



Influence of limestone milling on the preparation of CaO refractory material

## VPLYV MLETIA SUROVINY NA PRÍPRAVU CaO ŽIARUVZDORNÉHO MATERIÁLU

Andrea Miškufová<sup>1</sup>, Tarzícus Kuffa<sup>1</sup>, Tomáš Havlík<sup>2</sup>, Jarmila Trpčevská<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Katedra chémie, <sup>2</sup>Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice,

<sup>3</sup>Ústav materiálového výskumu SAV, Watsonova 47, 043 53 Košice,  
E-mail: [miskuf@hfstud.tuke.sk](mailto:miskuf@hfstud.tuke.sk); [tomhavlik@hfnov.tuke.sk](mailto:tomhavlik@hfnov.tuke.sk)

### Abstract

The influence of limestone from Gombasek site (Slovakia) milling on the CaO refractory material preparation by using of XRD was studied in this work. The vibrational mill VM-4 (Czech Republic) was used for this purpose. Limestone charges of 50 g, 75 g, 100 g and milling time 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 30, 60, 90 min were chosen. The granularity of milled limestone is diminished as well as the amount of structure defects is increased by milling. That is why the diffraction peak intensities are lowered and half-width of diffraction are broadened. The peak intensity to half-width diffraction ratio was studied characteristics. It was shown, that the charge amount increasing is followed by lower disintegration of milled limestone and milling time up to 10 minutes is sufficient for dense CaO clinker preparation with relative bulk density 93 % of theoretical CaO density when burning temperature of 1560 °C is used.

### Keywords:

XRD, diffraction line profile, milling, limestone, lime, CaO, granularity, specific surface

### 1. Úvod

Rýchly rozvoj a intenzifikácia jestvujúcich technológií má za následok aj intenzívny výskum s cieľom nájsť efektívne spôsoby prípravy nových materiálov. Deje sa tak aj v oblasti žiaruvzdorných materiálov, kde sa popri klasických materiáloch po istom útlme opäť zaznamenáva čoraz výraznejšia snaha o využitie CaO ako žiaruvzdorného materiálu. Dôvody pre túto snahu možno zhrnúť nasledovne:

- bohaté zastúpenie CaO v prírode vo forme vápenca CaCO<sub>3</sub>;
- vysoká žiaruvzdornosť (teplota tavenia ~2600 °C);
- vysoká termodynamická stabilita v prítomnosti uhlíka pri vysokých teplotách, čo je dôležitá vlastnosť pri prídavku uhlíka k žiaruvzdornému materiálu na zvýšenie odolnosti voči metalurgickým troskám;
- schopnosť viazať nekovové inklúzie z ocele;
- nízky tlak nasýtených pár CaO pri zvýšených teplotách, čo je faktor, rozhodujúci v sekundárnej metalurgii ocele pri využití vákuových technológií [1].

Dôvody, pre ktoré doteraz nedošlo k rozšíreniu využitia CaO ako efektívneho žiaruvzdorného materiálu, sú hlavne v jeho nízkej hydratačnej odolnosti a tiež v nízkej koróznej odolnosti voči niektorým metalurgickým troskám

[1]. Napriek tomu možno zaznamenať čoraz zvyšujúcu sa snahu výskumníkov aj producentov o zvládnutie týchto problémov a uvedenie CaO ako efektívneho žiaruvzdorného materiálu na trh a jeho aplikáciu hlavne v hutníckom priemysle.

Existuje viacero spôsobov prípravy CaO žiaruvzdorného materiálu a práve jeden z nich by mohol spočívať v kontrolovanom mletí východzej suroviny, lisovaní (bricketácii) a následnom výpale pri vysokých teplotách (~1500 – 2100 °C). Ako surovinu možno použiť CaCO<sub>3</sub>, CaO alebo Ca(OH)<sub>2</sub>.

Ako už bolo spomenuté, najväčším problémom brániacim širšej aplikácii CaO žiaruvzdorného materiálu, je jeho výrazná schopnosť hydratácie. Ukázalo sa, že proces hydratácie závisí od merného povrchu CaO, a je teda priamo spojený s pórovitosťou a objemovou hmotnosťou materiálu. Znížením merného povrchu je tak možné okrem iného zvýšiť aj hydratačnú odolnosť CaO. Ďalším z možných prvkov, kontrolujúcim rýchlosť hydratácie je veľkosť zŕn CaO, z čoho vyplýva tiež snaha riadeným výpalom získať dobre vyvinuté zrná CaO, a tým zredukovať povrch prístupný vlhkosti. Inou cestou, ako stabilizovať zrná CaO, sú prídavky rôznych anorganických a organických látok k východzím materiálom, prípadne povlakovanie hotových stavív vhodnými materiálmi (napr. tenký film CaCO<sub>3</sub>, hydrofóbna kvapalina, PVC, smola a podobne).

Pravdepodobne najdôležitejším faktorom pre vznik hutného CaO slinku s vysokou objemovou hmotnosťou, blížiacou sa teoretickej hustote CaO (3.345 g.cm<sup>-3</sup>) je príprava kvalitného surového výlisku z vhodne upraveného štartovacieho materiálu. Preto sa v tejto práci venuje pozornosť dobe mletia vápenca, ako vstupného prírodného materiálu pre výrobu CaO žiaruvzdorného materiálu. Mletie značne ovplyvňuje reálnu štruktúru materiálu a preto sa k tomuto štúdiu použila metóda rentgenovej difrakcie, umožňujúca sledovať tieto zmeny s vysokou výpovednou hodnotou [6-8].

### 2. Experimentálna časť

Pre experimenty štúdia závislosti doby mletia na vznik a spekavosť CaO ako žiaruvzdorného materiálu sa použil prírodný vápenec z lokality Gombasek, ktorého chemické zloženie bolo nasledovné: 54.12 % CaO, 0.61 % MgO, 0.87 % SiO<sub>2</sub>, 0.6 % R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 43.35 % strata žiarom. Rtg difrakčná fázová kvalitatívna analýza preukázala prítomnosť jedine kalcitu CaCO<sub>3</sub>, index JCDPS 5-586.

Mletie sa realizovalo vo vibračnom laboratórnem mlyne VM 4. Použili sa tri navážky vápenca pre mletie: 50, 75 a 100 g a doby mletia: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 15, 30, 60 a v jednom prípade 90 minút.

Pomleté vzorky sa podrobili meraniam na rtg difraktometri DRON 2,0 (Techsnabexport, ZSSR), žiarenie  $\text{CoK}\alpha$ . Študovala sa difrakcia (104) vápenca, reprezentujúca 100 % relatívnu intenzitu. V jednej sade vzoriek sa použila metóda vnútorného štandardu za prídavku 50 % hmot. kremeňa  $\text{SiO}_2$  ku meranej vzorke mletého vápenca, ktorý nekoinciduje na meraných polohách s difrakciami vápenca. Ukázalo sa, že nie je významnej zmeny pri porovnávaní nameraných hodnôt čistého vápenca a vápenca s primiešaným kremeňom; naopak, občas došlo k miernemu rozptylu nameraných hodnôt pri použití vnútorného štandardu, pravdepodobne vplyvom nedokonalnej homogenizácie, pretože pomleté vzorky majú už relatívne veľký a aktívnejší povrch, čím zrejme dochádza k istým fyzikálnym interakciám medzi vápencom a kremeňom. Zrovnateľnosť jednotlivých sád meraní sa zabezpečilo pomocou vonkajšieho štandardu, ktorý v tomto prípade reprezentovala vzorka vstupného nemletého vápenca. Odchýlky boli však aj tak veľmi mierne a pohybovali sa v rozmedziach do 10 % nameraných číselných hodnôt inegrálnych intenzít.

Mletím skúmaného vápenca dochádza minimálne k dvom javom: zmenšovaniu zrnitosti a nakopeniu porúch. Toto sa prejavilo postupným znižovaním vrcholovej intenzity difrakcií a zároveň ich rozširovaním. Pozadie difrakčného záznamu sa prakticky nemenilo, alebo len v medziach možných prístrojových chýb. Preto sa rozhodlo, že sledovanou hodnotou bude pomer vrcholovej intenzity difrakcie (104) ku jej šírke v polovičnej výške. Takto získané hodnoty sa zachytili do grafických závislostí a vyhodnocovali sa.

Na mletých vzorkách z navážky na mletie 100 g (t.j. "najmenej pomleté") sa určil merný povrch metódou BET.

Pomleté vzorky vápenca sa podrobili analýze veľkosti častíc na laserovom rastersedimentografe Sympatec Helos. Ako sledované hodnoty sa vybrali hodnoty  $Q(10)$  a  $Q(63)$ , t.j. percentuálne zastúpenie častíc o veľkosti pod 10, resp. 63  $\mu\text{m}$  vo vzorke.

Pomleté vzorky vápenca sa lisovali do štandardných lisovacích teliesok o rozmere  $60 \times 10 \times 10$  mm tlakom 100 MPa. Vzorky pripravené z navážky 50 g a 100 g sa spekali v laboratórnej superkantalovej odporovej peci kontrolovaným ohrevom rýchlosťou ohrevu 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , resp. 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Pri max. teplote 1560  $^{\circ}\text{C}$  boli vzorky ponechané 2 hodiny a na teplotu okolia sa ochladzovali rýchlosťou 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Na surových vylisovaných, ako aj na vypálených telieskach sa stanovila objemová hmotnosť.

### 3. Dosiahnuté výsledky a ich diskusia

Na obr. 1 je pre ilustráciu zobrazený skutočný vzhľad nameraných difrakcií (104) $_{\text{CaCO}_3}$  v mierke 1:1. Pre všetky navážky na mletie sa zobrazili difrakcie pri medzných hodnotách 1 a 60 minútach mletia.

Získané hodnoty, reprezentujúce difrakcie (104) každej mletej vzorky v závislosti od doby mletia sú zobrazené na obr. 2

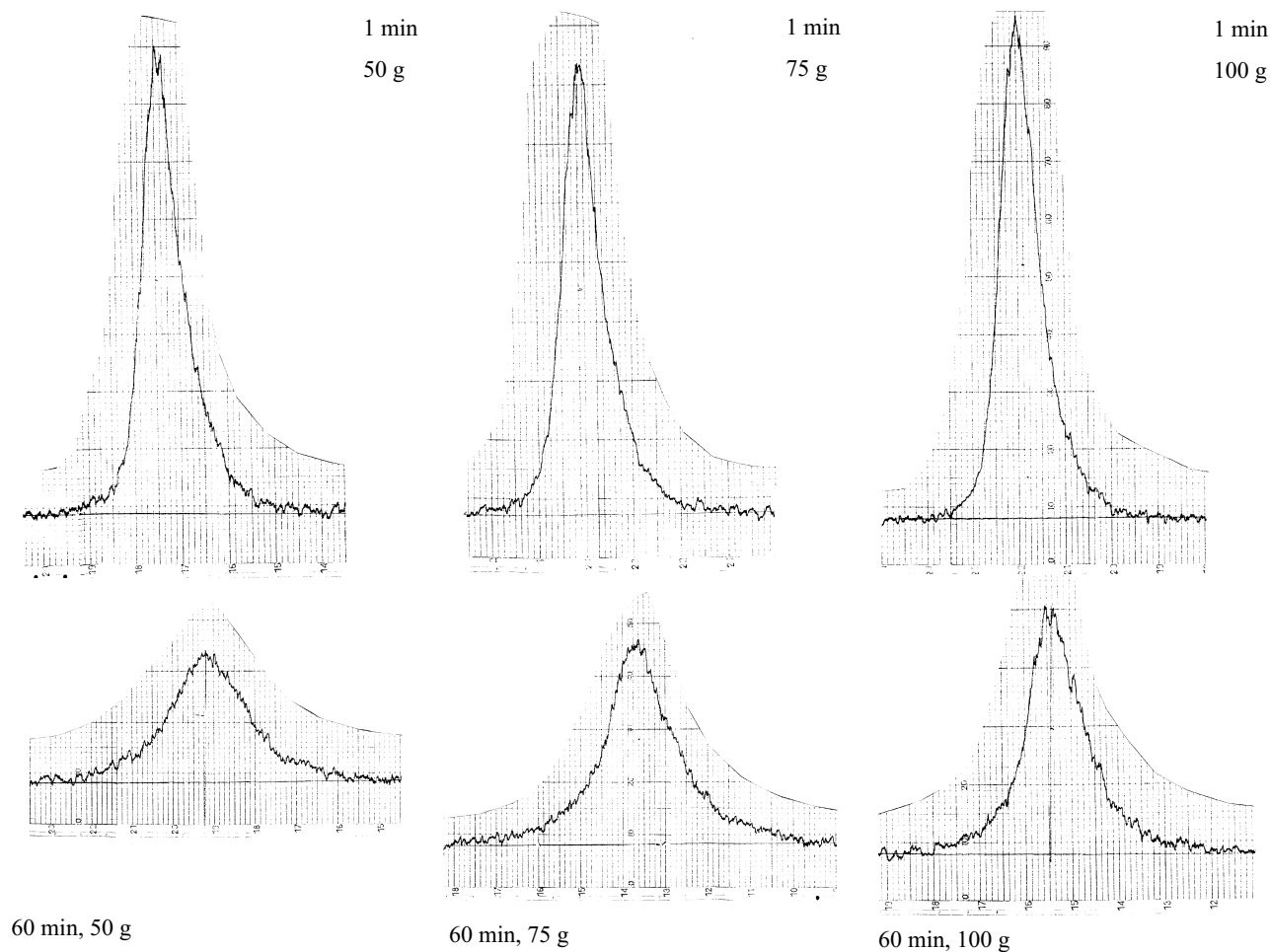
Z obr. 2 vyplýva, že v závislosti od stúpajúcej doby mletia dochádza k zmene profilu difrakčných čiar, pričom sa vrcholová intenzita difrakcií znižuje a zároveň dochádza k ich rozširovaniu, čo môže byť prejavom najmä dvoch efektov: zmenšovania zrnitosti mletého materiálu a pribúdania porúch v štruktúre. Je logické, že pri menšej navážke vsádzky pre mletie dochádza k väčšej koncentrácii energie na materiál, a tým aj k jeho väčšej deštrukcii tak, ako to potvrdzujú obr. 1 a 2.

Z praktického hľadiska je proces mletia jeden z najdrahších prevádzkových ukazovateľov. Je preto na mieste otázka efektívnej doby mletia a efektívnej navážky. Obr. 3 zobrazuje prvú deriváciu kriviek z obr. 2. Obecne predstavuje prvá derivácia funkcie rýchlosť - v tomto prípade sa teda jedná o rýchlosť zmeny difrakčnej charakteristiky, ktorá je vlastne odrazom zmenšovania zrnitosti a/alebo koncentrácie porúch.

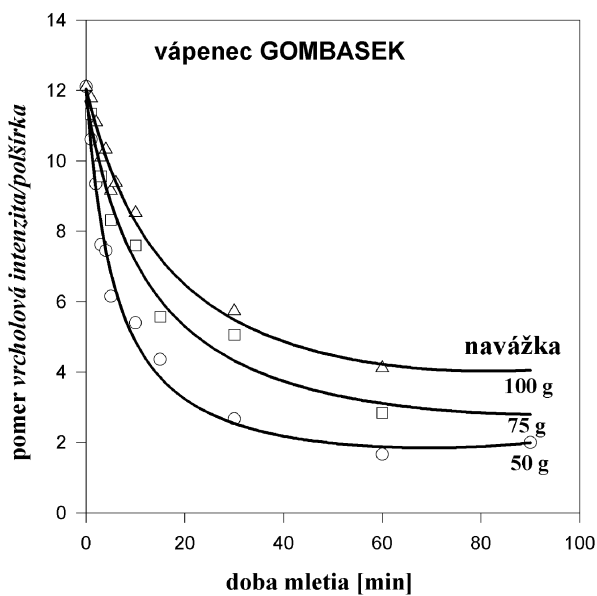
Získané funkcie naznačujú, že k maximálnemu efektu mletia dochádza v prvých minútach mletia. Z obr. 2 už vyplývalo, že o stupni deštrukcii materiálu pochopiteľne rozhoduje aj množstvo vsádzky na mletie. Z obr. 3 však vyplýva, že rýchlosti postupu štruktúrnych zmien mletého vápenca sa stretnú po desiatich minútach nezávisle od navážky vo zvolenom rozmedzí. Toto je veľmi dôležitý poznatok, keďže z ekonomického hľadiska mletie spotrebuje až 5 % celkových nákladov na proces [2-4] a vzhľadom na to, že sa jedná o veľkotonážny proces, každé skrátenie doby mletia prinesie obrovský ekonomický efekt.

Pre potvrdenie meniaceho sa vplyvu navážky pre mletie na štruktúrnu charakteristiku sa získala závislosť vplyvu množstva mletého materiálu na túto charakteristiku pri strednej stanovenej dobe mletia 5 minút, ktorá je zobrazená na obr. 4. Vyplýva z nej, že zvyšovaním množstva vstupnej suroviny na mletie sa pravidelne znižuje stupeň dezintegrácie mletého materiálu. Pri porovnaní dosiahnutých sledovaných charakteristík po spekaní mletého vápenca táto závislosť môže poslúžiť najmä na stanovenie optimálnej vsádzky pre mletie.

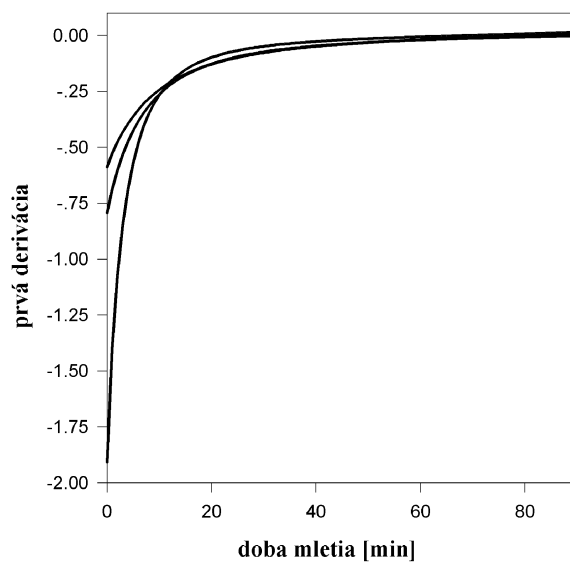
Dôležitou otázkou je stanovenie podielu veľkosti častíc a štruktúrnych porúch na vzhľad difraktogramu mletého vápenca. Prvá otázka, na ktorú bolo potrebné zodpovedať je, či nedochádza k relaxácii, ktorá by bola reprezentovaná vzhľadom difraktogramu. Je pochopiteľné, že pokiaľ by tomu tak bolo, bolo by veľmi zaujímavé urýchliť dobu medzi ukončením mletia a lisovaním, resp. spekaním, pretože takto nabudená vzorka by sa mala zrejme ochotnejšie znovu integrovať. Okrem veľkého množstva energie, preneseného z mlecích telies na mletý materiál behom procesu vzniká pri mletí aj veľké množstvo tepla. Po 90 minútach mletia 75 g navážky sa namerala okamžite po mletí teplota mletého vápenca rovná 115  $^{\circ}\text{C}$ . To by indikovalo, že počas mletia môže na kritických miestach kontaktu mletého materiálu a náplne mlyna lokálne vystúpiť na podstatne vyššiu hodnotu, prípadne až na teplotu rozkladu vápenca. Je treba však povedať, že difraktogram mletého materiálu neprekúžal prítomnosť žiadnej novej fázy, avšak vzhľadom na obmedzenú



Obr. 1. Skutočný vzhľad difrakcií  $(104)_{\text{CaCO}_3}$  v mierke 1:1 pre všetky navážky pre mletie a medzné hodnoty doby mletia

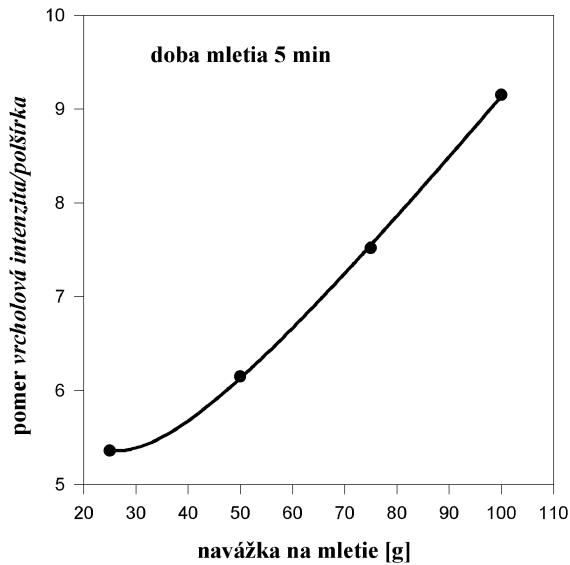


Obr. 2. Zmena pomeru vrcholovej intenzity a pošírky difrakcie  $(104)_{\text{CaCO}_3}$  v závislosti od doby mletia pre jednotlivé mleté množstvá vápenca

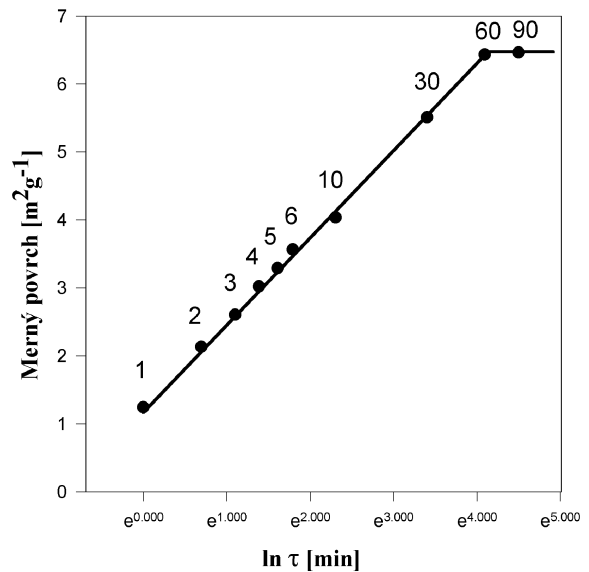


Obr. 3. Prvé derivácie funkcií z obr. 2

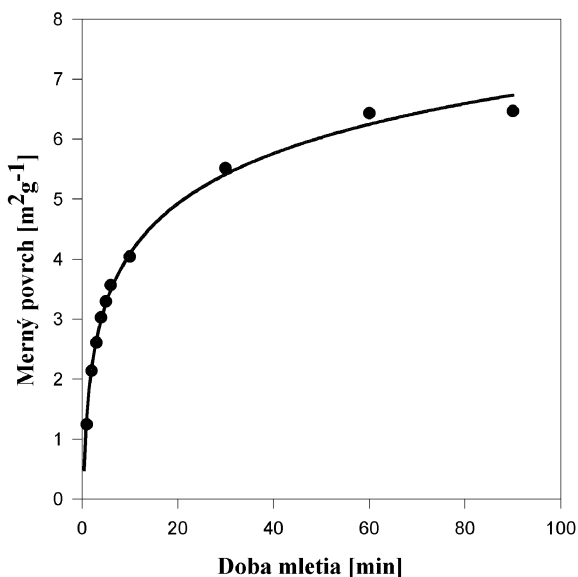
citlivosť metódy nie je vylúčené, že lokálne a v malých množstvách nejaká nová fáza nepribudla.



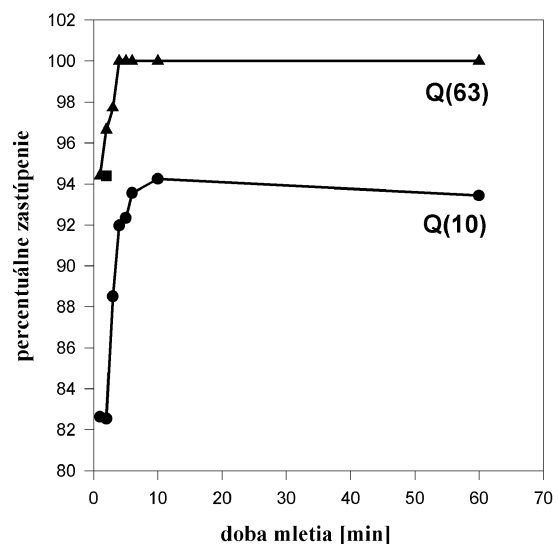
Obr. 4. Závislosť stupňa dezintegrácie mletého materiálu od množstva vsádzky pre mletie



Obr. 6. Závislosť hodnoty logaritmu merného povrchu od doby mletia



Obr. 5. Závislosť hodnoty merného povrchu od doby mletia



Obr. 7. Závislosť parametrov  $Q(10)$  a  $Q(63)$  distribučných funkcií zrnitosti v závislosti od doby mletia

Možnosť prípadnej relaxácie štruktúry sa zisťovala meraním tej istej vzorky v jednodňových intervaloch počas 8 hodín a dva razy po ďalších 12 hodinách. Z meraní vyplynulo, že nedošlo k žiadnej badateľnej zmene tvaru, ani veľkosti študovanej difrakcie  $(104)_{CaCO_3}$ . Možno sa teda domnievať, že z tohoto hľadiska nedošlo k relaxácii mletého vápenca.

Vplyv doby mletia na veľkosť merného povrchu je dokumentovaná na obr. 5.

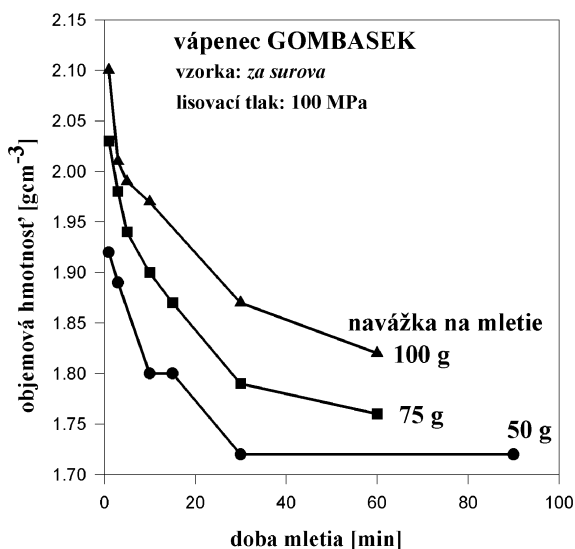
Pri analýze tejto závislosti sa prišlo na to, že túto funkciu možno popísať logaritmicky tak, ako to zobrazuje obr. 6.

Zatiaľ sa uspokojivo nevysvetlilo, prečo táto závislosť veľmi presne kopíruje logaritmus doby mletia. Isté je, že po hodine mletia už prakticky nedochádza k ďalšiemu zväčšovaniu merného povrchu a teda zdrobňovaniu.

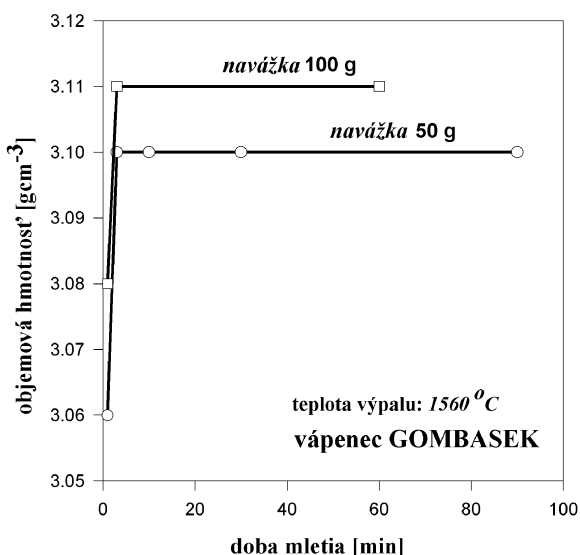
Aj krivky rozsevu mletých materiálov poukazujú na to, že k najintenzívnejšiemu mletiu dochádza v prvých minútach mletia, obr. 7. K vyhodnoteniu rozsevu sa použili ukazovatele  $Q(10)$  a  $Q(63)$ , ktoré reprezentujú percentuálne zastúpenie podielu zŕn pod 10, resp. 63  $\mu\text{m}$  vo vzorke. Ako je vidno, po 10 minútach mletia sa vzorka ďalej nedezintegruje.

Takto pripravené a charakterizované vzorky boli podrobené lisovaniu a spekaniu už popísaným spôsobom. Závislosti objemovej hmotnosti surových vzoriek od doby mletia sú zobrazené na obr. 8, závislosti objemovej hmotnosti vypálenej vzorky od doby mletia sú zobrazené na obr. 9.

Porovnanie závislostí množstva navážky pre mletie na obr. 8 potvrdzuje už zistený fakt, že väčšia navážka má za následok menší mlecí účinok, pričom sa objemové hmot-



Obr. 8. Závislosti objemovej hmotnosti surových vzoriek od doby mletia



Obr. 9. Závislosti objemovej hmotnosti vypálených vzoriek od doby mletia

nosti lisovaných surových vzoriek zvyšovali so zvyšujúcou sa navážkou a znižovali so zvyšujúcou sa dobou mletia.

Opačný charakter vykazujú priebehy objemových hmotností vypálených vzoriek, ktoré po dobe mletia 3 - 5 minút dosahujú plateau maximálnej objemovej hmotnosti.

Mohlo by sa zdať, že porovnanie závislostí objemovej hmotnosti surových a vypálených vzoriek v závislosti od času, zobrazených na obr. 8 a 9 je nelogické, pretože majú inverzný charakter. Toto možno vysvetliť tým, že mletím surovej vzorky pri nízkych časoch mletia sú v objeme zastúpené veľké aj malé častice. Tieto celistvejšie vyplňajú celkový objem tým, že menšie častice sa dostanú do priestorov medzi väčšími. Po zlisovaní sa takto získa vyššia hodnota objemovej hmotnosti. Pokiaľ sú v objeme častice malé a v podstate uniformnej veľkosti, nedochádza

k vyplniti priestoru medzi nimi, následkom čoho sa získajú nižšie hodnoty objemovej hmotnosti za surova. Túto úvahu potvrdzuje aj mikroskopické štúdium vzoriek mletých rôznymi dobami, reprezentované obr. 10.

Vzorka mletá krátku dobu - 1 minútu sa skladá z častíc rôznej veľkosti a zároveň sú zrná ohraničené ostrými hranami. S postupom mletia sa zrná zmenšujú a hrany zrn sa zaoblňujú. Pri vyšších dobách - 60, resp. 90 minút mletia drobné častice tvoria zhluky, skladajúce sa z častíc prakticky rovnakej veľkosti.

#### 4. Záver

Z výsledkov štúdia vplyvu mletia vápenca z lokality Gombasek, určeného na prípravu CaO žiaruvzdorného materiálu vyplývajú nasledovné závery:

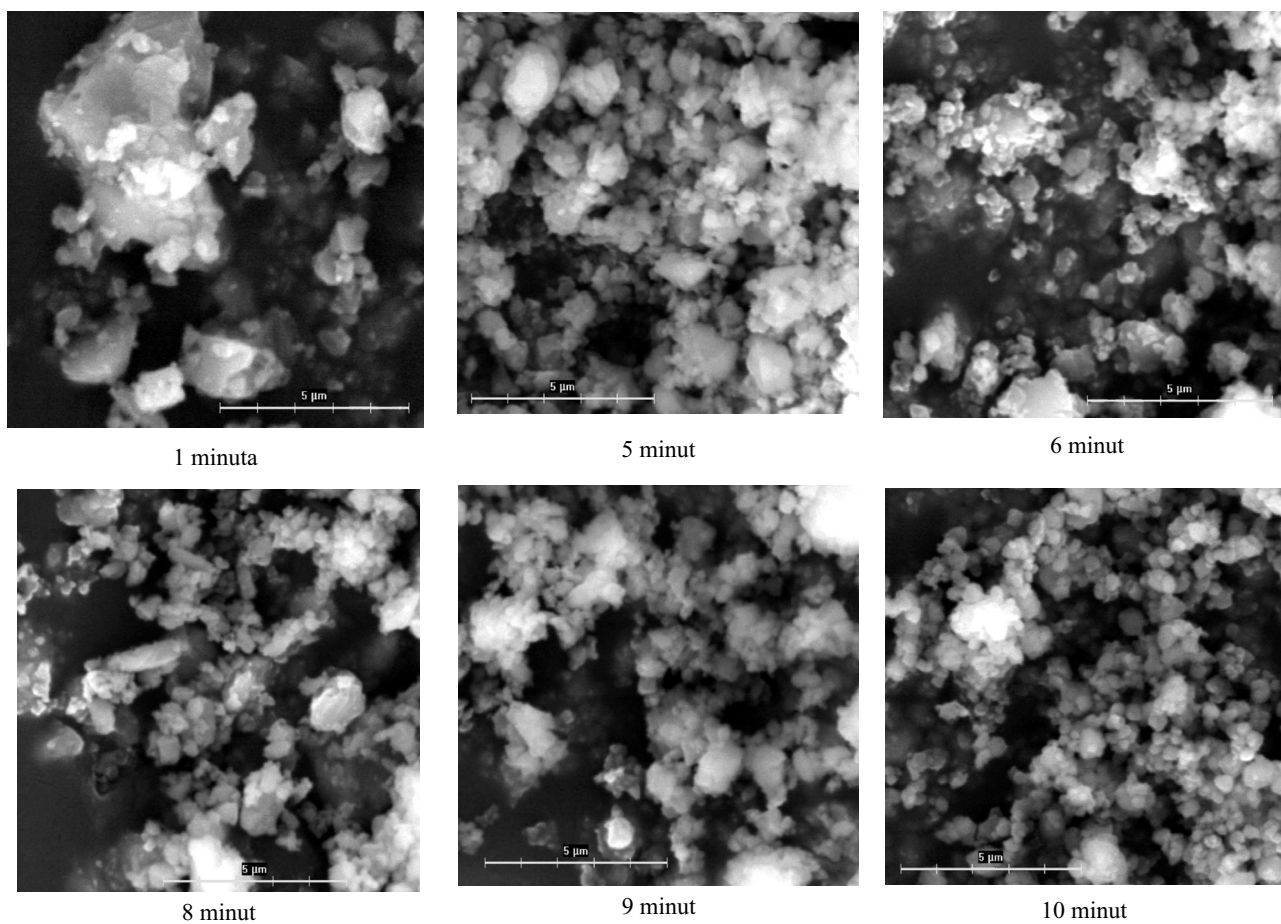
- zvyšovanie množstva navážky pre mletie má za následok menšiu dezintegráciu mletého materiálu;
- zvyšovanie doby mletia má za následok zväčšovanie merného povrchu až po dobu mletia 60 minút;
- doba mletia do desiatich minút postačuje na prípravu hutného CaO slinky s 93 % objemovou hmotnosťou z teoretickej hustoty.
- čiastočne sa objasnil mechanizmus spekania CaO v závislosti od mletia vstupnej suroviny;
- rtg difrakčná profilová analýza umožňuje jej efektívne použitie pre charakteristiku mletého vápenca; týmto spôsobom možno nahradiť relatívne komplikované analýzy povrchu a zrnitosti.

#### Pod'akovanie

Táto práca čiastočne vznikla v rámci riešenia grantovej úlohy VEGA Ministerstva školstva SR č. 1/6006/99

#### Literatúra

- [1] Miškufová A., Figel' R., Súčik G., Kuffa T.: Lime Clinkers with the Higher Hydration Resistance for Steelmaking, Symposium of Croatian Metallurgists SHM 2000, Opatia, Croatia, June 2000.
- [2] Molnár F., Havlík T.: Rudy neželeznych kovov a ich úprava, ES VŠT, 1985, s.165.
- [3] Tkáčová K.: Zdrobňovanie a aktivácia v úprave a spracovaní nerastov, VEDA, Bratislava 1984, s.101.
- [4] Baláž P.: Mechanická aktivácia v procesoch extrakčnej metalurgie, VEDA Bratislava, 1977, s.227.
- [5] Špaldon F.: Úprava nerastných surovín, Alfa Bratislava, 1986, s.480.
- [6] Kraus I.: Úvod do štruktúrnej rentgenografie, Academia Praha 1985, s.235.
- [7] Chung F.H., Smith D.K.: Industrial Applications of X-Ray Diffraction, Marcel Dekker, Inc., New York 2000, s. 1006.
- [8] Snyder R.L., Fiala J., Bunge H.J.: Defect and Microstructure Analysis by Diffraction, Oxford University Press, s.785.



**Obr. 10.** SEM mikrofotografie mletého vápenca Gombasek, zv. 20 000 x