

超细 CaO 制备与表面改性研究

金鸣林¹ 房永征¹ 王 建² 刘光春²

(1. 上海应用技术学院材料工程系, 上海 200235; 2. 安徽工业大学产业集团公司, 安徽 马鞍山 243000)

摘要:在成功开发以工业石灰为原料, 经破碎、超细粉碎、加热脱水与表面改性生产具有流动性与防潮性的微米级氧化钙新工艺的基础上, 利用现代分析方法考察改性剂的作用机理。优化工艺条件为: 脱水与改性温度为 150℃, 30~60 min; 改性剂选择有机硅, 用量 1.5%。粉碎过程中改性剂的作用机理为: 超粉碎过程中添加有机硅有利于阻止粉碎颗粒之间的团聚和颗粒与辊道之间的粘附, 同时降低了氧化钙吸收水消解作用。通过氧化钙表面活性中心硅氧键的结合以及疏水基团在颗粒表面的紧密排列实现了防潮性与流动性。

关键词: 氧化钙; 脱硫剂; 粉碎; 表面改性

中图分类号: TQ132.32

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)04-0032-03

Modification and preparation of micro-calcium oxide

JIN Ming-lin¹, FANG Yong-zheng¹, WANG Jian², LIU Guang-chun²

(1. Department of Material Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, China;

2. Industrial Group Company of Anhui Industrial University, Maanshan 243000, China)

Abstract: The micro-calcium oxide of fluidity and moisture resistance were successfully developed by the process of the crushing, micro-crushing, water deprivation by heating and surface modification, with industrial calcium oxide as the raw material. The advantageous conditions were like this: water deprivation and surface modification under 150℃, mixing for 30-60 min, with 1.5% of mass ratio of silicoorganic compound (as additive). The surface modification mechanism was following: the agglutination between particles and the adherence between particle and roller road decreased by adding silicoorganic compound during crushing. Meanwhile, water absorption of calcium oxide would be reduced. The fluidity and moisture resistance was achieved by the function of silico-oxygen of activation center and hydrophobic group on the particle surface.

Key words: calcium oxide; desulfurizer; crushing; surface modification

钢铁市场的竞争日趋激烈, 竞争焦点主要在钢材的品种与质量方面。就质量方面分析, 由于钢材中 S、P、O 元素净化程度不高, 容易引起其产品组织不均匀、内裂与表面缺陷等质量问题。为生产低硫 (< 0.005%) 或超低硫 (< 0.001%) 钢^[1-2], 冶金行业积极推广精品钢生产新技术与新工艺, 即铁水炉外精炼喷吹新技术, 以高质量、较低成本的价格参与国内与国际市场竞争。铁水炉外精炼喷吹技术的关键是生产高活性、流动性好、防潮性好的超细氧化钙^[3-4]。由于氧化钙超细粉碎过程中极易吸潮与消解, 因此需要开发超细粉碎与表面改性新工艺, 以解决铁水炉外精炼所需的钙基脱硫剂问题。笔者在成

功地开发该产品的基础上, 利用现代检测方法进一步探讨其改性机理。

1 实验部分

原料石灰组成为: CaO 质量分数 96.3%, MgO 质量分数 0.51%, S 质量分数 0.002%。表面改性剂为有机硅。

样品红外光谱 (IR) 采用 Nicolet 170SX FT-IR, KBr 压片。热分析采用法国 SETARAM S.A. 公司多功能综合分析仪, 分析条件为: 氮气流量为 100 mL/min, 升温速度 5℃/min, 参比物质为 Al₂O₃。

表面改性工艺工业规模的试生产工艺选择为:

原料石灰经过颚式破碎、雷蒙磨超细粉碎提升到夹套加热的双螺旋混合釜内脱水(150℃, 30~60 min), 脱水后定量喷入表面改性剂进行处理, 出料冷却、包装, 工艺流程示意图见图1。

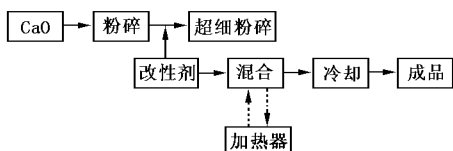


图1 钙基脱硫剂生产工艺示意图

2 实验结果与分析

2.1 工艺布置的特点

工业过程的开发主要考虑两点:一是石灰原料粉碎过程粘辊问题,由于石灰具有吸潮风化与粘附的特性,因此在工艺布置上除了尽可能缩短流程外,需要在超细雷蒙磨粉碎过程中加入适量的改性剂,以解决氧化钙粉碎过程中粘辊降低粉碎效率;二是为防止石灰因吸水硝化引起体积膨胀,破坏表面膜的防水性,因此原料需要先在混合釜中加热脱水,然后喷入改性剂混合,出料冷却。

2.2 氧化钙粉碎特性分析

原料直接采用先破碎,再经雷蒙磨超细粉碎工艺制备的粉体粒度分布见表1。而从IR图发现(图略),粉碎后的样品在3500 cm⁻¹处存在羟基峰,深入分析其来源可以认为是在粉碎的过程中因吸收空气中的水分,使一部分氧化钙转变为氢氧化钙。在800~1500 cm⁻¹范围存在表征碳酸钙的宽带吸收峰,说明原料存在未分解的碳酸钙。在500 cm⁻¹附近为氧化钙特征吸收峰。

表1 改性剂不同用量对粒度分布的影响

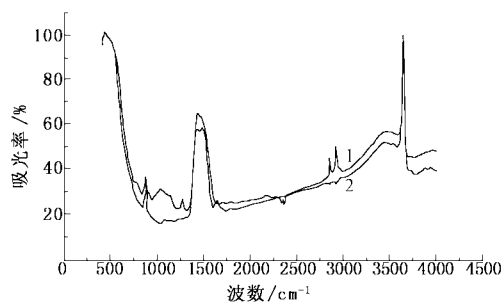
助剂质量 分数/%	粒径分布/%					
	≤45 μm	45~76 μm	76~104 μm	104~154 μm	154~180 μm	≥180 μm
0	23.27	34.73	24.93	9.61	4.90	2.56
0.5	40.40	41.00	16.20	2.00	0.20	0.20
1.0	58.59	25.63	6.72	8.16	0.60	0.30
1.5	95.55	3.56	0.38	0.19	0.19	0.13
3.0	81.86	10.39	5.70	1.41	0.29	0.35

由此可见影响原料氧化钙直接粉碎效果的主要原因是粉碎过程中氧化钙吸水消解生成氢氧化钙粘附磨道,同时氢氧化钙自身的粘结性使粉碎后的颗粒之间发生团聚,导致粒度变大,从而影响粉碎后的粒度分布(铁水炉外精炼工艺要求CaO的粒度88%小于45 μm),因此采用原料直接超细粉碎工艺难以

达到生产要求的粒度分布。

2.3 改性剂对原料粒度分布的影响

加入改性剂使粉碎后粒度分布发生了显著的变化,即细度增加,不同的加入量对粉碎后粒度分布的影响不同,见表1。分析表1数据可以发现改性剂用量与粉碎效果之间呈抛物线变化,用量太少对防止颗粒之间以及颗粒与筒壁之间的团聚和粘附效果差,满足不了工艺规定的粒度分布。改性剂用量多,虽能够实现颗粒的包覆及颗粒与辊道之间的润滑,但容易导致颗粒之间团聚,降低粉碎效率,同时增加生产成本,因此综合考虑选择改性剂的用量为1.5%比较适宜。改性前后样品的IR光谱结构见图2,由图2可以看出与纯氧化钙相比改性样在2800 cm⁻¹处有明显的甲基峰,说明存在改性剂的包覆作用。另一方面在3500 cm⁻¹处改性前后均存在明显的羟基峰,说明即使采用高温脱水与有机物包覆工艺,也不能够完全消除氧化钙的消解现象。

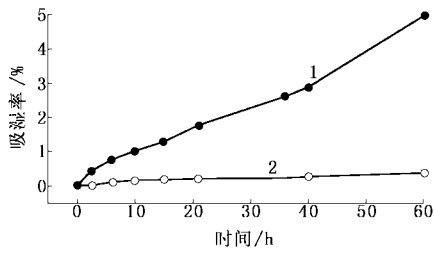


1—样品;2—原料

图2 样品与原料的IR光谱

2.4 改性前后样品吸湿率的变化

考虑到工业生产过程中氧化钙的运输、粉碎与超细粉碎过程存在吸水消解,一旦颗粒经表面改性包覆后封闭在膜内的水分,随消解的进行颗粒的体积增加,将有可能导致包覆颗粒表面膜破裂影响颗粒的防水性与流动性,为此在环境条件下测定了样品的吸湿增重变化,见图3。由图3可以发现,未改性氧化钙粉末的吸湿率随其在环境中暴露的时间呈现出单调上升趋势,相比之下改性后的样品吸湿率基本稳定,变化不大,只是长时间暴露在环境中略有吸湿。为此,工业生产采用两次包覆改性技术,即在超细粉碎过程添加少量的改性剂,主要解决颗粒的粉碎与团聚问题,然后在高温(150℃)下脱水后再补充表面改性剂,实现最终的包覆改性作用,由此降低消解对产品质量的影响。此外,高温有利于改性剂的雾化使颗粒与改性剂之间的包覆作用更均匀。



1—改性前;2—改性后

图 3 氧化钙粉末改性前后在环境条件下的吸湿变化

2.5 样品差热分析

改性后样品的热失重与差热变化规律见图 4、图 5。样品与原料相比在 350℃ 以前失重率仅为 1.5%，主要脱除表面吸附水分。样品在 450 ~ 500℃ 失重变化主要是改性剂的挥发与分解，500 ~ 700℃ 之间的失重变化说明存在少量碳酸钙的分解。

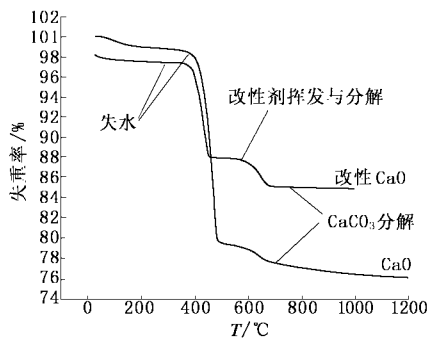


图 4 改性样品与原料的热重分析

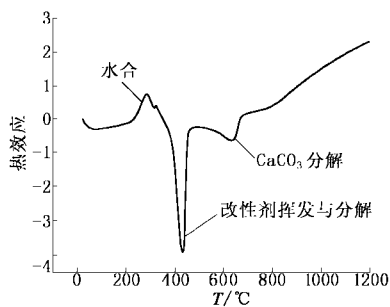


图 5 改性样品与原料的差热变化

样品的差热分析进一步说明了在低温(350℃)脱除表面吸附水分的过程中同时存在一定程度的消解现象,表现为放热。450 ~ 500℃ 之间吸热,反映了改性剂的挥发与分解,与失重变化一致。而高温下吸热变化,说明存在碳酸钙的分解现象。

2.6 改性剂在粉碎过程中的作用机理

依据上述试验现象,并结合文献提出如下氧化钙粉碎与表面改性机理。

(1)随着 CaO 颗粒粉碎的进行和断裂面的生成,在新颗粒的表面上出现不饱和的价键和带有电

荷的结构单元,使细小颗粒处于亚稳的高能状态迫使通过团聚而成为稳定体,因此粉碎与团聚是一个可逆过程。

(2)加入有机硅改性剂后,有机硅分子吸附在颗粒表面的活性中心平衡电荷,从而屏蔽颗粒之间的附聚力阻止粉末之间的团聚,见图 6。有机硅分子中的硅氧键与氧化钙表面的活性中心结合,烷基官能团靠外部紧密排列形成强疏水膜防止内部的氧化钙进一步吸收空气中的水分。

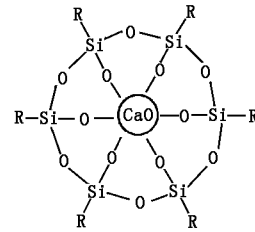


图 6 有机硅分子与氧化钙粒子的表面作用^[5]

(3)在超细粉碎过程中由于 CaO 与筒壁之间的冲击与摩擦而带电,会使颗粒粘附在筒壁表面,产生衬垫包球现象使粉碎效率下降,加入有机硅后可以中和颗粒与筒壁之间的电荷,减少粘附作用提高粉碎效率。

3 结论

(1)工业生产选择雷蒙超细粉碎工艺,辅以有机硅改性剂能够生产出符合铁水炉外精炼喷吹要求的高活性、流动性好的微米级氧化钙粉末。

(2)粉碎过程中添加有机硅不仅有利于氧化钙的粉碎,阻止粉碎后颗粒之间的团聚和颗粒与辊道之间的粘附,而且初步减少了氧化钙吸收环境水分的消解,有利于后续脱水与进一步表面包覆作用。

(3)高温脱水与包覆是保证产品质量稳定,降低氧化钙吸水消解的关键。

(4)有机硅分子与氧化钙颗粒表面活性中心通过硅-氧键与疏水基团在颗粒表面的紧密排列是实现超细氧化钙颗粒防水与流动性的关键。

参考文献

[1] 杨天钧,高征铠,刘述临,等.[J].钢铁,1999,34(1):65-69.
 [2] 王庆祥,林彤.[J].武汉冶金科技大学学报,1998,21(2):138-143.
 [3] 倪红卫,茅洪祥,高元明.[J].武汉科技大学学报,2000,23(2):125-127.
 [4] Iron G A. The Kinetics of Iron Desulfurization with Calcium Carbide and Lime-Magnesium[A]. In: Steelmaking Conference Proceeding[C]. Warrendale, PA: Iron and Steel Society, 1992. 255-260.
 [5] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1995. 140-141. ■