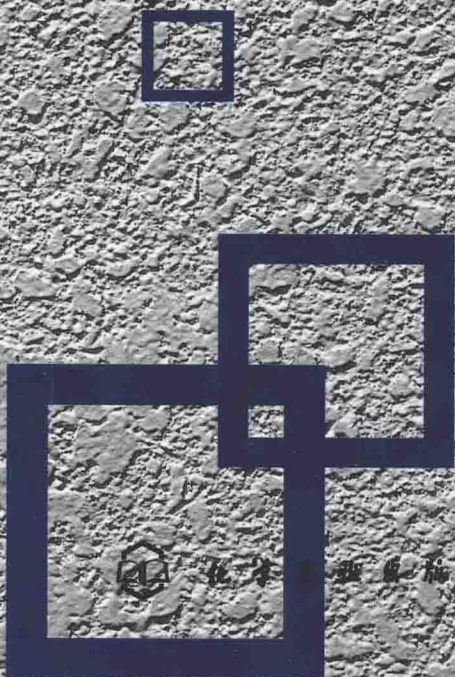




活性石灰

生产理论与工艺

郭汉杰 著



化学工业出版社

$\text{CaCO}_3 = \text{CaO}$

活性石灰

生产理论与工艺

郭汉杰 著



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

活性石灰生产理论与工艺/郭汉杰著. —北京:
化学工业出版社, 2014. 4
ISBN 978-7-122-19740-5

I. ①活… II. ①郭… III. ①石灰-生产工艺
IV. ①TQ177. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 023367 号

责任编辑: 刘丽宏
责任校对: 王素芹

文字编辑: 向东
装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 16 字数 319 千字 2014 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 98.00 元

版权所有 违者必究

一块坚硬、丑陋的顽石，在精心制作的窑中，经火一烧，顿时洁白无瑕、松软无比。2000多年来，人们用她建筑和美化家园，她的出现，翻开了人类文明美好的一页。

这一道古老的物理化学题，人们试图用不同的方式、从不同的方面去了解 and 认识她，似乎总是没有满意的答案，以至于到了明朝，杰出的政治家和军事家于谦也对她神秘由衷地赞叹，于是一首《石灰吟》来到了人间：

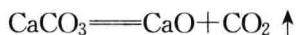
千锤万凿出深山，
烈火焚烧若等闲。
粉骨碎身浑不怕，
要留清白在人间。

是赞颂，还是留给人们无尽的遐想的谜语？

到目前为止，还没有人系统、全面地解开她神秘的面纱……

而实际上，她不过是这样一道物理化学题！

【题】 碳酸钙分解反应如下



求：① 分解反应的开始温度和沸腾温度；

② 与分解反应有关的速率、速率常数、活化能等动力学参数；

③ 碳酸钙的粒度及其中杂质元素等对反应的热力学及动力学参数的影响；

④ 这个反应在什么容器中能更好地实现。

如果上述题解对了，则应用您的正确解，把普通的以碳酸钙为主要成分的石头放在一个反应容器中，在一定的反应温度和时间下，使其中的碳酸钙恰好分解，然后从容器中取出得到的产物，马上使用，这就是传说中的活性石灰！

前言

石灰的出现已经有 2000 余年的历史。

在笔者的印象中，烧石灰犹如铁匠打铁一样，在有的地方都不能算作一门技术了。这个想法在笔者小的时候就产生了，因为一次到附近一个村庄，发现那里的人们，家家都会烧石灰。然而一件事情的发生，彻底改变了笔者的观点，并使笔者在长达 8 年的时间里，花费了科研生涯中的一段黄金时间，开展了对石灰的系统研究。

那是 2004 年新年伊始，笔者在对中国几家著名的大型钢铁企业的考察之后参加了有众多钢铁界的精英参加的研讨会上，接触到几位国内钢铁业界颇具影响力的前辈，他们异口同声地表示，我国之所以不是钢铁强国的根本原因之一，是没有从根本上认识到原料的重要性，特别是石灰原料。一些企业在生产中贪图便宜，随便乱用企业附近的小企业用土窑烧制的石灰，而不是活性石灰，生产的钢的质量出了严重的问题之后，依然找不到原因所在。笔者开始关注冶金中的石灰问题，于是请教了很多专家、学者，并讨论什么是活性石灰。令笔者惊讶的是，在与笔者交流的众多学者和专家中，竟然没有一位能对活性石灰解释得清楚。由于作为一名大学老师的职业的特性，笔者在考虑，如果在课堂上学生也问同样的问题，该如何回答。高等学府与此基础课题相关的任课老师都回答不了这个问题，也就难怪社会上的人不能圆满回答这个问题了。而活性石灰对中国的钢铁企业又如此重要，如果不把这个问题搞清楚，岂不影响中国钢铁技术的进步？

于是，作为高校冶金物理化学的一名主讲老师，从 2004 年暑假，笔者从对活性石灰的兴趣、对社会负责的态度出发，用严格的、科学的态度开始了对活性石灰的系统研究。

笔者首先对碳酸钙分解热力学进行了计算。对于关键的一些热力学函数进行了对比、校正。如作为研究碳酸钙分解的最基本的热力学参数——标准吉布斯自由能 ΔG^\ominus ，用目前文献中所有能找到的数据进行计算，发现它们相互之间都达不到统一，即使从分解反应中各组元的等压热容 C_p 出发，用定积分或不定积分从头计算，诸家的数据也无法统一。越是研究，就越感觉到不要说活性石灰了，即使普通的石灰也有很多的问题没有搞清楚，越有必要从物理化学的

角度出发进行研究。比如说以下这些问题。

① 煅烧石灰到底在什么温度下最好？

② 找到了最好的温度，煅烧多长时间最佳？

③ 理论上纯的碳酸钙分解温度是多少？当有杂质时对分解温度的影响又如何？

④ 活性石灰是怎样定义的？怎样煅烧才能得到活性石灰？

⑤ 现在的煅烧石灰的工艺合理吗？

.....

从笔者真正开始研究石灰到逐渐入门，才发现，这一传统的问题研究，目前竟然在许多方面还是空白！

就如以下笔者的科研团队对活性石灰的所进行的工作都是首次完成的：

① 从中国国家标准定义的石灰的活性度的测量方法出发，计算了纯碳酸钙分解得到的石灰的理论活性度；

② 从热力学的角度计算了碳酸钙的理论分解温度；

③ 从热力学的角度推导了细小颗粒的石灰石分解与大颗粒石灰石分解的理论条件的差异；

④ 用物理化学的方法和碳酸钙分解机理对“活性石灰”进行了定义；

⑤ 用电子显微镜得到了活性石灰、非活性石灰的微观图像，从微观上看到了轻烧和过烧状态下石灰的形态；

⑥ 实验研究了在有杂质元素存在的情况下石灰石分解反应的表观活化能；

⑦ 用热分析的方法研究了 SiO_2 含量对表观活化能的影响；

⑧ 综合研究了活性石灰在烧结、铁水脱硫、炼钢精炼中如何应用和应用的效果。

8年来，这些问题的研究有些是笔者本人进行的，有些是笔者的学生协助完成的，有些是在笔者的指导下由学生完成的。

在此要感谢时任宣化钢铁实业公司总经理尹志明，虽然这其中的部分工艺研究也是他的硕士论文的工作，但在刚开始研究缺乏经费、实验条件不好的情况下，给予了完全无私的帮助！

2005年，首先进行了一些碳酸钙分解的热力学研究工作。

2006年，指导的本科生王宏伟在宣化钢铁实业公司石灰厂完成了一部分活性石灰的工艺研究。

2007年，指导的研究生尹志明在继续完成工艺研究的同时，进行了部分石灰石分解的动力学研究。

2008年，指导的研究生叶小叶在包头钢铁公司进行了铁水同时喷吹活性石灰-颗粒镁用于铁水预处理脱硫的研究。

2009年，指导的博士生李闯用活性石灰进行了铁水“五脱”（脱硫、脱磷、脱硅、脱锰、脱钛）的研究。

2010年，指导的研究生储莹研究了首钢迁安钢铁公司LF炉用活性石灰脱硫时的一些工艺问题。

2011年，指导4名本科生对石灰石分解的动力学、分解机理以及轻烧、过烧状态下的微观图像进行全面研究。其中刘文同学对不同粒度的石灰石的分解机理和动力学参数进行了研究；马来西亚留学生郑文杰同学对 SiO_2 含量与石灰石中碳酸钙分解的动力学参数的关系进行了研究；郭勇同学对轻烧情况下石灰石分解的微观结构及分解机理进行了研究；陶飞同学对过烧情况下石灰石分解的机理和动力学参数进行了研究。

2012年指导研究生聂健康、本科生李彬，以首钢迁安钢铁公司煅烧活性石灰的套筒窑为研究对象，研究了活性石灰烧制过程的工艺与其中的主要组元和 CO_2 的残留量对活性度影响的数学模型，并得到了使用活性石灰的KR法铁水预处理脱硫的数学模型。

2013年，指导博士生李宁，研究了使用活性石灰进行KR法脱硫的热力学条件，从理论上推导了脱硫所需的最低氧含量的问题；并推导了炼钢LF炉精炼过程，利用石灰脱硫的动力学模型和首钢迁安钢铁公司LF炉脱硫的控速环节。

当把本书的最后一章整理完成，从电脑桌前站起来的时候，一个想法油然而生，笔者和自己的学生实际上只是花了8年多的时间计算了一道“碳酸钙分解反应生成氧化钙”的物理化学题，而这些离完美的答案还有很大的距离！殷切希望读者提出更多宝贵意见，也希望有更多学者去给这道题更加完美的解。

笔者首先要感谢这些为完成这道物理化学题而曾经夜以继日工作的学生们，他们的聪明才智是构筑本书的一砖一瓦，而笔者更多的时候只是一个建筑工。

感谢钢铁冶金国家重点实验室对本书出版提供的资助！

本书在编写过程中还得到了很多同行的大力支持并提出了宝贵意见和建议，在此一并致谢！

郭汉杰
于北京科技大学

目 录

第 1 篇 活性石灰生成过程基础理论

第 1 章 活性石灰生成的基本理论	2
1.1 CaCO_3 分解反应热力学	2
1.1.1 CaCO_3 分解反应的 $\Delta_r G^\ominus$ 计算	2
1.1.2 CaCO_3 的开始分解温度与沸腾分解温度	4
1.2 极小颗粒 CaCO_3 的分解平衡研究	9
1.3 CaCO_3 的分解反应动力学	12
1.3.1 CaCO_3 的分解反应动力学的物理模型	13
1.3.2 CaCO_3 分解制备活性石灰的未反应核模型	14
1.3.3 外扩散为限制环节时的反应模型	15
1.3.4 CO_2 在固相产物层中的内扩散为限制环节	17
1.3.5 界面化学反应为限制环节时分解反应速率	20
1.3.6 内、外扩散混合控速时分解反应速率	21
参考文献	24
第 2 章 石灰石中 CaCO_3 的分解机理	25
2.1 CaCO_3 分解反应的热分析研究方法	26
2.1.1 热分析曲线动力学分析	26
2.1.2 反应机理函数的推断	31
2.1.3 利用热分析方法对碳酸钙分解研究进展	33
2.2 轻烧石灰石煅烧的分解机理	34
2.2.1 轻烧石灰石 CaCO_3 分解的热重分析	35
2.2.2 轻烧样品煅烧前后的扫描电镜分析	37
2.2.3 轻烧工艺下碳酸钙分解动力学研究	40
2.3 过烧石灰石中 CaCO_3 煅烧分解反应机理	42
2.3.1 过烧后所得石灰样品微观结构的分析	42
2.3.2 过烧石灰石中 CaCO_3 热分解的热重曲线	45
2.4 石灰石中二氧化硅含量对分解的影响	47
2.4.1 实验方法及结果	47
2.4.2 碳酸钙中 SiO_2 含量为 0.76% 时的分析	52
2.4.3 碳酸钙中 SiO_2 含量为 1.83% 时的分析	53
2.4.4 碳酸钙中 SiO_2 含量为 2.50% 时的分析	54

2.5 石灰石的粒度对碳酸钙分解速率的影响	57
2.5.1 实验方法及结果	57
2.5.2 利用 Kissinger 法求动力学参数	64
2.5.3 利用双外推法确定不同粒度的石灰石中钛酸钙分解的活化能	69
2.5.4 不同粒度石灰石分解的最概然机理函数的确定	78
2.5.5 石灰石分解反应速率限制性环节分析	91
参考文献	94

第 2 篇 活性石灰的制备工艺

第 3 章 石灰的活性度	98
3.1 石灰的活性度与物理化学	98
3.2 活性度的测量方法	99
3.2.1 粗粒滴定法	100
3.2.2 消化速率法	101
3.3 活性石灰的理论活性度的计算	103
3.3.1 纯 CaCO_3 分解后得到的活性石灰的理论活性度的计算	103
3.3.2 含有杂质组分的 CaCO_3 制备的活性石灰理论活性度计算	104
3.4 对石灰活性度的影响因素	106
3.4.1 石灰活性度与微观结构的关系	106
3.4.2 煅烧设备对活性度的影响	108
3.4.3 石灰石矿对活性度的影响	110
3.4.4 其他因素对活性度的影响	111
参考文献	111
第 4 章 活性石灰生产工艺	112
4.1 活性石灰生产工艺的实验室研究	112
4.1.1 实验方法	112
4.1.2 不同预热温度时石灰石的煅烧实验结果	113
4.1.3 1050°C 恒温条件下的保温实验数据	114
4.1.4 石灰石的煅烧过程最佳温度研究	114
4.2 回转窑生产活性石灰工艺的模拟实验	127
4.3 活性石灰烧制过程其他元素与活性度关系的数学模型	129
4.3.1 低 MgO 含量的石灰石为原料的活性石灰数学模型	130
4.3.2 高 MgO 含量的石灰石为原料的活性石灰数学模型	133
4.4 石灰活性度与石灰中 CaO 含量的关系	136
4.4.1 低 MgO 含量石灰中石灰活性度与 CaO 含量的关系	136
4.4.2 高 MgO 含量石灰中石灰活性度与 CaO 含量的关系	140
4.5 石灰活性度与 SiO_2 含量的关系	145
4.5.1 低 MgO 含量石灰中石灰活性度与 SiO_2 含量的关系	146
4.5.2 高 MgO 含量石灰中石灰活性度与 SiO_2 含量的关系	148

4.6	石灰活性度与 S 含量的关系	150
4.6.1	低 MgO 含量石灰中石灰活性度与 S 含量的关系	151
4.6.2	高 MgO 含量石灰中石灰活性度与 S 含量的关系	152
4.7	石灰活性度与理论活性度的百分比影响因素的数学模型	156
4.7.1	低 MgO 含量时石灰活性度百分比影响因素的数学模型	156
4.7.2	高 MgO 含量的石灰活性度百分比影响因素的数学模型	158
	参考文献	159
第 5 章	活性石灰生产设备	160
5.1	回转窑生产活性石灰	160
5.1.1	回转窑生产活性石灰的设计	160
5.1.2	回转窑产品品种及工艺技术方案	162
5.1.3	回转窑生产活性石灰各部分描述	163
5.1.4	回转窑公用工程和辅助设施	166
5.1.5	自动化控制	170
5.2	套筒窑	171
5.2.1	套筒窑的结构	171
5.2.2	套筒窑的工艺流程	175
5.2.3	套筒窑的主要工艺参数	177
5.3	麦尔兹窑	179
5.3.1	麦尔兹窑的原理及技术特点	179
5.3.2	麦尔兹窑的结构	180
5.4	石灰石煅烧的理论能耗及几种主要窑炉的对比	182
5.4.1	石灰石分解得到 1t CaO 的理论能耗计算	182
5.4.2	对几种生产活性石灰设备的总体评价	184
	参考文献	186

第 3 篇 活性石灰的应用

第 6 章	活性石灰的应用	188
6.1	活性石灰在烧结工艺中的应用	188
6.1.1	活性石灰强化烧结过程的机理	188
6.1.2	活性石灰对烧结矿的细微结构的影响	191
6.1.3	活性度与烧结矿微观结构	193
6.1.4	活性石灰的添加方法及对烧结性能的影响	195
6.1.5	活性石灰在钒钛磁铁矿烧结中的应用	198
6.2	活性石灰在铁水预处理脱硫过程中的应用	200
6.2.1	KR 法脱硫反应热力学	201
6.2.2	KR 法脱硫反应动力学	206
6.2.3	KR 法脱硫工艺流程	209

6.2.4 采用活性石灰的 KR 法脱硫的数学模型	210
6.3 活性石灰在炼钢过程中的应用	212
6.3.1 活性石灰在炼钢中的反应机理	212
6.3.2 活性石灰在炼钢渣中的溶解	214
6.3.3 活性石灰代替普通石灰的技术经济及效果分析	219
6.4 铁水喷吹活性石灰与颗粒镁复合脱硫	220
6.4.1 铁水中喷入石灰颗粒脱硫反应速率	221
6.4.2 金属镁脱硫动力学	222
6.4.3 活性石灰-镁复合喷吹脱硫过程计算	227
6.4.4 利用活性石灰-镁粒复合喷吹脱硫的数学模型	238
参考文献	245

第1篇

活性石灰生成 过程基础理论

石灰石是以 CaCO_3 为主要成分的矿石，石灰是石灰石加热到一定温度的分解产物，活性石灰是在严格控制烧制石灰的工艺条件下得到活性度很高的石灰。如此简单的一个过程，过去、现在，也许将来每年都有大量的文献对该过程的工艺、生产设备进行很多的研究，但诸多的研究中，活性石灰生成过程的物理化学理论研究却非常少，似乎人们都忽略了这个问题，也许认为这个过程过于简单，不就是一个分解反应的过程吗？没有必要进行过多的理论研究。

那么事实真的如此吗？

通过本书的研究，我们就会发现，如果不对碳酸钙的分解进行相关物理化学的理论研究，人们只能在一次次重复的研究中浪费很多人力、物力，始终迷失在对生成活性石灰最佳工艺的盲目追寻中。

通过本书的研究，我们最终可能会得到这样一个有趣的结论——厚厚的一本 50 万字的书，其实不过系统地解答了一道简单而实用的物理化学题。

第一篇先从理论上，特别是物理化学的角度研究石灰石中的主要成分碳酸钙的分解热力学、动力学及其物理化学的条件。

第1章 活性石灰生成的基本理论

1.1 CaCO₃ 分解反应热力学

由于活性石灰是由石灰石分解得到的，而 CaCO₃ 又是石灰石的主要成分，所以首先研究 CaCO₃ 分解的相关热力学问题，是把握活性石灰工艺的关键。

1.1.1 CaCO₃ 分解反应的 $\Delta_r G^\ominus$ 计算

CaCO₃ 分解反应为



很少看到文献对该反应的 $\Delta_r G^\ominus$ 的准确计算，而这个数据对研究碳酸钙分解又是非常重要的，因此准确计算碳酸钙分解反应的 $\Delta_r G^\ominus$ 具有重要意义。查热力学手册得相关的热力学原始数据如表 1-1-1 所示。

表 1-1-1 计算 CaCO₃ 分解反应的相关热力学数据^[1]

物质	$-\Delta H_{298}^\ominus /$ (J/mol)	$-\Delta G_{298}^\ominus /$ (J/mol)	$S_{298}^\ominus /$ [J/(mol·K)]	$c_p = a + bT + c'T^{-2} + c''T^2$ [J/(mol·K)]			
				a	$b \times 10^3$	$c' \times 10^{-5}$	温度范围/K
CaO	634290	603030	39.75	49.62	4.52	-6.95	298~2888
CO ₂	393520	394390	213.70	44.14	9.04	-8.54	298~2500
CaCO ₃	1206870	1127320	88.00	104.50	21.92	-25.94	298~1200
Δ 值	179060	129900	165.45	-10.74	-8.36	10.45	

由表 1-1-1 中的数据，利用不定积分法得到的通式为^[2]

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{6} T^3 - \frac{\Delta c'}{2} T^{-1} + IT \quad (1-1-2)$$

式中， I 为积分常数。代入相应的数据得

$$\Delta G_T^\ominus = 186138 + 10.74 T \ln T + 0.00418 T^2 - 522500 T^{-1} - 245.27 T \quad (1-1-3)$$

$$\text{用最小二乘法回归分析得} \quad \Delta G_T^\ominus = 176905 - 157 T \quad (1-1-4)$$

令 $\Delta G_T^\ominus = 0$ ，解得，分解温度 $T_{\text{分解}} = 1127\text{K} (854^\circ\text{C})$

而利用定积分法，得到计算反应 $\Delta_r G^\ominus$ 的标准方程式为

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta H_{298}^\ominus - T\Delta S_{298}^\ominus - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta c'M_{-2}) \quad (1-1-5)$$

式中

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$$

$$M_1 = \frac{(T-298)^2}{2T}$$

$$M_2 = \frac{1}{6} \left(T^2 + \frac{2 \times 298^3}{T} - 3 \times 298^2 \right)$$

$$M_{-2} = \frac{(T-298)^2}{2 \times 298^2 \times T^2}$$

式(1-1-5)称为焦姆金-席瓦尔兹曼(Темкин-Шварцман)公式，不同温度下的 M_0 、 M_1 、 M_2 及 M_{-2} 值均可从热力学手册中查出。

由表 1-1-1 所列的热力学数据计算得

$$\Delta G_T^\ominus = 179060 - 165.45T - T(-10.74M_0 - 8.36 \times 10^{-3}M_1 + 10.45 \times 10^5M_{-2}) \quad (298 \sim 1200\text{K}) \quad (1-1-6)$$

利用这个方程式，代入一系列温度数据，如 298K、398K、498K、…，计算对应的 ΔG_T^\ominus ，利用最小二乘原理，可以计算出 ΔG_T^\ominus 与 T 的二项式^[2]，如下

$$\Delta G_T^\ominus = 175237 - 156T \quad (1-1-7)$$

令 $\Delta G_T^\ominus = 0$ ，解得 $T_{\text{分解}} = 1123\text{K}(850^\circ\text{C})$

这一温度称为沸腾分解温度。

可以看出，同样的数据利用定积分和不定积分得到的结果是一样的。

目前，理论界都比较认可 Barin 的数据^[3]，在此利用该数据经过回归处理后，得到 CaCO_3 分解反应的标准自由能与温度的关系为

$$\Delta G_T^\ominus = 174923 - 150T \quad (1-1-8)$$

由此求得纯碳酸钙的开始分解温度为 $T_{\text{分解}} = 1163\text{K}(890^\circ\text{C})$

文献 [4] 引用的 CaO 的等压热容与本研究稍有不同，如表 1-1-2 所示，计算结果如下。

表 1-1-2 文献 [4] 计算数据

物质	$-\Delta H_{298}^\ominus /$ (kJ/mol)	$-\Delta G_{298}^\ominus /$ (kJ/mol)	$c_p = a + bT + c'T^{-2} + cT^2 / [J / (\text{mol} \cdot \text{K})]$			
			a	$b \times 10^3$	$c' \times 10^{-5}$	$c \times 10^6$
CaO	635.5	604.2	48.83	4.52	-6.52	
CO ₂	393.5	394.4	44.14	9.04	-8.54	
CaCO ₃	1207.2	1128.8	104.50	21.9	-25.9	

利用定积分法得到

$$\Delta G_T^\ominus = 185600 - 244.0T + 115T \ln T + 4.18 \times 10^{-3} T^2 - \frac{5.44 \times 10^5}{T} \quad (1-1-9)$$

回归分析得 $\Delta G_T^\ominus = 175880 - 151T$

由此解得，纯碳酸钙的开始分解温度为 $T_{\text{分解}} = 1165\text{K}(892^\circ\text{C})$

文献 [5] 给出的数据为

$$\lg p_{\text{CO}_2} = -\frac{8920}{T} + 7.54 \quad (1-1-10)$$

两边同乘以 $-2.303RT$ 得

$$\Delta_r G = 170791 - 144.37T \quad (1-1-11)$$

由此解得，纯碳酸钙的沸腾分解温度为 $T_{\text{分解}} = 1183\text{K}(910^\circ\text{C})$

将以上计算的各家的数据列表，如表 1-1-3 所示。

表 1-1-3 不同来源的数据回归得到的 $\Delta_r G^\ominus = a - bT$ 及分解温度

数据来源	$\Delta_r G^\ominus = a - bT$	沸腾分解温度
文献 [1] (定积分计算)	$\Delta G_T^\ominus = 175237 - 156T$	1123K (850°C)
文献 [1] (不定积分计算)	$\Delta G_T^\ominus = 176905 - 157T$	1127K (854°C)
文献 [3]	$\Delta G_T^\ominus = 174923 - 150T$	1163K (890°C)
文献 [4] (不定积分计算)	$\Delta G_T^\ominus = 175880 - 151T$	1165K (892°C)
文献 [5]	$\Delta_r G^\ominus = 170791 - 144T$	1183K (910°C)

由表 1-1-3 可以看出，文献 [3, 4] 数据接近，另外文献 [4] 的数据比较权威，建议对于碳酸钙的分解反应的热力学统一到其标准自由能为

$$\Delta G_T^\ominus = 174923 - 150T$$

1.1.2 CaCO₃ 的开始分解温度与沸腾分解温度

作者曾经查阅过很多有关烧制石灰的文献，有些文献虽然涉及石灰石的分解温度，但还没有发现有人对 CaCO₃ 的开始分解温度的理论研究的文献报道。CaCO₃ 的开始分解温度对于生产活性石灰，特别是纳米级的活性石灰颗粒是一个非常重要的参数。

什么叫开始分解温度？什么叫沸腾分解温度？

对于开始分解温度，热力学已经给出了明确的回答，对于 CaCO₃ 的分解反应



由化学反应的等温方程式

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

可得

$$174923 - 150T = -8.314T \ln p_{\text{CO}_2}$$

整理得

$$\ln p_{\text{CO}_2} = 18.04 - \frac{21040}{T} \quad (1-1-12)$$

用式(1-1-12), 对不同温度可计算分解反应平衡的压力, 如表 1-1-4 所示。所计算的这个平衡压力就是该温度下分解反应的分解压力, 与这个分解压力相对应的温度就是开始分解温度。而当 $p_{\text{CO}_2} = 1$ 时所对应的分解温度称为沸腾分解温度。

表 1-1-4 不同温度时 CaCO_3 分解的平衡压力计算值

序号	T/K	$\ln p$	$p^\text{①}$	p/Pa
1	298	-52.56	1.49×10^{-23}	1.50×10^{-18}
2	300	-52.09	2.38×10^{-23}	2.41×10^{-18}
3	400	-34.56	9.79×10^{-16}	9.92×10^{-11}
4	500	-24.04	3.63×10^{-11}	3.68×10^{-6}
5	600	-17.03	4.03×10^{-8}	4.08×10^{-3}
6	700	-12.02	6.04×10^{-6}	6.12×10^{-1}
7	800	-8.26	2.59×10^{-4}	26.21
8	900	-5.34	4.81×10^{-3}	4.87×10^2
9	1000	-3	4.98×10^{-2}	5.04×10^3
10	1100	-1.09	3.37×10^{-1}	3.42×10^4
11	1200	0.51	1.66	1.68×10^5
12	1300	1.86	6.39	6.48×10^5

① 无量纲压强。

用 $\ln p_{\text{CO}_2}$ 对温度 T 作图, 如图 1-1-1 所示, 这实际上也是 CaCO_3 分解的优势区图, $\ln p_{\text{CO}_2}$ 平衡线将整个区域分为两部分, 上半部分是 CaCO_3 的优势区, 而下半部分是 CaO 的优势区。例如温度为 1000K 时, $\ln p_{\text{CO}_2} = -3$ (或平衡的 $p_{\text{CO}_2} = 5.04 \times 10^3 \text{Pa}$)。也就是说, 在温度为 1000K 时, 外界的 CO_2 分压可能有三种情况, 对映到图 1-1-2 上, CaCO_3 的分解状况也就对应三种状态。

① 如果外界的 CO_2 分压 (注: 必须是 CO_2 分压, 其他压力对 CaCO_3 的分解几乎没有影响) 正好等于 $5.04 \times 10^3 \text{Pa}$, CaCO_3 分解反应处于平衡;

② 而当 p_{CO_2} 大于 $5.04 \times 10^3 \text{Pa}$, CaCO_3 分解反应逆向进行, 体系处于 CaCO_3 的稳定区 (或优势区), 此时分解产生的 CaO 与 CO_2 反应, 重新生成 CaCO_3 ;

③ 而当 p_{CO_2} 小于 $5.04 \times 10^3 \text{Pa}$, CaCO_3 分解反应正向进行, 体系处于 CaO 的

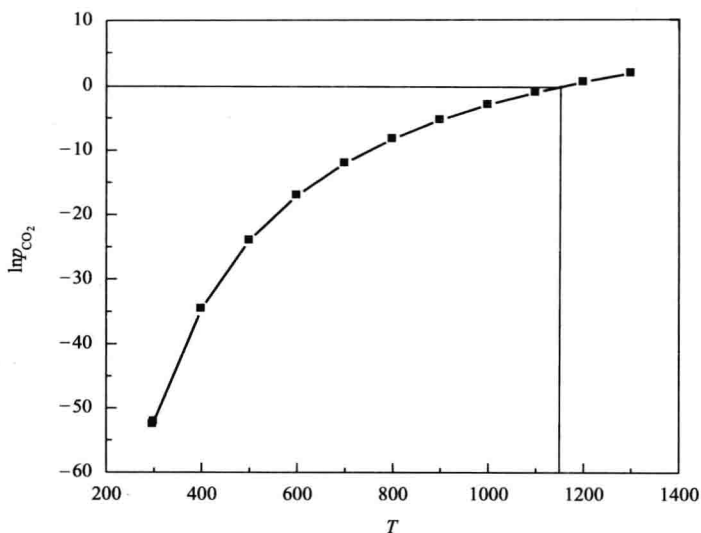


图 1-1-1 不同温度时 CaCO_3 分解的平衡压力的对数

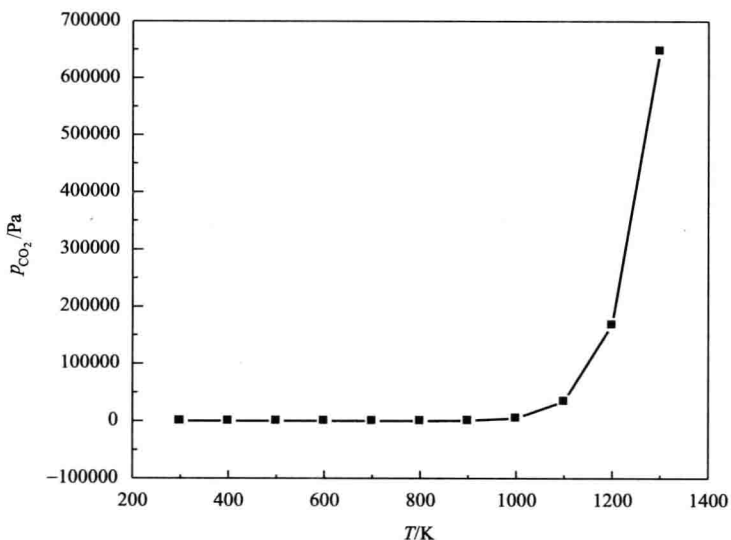


图 1-1-2 不同温度时 CaCO_3 分解的平衡压力

稳定区（或优势区），此时分解产生的 CaO 。

另外由以上 CaCO_3 分解反应的热力学原理可以看出一些有趣的数据。

① 在常温（298K）下， CaCO_3 分解的平衡无量纲压强 1.49×10^{-23} ，而我国陆地夏天的最高温度为 318K， CaCO_3 分解的平衡压强 1.26×10^{-21} Pa。

资料报道，2005 年，大气中 CO_2 的浓度为 379.75 mL/m^3 ，换算成无量纲压