

石灰技术

马智明 主编

中国科学技术出版社

前 言

我国是生产和利用石灰最早的国家，这早已为秦长城和众多的考古发现所证实。但是，在石灰由简单的手工艺烧制发展到世界上目前的机械化煅烧的过程中，中国相对落后了。今天，作为基础工业材料的石灰已被广泛应用于许多领域，如化工、建筑、冶金、食品等工业部门，追求石灰的高活性化已成为世界石灰业之大趋势。例如冶金工业，如果使用活性石灰，转炉炼钢的冶炼时间将会缩短 $\frac{1}{40} \sim \frac{1}{30}$ ，吨钢钢铁料消耗还会下降5~10千克。按1991年我国生产5000多万吨转炉钢计算，仅用活性石灰一项就可以增加钢产量约143万吨，同时节约钢铁料（按吨钢5千克计算）35万吨，这等于一个大型钢铁厂加上一座大型矿山的年产量。其经济效益可见一斑。

我们根据多年来工作的实践，结合一些国外资料，编写了这本比较系统地介绍石灰生产的理论基础、炉窑结构、配套设备、环境保护、质量管理、检验方法及其石灰的各种用途的科技专著。

本书收集有许多图表、数据，对我国石灰生产炉窑的设计及生产管理甚为适用，也适合于冶金、化工、建材等各专业科研、技术人员和操作工人参考。这本书的出版对推动我国石灰行业继续向深度发展，对科技人员知识更新，借鉴国外先进的经验提供一定帮助。

本书在编写过程中，得到有关领导及许多前辈的关心和支持，得到连华、张鹤翔、李光玉等同志的热情帮助，在此向他们表示诚挚谢意。由于我们水平有限，书中难免有欠妥之处，望读者批评指正。

编 者



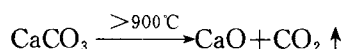
目 录

第一章 石灰煅烧概论	(1)
第一节 石灰煅烧理论	(1)
第二节 石灰煅烧炉概要	(20)
第三节 煅烧概论	(34)
第四节 石灰煅烧炉耐火材料概论	(56)
第二章 石灰煅烧炉	(66)
第一节 套筒式竖炉	(66)
第二节 顺流蓄热式竖炉 (麦尔兹炉)	(74)
第三节 横流式竖炉 (K·H·D 炉)	(83)
第四节 国井式竖炉	(88)
第五节 回转窑	(94)
第六节 炉床式回转炉.....	(106)
第七节 流化床煅烧炉.....	(111)
第八节 混合烧竖窑.....	(114)
第三章 石灰生产的附属设备与环保措施	(129)
第一节 一般的附属设备.....	(129)
第二节 水处理机.....	(133)
第三节 石灰类的储存.....	(138)
第四节 石灰工厂的环保措施.....	(142)
第四章 质量管理与检验方法	(158)
第一节 质量管理及取样方法.....	(158)
第二节 石灰的一般试验方法.....	(160)
第三节 仪器分析方法.....	(175)
第五章 石灰的用途	(181)
第一节 冶金工业.....	(181)
第二节 化工、石油.....	(186)
第三节 建筑工程.....	(189)
第四节 轻工、食品.....	(191)
第五节 农、林、牧、渔.....	(192)
第六节 水处理和环境保护.....	(194)
第七节 石灰的其它用途.....	(196)

第一章 石灰煅烧概论

第一节 石灰煅烧理论

生石灰是由石灰石烧成的。石灰石的分子式的 CaCO_3 ，在大气压下达达到 900°C 以上就发生如下的反应：



一般往往认为，可以很容易地脱掉 CO_2 ，得到氧化钙（ CaO ），即生石灰。但并非如此。原料石灰石是天然矿物，并不一定是纯净的物质。即使是近乎于化学纯的，有的也因晶粒粗大，加热时粉化而不能用于煅烧石灰。还发现有这样一种石灰石，一经煅烧，就会因过烧严重（ CaO 晶粒粗大）而达不到市场所要求的质量。为了有效地利用天然石灰石，必须熟知石灰石的特性，从而采用适于其特性的煅烧方法。因此要建设石灰煅烧工厂首先必须弄清楚的就是打算选用的石灰石的特性。

一、煅烧对石灰石的质量要求

1. 石灰石的杂质

作为原料，石灰石含有的杂质主要是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 。供炼钢用时，还要求 P、S 含量低；在制碱工业中关注的则是 Mn、Cr、Ba、As 和重金属等。这些杂质的来源可以分为三大类：原料石灰石含有的；以泥土、砂粒的形态粘附在石灰石表面上的；固体燃料、流体燃料中含有的。将这些来源简单归纳为：

- (1) 石灰石所含有害物： SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、P、S；
- (2) 石灰石以泥土、砂粒形态粘附的有害物： SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、P、S；
- (3) 固体燃料所含有害物： SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、P、S；
- (4) 液体燃料所含有害物：S。

在石灰煅烧中有害杂质是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 等。这些杂质从比较低的温度（ 900°C 左右）就开始和烧成的石灰 CaO 发生反应，促进 CaO 颗粒间的融合，其结果导致颗粒间收缩，晶粒粗大化，反应生成物堵塞了生石灰表面的细孔，使石灰反应性能下降。同时由于渣化作用，堵塞作为释放脱除 CO_2 通路的细孔，造成带芯的石灰。进而和数量相当大的烧成的石灰反应而结团，形成结瘤，使石灰煅烧炉的炉况失常，石灰的品位恶化。

一般认为，渣化了的低熔点物质都是些复合钙化合物，例如 CS 、 C_2S ， CA ， C_4AF 、 C_2AS 、 C_2F 等等。

对石灰煅烧炉的产量、品位及功能表现出障碍的杂质，按占原料石灰石的重量百分比来划分，通常的判断标准是： SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 的总量在 4~5% 以上，或者 Na_2O 、 K_2O 的总

量在 0.1~0.2% 以上。但是，由于石灰煅烧炉的形式不同，燃料的种类不同，所要求的煅烧度不同，上述的判断标准也不同。

2. 石灰石的结晶组织

根据聂金的石灰石煅烧加热试验，在分解点以下的 800℃ 时，在石灰石结晶基体内发生膨胀，并在高度结晶化了的石灰石中产生裂纹。据说还有几种非常大的晶粒，经加热而崩溃成为粉末状态。在该试验中 2.5mm 以下的晶粒不发生裂纹。据此可以推测：晶粒长得愈大，并且含致密的方解石越多的石灰石就越容易破碎或粉化。破碎和粉化会堵塞石灰煅烧炉的空隙，故增大了该部的压力损失，容易造成偏行，增大了脱除 CO₂ 程度的互差，导致质量的恶化。甚至更进一步形成块状物，发生粉尘包层等事故，引起石灰成品率下降，造成较严重的经济损失。

不过，马利根据市场上出售的 43 种石灰石的煅烧试验研究，提出了如下假说：与最高加热温度和在该温度的保持时间相比，加热速度（包括预热和煅烧）对收缩、气孔率和反应性的影响更大。因而，通过对煅烧方法的研究和选择适当的炉型，因粉化而不能使用或难以使用的石灰石也会逐渐产生利用价值，所以不能简单地地下结论，而需要进行仔细研究。

按结晶的名称与大小分类的例子列于表 1-1。

Hedin 还做了晶粒大小和分解速度间关系的实验。该实验取 15~20mm 的粒度均匀的七种石灰石，在 100% · CO₂ 一个大气压下进行恒温煅烧，并连续测定了由于分解出 CO₂ 导致的减量。如图 1-1 所示，CO₂ 的分解速度有很大的差别。

表 1-1 Wentworth 的尺度与粒度

显晶质	4mm 以上	粒状结晶
	2mm	极粗粒结晶
	1mm	粗粒结晶
	0.5mm	中粒结晶
	0.25mm	细粒结晶
	0.125mm	极细粒结晶
	62.5μm	亚石质
致密质 微晶质	4μm	

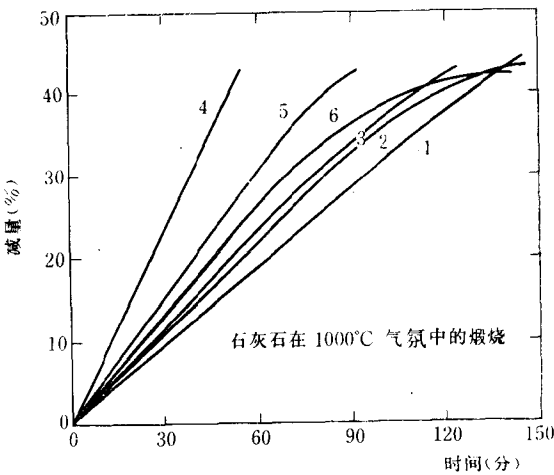


图 1-1 分解速度依石灰石种类的变化

分解最差的 1 号和 2 号石灰石是致密而且结晶粗的石灰石，3 号也显然是结晶质石灰石，以上三种属不易烧成的种类。5 号和 6 号是白亚质小结晶石灰石。最易煅烧的 4 号是含有机物的小结晶石灰石。这样，结晶好的密度高的石灰石，由于其结构致密、缺乏 CO₂ 逸出的通道，导致 CO₂ 气体难以发生转移。在这方面，晶粒小的石灰石晶间不严实，而且在含有机物的情况下，有机物燃烧而形成多孔状，CO₂ 容易分离，也便于煅烧。

再有，岸等人《在《回转窑用石灰石评价的一个尝试》中，将晶粒为 2~3mm 石灰石的 A

和晶粒为 0.3~0.5mm 石灰石的 B 进行了对比试验，认为晶粒在 1mm 以下的石灰石作为回转炉用原料更为适宜。他们根据表面洛氏硬度试验（表 1-2）、高温线膨胀试验、原料石灰石的

表 1-2 石灰石的硬度

A	50.2
B	69.5

的磨损试验、烧成石灰的磨损试验、烧成石灰的吸油率试验等，认为结晶小的石灰石粉化和散裂少，容易分解，因而，经煅烧而产生 CaO 的结晶也容易长大，形成晶粒大而结构紧密的石灰。

灰。

3. 石灰石的粒度

在石灰石煅烧过程中，原料石灰石粒度的影响是非常大的。由于 CO₂ 的分离是由石灰石表面向内部慢慢进行的，所以大粒径石灰石比小粒径的煅烧要困难，需要的时间也长。

根据 Boynton 的研究结果，从大粒径石灰石中释放出 CO₂，因从结晶格子内部排出气体，故必需有高的温度产生高的 CO₂ 压力。实际上，粒径超过 150mm 的石灰石煅烧是非常困难的，而且这样的高温煅烧（1250~1350℃），会使石灰石表面过烧，收缩产生裂纹，在有杂质（SiO₂、Al₂O₃ 等）存在的时候还引起渣化现象，CO₂ 分离不完全，形成为生烧比例大的生灰。在煅烧粒度范围很宽的石灰石时也会发生同样的情况，即若瞄准小粒度石灰石煅烧，大粒度生烧的就多，反之，若瞄准大粒度的煅烧，小粒度的就过烧。

另外，Azbe 认为，在一定温度下煅烧时间与石灰石厚度的平方成正比，80mm 石块与 40mm 的石块相比，前者需要 4 倍于后者的煅烧时间。

还有，据村上和 Wuhrer 与 Radermacher 给出的公式，石灰石热分解所需要的时间也因石灰石粒度的差别而受到很大影响，该时间与粒度的（2~3）次方成正比，而且随气氛温度而变化。一般认为，许多实际的石灰煅烧炉用的石灰石最大粒径与最小粒径之比，都处在（2~3）：1 的范围之内。即对竖炉和回转窑煅烧用的石灰石粒径来说，可从前者大致用的 20~100mm，后者大致用的 10~50mm 的粒度的范围内，按上述的（2~3）：1 来选定。例如：竖炉选 20~60mm 或 40~90mm，回转窑选 10~30mm，但对流化床煅烧炉而言，一般取 0.2~5mm，气体煅烧炉则取 0~0.2mm。

二、市场对石灰原料的质量要求

通常，作为产品交货的生石灰和消石灰，在企业中按不同用途规定有相应的质量标准。其质量标准，既有出自原料石灰石的，也有来源于燃料的（例如残留 S%），还有出自煅烧条件的（例如活性度等）。

因而，石灰烧成品的品质受原料、燃料和煅烧条件所左右。

特别是在质量标准方面，原料石灰石中所含杂质成为在石灰烧成过程中的问题，这些杂质既不升华也不挥发，大部分要被浓缩到大约 1.8~2.0 倍，对此必须予以充分注意。这在原料石灰石的选择上是至关重要的。

如表 1-3 所示，作为生石灰和消石灰原料的石灰石来考虑，按市场要求的质量标准，没有一项与原料石灰石无关。

表 1-3

石灰石和生石灰交货质量标准的关系

名称	单位	标准范围	对标准所要求的倾向	影响质量的要素		
				石灰石	燃料	燃烧条件
CaO	%	≥ 95	越高越好	*		*
MgO	%		供生产碳化钙时要予限制	*		*
CO ₂	%	≤ 2.0	越低越好	*		*
SiO ₂	%	≤ 1.5	越低越好	*	*	
Al ₂ O ₃	%		越低越好	*	*	
Fe ₂ O ₃	%		越低越好	*	*	
P	%		越低越好	*		
S	%		越低越好	*	*	*
活性度	50g 法 10 分值	≥ 350	越高越好, 有时可限在某一范围	*	*	*
粒度	mm	10~30	为提高利用率, 有意避免粉化物的倾向	*		*

注: * 表示对该质量指标有影响

三、判断原料石灰石的试验方法

从煅烧技术角度看, 判断原料石灰石即烧成石灰用的原料是否合适, 往往是很困难的, 这是因为分界线附近非常确切的数值难以确定经过如下这一系列的试验再进行判断是很重要的:

(1) 与当作标准的原料石灰石相对照进行比较试验;

(2) 反复进行多次试验;

(3) 不仅做一种试验, 而且化学分析、磨损试验、结晶组织试验、煅烧试验等都要进行, 然后再做综合判断。

另外, 即使是同样的试验装置和方法, 也常因少许差别而使试验数据产生大幅度差异。

1. 化学分析试验

给定的原料石灰石务必首先对所有成分进行化学分析。全分析的项目是: CaO、灼烧减量、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、P、S、Na₂O、K₂O 等。

杂质较多与较少的石灰石的成分分析结果举例如表 1-4。

表 1-4

石灰石成分 (%)

成 分	CaO	MgO	CO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	S
石灰石 (良)	54.10	0.65	43.20	0.90	0.91	痕迹
石灰石 (劣)	47.30	3.95	40.50	6.25	1.97	0.20

一般说来, 易对石灰煅烧工艺造成困难的杂质是 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、Na₂O、K₂O 等, 虽然作为技术性障碍的定量数据难以提出来, 但如前面所述, 含 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 的总量 > 4~5%, 或含 Na₂O、K₂O 的总量 > 0.1~0.2% 的石灰石, 有形成各种低熔合物的可能性, 对煅烧生产会产生相当大的障碍, 所以需要进行煅烧试验等严格测试, 判断也一定要慎重。

2. 磨损试验

在测试原料石灰石和烧成之石灰的物理强度和耐磨性方面,磨损试验是很必要的试验。这种试验没有统一的方法和装置,常用的是有关土木工程方面的德瓦尔试验机、洛杉矶试验机和在实验室用于试样粉碎的罐磨机。

因而,关于试验结果的定量性见解因试验方法不同而不同。在一般情况下,试验者把以往已经测试过能够确信的试样作为“标准样品”,通过和它进行对比测试,来说明耐磨性强弱。通常,不仅进行原料石灰石的磨损试验,而且还要进一步对用该石灰石烧成的石灰进行磨损试验。

3. 结晶组织的观察试验

这种试验因为是靠人的视力来确认的,所以因人而异。

观察方法有: A. 仅用肉眼观察; B. 用放大镜观察; C. 用偏光显微镜观察; D. 用电子显微镜观察等几种方法。

用 A 和 B 方法虽能确认大的孔洞、大的结晶及杂质等东西造成的色彩,但 $100\mu\text{m}$ 以下的粒子就分辨不出来。 $10\mu\text{m}$ 以下的晶粒用方法 C 不可靠,用方法 D 是理想的。

镜下的观察事项有:

- (1) 晶粒在整体上处于什么位置?
- (2) 晶粒外的基体如何,有无化石? 有无杂质?
- (3) 晶粒发达吗? 有劈面吗?
- (4) 晶粒尺寸大约多大?
- (5) 晶粒尺寸分布在多少微米 μm 范围?
- (6) 是否有方解石脉和裂纹?

一般认为,粗大的晶粒构成的石灰石因晶粒间结合紧密而吸收热膨胀的能力小,煅烧过程中容易发生破碎和粉化,引起通气阻力增大,成品率下降。一般说来,烧石灰用的石灰石的晶粒在 $10\mu\text{m}$ 左右及其以下的居多。烧石灰用原料石灰石的晶粒界限不能简单地论述,有人认为 $100\mu\text{m}$ 以上的晶粒为主的石灰石值得怀疑。根据炉子的种类不同,晶粒到几十个 μm 程度的石灰石似乎还是可用的。

4. 煅烧试验

煅烧试验的规模大的可以在实际生产设备或接近于生产设备上进行,小的也可在实验室进行试验测试,如果在附近有实验用的或与实际生产设备同型式的试验用的石灰煅烧炉,并且能够简易地运装原料石灰石,那么用这种设备进行煅烧试验就最为理想。

煅烧试验的加热炉也有燃烧式的,但一般是用电炉(马弗炉等),被试验的原料石灰石的数量很少,多在 1Kg 以下并检验 A. 破碎和粉化率; B. 有无裂纹; C. 分解速度; D. 收缩率的大小; E. 比重等项目。

下举热分解特性试验例子。将大约 10g 石灰石装入 $30\times 30\times 100\text{mm}$ 的不锈钢小舟中,吊在保持设定的加热气氛的碎研石制作的反应管内,将试样插入时刻作为反应开始时刻,测定重量变化与反应时间的关系。预先计算出根据化学成分当完全分解时对应的减少量,并将该重量设定为 W_0 。把各时刻的自初始重量算起的减少量定为 ΔW ,将 $\Delta W/W_0$ 作为相当于分解程度的数值,再对应于各个时刻描绘出曲线图(分解速度)。在 1000°C 、 1100°C 、 1200°C 加热温度下试验的结果示于图 1-2。如后面解释的那样,即使是同一地区的石灰石,分解速度也会

因其种类的不同而有所不同。但是，在这个具体例子的情况下，当分解温度升高时，其间的差异变小。

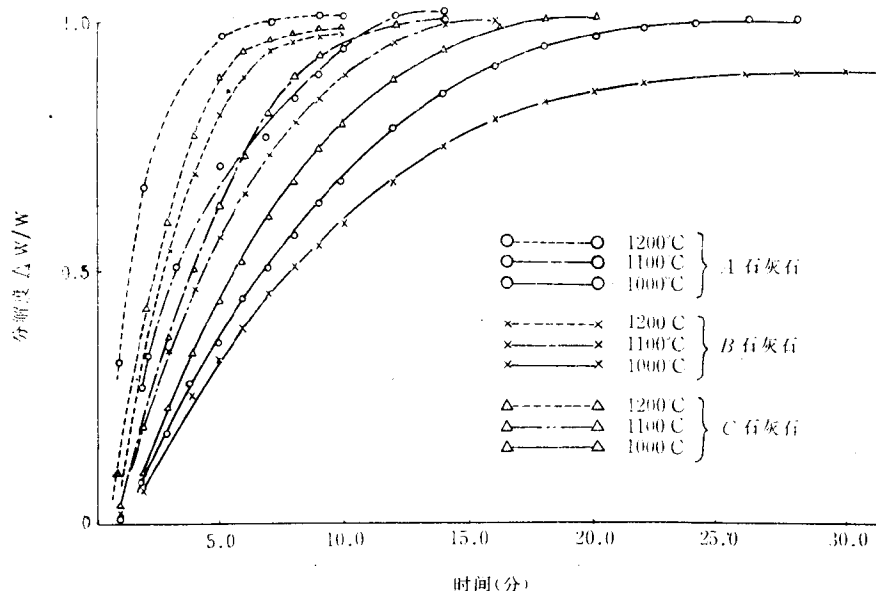


图 1-2 各种石灰石的分解特性。

当然还有必要进一步就烧成的石灰进行下列性能测定：A. 化学成分分析试验；B. 活性度试验；C. 磨损试验。

四、生石灰的物理性质

(1) **颜色**：白色，随化学纯度不同而亮度不同，最纯的石灰最白，低纯度和生烧的石灰其亮度低，其颜色是由杂质，主要是由铁元素等着的色。有时也呈现灰色、浅黄色或黄色。生石灰常常比原来的石灰石白。

(2) **气味**：稍有臭味，伴有刺激性感觉。

(3) **组织**：生石灰全部是结晶质，结晶的大小与排列依生石灰的不同而显著不同，其中，有看起来像无定形的东西，但实际上它是由微晶组成的。

(4) **结晶构造**：由 X 光衍射分析得知，纯 CaO 是如图 1-3 所示的等轴晶系结晶结构，六面体的棱长为 $4.797 \text{ \AA}$ 。 MgO 也有与其相同的结晶结构，点阵常数为 $4.203 \text{ \AA}$ 。

(5) **空隙率**：市场上销售的生石灰的空隙率随石灰石的结构、煅烧温度和时间等的不同而在宽达 $18 \sim 48\%$ （平均为 35% ）的范围里变化。

(6) **比重**：纯 CaO 的比重为 3.34 ，但这是假定空隙率为零时的数值，在实际生产中该值是不能达到的，完全死烧了的时候为 $3.34 \sim 3.40$ 。一般市场上销售的生石灰比重为 3.0 左右。

(7) **假比重**：在 $1.6 \sim 2.8$ 的宽范围变动，一般市场上销售的生石灰其平均值为 $2.0 \sim 2.2$ 。

(8) **容重**：除比重外，还随块度、粒度分布不同而变化，粒状石灰在 $768 \sim 1120 \text{ Kg/m}^3$ 之间，平均为 $800 \sim 960 \text{ Kg/m}^3$ ，块状的约低 10% ，粉碎过的高 $12 \sim 15\%$ （粒度范围越窄时，容重越小）。

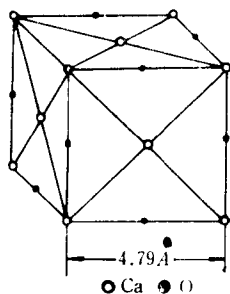


图 1-3 CaO 的结晶构造

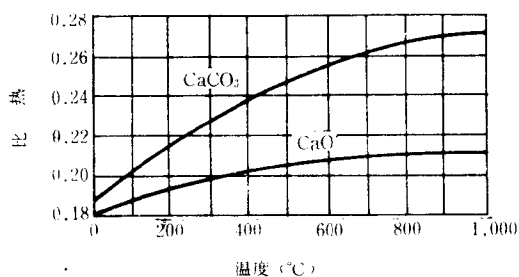


图 1-4 CaCO_3 和 CaO 的比热

(9) **硬度**: 普通的生石灰莫氏硬度为 2~3, 硬烧者为 3~4。

(10) **膨胀系数**: 有报告说, 其值为:

145×10^{-7} (300~700°C);

138×10^{-7} (0~1700°C)。

(11) **电阻**: 15°C 时为 $71 \times 10^{-8} \Omega/\text{cm}$, 1466°C 时降为 $91 \Omega/\text{cm}$, 在氮气中比这更低。

(12) **折射率**: 纯 CaO 为 1.837, 市售石灰为 1.70~1.82。

(13) **发光**: 是一种热辐射的发光现象, 也被称为冷光。石灰在 900°C 以上产生这种发光现象。

(14) **导热率**: $(0.0015 \sim 0.002) \text{ cal}/\text{cm}^3 \cdot ^\circ\text{C}$ 。

(15) **熔点**: CaO 为 2572°C MgO 为 2800°C。

(16) **沸点**: CaO 为 2850°C MgO 为 3600°C。

(17) **比热**: 如图 1-4 所示。

(18) **安息角**: 是在将粉块体堆积起来自然放置时, 其斜面与水平构成的倾斜角, 不同的生石灰安息角不同, 大致为 40~50 度。

五、石灰石的热分解

石灰石进行煅烧时的化学反应式为: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

达不到分解温度便不发生反应, 而且在分解时, 需要大量的分解热。在工业上对生石灰的性质、反应性能等的要求常互不相同, 所以, 必须按生石灰的用途适当进行加热。确定加热制度时同时要考虑杂质的影响。

六、分解温度

作为石灰石主要成分的碳酸钙, 通常是以称之为方解石的矿物形式存在的。方解石分解出二氧化碳的反应在普通石灰炉中分解温度大约为 900°C, 但在工业生产中由于石灰石是以块状煅烧的, 所以, 由于 CO_2 分解压的关系, 在石灰石块内部所需温度要比前述分解温度稍高一些。并且, 一般认为因结晶的状态和杂质的影响, 也使石灰石的分解压力和温度出现少许差别 (图 1-5)。

含在贝壳等物质中的碳酸钙, 有时也以文石 (aragonite) 形式存在, 如图 1-6B 线所示, 一旦加热, 便在 445°C 开始转变为方解石, 在 470°C 完全成为方解石。

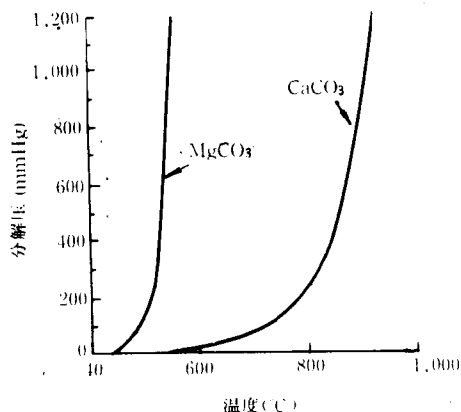
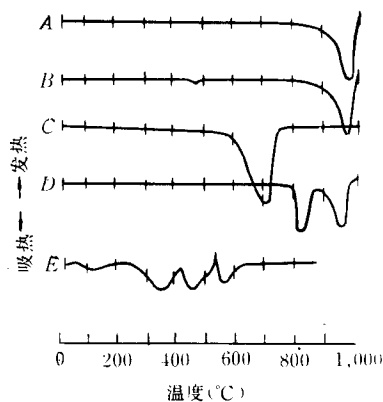


图 1-5 碳酸钙和碳酸镁的分解压



A. 方解石 B. 文石 C. 菱镁石
D. 白云石 E. 碱性碳酸镁

图 1-6 主要碳酸盐的差热分析图

七、分解热

石灰石达到分解温度后，边吸收一定的热量边进行分解。该热量叫做分解热，它随基准温度的不同而不同，若把 1kg 纯石灰从 20℃ 加热到 900℃，并在 900℃ 分解之后，再把所得到的生石灰和 CO₂ 又冷却到 20℃，那么这一过程的热收支如下：

- (1) CaCO₃ 从 20℃ 加热到 900℃ 耗热 234kcal
- (2) 于 900℃ 的分解热 396kcal
- (3) 生成的 CaO 从 900℃ 冷却到 20℃ 时的放热 105kcal
- (4) 同样 CO₂ 放热 103kcal

$$[(1) + (2)] - [(3) + (4)] = 422\text{kcal}$$

在工业生产中煅烧石灰时，尽可能回收 (3)、(4) 两项热量，这在经济上是很必要的。

有时候，以生石灰为基准进行计算比以石灰石为基准进行计算更方便，表 1-5 为碳酸盐及其解析物质为基准的计算热分解热汇集表。

表 1-5

分解热和分解温度

反应方程式	kcal/g. mol	1kg 的分解热			分解温度℃ (Hg760mm)
		碳酸盐基准	氧化物基准	CO ₂ 基准	
	分解温度基准				
CaCO ₃ =CaO+CO ₂	-39.6	-39.6	-706	-900	900
MgCO ₃ =MgO+CO ₂	-23.6	-280	-585	-536	550~600
	20℃ 基准				
CaCO ₃ =CaO+CO ₂	-42.2	-422 *	-753	-960	同上
MgCO ₃ =MgO+CO ₂	-26.1	-310	-650	-593	同上

* 在 JISR0305 石灰竖窑的热平衡计算方式中采用 425kcal/kg

八、煅烧度

石灰的煅烧度一般分类为软烧 (soft)、硬烧 (hard) 和死烧 (dead)。石灰石分解时释放占其重量 40% 左右的 CO_2 ，所以在分解瞬间的生石灰 (CaO) 具有结晶细、比表面积大、空隙度大 (但各个晶粒间空隙小)、假比重小、反应性能强等性质，这种状态的生石灰称为软烧石灰。这种石灰若在高温下长时间煅烧，细的晶粒逐渐熔合，总体积收缩，这种状态的石灰一般称为硬烧石灰。

再进一步提高煅烧度，水化反应速度变得极低，此谓之死烧石灰。

从软烧到硬烧的变化是连续的，图 1-7、图 1-8 和图 1-9 说明了这些变化的关系。表 1-7 中 No1、No2、No3 分别代表典型的软烧、硬烧、死烧石灰的物理特性。

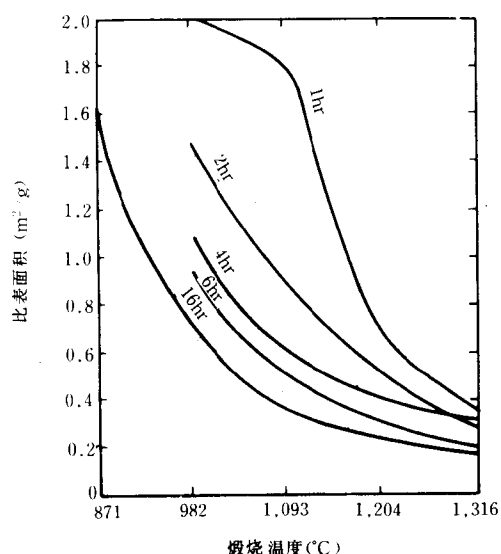


图 1-7 煅烧温度和比表面积的关系

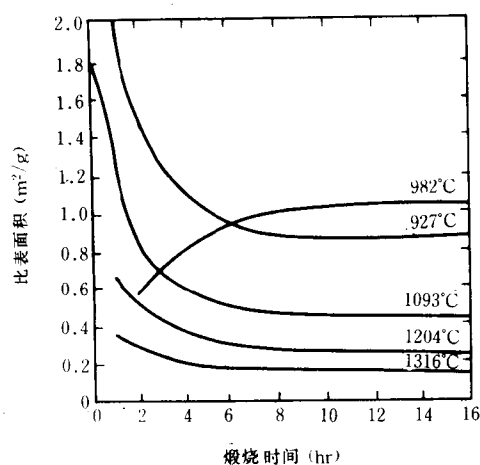


图 1-8 煅烧时间与比表面积的关系

工业上，对生石灰质量要求和测定方法如表 1-6。炼钢使用生石灰时，特别重视煅烧度，大工业生产的生石灰，即便是同一炉子烧成的，煅烧度也不相同，就某一块生石灰来看，外侧和中心部分的煅烧度也不同。为能迅速的有代表性的测定其质量性能，常用滴定法测定。生石灰的水反应性，还随煅烧气氛不同而有所变化。生石灰的收缩率可按下面公式算出。

$$S = 100 \frac{\frac{100}{D_s} - \frac{100 - L}{DL}}{100 D_s}$$

式中：S=收缩率；

D_s =石灰石的假比重；

DL=生石灰的假比重；

L=石灰石的灼烧减量。

表 1-6 生石灰的质量标准概要

项 目	内 容	试验方法
CaO(Mgo)	含量要大	化学分析
杂质	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃ (MgO) 和其它杂质含量要小	化学分析
残留 CO ₂	CaCO ₃ 要完全分解	CO ₂ 定量
风化程度	不吸收 H ₂ O CO ₂ 等	烧碱法
煅烧度	轻烧硬烧的程度	粗粒滴定法、消化试验等
粒度	相应于用途的粒度	筛分试验
其它	例如泥瓦匠用的灰泥容量要大 (putty volume)	

表 1-7 生石灰的假比重、空隙率、比表面积

石灰 No.	假比重 (rR) g/cm ³	开口空隙率 %	总空隙率 %	比表面积 cm ² /g
1	1.59	52.2	52.5	19700
2	2.09	35.9	37.6	3200
3	2.90 } 2.72 } 2.82 }	12.4 } 9.2 } 9.0 }	13.4 } 10.2 } 16.1 }	400

注：开口空隙率是用水银压入空隙率测定器测定的

总空隙率 = $\frac{\gamma - \gamma_R}{\gamma} \times 100\%$ ，其中 γ 为生石灰的真比重 = 3.35；

比表面积是用 Haul、Dumbgen 的装置测定的，与 BET 法测定的结果颇为一致。

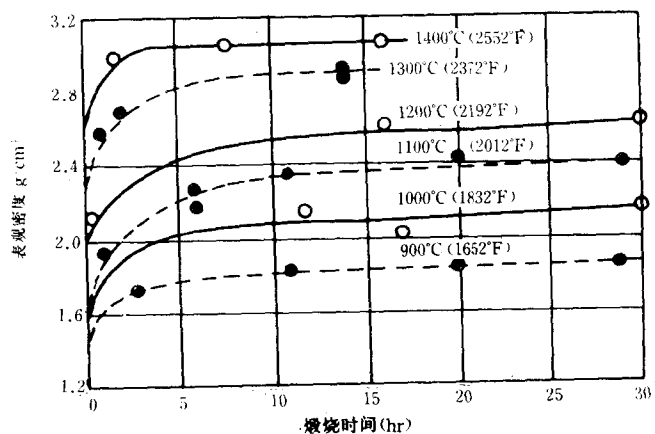


图 1-9 煅烧度与炉窑内滞留时间和烧成温度的关系

综合上述，石灰石煅烧机理以图 1-10 作了概括描绘。

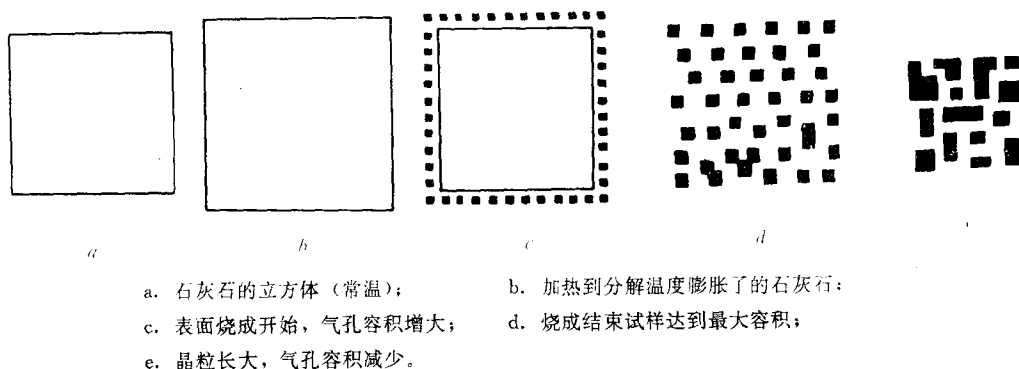


图 1-10 石灰石煅烧机理的图式表现

九、杂质的影响

CaO 的熔点很高，达 2572℃。但是由于杂质的存在，在煅烧过程中，表面张力、蒸发浓缩、扩散等作用开始的温度却是该物质熔点的大约 60%。例如在 CaO-SiO₂ 系化合物中 α-C₂S 的熔点是 2130℃，但在煅烧过程中于 1280℃左右的温度下就已经开始生成其晶体了。在大致 900~930℃的低温下，石灰石中的 SiO₂ 及其它杂质与石灰反应的量很少，但若温度提高，则杂质和 CaO 强烈结合生成硅酸盐、铝酸盐、铁酸盐等各种复杂的化合物，这样的渣化作用，使石灰石中的气孔堵塞，从而抑制了它的反应速度。这些杂质来自石灰石的内部或者附着在石灰石表面的粘土和燃料的灰分。因此，使用固体燃料会增大 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 等杂质含量。用于制碱工业中的石灰要格外关注 Mn、Cr、Ba、As 等重金属；用制漂白粉石灰时，杂质判定要加上 Mn、Cr 等；而炼钢用的石灰则 P、S 是主要控制成分。

用重油等液体燃料代替固体燃料时，因灰分量小，故带入的 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 的量很少，从而由此杂质引发的问题也很小，但硫的影响要加以注意。

燃料中的可燃硫磺在 600~800℃成为 SO₂，以燃烧废气的形式放散。生石灰在常温条件下不吸收 SO₂，但在 300~400℃时吸收，在 400℃以上则快速反应，生成 CaSO₃。温度升高到 400~800℃时，CaSO₃ 部分分解而成为 CaS 和 CaSO₄。在 800℃以上 CaSO₃ 和 CaS 被氧化而成为 CaSO₄ 与 CaO。一般认为在 1000℃以上，几乎失去固定 SO₂ 的能力。

将生石灰破碎后按粒级检测 SO₃，其结果如表 1-10 所列，在细粒中 SO₃ 多，因而通常认为硫分富集在生石灰的外表面中（表 1-11）。

另外也有这样的报告，即石灰石在还原性气氛中煅烧时，可以得到硫分少、反应性强的石灰（表 1-8、表 1-9）。

表 1-8 各种气氛下烧成的石灰的测定结果

气体	烧成温度 (°C)	比表面积 (m ² /g)	30 秒反应性 (°C)	S (%)	P (%)	CO ₂ (%)	有效石灰 (%)
空气	982	1.83	26.5	0.060	0.008	4.36	84.26
空气	1038	1.51	22.2	0.072	0.014	0.32	91.23
空气	1093	1.24	18.1	0.078	0.011	0.30	92.98
H ₂	871	3.14	31.9	0.014	0.011	3.15	83.29
H ₂	927	2.92	40.8	0.006	0.009	0.25	93.97
H ₂	982	3.09	40.5	0.020	0.010	0.29	94.56
H ₂	1038	2.77	41.3	0.016	0.013	0.12	94.51
H ₂	1093	2.22	39.7	0.022	0.012	0.14	94.86
N ₂	982	1.93	33.0	0.018	0.010	0.69	89.62
N ₂	1093	1.44	29.0	0.010	0.009	0.14	90.92
水蒸气	982	1.22	17.5	0.036	0.009	—	—
水蒸气	1093	0.85	16.3	0.028	0.008	—	—

ASTM: C11067 (30 秒内的温度升高值)

表 1-9 在类似回转炉内的各种气氛下于 1093℃ (2000 °F) 烧成的生石灰的性质

CO ₂ %	N ₂ %	H ₂ O%	O ₂ %	CO%	气体类别	30 秒反应性 ℃	有效石灰 %	CO ₂ %	S%	P%	BET 法比 表面 m ² /g
100	—	—	—	—	—	20.4	93.3	0.164	0.027	0.006	1.12
0	93	7	—	—	—	25.1	94.1	0.090	0.012	0.005	0.95
25.4	67.4	5.6	1.5	—	过剩空气 10%	17.6	91.3	0.099	0.055	0.008	0.85
14.9	76.9	6.4	1.8	—	过剩空气 10%	23.2	93.8	0.126	0.036	0.006	1.03
16.3	76.9	7.1	—	—	过剩空气 0%	24.3	93.1	0.091	0.028	0.005	1.01
27.5	66.4	6.1	—	—	过剩空气 0%	24.1	93.2	0.100	0.020	0.006	1.01
16.0	75.1	6.9	—	2.0	co/co ₂ =0.125	29.4	94.4	0.073	0.005	0.004	1.20
15.7	73.7	6.8	—	4.0	co/co ₂ =0.225	28.2	92.7	0.119	0.010	0.005	1.20
27.0	65.1	6.0	—	2.0	co/co ₂ =0.074	27.7	94.5	0.096	0.002	0.005	1.09
26.5	63.8	5.9	—	4.0	co/co ₂ =0.151	29.0	93.6	0.109	0.004	0.007	1.21

表 1-10 不同粒度生石灰中的 SO₃

粒度 mm	灼减%	CaO%	SO ₃ %
>20	5.70	89.9	0.23
20~10	2.65	91.2	0.25
<10	1.84	85.7	0.56

表 1-11 生石灰块中硫的分布

	块 1		块 2	
	SO ₃ %	S%	SO ₃ %	S%
外壳	4.57	1.83	5.71	2.28
1cm 内侧	0.34	0.14	0.64	0.26
2cm 内侧	0.12	0.048	0.43	0.17
中心部	0.12	0.048	0.27	0.11

十、水蒸气的效果

脱除 CO₂ 分解完毕的生石灰 (即使分解尚未终了也一样), 一到分解末期, 就从石灰块的表面开始 CaO 晶粒间的收缩, 如果是温度得以保持, 那么晶粒间产生茧状结合, 这种结合可以填充由 CO₂ 析出产生的空隙, 从而使晶粒粗大化。一般认为, 在球状的 CaO 晶粒之间存在着 CO₂ 析出之后的空穴, 是比表面积很大的多孔状的石灰。石灰的活性度与煅烧温度或煅烧时间成反比关系。

实践证明, 为了提高活性度, 能得到高白色度的多孔状石灰, 向石灰炉烧嘴中喷加水蒸气是有效的。但吹水蒸气效果是有条件的, 如:

- (1) 在中性或还原性气氛加入效果好;
- (2) 在分解出 CO₂ 的过程中也一样, 一发生分解就需要中性或还原性气氛, 直至分解到一定程度为止;
- (3) 添加水蒸气的位置选择恰当, 即使少量也有效。

关于石灰煅烧过程中的气氛, 虽然也在 CO₂ 的分解压、还原性气体和添加盐类等因素的影响方面有一些研究, 但仍有许多不同意见。就总体上讲, 在不同气相组成的气氛中烧制的生石灰质量不同, 如在氧化性气氛中煅烧, 生成的生石灰的活性度呈剧降趋势。与此相反, 在还原性气氛中易于得到活性度高的软烧生石灰, 即便在比较高的烧成温度下, 过烧也少。另

外,水蒸气的存在也明显地使烧成生石灰的活性度提高,甚至由于烧成时间的延长所引起的过烧也少。从电子显微镜照片中可以看到在不同气氛中烧成的生石灰的表面状态,在水蒸气存在的中性气氛中,烧成的生石灰的结晶状态全呈球状,粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 左右的微晶 CaO 疏松地集聚在一起,晶粒的长大也基本上被扼制住了;另一方面,还看到在含水蒸气的氧化性气氛中,晶粒成长为比较大的结晶。

众所周知,生石灰活性度越高其颜色越白,有报告说这与原料石灰石中的铁分有关。铁在氧化气氛中因与 CaO 反应生成铁酸钙而成为淡黄色,而在还原气氛中高价铁被还原而成为金属铁或低价氧化物其表面显示很高的白度。因此在水蒸气存在的情况下,在还原性气氛中,一般来讲,生石灰的活性度及白度都较高。

然而,是什么样的原因制成活性度那样高的生石灰?这一基础理论上的机理还不大清楚,这里试着作一概括性评述。

(1) 在还原性气氛发生的吸热反应,抑制了石灰块(CaO)的温度升高,所以煅烧度上升的缓慢,而产生软烧石灰。

(2) 在还原性气氛中的氢气(H_2)可防止石灰和燃料中含有的杂质与 CaO 之间的造渣反应,从而生成白色度高的多孔质石灰。

(3) 还原气氛中的氢气进入 CO_2 脱离后的空穴,使成为防止 CaO 粒子间收缩的力量。

总之,即使只有 CO 还原性气氛,对于生产活性度高的多孔质生石灰也是有效的,但从表1-8和表1-9比较也可以看出,还是在氢气还原性气氛中效果更好。

另外,加入水蒸气与活性度提高的定量研究实验尚少,故两者关系尚不清楚。但是,也听说某公司的竖炉试验加水量为 60kg/t 石灰,而另一公司的竖炉试验,用水量只有 10kg/t 石灰,就非常有效。这样的差异估计是还原性气氛出现的部位适宜,并且在恰当的位置添加了水蒸气。总之,用多大的水蒸气量可以把活性度控制到什么程度等情况还依赖于今后的继续研究。

十一、加盐的作用

很早以前就有加入占石灰石量 $0.1\sim 0.3\%$ 的盐来防止过烧得到软烧石灰的方法,此法称为盐烧。盐在炉内以蒸气状态存在,与不加盐烧成的石灰(有人称为素烧)相比,残留在生石灰中的氯似乎并没有什么两样。

盐烧的优点如下:

(1) **促进生石灰中 CaO 结晶的成长** 例如, 1000°C 烧成时,生石灰中 CaO 的晶粒尺寸素烧灰为 $1\mu\text{m}$ 左右,而盐烧灰为 $2\sim 6\mu\text{m}$;在 1200°C 时素烧灰为 $2\sim 2.4\mu\text{m}$,而盐烧灰则达 $8\mu\text{m}$ 左右。一般认为在盐烧时,结晶不发生融接,富有气孔率,过烧量小。

(2) **能预防过烧,得到多孔质的石灰** 低温烧成的素烧石灰水化速度快,但一过烧,其水化速度变慢。盐烧时,即使在高温(1200°C)烧成,也富有气孔并防止过烧。所以盐烧适应宽的煅烧温度范围,石灰容易烧得均匀。这里所说的水化速度是指石灰中 CaO 、 MgO 与水反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的速度。

(3) **消石灰的晶粒小,质地优良** 生石灰的消化速度与其比表面积成正比,所以,它主要和 CaO 晶粒的大小有关,在 1000°C 以下烧成时,素烧比盐烧的晶粒小,消化快,但一到高温,素烧假比重增大晶粒也长得大,消化速度反而显著变慢。

(4) 消石灰的白度增大 盐以蒸汽的形态与原石中的铁化合，以氯化铁的形式挥发，所以生石灰中的铁分减少，白度增大。

十二、炉子的生产能力

1. 竖炉

炉子的生产能力基本上与炉内完成石灰石热分解所需要的时间成反比。因而，只要增加燃料的燃烧量，石灰石就应吸收其燃烧热量而分解，所以能力理应增加。但由于受传热速度的限制，过量供热会因温度升高而得不到软烧石灰，而且容易损坏炉壁，为使单位耗热量降到最低，必须设置适当长度的预热带和冷却带。

关于竖炉的生产能力，人们提出了几个计算公式和计算图表。但是，这些都是对炉内的复杂现象做出几个假设来进行计算的，所以在这些假设成立的范围内，是符合实际的，而要超出这个范围来应用，就不合适了。

为了增大传给石灰石的热量，首先应考虑通过缩小石灰石粒度来增加比表面积。作为有代表性的人物 V. J. Azbe 发表了这样的见解：在烧成温度一定时，若石灰石直径减小 $1/2$ ，则受热的比面积增加 1 倍。并且，热量到达芯部的距离减少 $1/2$ ，所以烧成时间只有原来的 $1/4$ 。因而，如果是同一炉子，生产能力就提高 3 倍。进而他还就石灰石形状不同所造成的差别做了阐述。这种见解简单而容易理解，给予我们一些启示，但在实际的煅烧炉中并不这么简单，事实上按上述说法，若不使用 200mm 的石灰石而使用 20mm 的石灰石则炉子的能力应增至 $10^2=100$ 倍，但这与实际有很大的差别。在煅烧带，石灰石的传热方式有以下几种：

- A. 来自赤热燃料的辐射传热；
- B. 来自石灰石周围高温气体的对流传热；
- C. 来自石灰石周围高温气体的辐射传热（气体辐射）；
- D. 高温炉壁的辐射、传导传热。传到石灰石表面的热又以热传导的方式继而传向石灰石内部。

(1) 石灰石的尺寸和煅烧带长短与烧成时间的关系

村上发表了设气体温度为 $950\sim 1200^\circ\text{C}$ 以 B、C 两种传热方式传热时所需要的煅烧带长度和烧成时间的理论计算结果。其中象 J. Wunrer 那样，认为氧化带在 1100°C 以上是稳定的，因而在图 1-12 上引用了 1100°C 的计算图表，例如在使用 100mm 的石灰石，单位炉子断面积的能力为 $10\text{t}/\text{m}^2$ 的场合，需要的煅烧带的长度为 2.2m，烧成时间为 4 小时。在石灰石表面向内部热传导的场合，就直径 100mm 的石灰石而言，在各温度下向内部的传热时间如图 1-11 所示，在温度低于 1100°C 时不必担心过烧。图 1-12 是作为达到软烧所需要的石灰石块尺寸，煅烧带长度和烧成时间进行最精密的理论计算的结果。

图 1-12 从理性上表达了炉子单位断面积的生产能力 ($\text{t}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$) 与所需要的煅烧带长度和煅烧时间，而不表示在竖炉生产时达到了这种能力时，就会有这样大小的煅烧带的长度。例如对使用 100mm 的石灰石 ($D_p=0.1\text{m}$)，单位断面积生产能力为 $10\text{t}/\text{m}^2$ 和 $40\text{t}/\text{m}^2$ 的情况进行比较，则烧出量后者为前者的 4 倍，所以，如果烧成时间后者能成前者的 $1/4$ ($=1$ 小时)，那当然合适，但是，即使依靠增加空气速度引起的对流传热系数的增大，烧成时间（约为 3.2 小时）也不怎么变化，故而，非把煅烧带长度由 2.2m 加长到 7.0m 不可。在使用液体燃料的竖炉的情况下，可以依靠多段烧嘴加大煅烧带的长度来提高生产能力。在混合煅烧的情况下，