

电石渣动态煅烧及烧结过程的微观结构分析

程 军 周俊虎 刘建忠 周志军 曹欣玉 岑可法

(浙江大学能源洁净利用与环境工程教育部重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘 要 利用管式电炉、X 射线衍射仪、压汞仪和 SEM 扫描电镜研究了电石渣在 1200℃ 高温下动态煅烧及烧结过程中的微观结构变化。发现电石渣主要由含量大于 80% 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及少量 CaCO_3 、 $\alpha\text{-SiO}_2$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶相组成, 高温煅烧后其主要晶相变成 CaO 。在 1200℃ 下煅烧及烧结过程中, 随时间增加电石渣的平均孔径逐渐增大, 比表面积逐渐减少, 总孔容积先增大后减少。高温长时间烧结后, 电石渣表面由许多膨胀变形的类哑铃形 CaO 晶粒结构组成, 且大小均匀、排列有序、边界明显。

关键词 电石渣 煅烧 烧结 微观结构

中图分类号 TK 16 TQ 038

文献标识码 A

文章编号 0438-1157(2003)07-0984-05

MICROSTRUCTURE CHANGE IN DYNAMIC CALCINATION
AND SINTERING OF CARBIDE SLAG

CHENG Jun, ZHOU Junhu, LIU Jianzhong, ZHOU Zhijun, CAO Xinyu and CEN Kefa

(Clean Energy and Environment Engineering Key Laboratory of MOE, Zhejiang University,
Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract The microstructure change in the dynamic calcination and sintering of carbide slag is studied at a high temperature of 1200℃ on a tubular electric furnace with X-ray powder diffractometer, mercury intrusion porosimeter and scanning electronic microscope (SEM). It is found that the main crystal composition of raw carbide slag, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, turns to CaO after calcination at a high temperature. The mean pore diameter of carbide slag increases and the specific surface area decreases all along with increasing experimental time, while the total pore volume firstly increases and then decreases. After intense sintering, the surface of carbide slag is composed of many swelled dumbbell-like CaO particles, similar in particle diameters and arrayed in order.

Keywords carbide slag, calcination, sintering, microstructure

引 言

在炉内煤燃烧过程中使用钙基添加剂脱除 SO_2 等气体污染物, 是实现煤高效清洁燃烧的有效措施之一。长期以来石灰石被广泛用做脱硫剂, 其高温脱硫过程主要包括 CaCO_3 煅烧、烧结以及 CaO 与 SO_2 的硫酸化反应。近年来, 将廉价易得的钙基工

业废渣作为燃煤添加剂应用于炉内脱硫过程成为一种新的趋势, 该技术不仅将废弃物资源化利用, 而且具有节能环保的特点, 已有一些文献对电石渣在煤燃烧过程中的高温脱硫特性进行了报道。周俊虎等^[1]认为将电石渣以 $\text{Ca}/\text{S}=2$ 与入炉散煤掺混, 在链条炉排火床煤层中的脱硫效率达到 23%。程军等^[2]指出电石渣能较好地捕捉在低温 400~500

2003-01-02 收到初稿, 2003-03-28 收到修改稿。

联系人及第一作者: 程军, 男, 29 岁, 博士, 讲师。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (No. G1999022204) 及国家高技术研究发展计划项目 (No. 2002AA529122)。

Received date: 2003-01-02.

Corresponding author: Dr. CHENG Jun.

Foundation item: supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. G1999022204) and the National High Technology Development Program of China (No. 2002AA529122).

℃时煤燃烧过程中释放的有机硫,而方解石能较好地捕捉在高温 700~800℃时释放的无机硫,当二者以一定比例配合时具有比单一组分更好的脱硫效果。刘建忠等^[3]指出,当电石渣中加入某种富含 Na⁺ 的工业废渣时,其燃烧脱硫率得到进一步提高。

由于不同来源的石灰石在不同条件下煅烧形成的孔隙结构具有明显差别,并对其脱硫能力产生很大影响,因此关于石灰石的高温煅烧特性及其微观结构变化已有大量报道,一般认为温度、时间和气氛是影响煅烧和烧结程度的重要因素。郑瑛等^[4]研究结果表明:石灰石在 900℃和 1100℃下煅烧得到的最大比表面积分别为 $27.16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $46.65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,在不同温度下随时间增加,石灰石的比表面积都是先因煅烧而增大,然后因烧结而减少。Lauren 等^[5]认为石灰石在 850℃下煅烧 3 h 得到的 CaO 晶粒表面含有许多直径 $<0.3 \mu\text{m}$ 的微孔、直径 $<0.5 \mu\text{m}$ 的小裂缝、直径 $<3 \mu\text{m}$ 的大孔和长度为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 的大裂缝。Haji-Sulaiman 等^[6]指出,当气氛中 CO₂ 分压力或者石灰石中杂质增加时,石灰石因烧结产生的平均孔径相应增加,而且其比表面积相应减少。武增华等^[7]认为 CaO 晶粒的烧结程度随加热温度升高(由 1000℃到 1200℃)和加热时间延长而加剧。Hanson 等^[8]认为,当 CO₂ 全压为 0.1 MPa 时, CaCO₃ 在 700℃时发生烧结,而石灰浆的烧结温度则更低,在 850℃下加热到 120 min 时 CaCO₃ 和石灰浆因烧结作用比表面积分别降低了 50% 和 86%。但是相比之下,人们目前往往过多关注于电石渣的燃烧脱硫效果,而对其动态煅烧及烧结过程中的微观结构变化却知之甚少,关于这方面的文献报道也甚为少见。实际上,电石渣的组成、结构以及煅烧、烧结、脱硫特性与石灰石存在很大差别,因此有必要对其进行深入研究,以充分利用其特点,更好地发挥效用。本文利用管式电炉、X 射线衍射仪、压汞仪和 SEM 扫描电镜研究了电石渣在 1200℃高温下动态煅烧及烧结过程中的晶相组成、孔隙结构和表面形态变化,发现其平均孔径随时间增加而逐渐增大,比表面积则逐渐减少,而总孔容积是先增大后减少,高温灼烧后电石渣的主要晶相由 Ca(OH)₂ 变成 CaO,表面由许多膨胀变形的类哑铃形 CaO 晶粒结构组成。

1 实验部分

1.1 实验材料

电石渣样品是杭州电化厂用乙炔法生产聚氯乙烯过程中产生的工业废渣,呈浅蓝色且有轻微的刺激性气味。由于电石渣是电石与水反应放出乙炔气后的残渣,其反应方程式为 $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$,故电石渣富含 Ca(OH)₂ 成分且微观结构比较疏松。电石渣的化学组成如表 1 所示,可知其主要成分 Ca(OH)₂ 的含量高达 81%。试验前将空气干燥基的电石渣研磨至粒径为 106~250 μm。

Table 1 Chemical compositions of carbide slag/%

Sample	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
carbide slag	60.98	5.42	3.00	0.19	0.08	0.28	0.07	0.05

1.2 实验方法

利用管式电炉进行电石渣动态煅烧及烧结试验,首先将炉温加热到 1200℃,使炉内空气流量恒定为 $1000 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$,然后将置于小瓷盘内的 100 mg 电石渣样品迅速送入炉内高温区进行灼烧,确定动态取样时间依次为 10、20、30、40、50、60、70、120、300 s,达到设定时间后立即将灼烧样品取出炉外,自然冷却后称量分析。利用 Rigaku D/max-3B 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)对灼烧前后的电石渣样品进行半定量分析,试验时以阶梯扫描方式采集衍射强度数据,扫描速度为 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,阶宽为 0.02° , 2θ 范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$,CuK_α 辐射,用石墨单色器滤除衍射线束中的 K_β 辐射,功率为 40 kV×40 mA。利用美国 Quantachrome 公司生产的 PoreMaster 60 型全自动压汞仪测试了电石渣动态煅烧及烧结样品的比表面积、孔隙率、孔容积和孔径分布,试验中选取汞对固体材料的接触角为 140° ,汞的表面张力为 $480 \times 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。利用 HITACHI S-570 型扫描电子显微镜(SEM)分析了灼烧前后电石渣样品的表面形貌,试验前对样品表面进行了喷金处理以得到清晰的扫描电子图像,试验时加速电压采用 20 kV。

2 实验结果与讨论

2.1 电石渣煅烧及烧结过程的失量分析

在管式炉温 1200℃下电石渣灼烧过程中的分

解失量率如图 1 所示。由于纯净 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 达到离解压 1333 Pa 时的温度仅为 390 °C, 加热至 580 °C 左右就完全失水成为 CaO , 故富含 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的电石渣在 1200 °C 高温下开始加热时就急剧失量, 到 10 s 时分解率达到 17.8%; 到 20 s 时其主要成分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 已基本完成煅烧过程, 电石渣分解失量率达到 29.7%; 其后一直到 120 s 时电石渣分解失量率维持在 30% 左右, 基本上没有发生明显的变化, 这一阶段主要进行的是 CaO 烧结反应, 并且其烧结作用随时间增加而逐渐增强; 当加热时间从 120 s 增加到 300 s 时, 电石渣的分解失量率缓慢增加到 36.4%, 说明这一阶段在 CaO 烧结反应继续加剧的同时电石渣中其他含有 Si、Al、Fe、S 等的无机成分在强热下也发生了分解反应。

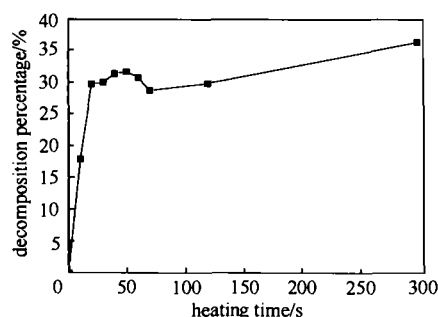


Fig. 1 Decomposition percentage of carbide slag in calcination and sintering process

2.2 电石渣烧结过程前后的晶相组成变化

电石渣原样的 XRD 晶相分析谱图如图 2 所示, 可见其晶相组成为: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量大于 80%; CaCO_3 含量小于 10%; $\alpha\text{-SiO}_2$ 含量约为 2%; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量小于 2%。该样品中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶形完整, 确为真正的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体。新鲜产生的电石渣主要成分为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 但置于空气中一段时间后少量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会与 CO_2 反应生成 CaCO_3 , 故一般在电化厂露天废渣堆放场得到的电石渣中含有少量 CaCO_3 成分。图 3 为电石渣在 1200 °C 下灼烧 300 s 后的 XRD 分析谱图, 可见其晶相主要由 CaO 组成, 原始样品中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 晶相已完全消失。由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在加热至 580 °C 时即能完全分解, 而 CaCO_3 在 800 °C 下也会发生大量分解, 故电石渣中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 晶相在 1200 °C 下灼烧 300 s 时已完全分解, 只剩下煅烧得到的 CaO 晶粒。另外由图 2 和图 3 比较可见, 电石渣原样中含有一定量的非晶态物相, 但其含量在高温灼

烧过程前后变化不大, 因此估计该物相主要是电化厂在用乙炔法生产聚氯乙烯并产生电石渣的过程中混入的一些耐热性的无定形矿物质。

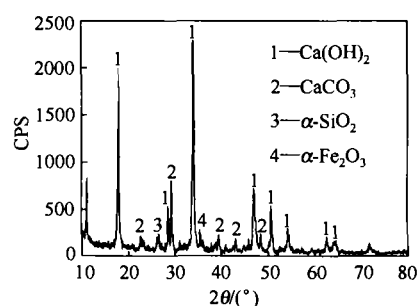


Fig. 2 XRD pattern of raw carbide slag

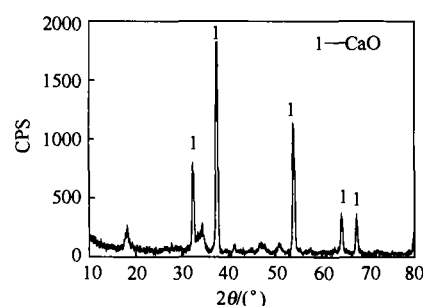


Fig. 3 XRD pattern of carbide slag after heating for 300 s

2.3 电石渣动态煅烧及烧结过程的孔隙结构变化

由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的摩尔体积为 $33.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 CaO 的摩尔体积为 $16.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 可知 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶粒的体积是 CaO 晶粒的 1.95 倍, 因此当电石渣中的主要成分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 受热分解形成 CaO 时便会产生大量的孔隙。电石渣在 1200 °C 下高温煅烧及烧结过程中的孔径分布变化如图 4 所示, 电石渣原样的孔径范围主要为 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$, 其平均孔径为 $0.1463 \mu\text{m}$, 比表面积为 $15.8596 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 总孔容积 (即图中随孔径变化的微分孔容积曲线与横坐标轴所包围的面积) 为 $0.5808 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。由图 1 可知, 当电石渣在 1200 °C 下灼烧 30 s 时, 其主要成分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 已经完全煅烧, 而且煅烧得到的 CaO 晶粒已经开始发生烧结。因此由图 4 分析可知, 在前 30 s 内电石渣先是因 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 煅烧而产生大量孔隙, 其总孔容积相应增加许多, 然后因 CaO 晶粒开始发生烧结作用, 电石渣中原有的以及因煅烧产生的 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 范围内的大量微孔被挤压消失, 使得其平均孔径增大到 $0.3965 \mu\text{m}$, 高于电石渣原样的平均孔径 (如图

5所示)。但此时因烧结作用尚比较轻微,故电石渣中因煅烧产生的许多大于 $0.1\mu\text{m}$ 的中孔和大孔尚未受到挤压,因此电石渣在 1200°C 下灼烧 30s 时得到的总孔容积仍比原始样品高出许多,达到 $0.7848\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (如图6所示)。由于在孔容积相等的情况下微孔的比表面积要远大于中孔和大孔,因此电石渣高温灼烧 30s 时损失的大量 $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ 范围内的微孔的比表面积要比其因煅烧新增加的许多 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 范围内的中孔和大孔的比表面积还大得多,故此时得到的电石渣样品的比表面积反而比其原始样品要低许多,仅为 $7.9135\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (如图7所示)。

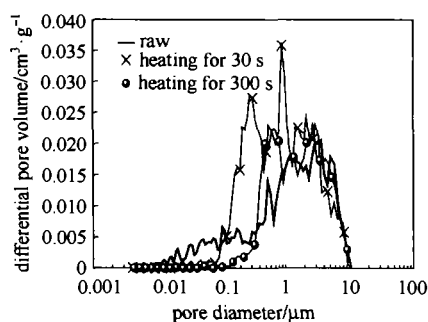


Fig. 4 Pore size distribution of carbide slag in dynamic calcination and sintering process

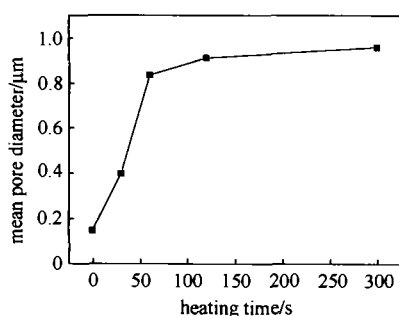


Fig. 5 Mean pore diameter of carbide slag in dynamic calcination and sintering process

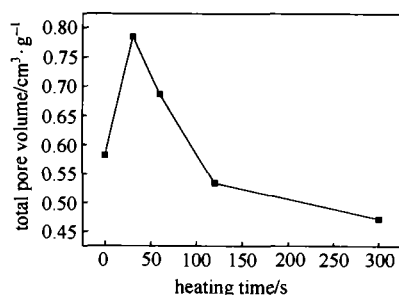


Fig. 6 Total pore volume of carbide slag in dynamic calcination and sintering process

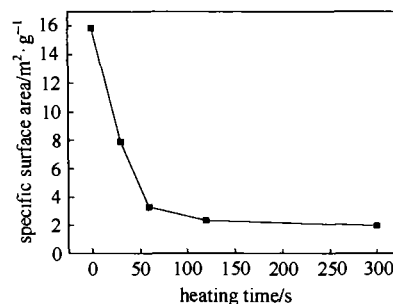


Fig. 7 Specific surface area of carbide slag in dynamic calcination and sintering process

当电石渣高温灼烧时间超过 30s 时, CaO 晶粒的烧结作用随时间增加而逐渐加剧,从而使得 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 范围内的中孔逐渐被挤压而大量消失,导致此时电石渣的平均孔径急剧增大,而比表面积和总孔容积则急剧减少。当灼烧时间达到 120s 时,电石渣的平均孔径增大到 $0.9120\mu\text{m}$ (如图5所示),其比表面积和总孔容积则分别降低到 $2.3364\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.5808\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (如图7和图6所示)。当高温灼烧时间超过 120s 时, CaO 晶粒的烧结反应程度明显减缓,使得此时电石渣的平均孔径只是缓慢增大,而比表面积和总孔容积减少的趋势也大大减缓。当灼烧时间达到 300s 时,电石渣的平均孔径仅仅增大到 $0.9597\mu\text{m}$ (如图5所示),而比表面积和总孔容积也仅降低到 $1.9642\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.4716\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ (如图7和图6所示)。由此从图5~图7可以得到如下规律:电石渣在 1200°C 下高温煅烧及烧结过程中,其平均孔径随时间增加而逐渐增大(先急后缓),比表面积则逐渐减少(也是先急后缓),而总孔容积是先增大后减少。

2.4 电石渣烧结过程前后的表面形态变化

电石渣原样的SEM电镜照片如图8所示,可见其表面由许多分布零乱、大小不均的块状颗粒组成,一些大块颗粒的长度可达 $4\mu\text{m}$,宽度可达 $3\mu\text{m}$ 左右,而许多小块颗粒的粒径仅为 $0.5\mu\text{m}$ 左右,表明颗粒的尺寸差别很大。电石渣原始样品的表面结构疏松,颗粒间不规则地分布着许多尺寸差别较大的孔隙,一些大孔的直径可达 $2.7\mu\text{m}$ 左右,而许多肉眼可见的小孔的直径仅为 $0.3\mu\text{m}$ 左右。根据前面的分析,电石渣在 1200°C 下高温煅烧及烧结过程中,在初始阶段加热到 20s 时其主要成分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒就完全分解成尺寸均匀的 CaO 晶粒,但是随着高温灼烧时间延长, CaO 晶粒的烧结作用逐渐加剧,晶粒逐渐膨胀并长大变粗,少量

距离相近的晶粒之间相互粘连。图 9 为电石渣在 1200 °C 下灼烧 300 s 后的 SEM 电镜照片, 可见其表面由许多因严重烧结而明显膨胀变形的 CaO 晶粒结构组成, 而且颗粒大小比较均匀、排列整齐有序, 这些烧结胀大的晶粒长度为 1.8 μm 左右, 宽度为 0.7 μm 左右, 即长宽比约为 2~3。由于电石渣原始样品的孔隙较多且颗粒间距离较大, 因此 CaO 晶粒虽然经过高温长时间烧结而胀大许多, 但是这些晶粒的边界仍十分明显, 在颗粒间仍较为均匀地分布着一些直径为 1.3 μm 左右的孔隙, 并未出现大量晶粒积聚成团的现象。



Fig. 8 SEM photo of raw carbide slag



Fig. 9 SEM photo of carbide slag after heating for 300 s

3 结 论

(1) 电石渣在 1200 °C 下灼烧到 20 s 时分解失量率达到约 30%, 其主要成分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 已基本完成煅烧过程, 其后 CaO 晶粒的烧结作用随时间增

加而逐渐加剧。

(2) 新鲜电石渣主要由含量大于 80% 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和少量 $\alpha\text{-SiO}_2$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶相组成, 但露天放置时会吸收空气中的 CO_2 生成少量 CaCO_3 晶相, 当电石渣在 1200 °C 下煅烧一段时间后 CaO 变成其主要晶相。

(3) 电石渣原样的孔径范围为 0.01~10 μm , 平均孔径为 0.1463 μm , 比表面积为 15.8596 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 总孔容积为 0.5808 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。在 1200 °C 下高温煅烧及烧结过程中, 其平均孔径随时间增加而逐渐增大, 比表面积则逐渐减少, 而总孔容积是先增大后减少。

(4) 电石渣原样表面由许多分布零乱、大小不均的块状颗粒组成, 且颗粒间不规则地分布着许多大小不均的孔隙。在 1200 °C 下灼烧 300 s 后, 其表面由许多因严重烧结而明显膨胀变形的类哑铃形 CaO 晶粒结构组成, 且颗粒大小均匀、排列有序, 边界明显。

References

- 1 Zhou Junhu, Cheng Jun, Cao Xinyu, Liu Jianzhong, Zhao Xiang, Huang Zhenyu, Cen Kefa. Experimental Research on Two-stage Desulfurization Technology in Traveling Grate Boilers. *Energy*, 2001, **26**: 759—774
- 2 Cheng Jun (程军), Zhou Junhu (周俊虎), Liu Jianzhong (刘建忠), Fan Hongyu (范红宇), Cao Xinyu (曹欣玉), Li Zhenyu (李震宇), Cen Kefa (岑可法). Dynamic Characteristics of Catalytic Clean Coal Combustion with Additives. *Proceedings of the CSEE* (中国电机工程学报), 2002, **22** (9): 128—131
- 3 Liu Jianzhong (刘建忠), Wu Xiaorong (吴晓蓉), Cheng Jun (程军), Zhou Junhu (周俊虎), Cao Xinyu (曹欣玉), Cen Kefa (岑可法). The Desulfurization Characteristics of Industrial Wastes During Coal Combustion. *ACTA Scientiae Circumstantiae* (环境科学学报), 2000, **20** (6): 790—793
- 4 Zheng Ying (郑瑛), Shi Xuefeng (史学锋), Rong Wei (容伟), Zheng Chuguang (郑楚光). The Experimental Study of the Flash Calcination and the Surface Area Development of Dispersed Limestone Particles. *Journal of Huazhong University of Science & Technology* (华中理工大学学报), 1999, **27** (3): 43—45
- 5 Lauren K, Duo W, Grace J R, Lim J. Sulfation and Reaction Characteristics of Nine Limestones. *Fuel*, 2000, **79** (2): 153—163
- 6 Haji-Sulaiman M Z, Scaroni A W. The Calcination and Sulphation Behaviour of Sorbents in Fluidized Bed Combustion. *Fuel*, 1991, **70**: 169—176
- 7 Wu Zenghua (武增华), Kou Peng (寇鹏), Yang Haibo (杨海波), Chen Changhe (陈昌和). Effects of Particle Agglomeration on the Conversion and Kinetic Parameters of Desulfurizers. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* (燃料化学学报), 2001, **29** (3): 273—276
- 8 Hanson C, Tullin C. Sintering of Calcium Carbonate and Lime Mud in a Carbon Dioxide Atmosphere. *Journal of Pulp and Paper Science*, 1996, **22** (9): J327—J331