

固硫中间产物 CaS 生成反应动力学研究

杨天华¹, 周俊虎², 李润东¹, 岑可法²

(1. 沈阳航空工业学院清洁能源与环境工程研究所, 辽宁省 沈阳市 110034;

2. 浙江大学热能工程研究所, 浙江省 杭州市 310027)

Kinetics for Formation of CaS as Sulphur Intermediate Retention

YANG Tian-hua¹, ZHOU Jun-hu², LI Run-dong¹, CEN Ke-fa²

(1. Institute of Clean Energy and Environmental Engineering, Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Shenyang 110034, Liaoning Province, China; 2. Institute of Thermal Power Engineering,

Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang Province, China)

ABSTRACT: The sulphur products of calcium additives are CaSO_4 and CaS during combustion at grate-fired furnace and pulverized coal fired boiler. The formation characteristics of sulphur intermediate retention CaS has significant influence to coal boiler desulphur. The thermodynamics for CaSO_4 translation to sulphur intermediate retention CaS were analyzed at CO atmosphere, and the formation experiments of CaS were studied with TG-FTIR. The results showed that the formation of CaS take precedence of the decomposition of CaSO_4 , and CO concentration have no influence to the information of CaS, but low CO concentration could bring the decomposition of CaSO_4 forward and reduce the conversion rate. Finally, the formation kinetics of CaS was established. The reaction is the 1/2 order at CO atmosphere. The pre-exponential factor is 5.69×10^{12} and the apparent activated energy of the reaction is 461.37 kJ/mol.

KEY WORDS: thermal power engineering; CaS; desulfur; thermodynamics; kinetics

摘要: 在层燃炉和煤粉炉的燃烧固硫过程中, 钙基固硫剂的固硫产物主要是 CaSO_4 和 CaS, 其中 CaS 的生成特性对燃煤锅炉的脱硫有很大影响。文中对 CO 气氛下 CaSO_4 转化成固硫中间产物 CaS 的特性进行了热力学分析, 并利用热重与红外光谱分析法进行了 CaS 生成反应特性实验。结果表明: CaS 的生成反应优先于 CaSO_4 的分解反应, CO 浓度改变对 CaS 生成过程的影响不大, 但低浓度 CO 会导致 CaSO_4 的分解反应提前, CaS 的转化率也略低。建立了 CaS 生成反应动力学, 得到 CO 气氛下 CaS 的生成反应为 1/2 阶化学反应, 指前因子为 5.69×10^{12} , 表观活化能为 461.37 kJ/mol。

关键词: 热能动力工程; CaS; 固硫; 热力学; 动力学

0 引言

煤燃烧过程中产生的 SO_2 是重要的大气污染源。治理 SO_2 污染问题已经得到世界各国的广泛关注^[1-3], 炉内脱硫具有投资省、运行费用低等优点而成为洁净煤技术的重要分支^[4]。然而由于层燃炉及煤粉炉的高温燃烧环境(1200 °C 以上)导致传统固硫产物 CaSO_4 易发生分解已成为炉内脱硫的难点^[5]。

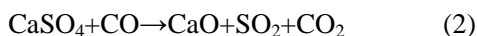
在煤燃烧固硫过程中, 钙基固硫剂的固硫产物主要是 CaSO_4 和 CaS, 它们的生成条件不同, CaSO_4 主要在富氧、贫燃料($F > 1$)和温度低于 1200 °C 左右形成, 而 CaS 则是在贫氧、富燃料($F < 1$)和温度小于 1727 °C 条件下生成, 即在层燃炉与煤粉炉的贫氧富燃料区均会有高温固硫产物 CaS 产生^[6-7]。

CaS 是有毒的化合物, 在空气中易于被氧化释放出 H_2S 气体, 在高温还原性气氛下却十分稳定, 故 CaS 不宜做固硫最终产物, 适于做固硫中间产物。如果能利用此特点在高温区贫氧富燃料还原气氛形成 CaS, 进而在燃尽富氧区使 CaS 迅速氧化成 CaSO_4 , 就能解决固硫产物的高温分解, 同时避免二次污染。但 CaS 的生成在不同热工环境中多变且具复杂性, 因此研究 CaS 生成反应的可能性无疑非常重要。已经有一些学者对 CaS 生成及氧化反应进行了基础性研究并建立相应模型^[8-13], 然而具体的机理有待深入研究, 特别是已形成的固硫产物 CaSO_4 在层燃炉及煤粉炉中的还原性气氛下如何形成 CaS, 它的形成程度、数量如何及它的形成是否有利于固硫的进行是本文研究的重点。

在还原性气氛下, 一般会发生如下反应生成 CaS^[14]:



此外, 在燃煤锅炉内, 还有以下情况发生, 即 CaSO₄ 与 CO 等成分发生如下反应生成 CaO:



本文利用热重与傅立叶变换红外光谱分析法(TG-FTIR)重点对 CaS 生成特性与动力学进行研究, 并采用专门的分析方法对反应固体残留物中 CaS 含量进行分析, 与热分析结果进行互相印证。

1 实验仪器与方法

本次实验是在 TGA/SDTA^o 851 module 差示热重分析仪上进行的, 仪器分辨率为 0.0001mg, 可以自动记录热重(TG)、微商热重(DTG)和差热(DTA)数据。实验样品为分析纯 CaSO₄·2H₂O, 样品用量 5~10mg, 试样容器为铂金坩埚。主要为 CO 气氛。对样品在不同气氛条件及加热速率下的 TG, DTG 和 DTA 进行测定, 同时同步对样品反应过程中产生的气体采用傅立叶变换红外光谱(FTIR)进行监测。

测定样品中的 CaS 采用 GB/T19489 亚甲基蓝分光光度法。该方法的测定原理是: 样品经酸化, 硫化物转化成硫化氢, 用氮气将硫化氢吹出, 转移到盛乙酸锌-乙酸钠溶液的吸收显色管中, 与 N、N-二甲基对苯二胺和硫酸铁胺反应生成蓝色的络合物亚甲基蓝, 在 665 nm 波长处测定。

2 热力学分析

根据式(1)所示, 在煤粉炉及层燃炉中, 氧化性气氛下产生的固硫产物 CaSO₄ 在还原性气氛下会与 CO 发生反应, 生成 CaS 与 CO₂, 但是此时要考虑可能存在竞争反应, 即反应(2)。为了进行有针对性的分析, 首先应该明确该竞争反应发生的可能性以及优先性, 以便以后的研究有的放矢。为此需要从热力学角度进行反应的可能性分析。令式(1)为反应 1, 式(2)为反应 2。根据热力学分析方法进行两个反应的热力学计算, 计算所得自由能和温度关系如图 1 所示。可见生成 CaS 的反应优先于 CaSO₄ 的分解反应, 在实验研究范围内, CaS 生成反应占绝对优势, 因此在该实验条件下研究 CaS 生成的动力学具有现实与可靠的理论依据。

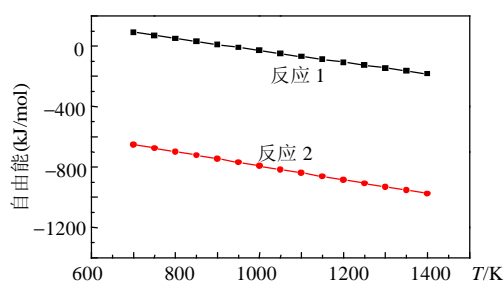


图 1 不同温度下反应(1)与(2)自由能变化

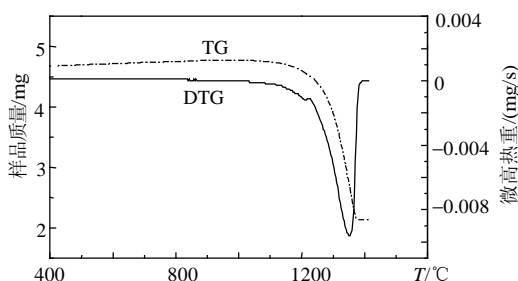
Fig. 1 The free energy change of reaction(1) and (2) at different temperature

3 热分析实验结果

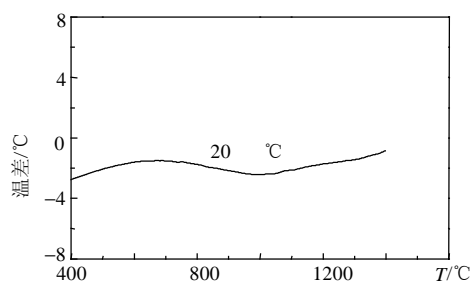
3.1 CO 气氛下 CaS 生成热分析实验结果

图 2 为 CaSO₄ 在 CO 气氛下反应得到的热分析结果, 其中 CO 气体浓度 5000 μL/L, 载气为 N₂, 气体流量为 90 mL/min, 升温速率为 20°C/min。

图 2(a)为 TG 曲线, 可见反应样品在 1150°C 之前质量几乎没有变化, 在 1150~1200°C 之间有一个缓慢并且不太明显的失重, 说明此时 CaSO₄ 开始与 CO 发生反应, 正在生成 CaS, 1200~1400°C 失重非常明显, 原因在于 CaSO₄ 发生分解并且 CaS 仍在生成。



(a) TG、DTG(CO:5000μL/L)



(b) DTA(CO:5000μL/L)

图 2 CaSO₄ 在 CO 气氛下的热分析结果

Fig. 2 The thermal analysis of CaSO₄ at CO atmosphere

CaSO₄ 在空气气氛下的分解反应的吸热过程主要包括 1088°C 左右的多晶转变造成的吸热和 1388°C 左右分解的强烈吸热。CaSO₄ 在 CO 气氛下的反应由图 2(b)差热分析可以看出, 在 672°C 时有

一个不太明显的放热过程，而在 987℃ 时则有一个吸热反应。其影响可以由差热曲线和燃烧气体的红外光谱同步测定看出。图 3(a) 为在 1100℃ 时的红外光谱分析图，发现主要有 CO₂ 光谱吻合，并且此时 CaSO₄ 已经开始分解。图 3(b) 为在 1200℃ 时的红外光谱分析图，由吸收峰面积可以看出，CO 量明显增多，同时仍有大量的 CO₂ 存在。图 3(c) 为在 1300℃ 时的红外光谱分析图，主要有 CO₂ 存在。利用亚甲基蓝分光光度法对反应后样品进行检测，发现样品中 S²⁻ 的质量为 0.8419 mg，说明的确生成了 CaS，转化率约为 72%。

以上研究结果表明，CaSO₄ 在还原性气氛 CO 下分解后主要转化成了 CaS。

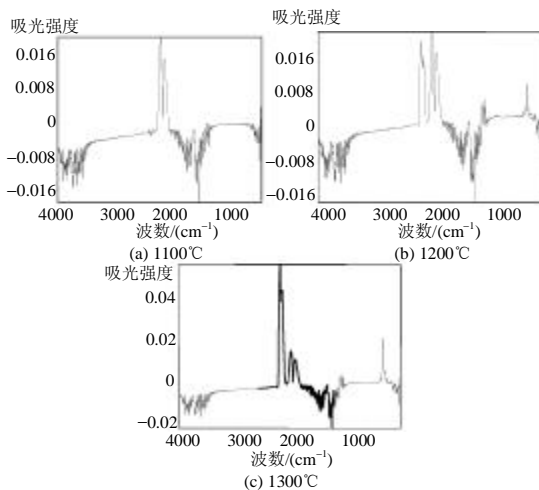


图3 CaSO₄在CO气氛中不同温度下的红外谱图
Fig. 3 Infrared spectrum picture of CaSO₄ at CO atmosphere and different temperature

3.2 不同CO浓度及升温速率对CaS生成的影响

由于实际煤粉炉及层燃炉中CO浓度经常变化，针对这一问题改变CO浓度和升温速率来研究CaSO₄分解并转化成CaS的情况。具体实验方法为从常温按30K/min升到900℃，期间通N₂，然后切换通入CO(2500μL/L)气体按升温速率10℃/min升至1400℃。

图4可见CaSO₄在CO浓度为2500μL/L的气氛下得到的失重结果，整个温度范围内样品重量变化主要分两个阶段。第一段发生在200℃之前，这主要是因为失去结晶水导致的样品质量减少。第二段发生在1100~1310℃之间，失重明显而且反应非常迅速。此时CaSO₄发生分解并且CaS正在生成。与CaSO₄在CO浓度为5000μL/L的气氛下得到的热分析结果相比较，可以发现两者的失重曲线非常

相似，不同的是，在CO气体浓度较低时，CaSO₄的分解反应会提前发生，这主要是因为相对于低浓度的CO，较高浓度的CO气氛更易促进其分解，同时10℃/min的升温速率使得反应移向更高的温度，反应发生在更宽的温度区间内。相似地，CaS的生成反应也提前发生。从图5的DTA曲线比较可看出，CO浓度低的反应样品在900℃发生一个较为明显的吸热过程。而高浓度CO时反应的吸热不明显。反应后测定样品中残留S²⁻的质量为1.1876mg，转化率为67.3%，其转化率比CO浓度为5000μL/L时的转化率略低，究其原因，是因为CO浓度不一样，导致反应的速度、进程也不一样，从而使得样品中S²⁻的宏观数量减少。

表1所示为两种CO浓度下CaSO₄生成CaS反应的最终转化率。

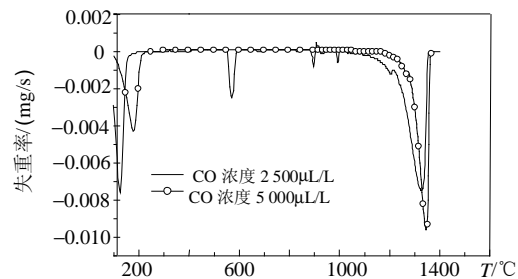


图4 CaSO₄在不同CO浓度下DTG曲线
Fig. 4 DTG of CaSO₄ at CO atmosphere with different concentration

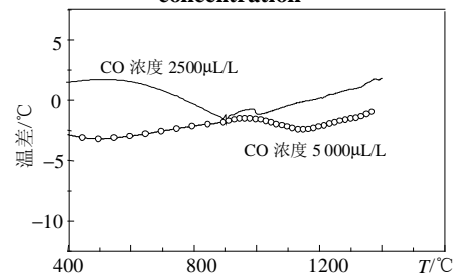


图5 CaSO₄在不同CO浓度下DTA曲线
Fig. 5 DTA of CaSO₄ at CO atmosphere with different concentration

表1 不同CO浓度下CaS转化率
Tab. 1 Conversion rate of CaS at different CO concentration

CO浓度(μL/L)	反应初温/℃	反应终温/℃	反应后残留S ²⁻ 量/mg	CaS转化率/%
5000	30	1400	0.8419	72.0
2500	30	1400	1.1876	67.3

4 CaS生成动力学研究

对于恒定的CO浓度，CaSO₄与CO反应的转化率定义为

$$X = \frac{w - w_0}{w_{\max} - w_0} \quad (3)$$

式中： w_0 为 CaSO_4 的初始质量； w 为反应过程中某一时刻剩余质量； w_{\max} 为 CaSO_4 全部转化为 CaS 所能达到样品质量，转化率对时间的导数为反应速率。

生成 CaS 的反应速率可以表示为如下形式^[15]

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^n \quad (4)$$

式中： t 为时间； n 为反应级数； k 为反应速率常数，假定其服从 Arrhenius 定律

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (5)$$

式中： A 为指前因子； E 为反应活化能； R 为气体常数； T 为反应温度。

将式(5)代入式(4)并整理得

$$\ln\left(\frac{dX}{dt}(1-X)^{-n}\right) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

对热分析实验数据进行各种反应机理的拟合，结果见图 6。可以看出 $n=1/2$ 的动力学线性关系最好，因此 CO 气氛下 CaSO_4 生成 CaS 反应动力学可以写成

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^{1/2} \quad (7)$$

根据动力学方程，可求出反应的动力学参数，当温升速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时，表观活化能为 461.37kJ/mol ，指前因子为 5.69×10^{12} 。

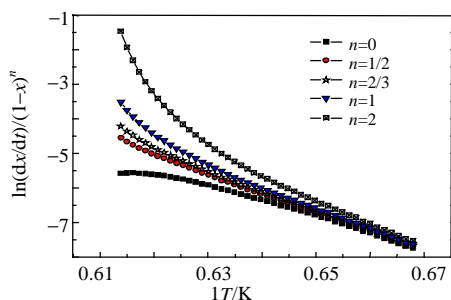


图 6 CO 气氛下 CaSO_4 生成 CaS 反应动力学级数判定
Fig. 6 The judgment of CaS formation reaction kinetics order at CO atmosphere

5 结论

(1) 针对层燃炉及煤粉炉中还原性气氛下的 CaS 生成特性进行研究。由热力学计算证明 CO 气氛下 CaS 的生成反应可以优于其他竞争反应发生。

(2) 热分析及化学分析实验结果表明， CO 体积浓度为 $5000\text{ }\mu\text{L/L}$ 时，在 $1150\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 之间 CaSO_4 开始与 CO 发生反应，并生成 CaS ， $1200\sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内 CaSO_4 发生分解并且 CaS 大量生成，此时 CaS 转化率约为 72% 。在 $2500\text{ }\mu\text{L/L}$

浓度的 CO 气氛下， CaSO_4 在 $1100\sim 1310\text{ }^\circ\text{C}$ 内发生剧烈分解并生成 CaS 。两种 CO 浓度下得到的热分析结果非常相似，但 CO 气体浓度较低时 CaSO_4 分解反应会提前发生，这是因为相对低浓度的 CO ，较高浓度的 CO 气氛更易促进其分解， CaS 的转化率比在高浓度 CO 下的转化率略低。

(3) 建立了 CaS 生成反应动力学，在 CO 气氛下 CaS 的生成反应为 $1/2$ 阶化学反应，指前因子为 5.69×10^{12} ，表观活化能为 461.37kJ/mol 。

参考文献

- [1] 刘建忠, 周俊虎, 程军, 等. 燃煤炉预混—喷钙二段脱硫技术研究[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(2): 153-157.
Liu Jianzhong, Zhou Junhu, Cheng Jun, et al. Study on two-stage desulfurization technology with premixed and injected sorbents in coal-fired boilers[J]. Proceedings of the CSEE, 2003, 23(2): 153-157(in Chinese).
- [2] 李咏华, 陈鸿伟, 刘吉臻, 等. 煤粉燃烧排放特性数值模拟[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(3): 166-169.
Li Yonghua, Chen Hongwei, et al. Numerical simulation on emission characteristics of pulverized coal combustion[J]. Proceedings of the CSEE, 2003, 23(3): 166-169(in Chinese).
- [3] Agnew J, Hampartsoumian E, Jones J M, et al. The simultaneous calcinations and sintering of calcium based sorbents under a combustion atmosphere[J]. Fuel, 2000, 79(12): 1515-1523.
- [4] 刘妮, 赵敬德, 骆仲决, 等. 钙基固硫剂高温固硫反应特性的 TGA 实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(10): 153-156.
Liu Ni, Zhao Jingde, Luo Zhongyong, et al. A thermogravimetric study on sulfation characteristics of calcium-based absorbents[J]. Proceedings of the CSEE, 2002, 22(10): 153-156(in Chinese).
- [5] 程军, 曹欣玉, 宋玉彩, 等. 层燃炉内高温燃烧脱硫热工环境的研究[J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(10): 142-147.
Cheng Jun, Cao Xinyu, Song Yucai, et al. Thermal environment for desulfurization during coal combustion in the great furnace[J]. Proceedings of the CSEE, 2002, 22(10): 142-147(in Chinese).
- [6] 赵惠富, 赵启伟, 吕清刚. 还原和氧化气氛下 CaS 固硫的模型及预燃室技术[J]. 燃烧科学与技术, 2003, 9(2): 174-177.
Zhao Huifu, Zhao Qiwei, Lu Qinggang. Sulphur retention as CaS in the fuel rich/lean combustion environment: Its modeling and precombustor technology[J]. Journal of combustion science and technology, 2003, 9(2): 174-177(in Chinese).
- [7] Rowena J, Torress-ordonez R J, Terry F, et al. Sulfur retention as CaS (s) during coal combustion: a modeling study to define mechanisms and possible technologies[J]. Fuel, 1993, 72(5): 635-643.
- [8] E. M. van der Merwe. Thermogravimetric analysis of the reaction between carbon and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gypsum and phosphogypsum in an

- inert atmosphere[J]. *Thermochimica Acta*, 1999, 340-341: 431-437.
- [9] Marta Gareia Calzada, Gregorio Marban, et al. Decomposition of CaS particles at ambient conditions[J]. *Chemical Engineering Science*, 2000, 55(9): 1661-1674.
- [10] Shigeyuki Uemiya, Toshihide Kobayashi. Desulfurization behavior of Ca-based absorbents under periodically changing condition between reducing and oxidizing atmosphere[J]. *Energy Conversion and Management*, 2001(9), 42: 2029-2041.
- [11] 李文, 韩翔宇, 陈能侃, 等. 加压下硫化钙氧化反应动力学和模型[J]. *化工学报*, 2003, 54(5): 625-632.
Lin Wen, Han Xiangyu, Chen Nengkan, et al. Kinetics and model of oxidation of CaS under pressure[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2003, 54(5): 625-632(in Chinese).
- [12] Qiu K, Anthony E J, Jia L. Oxidation of sulfided limestone under the conditions of pressurized fluidized bed combustion[J]. *Fuel*, 2001, 80(10): 549-558.
- [13] 李定凯, 吕子安. 煤焦中的硫化钙在循环流化床燃烧室中的反应模型[J]. *中国电机工程学报*, 2003, 23(7): 196-200.
Li Dingkai, Lu Zian. A model for the reactions of CaS in coal gasifier char in circulation fluidized bed combustor[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2003, 23(7): 196-200(in Chinese).
- [14] Anthony E J, Granatstein D L. Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2001, 27(2): 215-236.
- [15] 胡祖荣, 史启祯. *热分析动力学*[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
-
- 收稿日期: 2006-05-10.
- 作者简介:
杨天华(1974—), 女, 副教授, 主要从事燃煤污染物形成机理及治理研究, cws29@zju.edu.cn.
周俊虎(1962—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事煤的高效低污染燃烧、脱硫、水煤浆燃烧理论与技术等方面研究;
李润东(1973—), 男, 教授, 主要从事清洁能源技术等方面研究;
岑可法(1935—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究领域为高效低污染燃烧技术、煤浆(泥)燃烧技术、煤粉燃烧技术等。
- (编辑 贾瑞君)