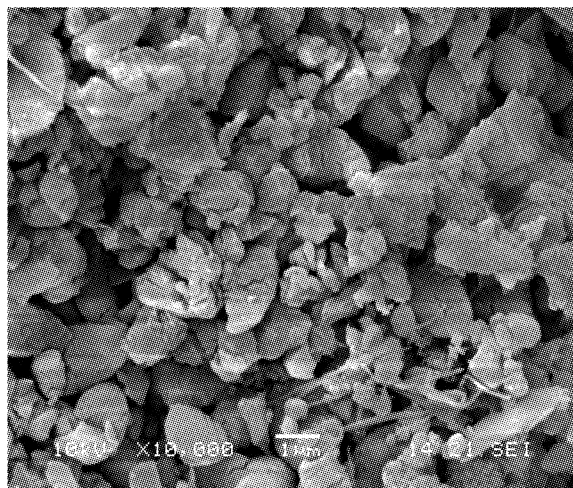


图3 水化 2 h 样品电镜图

Fig. 3 The SEM of hydration samples of 2 h

结合电镜图片和成分分析表明, 在 2 h 水化后, 水化过程已基本完成, 但随着时间的延长, 氢氧化钙晶体生长比较充分. 因此, 最佳的水化区间在 5~8 h 之间, 具体的水化时间可根据工艺来调整.

### 2.3 水化温度对水化过程的影响

生石灰的水化过程会放出大量的热, 但放置一段时间的生石灰其热效应并不明显, 因此初始水化温度对水化过程仍有一定影响, 但这种影响不是决定性的. 实验初始水化温度分别控制为 20、50、100 °C 三个温度段, 水化时间定为 2 h. 图 6 到

图 8 分别为水化后样品的扫描电镜图片.

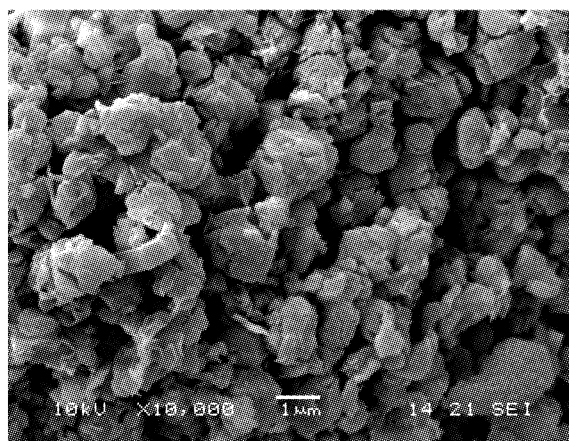


图4 水化 5 h 样品电镜图

Fig. 4 The SEM of hydration samples of 5 h

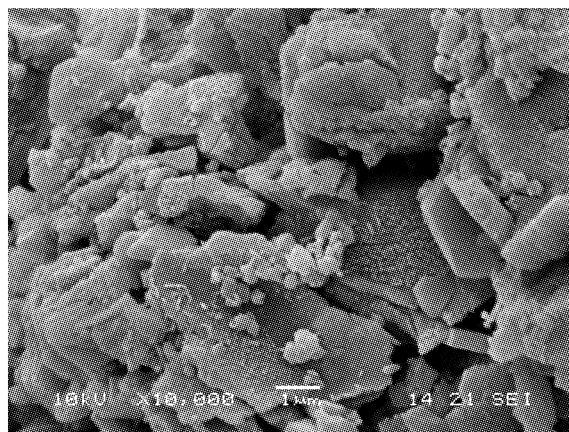


图5 水化 8 h 样品电镜图

Fig. 5 The SEM of hydration samples of 8 h

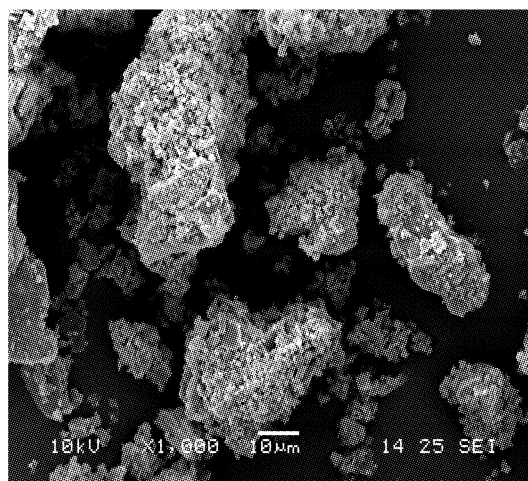


图6 20 °C 水化 2 h 样品电镜图片

Fig. 6 The SEM of 20 °C hydration on samples of 2 h

从电镜图片上可知, 初始水化温度对生石灰的水化有很大影响, 对于新制的生石灰, 由于在很短时间内, 水化温度急剧升高, 可使水化时间大大缩短, 但对于久置的石灰, 使用 100 °C 水进行水化至关重要.

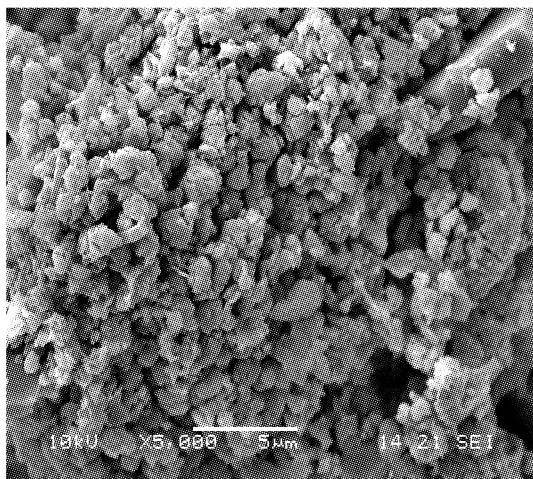


图 7 50 °C 水化 2 h 样品电镜图片

Fig.7 The SEM of 50 °C hydration samples of 2 h

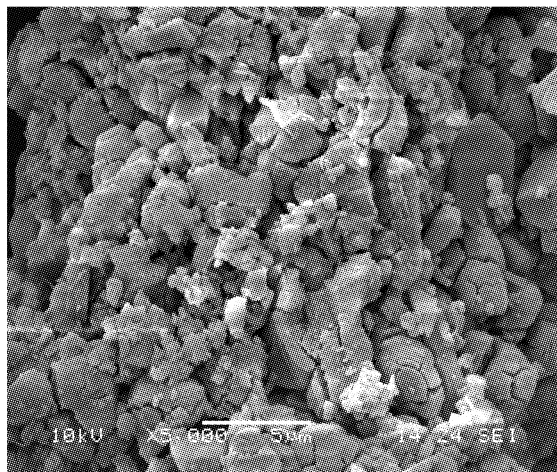


图 8 100 °C 水化 2 h 样品电镜图片

Fig.8 The SEM of 100 °C hydration samples of 2 h

#### 2.4 碳化时间对碳酸钙产品的影响

从表 4 中可观察碳化前 10 min,样品中的钙含量基本与水化样品持平,表明这一过程中碳化反应基本没有发生,二氧化碳仅仅是溶解,在 10~20 min 时间段,钙含量下降很快,表明碳化过程主要集中在这一时间段,在 30、40 min 时碳含量基本变化不大,说明在 20 min 时间点,碳化已经基本结束.

表 4 不同碳化条件下样品中的平均钙质量分数

Table 4 The average content of calcium carbide samples in different conditions

碳化时间/min	10	20	30	40
钙质量分数/%	40.15	37.25	37.29	37.26

在图 9 中,可知一些针状的碳酸钙晶芽在片状的氢氧化钙晶体上生长,但晶体的分散性不好,仍聚集在氢氧化钙晶体上,随着碳化时间的延长,碳酸钙晶体在碳酸水中发生重结晶,此时晶芽逐渐平滑消失,形成球形颗粒,如图 10.

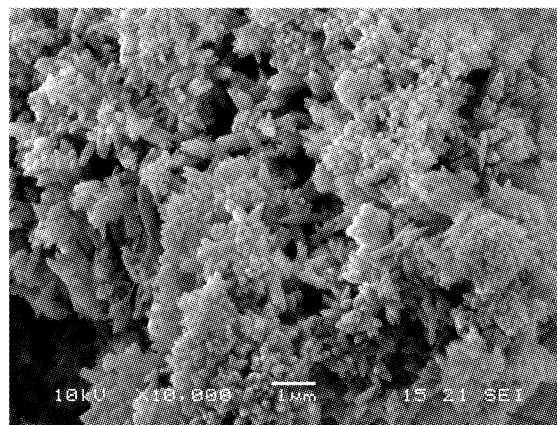


图 9 碳化 20 min 后样品电镜图

Fig.9 The SEM of carbonization samples of 20 min

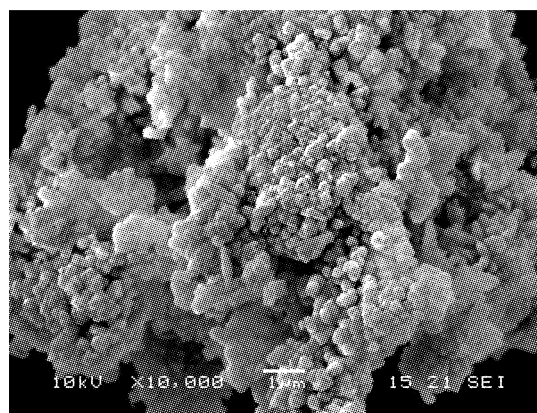


图 10 碳化 40 min 后样品的电镜图

Fig.10 The SEM of carbonization samples of 40 min

针状碳酸钙晶体在用作填料时具有较强的补强作用,因此,碳化时间应控制在 10~20 min 之间为宜,并迅速经行固液分离.

### 3 结 语

本研究分析了生石灰粉磨段收尘灰成分、筛分尺寸及形貌,表明收尘灰具有粒度小、粒度均匀的优点,适合轻质碳酸钙的制备,但其中所含未分解碳酸钙含量过高,对于杂质的分离及碳化具有不利影响.

同时,对生石灰粉磨段收尘灰进行了系统的水化实验研究,考察了水化时间和水化温度对水化过程的影响,并对产物的成分及形貌进行了分析,可得出最佳的水化条件为 100 °C 水化 2 h. 在实际生产过程中,可适当配加一些新烧制的石灰,可不用消耗热能从而达到 100 °C 的水化初温. 最后通过对消石灰的碳化过程研究,表明室温进行碳化,碳化 20 min 后,碳化过程基本完成,此时应迅速经行固液分离,保留碳酸钙的针状晶型.

## 致 谢

感谢攀钢矿业有限公司石灰石矿提供相关矿样与尾气样本。

## 参考文献:

- [1] 韩金荣. 轻质碳酸钙的应用及其发展前景[J]. 石油化工应用, 2009, 28(2): 4-5.  
HAN Jin-rong. The Application and Foreground of Light Calcium Carbonate[J]. Petrochemical Industry Application, 2009, 28(2): 4-5.
- [2] 程庆龙. 浅论轻质碳酸钙的应用与发展[J]. 硅谷, 2010(7): 2.  
CHENG Qing-long. On the Application and Development of Calcium Carbonate [J]. Silicon Valley, 2010(7): 2.
- [3] 陈贤树, 盖国胜, 李华健. 轻质碳酸钙分散、改性装置的研究[J]. 化工矿物与加工, 2004(3): 18-20.  
CHEN Xian-shu, GAI Guo-sheng, LI Hua-jian. Study on Dispersion and Modification Devices of Precipitation Calcium Carbonate [J]. Industrial Minerals And Processing, 2004(3): 18-20.
- [4] 马毅漩. 纳米碳酸钙及其应用[J]. 涂料工业, 2000(10): 39-42.  
MA Yi-xuan. Nano Calcium Carbonate and its Application [J]. Paint & Coatings Industry, 2000(10): 39-42.
- [5] 潘鹤林. 活性  $\text{CaCO}_3$  粉末表面性能研究[J]. 无机盐工业, 1997(1): 11-12.  
PAN He-lin. Surface Active Properties of  $\text{CaCO}_3$  Powder[J]. Inorganic Chemicals Industry, 1997(1): 11-12.
- [6] 胡庆福, 胡晓湘, 宋丽英. 中国碳酸钙工业生产现状及其发展对策[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2004(4): 3-7.  
HU Qing-fu, HU Xiao-xiang, SONG li-ying. The Status and Developing Measures on the Production of Calcium Carbonate in China [J]. China Nonmetallic Mining Industry Herald, 2004(4): 3-7.
- [7] 邱建明, 崔英德. 碳化法生产轻质碳酸钙工艺过程分析[J]. 广州化工, 2001, 29(4): 18-20.  
QU Jian-ming, CUI Ying-De. Technical Process Analysis for the Production of Light Calcium Carbonate by Carbonization [J]. Guang Zhou Chemical Industry and Technology, 2001, 29(4): 18-20.
- [8] 郭华林. 轻质碳酸钙生产设备与工艺的选择[J]. 化工设计通讯, 2000, 26(4): 35-38.  
GUO Hua-lin. The Production Equipment and Process Selection of Precipitated calcium carbonate [J]. Chemical Engineering Design Communications, 2000, 26(4): 35-38.
- [9] 颜鑫, 刘跃进, 王佩良. 我国超细碳酸钙生产技术现状、应用前景与发展趋势[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(4): 38-41.  
YAN Xin, LIU Yue-jin, WANG Pei-liang. Production Technology and Applied Prospect of Superfine Calcium Carbonate [J]. China Powder Science and Technology, 2002, 8(4): 38-41.
- [10] 张春月, 陈英军, 韩恒朝. 我国轻质碳酸钙应用的市场前景[J]. 干燥技术与设备, 2006, 4(1): 21-23.  
ZHANG Chun-yue, CHEN Ying-jun, HAN heng-chao. Application and Market Foreground of Calcium Carbonate in China [J]. Drying Technology & Equipment, 2006, 4(1): 21-23.
- [11] 王小龙. 轻质碳酸钙及其生产工艺[J]. 上海建材, 1999(1): 25.  
WANG Xiao-long. The production process of Light calcium carbonate[J]. Shanghai Building Materials, 1999(1): 25.

## Preparation technology of light calcium carbonate from received flue dust of quicklime powders grinding

*ZHANG Yong<sup>1</sup>, ZHOU Ying-ying<sup>1</sup>, SNEN Yu-ming<sup>2</sup>, LUO Hua-ping<sup>2</sup>, LIU Peng-da<sup>1</sup>*

(1. School of Materials Science and Engineering of Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Lime Stone Mine of Panzhihua Iron and Steel Group Minerals Co., LTD, Panzhihua 617065, China)

**Abstract:** To make full use of the calcium oxide powders resources and reduce the exhaust gas in lime stone production, light calcium carbonate was prepared by carbonization method using received flue dust of quick lime powder grinding as raw material via carbon dioxide gas of the exhaust. The composition and particle distributing of the received flue dust were tested firstly by X-ray electron spectroscopy and sieve method, then the effect of hydration time and temperature on hydration process was studied and the surface morphology was revolved by scanning electron microscope, eventually the carbonization conditions such as time and temperature of the hydration products were determined and the surface morphology of calcium carbonate was also studied. The results show as follows: the optimum conditions are that the received flue dust is hydrated at 100 °C for 5—8 h, then the hydration product is carbonized via carbon dioxide gas of the exhaust for 10—20 min, and the calcium carbonate powders with uniform size distribution are obtained, in which some of particles are needle-like and can be used as plastic reinforcing agent. By this method, the character of produced calcium carbonate powders is matched with the chemistry industry standard of HG/T 2226-2000.

**Key words:** received flue dust; carbonization method; hydration

本文编辑:张 瑞