

石灰的生产

[苏] H. П. 塔邦希科夫 著

甄文彬 译 卞龙年 校

中国建筑工业出版社

石灰的生产

[苏] Н.П.塔邦希科夫 著

甄文彬 译 卞龙年 校

中国建筑工业出版社

本书介绍石灰煅烧窑——立窑、沸腾窑及回转窑的热工性能，详细地阐述了 CaCO_3 热分解过程的物理化学原理和气体动力学，讨论了固体燃料和气体燃料在煅烧料层中燃烧的特定条件，并分析了各种类型窑的传热过程。书中介绍了立窑和沸腾窑的工艺和热工计算方法，阐述了窑的构造及其操作规程。

本书可供建材、化工及冶金等有关工业部门的研究设计人员、工程技术人员参考，也可供有关高等院校师生阅读。

本书在翻译过程中得到徐广年、郑智华同志大力协助。

Н.П. Табунщиков

ПРОИЗВОДСТВО ИЗВЕСТИ

Издательство «ХИМИЯ» Москва 1974

* * *

石灰的生产

甄文彬 译 卞龙年 校

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

*

开本：787×1092毫米 1/32 印张：10 字数：223 千字

1982年1月第一版 1982年1月第一次印刷

印数：1—4,100册 定价：0.80元

统一书号：15040·4124

前 言

目前，苏联的石灰产量达几千万吨，已进入这种重要产品生产量最大的国家行列。今后几年，国民经济、特别是黑色冶金工业对石灰的需要量将大大增加。

生产石灰一般采用立窑和回转窑，也开始使用沸腾窑。现在生产的石灰90%以上是用立窑煅烧的。

各种型式窑在工业中的普及程度决定了本书的取材。本书把重点放在立窑上，因为立窑是生产石灰最经济的热工设备。采用其他型式的窑是由原料的特殊性决定的，即由于某种原因用立窑煅烧是不合理的，有时简直是不可能的。因此，本书对回转窑和沸腾窑阐述得不太详细。还应指出，对这些窑的理论基础研究得也较少，如对在特殊情况下制造石灰煅烧碳酸盐质岩石用的回转窑的理论问题，实际上没有进行研究。沸腾窑的情况则稍好一些。

鉴于连最近出版的一些书籍^①也没有把生产石灰用的窑当作热工设备看待，因此有必要把这方面已经积累的大量试验资料加以总结，并用窑的现代一般理论加以阐述。本书是根据石灰生产的现状，阐述石灰煅烧立窑局部理论基础的初次尝试。当然，书中缺点在所难免。作者预先向所有对本书

① A.В.Монастырев《Производство извести》. М., Изд-во лит-ры по строительству, 1971; Р.С.Бойнтон《Химия и технология извести》. М., изд-во лит-ры по строительству, 1972.

提出批评意见和希望的读者表示感谢。

第十章除“最低耗热量的计算”一节外，系由技术科学副博士 В·М·杰缅季耶夫 (Дементьев) 和技术科学副博士 Ю·П·涅赫列巴耶夫 (Нехлебаев) 编写的。

工程师 Л·М·维尔钦科 (Верченко)、Л·М·什基尔 (Шкиль) 和 С·В·萨阿维 (Сааве) 在原稿的编写过程中给予了非常宝贵的帮助，技术科学副博士 В·Е·菲利申 (Фильшин) 在他写的书评中提出了一些有益的建议，作者向他们表示感谢。

目 录

前言

概论	1
第一章 原料、燃料、石灰	4
碳酸钙	4
燃料	9
石灰	12
第二章 碳酸钙煅烧过程的物理-化学原理	14
碳酸钙分解热力学	14
CaCO_3 分解过程机理	19
CaCO_3 分解过程动力学	22
料块中 CaCO_3 分解过程的数学描述	27
煅烧 CaCO_3 时的烧结过程及其对 CaO 性能的影响	37
煅烧时的次生反应	44
工厂生产石灰的组成和非活性氧化钙的生成原因	50
第三章 燃料燃烧	54
固体燃料层式燃烧	54
燃料贫化层的燃烧特点	57
燃料燃烧准备阶段, 挥发物的逸出	58
焦炭燃烧阶段	60
立窑内各煅烧带的分布	63
碳酸盐原料和燃料块径的合理比例	65
燃料燃烧带的计算方法	66
气体和液体燃料的燃烧	70

气体燃料在块状料层中的燃烧·····	74
燃烧设备的构造及其在立窑中的配置要求·····	77
第四章 煅烧立窑的气体动力学·····	79
块状料层对气流的阻力·····	79
装有块状物料窑中的气体速度场·····	80
烧固体燃料的窑·····	84
烧气体燃料的窑·····	86
经窑壁上的进气口送入煤气·····	86
经中心窑芯烧嘴送入煤气·····	90
经横梁送入煤气·····	91
第五章 石灰煅烧立窑中的传热·····	92
料流气流水当量比的分析·····	92
窑带之间的热交换·····	99
第六章 立窑的热工计算方法·····	110
设计的烧固体燃料窑的物料平衡和热平衡·····	110
窑高度的计算·····	116
设计的烧固体燃料窑的热工计算举例·····	122
现有窑的物料平衡和热平衡·····	133
物料平衡和热平衡计算举例·····	135
烧气体燃料窑的计算·····	138
根据窑气组成分析窑的作业状况和极限指标的计算·····	146
第七章 石灰煅烧立窑的构造·····	153
窑体外形·····	153
窑衬·····	155
装窑布料设备·····	161
卸料设备·····	170
烧气体燃料的燃烧设备·····	179
混料立窑简介·····	184
烧气体燃料的立窑·····	190

第八章 石灰煅烧立窑的操作	194
烧固体燃料的窑	194
烧气体燃料的窑	196
生产检验	199
立窑的自动化	201
第九章 回转窑	206
物料的运动和传热	206
极限最低耗热量和热效率的计算	215
回转窑的构造和操作	216
第十章 沸腾窑	224
流态化法的简要特性	224
燃料在物料沸腾床中的燃烧特点	226
石灰煅烧沸腾窑的窑温状况	230
石灰煅烧沸腾窑的构造	234
石灰煅烧沸腾窑的计算方法	246
物料平衡	247
热平衡	250
窑断面的计算	256
燃烧设备的计算	257
溢流装置的计算	261
预热带篦板的计算	262
窑内流体阻力的计算	264
沸腾窑计算举例	264
物料平衡	266
热平衡	266
窑断面的计算	270
燃烧器的计算	273
预热带篦板净截面的计算	276
窑内流体阻力的计算	277

溢流装置的计算	280
极限最低耗热量的计算	282
烧液体燃料的工业沸腾窑	285
第十一章 窑气的净化和冷却	289
结束语	296
附录 国际单位制简介	300
参考文献	304

概 论

人类在很早以前就知道了石灰的生产。远在古埃及时代,大约五千年前,石灰就已用于建筑工程上。第一次关于石灰窑的记载是在伽图(Катон)的著作(公元前184年)中发现的。公元前75年老普里尼(Плиний-старший)论述了石灰的生产、消化和应用。

立窑的建造始于1040年,这是在基辅和苏兹达尔境内^①进行发掘工作中发现的。窑的内径为2.6至3.0米,窑体是用块石和粘土浆砌筑的。智者雅罗斯拉夫(Ярослав Мудрый)组织的大规模建设,需要进行大规模的石灰生产,在索非亚大教堂(基辅市)附近找到的四座石灰窑就证明了这一点。

1802年就有了对连续作业石灰立窑工作的论述。从那时起,对窑的构造一直在不断地改善,对煅烧时发生的过程一直在进行探讨。

苏联研究的窑的一般理论,是对窑进行分析的全新见解。这一理论的基础是由И·Д·斯卡列多夫(Скарёдов)、Н·Н·多勃罗霍托夫(Доброхотов)等人奠定的,在М·А·格林科夫(Глинков)的著作(《窑的热工一般理论基础》^②)中

① 根据乌克兰科学院考古研究所的资料。

② 原文为《Основы общей теории тепловой работы печей》, М., Металлургиздат, 1959 г. — 译注

获得了卓有成效的发展。一般理论的特点是把窑的计算、设计、建造和操作中产生的问题，根据其作业状况所确定的分类加以综合研究。

在同一座窑里，可以发生不同的工艺过程。因此，在窑的一般理论中，热工问题不与工艺任务联系在一起进行研究。将一般理论原理应用到窑的具体工艺中去是局部理论的研究对象。所以，任何型式窑的局部理论，都应把工艺过程与热工过程结合在一起加以详细的分析。

窑是将一种形式的能转换为热能，并将热传给受热处理的物料以达到某种工艺目的的热工设备。叫做换热器的热工设备与窑不同，它只是由一种载热体将热传给另一种载热体。

石灰煅烧窑的热工作业特点是在移动的煅烧物料流中发生的物理和化学过程是互相关联的。

传热是窑中有决定意义的过程。例如，窑在以对流热交换为主时，可以烧出反应能力极高的石灰；相反，在以辐射热交换为主时，则只能烧出反应能力较低的石灰。

各个工业部门都需要石灰，而对石灰的质量要求各不相同。在化学工业中，一般需要反应能力高的石灰，且窑气中应当含有尽可能多的 CO_2 。制碱工业则不要求 CaO 含量很高的石灰，因为提高烧成度总是要过多地消耗燃料，因而窑气中的 CO_2 浓度也要降低。相反，生产次氯酸钙和海水镁砂则要求特优质石灰（氧化钙的含量不低于95%），这是因为石灰所含的杂质能转移到成品中去。

在炼钢生产中采用反应活性很低的（过烧）石灰。这种石灰应不与空气中的水分发生反应，不含有氢氧化钙，因为氢氧化钙分解后在炼钢炉中放出氢气。

在平炉炼钢生产中要使用欠烧（生烧）石灰，这是因为在熔炉中逸出二氧化碳能使熔体受到较好的搅拌。

电炉冶炼操作法需要残留 CO_2 含量很低的石灰，它可以降低电弧炉的电能消耗。电石的生产也有类似的要求。

在建筑材料工业中，用重硅酸盐混凝土和多孔硅酸盐混凝土生产大型构配件，必须使用中等水化速度和中等放热效应的石灰。采用快速水化石灰只在一些情况下是可能的，而且总会碰到很大困难。

在制糖工业中，由于外运的石灰石成本高，生产烧成度高的石灰在经济上是合算的。而在工艺要求方面，窑气中 CO_2 的浓度要保持不低于32~34%。

为了生产符合国民经济各部门要求的、规定性能的石灰产品，需要研究与之相适应的工艺制度和窑的结构。

第一章 原料、燃料、石灰

碳酸 钙

在自然界里遇到的碳酸钙有石灰岩、白垩、大理岩、贝壳石灰岩、凝灰岩等杂质含量不定的沉积岩。纯 CaCO_3 ，象冰洲石、方解石在自然界里很少遇到。

碳酸钙结晶呈两种变体：方解石和霏石。最稳定的方解石结构是最致密的六方堆积，单位晶胞内含有两个 CaCO_3 分子，呈菱面体（单位晶胞参数： $a = 6.361 \times 10^{-10}$ 米， $\alpha = 46^\circ$ ）。单位晶胞内有两组 CO_3^{2-} ，这两组 CO_3^{2-} 的氧原子分布在三角形的各顶点上，三角形的面垂直于三次对称轴。C—O 间的距离 $\approx 1.24 \times 10^{-10}$ 米。每组 CO_3^{2-} 由六个 Ca 原子围绕着^[1,2]。

方解石的硬度等于 3，真密度等于 2.711 克/厘米³。方解石晶体具有不同的热膨胀系数：沿主轴方向为 2.58×10^{-5} ，垂直于主轴方向为 0.54×10^{-5} 。

沉积碳酸钙随着时间的变迁发生重结晶。依重结晶过程进行的条件可生成晶体分散度不一的岩石。如，大理岩是粗晶结构的，白垩是最细散晶体结构的，石灰岩的结构介于这两种岩石之间，贝壳石灰岩和凝灰岩按照它们的物理性能接近白垩。

部分产地天然碳酸钙的化学组成列于表 1。

天然碳酸钙的化学组成

表 1

原料	产 地	化 学 组 成 (%)						
		CaO	MgO	SiO ₂	$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	SO ₃	CO ₂	$\frac{\text{CaCO}_3}{\text{MgCO}_3}$
石灰石	沙 赫 陶	53.40	1.04	0.64	0.73	0.09	43.02	97.4
	沙夫林斯克	50.36	0.80	5.50	0.10	0.93	40.30	91.5
	维利文斯克	53.30	1.00	4.50	0.10	0.93	42.50	96.8
白 垩	别洛戈罗夫斯克	54.67	0.42	1.41	0.35	0.08	42.65	97.7
	莱戈罗茨克	53.30	0.63	1.35	0.40	0.57	43.20	97.1

为了鉴定碳酸盐矿石在窑里煅烧石灰的可用性，一般要测定其化学组成和强度(极限抗压强度)。一般认为，CaCO₃含量不少于90%、SiO₂低于4%、Al₂O₃+Fe₂O₃低于2%、SO₃低于0.4%的矿石，当含水率不超过18%时适宜煅烧石灰。但是，有些工厂也使用SiO₂含量为5.5~6.5%、Al₂O₃+Fe₂O₃含量达3.5%、SO₃含量达1.2%的质量比较低的石灰石煅烧石灰。

有些场合不得不使用含水量高达20~22%的白垩煅烧石灰。除石灰石和白垩外，还有采用大理岩状石灰石(贝加尔湖地区)以及贝壳石灰石(乌克兰南部)煅烧石灰的。许多场合对石灰石的化学组成有特殊要求。例如，生产次氯酸钙、沉淀CaCO₃及制造润滑剂和添加剂用的细分散性Ca(OH)₂，就要求用特别纯的原料。有时只对某种特定杂质，如炼钢用的石灰对磷和硫的含量提出严格的限制。

至于碳酸钙矿石的强度，立窑操作实践证明，极限抗压强度高于4兆牛/米²的岩石(即实际上几乎所有的岩石)都可进行煅烧。天然碳酸钙烧制石灰的可用性不但取决于其本身的物理性能，而且取决于烧成的氧化钙性能。致密坚硬的

石灰石（粗晶结构）可能烧出非常疏松、散碎成粉的石灰，因此不宜用立窑煅烧这种石灰石；相反，疏松不坚硬的白垩加热时强度反而增高，用白垩烧制的石灰在极限抗压强度上与用石灰石烧制的石灰差别不大。

碳酸盐矿石因含有矿物杂质，煅烧时发生收缩、膨胀等体积变形^[3]。有些矿物杂质在800~1100℃时能加速CaO晶体的成长，而使石灰结构疏松，体积增大；相反，另外一些矿物杂质会使石灰体积缩小，从而提高石灰的机械强度。

部分工厂使用的碳酸盐矿石及由它们烧制的石灰的物理-机械性能列于表2。

一些碳酸盐矿石及石灰的物理-机械性能 表 2

材 料	产 地	密 度 (公斤/米 ³)			磨耗率 (%)	机械强度 (兆牛/米 ²)
		真密度	视密度	堆积密度		
石灰石	沙 赫 陶	2940	2553	1462	1.9	42.00
石 灰		3360	1380	1100	51.6	5.60
石灰石	沙夫林斯克	2900	2566	1420	—	76.90
石 灰		3370	1420	965	49.8	4.30
石灰石	维利文斯克	2900	2650	—	—	75.00
石 灰		3300	1450	—	50.0	4.50
白 垩	别洛戈洛夫斯克	2670	1462	975	14.0	4.60
石 灰		3260	1010	731	22.5	5.10
白 垩	莱戈罗茨克	2800	1490	990	8.0	4.30
石 灰		3200	960	825	—	3.90

CaCO₃的热容量^[4]：

$$c_{\text{CaCO}_3} = \frac{1}{100} (24.98 + 5.24 \times 10^{-3} T - 6.2 \times 10^{-5} T^2) \times 4.19 \times 10^3 \text{ 焦/(公斤} \cdot \text{升)} \quad (\text{I-1})$$

导热系数^[5,6]：

石灰石

$$\lambda_t = (1.71 - 0.0013t) \times 1.1630 \text{ 瓦/(米} \cdot \text{升)} \quad (\text{I-2})$$

白垩

$$\lambda_t = (0.473 - 0.00011t) \times 1.1630 \text{ 瓦/(米} \cdot \text{升)} \quad (\text{I-3})$$

研究新矿床的碳酸盐岩石时需要确定的指标。在决定一个新矿床碳酸盐岩石的可用性时，必须：

确定碳酸盐原料用于规定工艺过程（生产小苏打——碳酸氢钠、次氯酸钙、电石、漂白粉，制糖，生产硅酸盐制品，或在冶金工业中炼钢、生产铁合金等）的可能性；

选择适宜于煅烧该种原料的窑型；

提供设计加工处理碳酸盐原料的窑炉工段或整个加工车间的原始资料。

为了回答第一个问题，要对规定工艺过程的各个阶段进行试验，包括对制得成品的试验。成品是否符合规定条件是判定碳酸盐原料可用性的标准。

窑型要根据原料和在各种不同模拟窑中直接进行煅烧得石灰的物理-机械性能来选定。

为了给设备设计提供计算依据，要测定原料和石灰的一系列特性，以及工艺参数。分述如下：

1. 碳酸盐岩石的化学组成

按照原料的化学组成可以计算窑的物料平衡、成品的预计化学组成（在规定的烧成度下 $\text{CaO}_{(\text{游离})}$ 的含量，有无有害杂质等），以及初步评定在不生成熔体的条件下窑的允许热应力和允许作业强度。此外，根据原料的化学组成还可以判定有无挥发杂质以及有无必要从窑气中将杂质除去。

2. 碳酸盐岩石的物理-机械性能

（1）极限抗压强度^[7]；

- (2) 石块的磨耗率^[8];
- (3) 真密度^[8];
- (4) 视密度^[8];
- (5) 孔隙率(根据指标(4)和(3)计算);
- (6) 堆积密度^[8];
- (7) 煅烧时石块的碎裂性^[8];
- (8) 各种粒度级的休止角^[8];
- (9) 粒状物料的内摩擦系数和物料与器壁的摩擦系数^[9]。

指标(1)、(2)和(7)是煅烧窑(立窑、扁口窑、回转窑、沸腾窑、篦式烧结机等)选型所必需的;

指标(3)、(4)和(5)是确定石块分解作用宏观动力学及原料的含水量所必需的;

指标(6)是计算原料贮存容器和仓库的容积用的;

指标(8)是选择溜管和料仓仓底倾角所必需的, 指标(9)是计算有移动粒状料层的设备和输送装置所必需的。

3. 煅烧过程的静态特性

分解层的温度依载热介质(气体)的温度不同, 变化于 $900 < t_2 < 1200^{\circ}\text{C}$ 之间(分解层的温度变化与气体中 CO_2 的含量有关, 由于该因素影响小, 不一定测定)。上述特性是计算 CaCO_3 石块煅烧过程宏观动力学所必需的。

4. 石灰的物理-机械性能

- (1) 抗压强度;
- (2) 石灰块的磨耗率;
- (3) 真密度;
- (4) 视密度;
- (5) 孔隙率;