

石灰消化条件对氢氧化钙活性的影响

谷 丽¹, 刘润静¹, 郭志伟²

(1. 河北科技大学 化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018; 2. 河北省迁安市杨店子高级中学, 河北 唐山 064402)

摘要:为制备高活性、分散性良好的石灰乳,对石灰消化水温、水与石灰的质量比、陈化时间等因素对氢氧化钙活性的影响进行研究,利用激光粒度分析仪和扫描电镜对消化后的产品进行表征。结果表明,当起始消化温度为 84 ℃,水与石灰质量比为 5:1,且不进行陈化时,石灰消化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的分散性较好,活性较高。

关键词:石灰;消化;活性

中图分类号:TQ132.3⁺2 **文献标志码:**A

文章编号:1008-5548(2012)04-0062-05

Effect of Lime Slaking Conditions on Activity of Calcium Hydroxide

GU Li¹, LIU Runjing¹, GUO Zhiwei²

(1. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018;

2. Qianan Yangdianzi Junior Middle-school of Hebei Province, Tangshan 064402, China)

Abstract:In order to prepare the lime milk with high activity and good dispersion, the influence of operating parameters including the slaking temperature, mass ratio of H_2O and lime, aging time on the activity of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was researched. The slaked lime products were characterized by laser particle analyzer and scanning electronic microscope. The results show that the optimizing conditions are that the slaking temperature is 84 ℃, the mass ratio of H_2O and lime is 5:1 without the need for aging. Under this condition, lime milk can reach a higher activity and have a better dispersency.

Key words:lime; slaking; activity

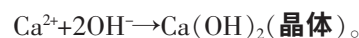
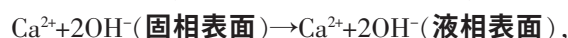
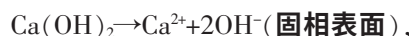
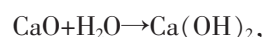
石灰乳一般是在生石灰(主要成分为 CaO)中加水消化生成的,其广泛应用于涂料业、建筑业、制糖业和脱硫领域。在生石灰活性良好的前提下,消化过程的好坏直接关系到氢氧化钙活性的高低^[1]。氢氧化钙活性的高低主要体现在:1)消化过程温升速率的高低;2)消化产物粒径大小;3)消化产物粒径分布范围的宽广。然而,石灰消化过程是氧化钙与水的剧烈反应过程,体系会在瞬时释放出大量的热,这就给以温升法测量活性带来极大的不便,不利于工业测量应用,所以

可以以产物粒径大小和分布作为评价氢氧化钙活性的依据,借助于激光粒度仪和扫描电镜(SEM)进行表征来对消化产物的活性加以研究。若氢氧化钙的粒度较小且分布均匀,则说明氢氧化钙的活性越高,越不易出现返碱现象,从而有利于后续碳化反应的进行及形貌规则的碳酸钙产品的制备^[2]。本文中通过优化石灰消化条件,以提高氢氧化钙的活性,制备出比表面积适宜、粒径分布窄、活性高的消石灰产品。

1 消化理论

生石灰具有水化反应能力,在消化过程中,将一定质量的生石灰在适量的水中进行消化,反应过程中伴随着强烈的放热,同时体系的外观体积会显著增大。这主要是因为 CaO 遇水后,水分子直接进入 CaO 晶格内与其发生水化反应,产生一定的膨胀压力,从而迫使 CaO 分解生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末,在粉粒之间形成空气间隔相,使体积增大为原料的 1.5~2 倍。石灰消化后外观体积增大主要是颗粒间空隙体积大量增加的结果^[3]。

对于石灰消化反应的机理,一般认为是 H_2O 先和 CaO 反应生成 Ca^{2+} 和 OH^- ,然后 Ca^{2+} 与 OH^- 结晶后生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,这属于非催化固-液反应^[4]:



2 结果与讨论

2.1 石灰乳活性的影响因素

在消化过程中,反应条件中各因素间是相互影响的,其相互关系如图 1 所示。

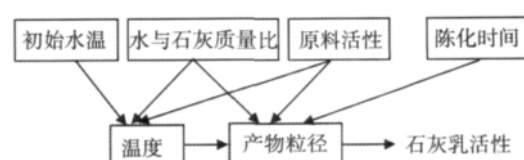


图 1 石灰消化各个影响因素的相互关系

Fig.1 Influence factor relationship of lime slaking

收稿日期:2011-11-19,修回日期:2012-02-29。

第一作者简介:谷丽(1986—),女,硕士研究生,主要从事纳米、微米无机粉体制备技术的研究。电话:15130115062, E-mail:gabb120@yahoo.cn。

在明确石灰消化过程中各影响因素的相互关系后,如果想得到分散性好、活性高的目标产品,就必须通过调节其相关影响因素的参数来达到目的^[6]。石灰乳的活性主要表现在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒的分散性的好坏,分散性愈高,说明氢氧化钙颗粒越细,反应表面积越大。在生石灰活性良好的情况下,对操作条件进行探索,找到最优条件,以得到高活性的氢氧化钙产品^[7]。

2.2 消化温度的影响

实验以石家庄井陉石灰为原材料,其化学组分列于表 1(采用 X 射线荧光分析测定)。

表 1 石灰的荧光 X 射线荧光分析数据
Tab.1 XRF analysis data of lime

化学组分	质量分数/%
MgO	0.454
Al ₂ O ₃	0.619
SiO ₂	1.000
K ₂ O	0.168
CaO	97.350
Fe ₂ O ₃	0.273

将 20 g 石灰在 100 g 水中进行消化,当水的温度分别为 72、80、84℃时,消化产物的粒度分布如图 2 所示。

可以看出,当起始水温低于 80℃进行消化时,消化产物的颗粒分布较宽,消化不完全,这主要是因为反应中产生的蒸气不足以为继续消化提供大量热量,致使颗粒比较粗糙。当起始消化温度升高到 84℃时,反应变得剧烈,这可能是因为在在此温度下消化使得石灰乳沸腾,所释放的热量促使水分蒸发,蒸气吸收了大量的气化潜热,使消化反应维持在一个较高的、恒定的温度下进行,从而保证了优良的消化质量。随着消化温度的升高,颗粒分布越均匀,越能得到高活性的石灰乳^[8]。但是消化水温度也不能太高,温度上升到 100℃会影响消化装置的安全性和稳定性^[9]。

对在 84℃下所得的消化产物进行 X 射线衍射分析,如图 3 所示。图中衍射峰位与氢氧化钙 PDF 卡片基本一致,说明产品为氢氧化钙,且在衍射图上无其它杂质相存在,说明所得产物中氢氧化钙的纯度高。综合以上因素,最终确定起始消化温度为 84℃较合适。

2.3 水与石灰的质量比

水与石灰的质量比(以下简称水灰比)为 3:1、4:1、5:1、6:1、7:1 时的消化产物粒度数据见表 2,粒度分布如图 4 所示。

当水灰比为 5:1 时,消化产物粒度分布均匀,分散性较好。这可能是因为,当消化的水灰比较小(3:1、4:1)时,所得的氢氧化钙产物较黏稠,流动性很差,阻碍了水分子在液-固界面的扩散传质,甚至使消化反应

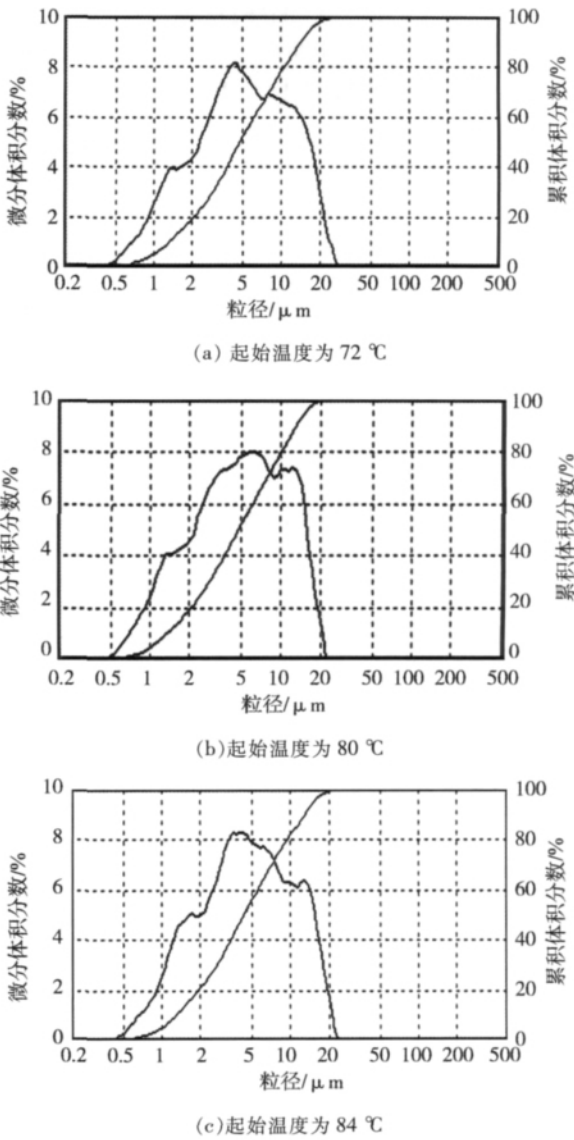


图 2 不同起始消化温度的消化产物粒径分布
Fig.2 Particle size distribution of products slaked at different initial temperature

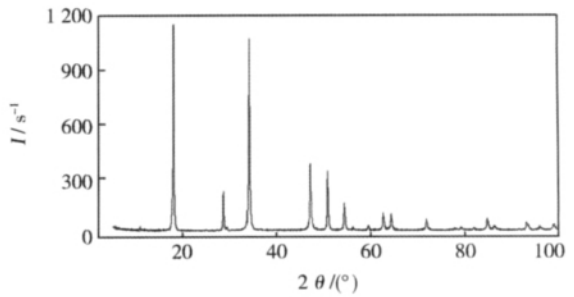


图 3 消化产物的 X 射线衍射谱图
Fig.3 XRD pattern of slaking product of lime

中途停止,因此石灰消化不适宜在低水灰比下进行^[10]。当水灰比为 6:1~7:1 时,氢氧化钙分散不均,这可能是由于水量过多,使石灰乳的流动性比低水灰比时有了明显提高,导致消化温度的降低,消化速度放缓,使液相的过饱和度减小,从而导致所得产物的粒子变粗,影响了分散性和石灰乳质量;另外在实际工业生产

表 2 不同水与石灰质量比时消化产物的粒度分布数据

Tab. 2 Particle size distribution data of products slaked at different mass ratio of water and lime

水与石灰质量比	粒度 $d_{50}/\mu\text{m}$	粒度 $d_{90}/\mu\text{m}$
3:1	4.53	13.37
4:1	5.05	14.46
5:1	3.83	9.61
6:1	4.68	14.50
7:1	4.61	11.28

注：粒度 d_{50} 、 d_{90} 分别为累积体积分数为 50%、90% 时对应的颗粒粒度。

中,过高的水灰比会加重设备和操作两方面的费用^[11]。所以综合考虑,在石灰消化过程中控制水灰比为 5:1 较为适宜。

2.4 陈化时间

将生石灰在 84 °C 的条件下消化,静置不同的时

间将其陈化,分别用激光粒度分析仪和扫描电镜对消化产物的粒度进行表征,结果如图 5、6 所示。

由消化产物的粒度分布和形貌观察结果可以看出,石灰乳的粒径随着放置时间的延长而增大,分散性变差,这主要是因为在此过程中小颗粒会不断溶解,使大颗粒继续长大,并且在此过程中很容易发生团聚现象。这与文献报道的随着陈化时间的延长,氢氧化钙的 X 射线特征衍射峰的尖锐性及峰面积增加,比表面下降的结果是一致的^[12]。由于工业生产中需考虑工业化生产消化彻底从而避免返碱等问题,一般将陈化时间确定在 12 h 左右。

3 结论

通过石灰消化实验,研究起始消化温度、水与石灰的质量比、陈化时间对消化产物的影响,得到以下结论:

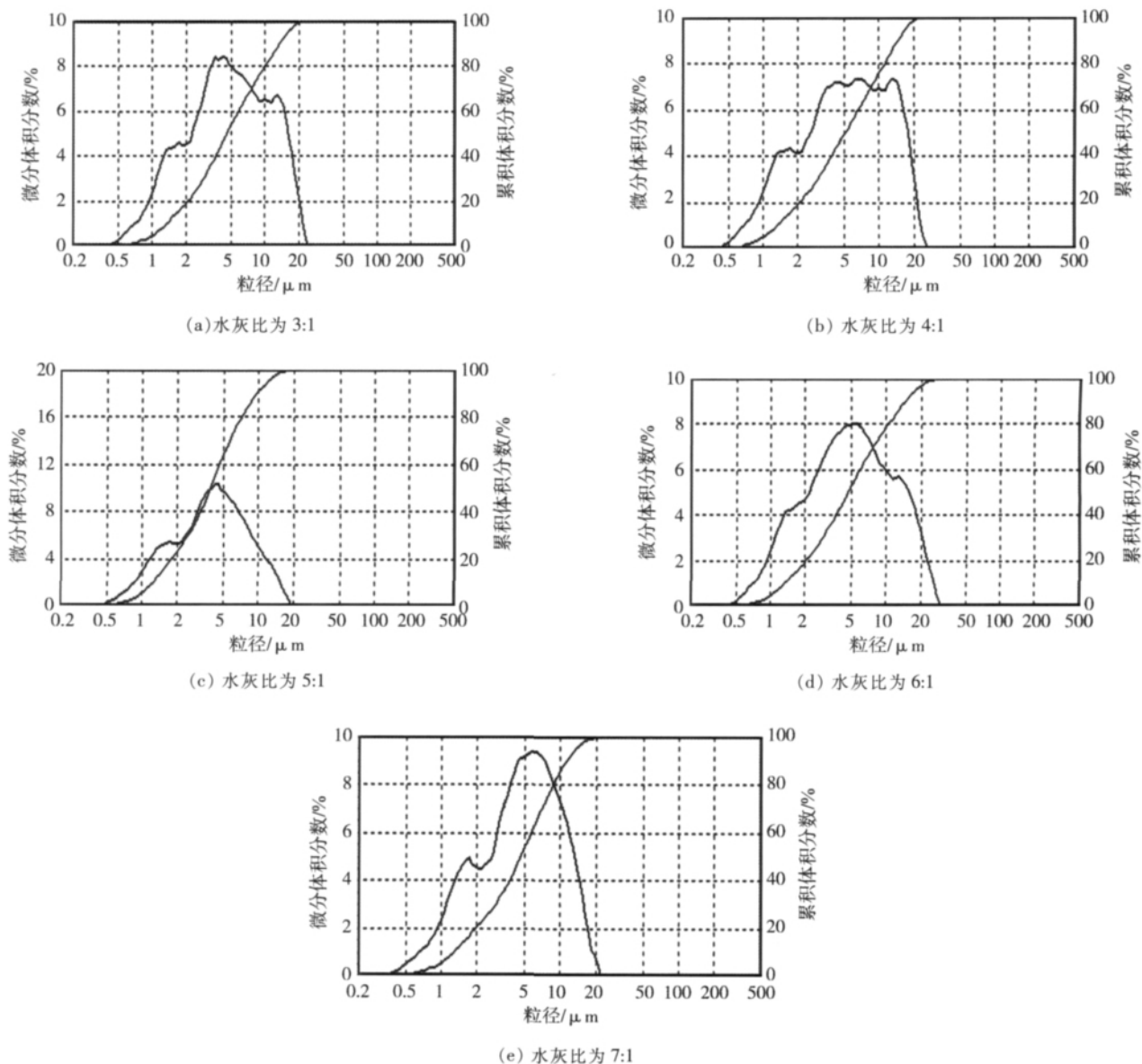


图 4 不同水灰比的消化产物粒度分布图

Fig.4 Particle size distribution of products slaked at different mass ratio of water and lime

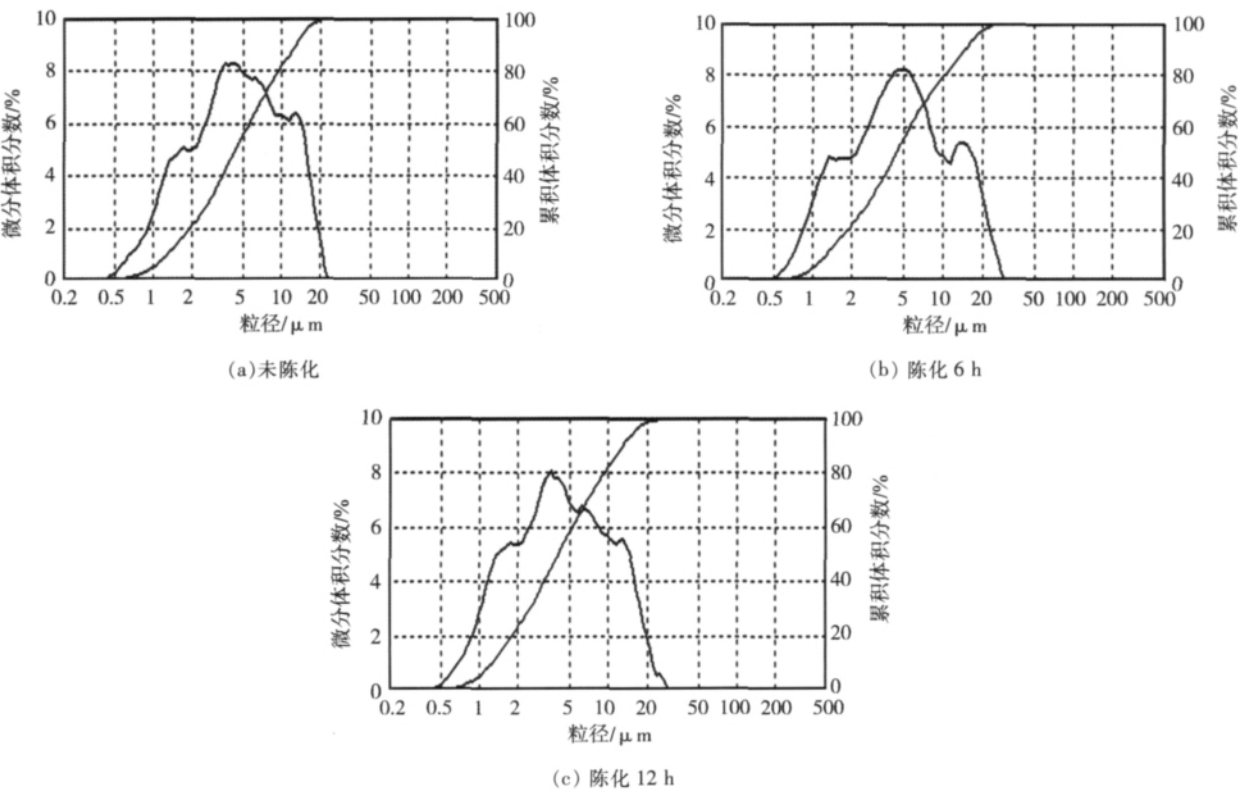


图 5 不同陈化时间的消化产物的粒度分布图
Fig.5 Particle size distribution of products at different aging time

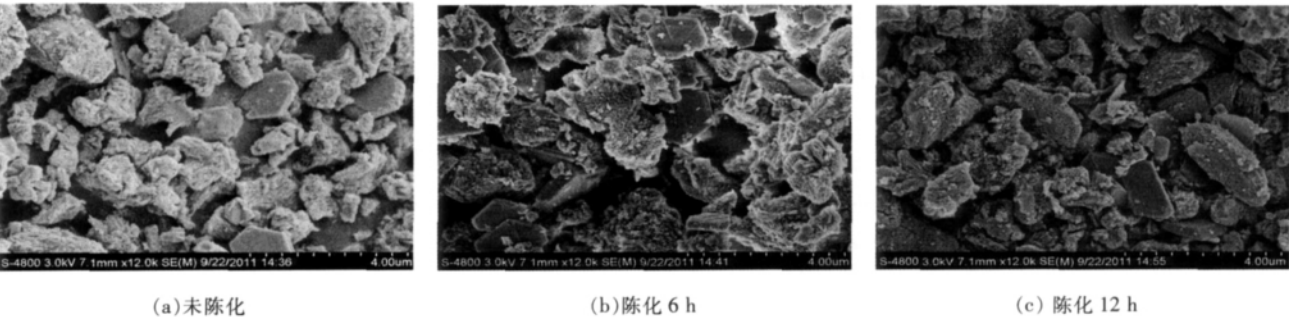


图 6 不同陈化时间的消化产物的扫描电镜图像
Fig.6 SEM images of slaking products of lime at different aging time

1)石灰起始消化温度为 84 ℃时,反应的活性高,得到的消化产物石灰乳较细腻;
2)水灰比低时,反应体系剧烈升温,所得产物较黏稠,使消化难以继续进行;水灰比较高时,导致反应体系温度降低较快,影响升温,最终确定最佳水灰比为 5:1;
3)陈化时间越长,石灰乳活性越低,未陈化所得的石灰乳分散性较好,氢氧化钙活性较高。
消化过程的好坏对石灰乳中主要成分氢氧化钙的活性起着决定性作用,其中消化水温、陈化时间、水灰比都是影响氢氧化钙活性的重要因素,因而通过实验得到适宜的石灰消化控制条件,对提高以石灰乳为原料的涂料、建筑、脱硫等相关产业具有重要意义。

参考文献(References):

[1] 马俊彪, 邓辉鹏. 干法脱硫石灰消化工艺[J]. 华电技术, 2010, 5 (32): 74-79.

[2] 颜鑫, 卢云峰, 周继承. 活性石灰乳生产过程质量控制技术的研究[J]. 无机盐工业, 2008, 8(40): 40-42.

[3] 郭秀建. 脱硫剂特性及石灰消化试验研究[D]. 济南: 山东大学, 2005.

[4] 钟伟飞. 石灰消化工艺参数及氢氧化钙溶解速率实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.

[5] 王轶. NID 消化过程特点及生石灰活性的测定与分析[J]. 中国环保产业, 2006(8): 25-27.

[6] 吴宁生, 高洁. 消化石灰物相分析法[J]. 化学世界, 1966(1): 34-35.

[7] 周积山. 石灰机械消化工艺在碳化煤球生产中的应用[J]. 小氮肥设计技术, 1981(7): 1-7.

[8] BARROS M C, BELLO P M, TORRADO J J. Transforming shells into high purity calcium carbonate[J]. Journal of Cleaner Production, (下转第 69 页)

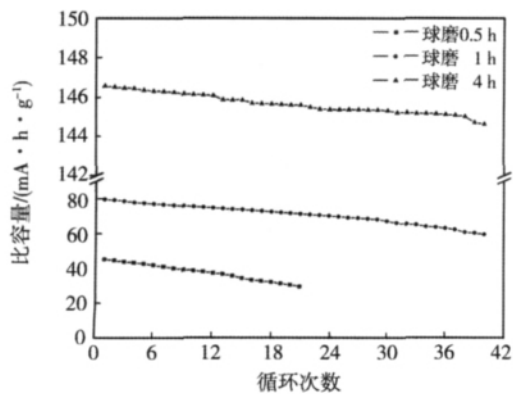


图 5 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 复合材料的循环性能图 (倍率为 0.2 C)

Fig.5 Cycle performances of $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ materials at 0.2 C current

3 结论

以 Li_2CO_3 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料,蔗糖为碳源,通过机械化学活化辅助固相法合成了原位碳包覆的 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 复合材料。通过机械活化不仅使反应物颗粒的细化,达到微米级的均匀混合,而且提高了反应物的活性以利于高温固相反应的进行,最终合成了颗粒均匀、电化学性能优良的 $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ 复合电池材料。

致谢:感谢西南科技大学博士基金项目(编号:09zx7121)对本研究工作的大力支持!

参考文献 (References):

[1] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospholivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1188-1194.

[2] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, MASQUELIER C, et al. Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates[J]. Electrochem Soc, 1997, 144(5): 1609-1613.

[3] FRANGER S, le CRAS F, BOURBON C, et al. LiFePO_4 synthesis routes for enhanced electrochemical performance[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2002, 5(10): A231-A233.

[4] FRANGER S, le CRAS F, BOURBON C, et al. Comparison between different LiFePO_4 synthesis routes and their influence on its physicochemical properties[J]. Power Sources, 2003, 119/120/121: 252-257.

[5] SHIN H C, CHO W I, JANG H. Electrochemical properties of the carbon-coated LiFePO_4 as a cathode material for lithium-ion secondary batteries [J]. Power Sources, 2006, 159(2): 1383-1388.

[6] WANG Deyu, WANG Zhaoxiang, LI Hong, et al. Investigation of reaction processes for synthesis of LiFePO_4 by solid-state reactions [C]// Abstracts of The Electrochemical Society. IMLB 12 Meeting. Thanyavur: B harathi Publicatums and Printers, 2004:306.

(上接第 65 页)

2009, 3(17): 400-407.

[9] 薛绵绵, 周宏铎. 石灰乳活性度的测定[J]. 浙江化工, 1996, 27(4): 35-36.

[10] HENRIQUE H M. SANTOS L C, PARREIRA P M. Production of milk of lime for sugar cane industry: study of factors influencing lime

slaking[J]. Materials Science Forum, 2010, 660/661: 437-442.

[11] POTGIETER S S, STRYDOM C A, GHEEVARHESE O. The effect of ultrasonic energy on lime slaking[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(8): 767-770.

[12] RITCHIE I M, XU B A. The kinetic of lime slaking [J]. Hydro-metallurgy, 1990, 23: 377-396.