

# 烧结固硫的热力学研究

郝素菊<sup>1,2</sup> 乐天勤<sup>1</sup> 蒋武锋<sup>1</sup> 张玉柱<sup>1,2</sup>

(1. 河北理工大学冶金与能源学院 2. 东北大学材料与冶金学院)

**摘 要** 烧结生产排放的  $\text{SO}_2$  占整个钢铁工业的 60% 以上,是引起大气  $\text{SO}_2$  污染的主要污染源,在烧结过程中用固硫剂固硫是降低烧结烟气  $\text{SO}_2$  排放的有效方法。本文从热力学角度分析了固硫反应的可行性及  $\text{CaO}-\text{SO}_2-\text{CO}$  系统生成  $\text{CaS}$  的可行性,研究表明,温度提高,有利于  $\text{CaS}$  的生成。在烧结过程配加高活性石灰时,游离状态的  $\text{Ca}^{2+}$  会与硫化物中的  $\text{S}^{2-}$  反应生成  $\text{CaS}$ ,最终以  $\text{CaS}$  形式固结在烧结矿中。

**关键词** 烧结 固硫  $\text{CaS}$  热力学

## 1 前 言

冶炼 1 t 粗钢约排放  $\text{SO}_2$  3.98 kg,其中烧结生产  $\text{SO}_2$  排放量占整个钢铁生产总排放量的 60% 左右<sup>[1~2]</sup>,居于首位。目前我国烧结烟气绝大部分未经任何脱硫处理直接排放,已经引起了周围环境的严重污染,要求降低烧结厂  $\text{SO}_2$  排放量的呼声越来越强烈。由于烧结烟气量大,含硫量低,虽然烧结烟气脱硫技术在国外已经成熟,然而投资大,运行成本高,将会降低我国钢铁企业的国际竞争力。众所周知,高炉炼铁有利于脱硫,在高炉冶炼过程中大部分硫进入炉渣排出炉外。如果在烧结过程中,通过改变原料结构和烧结工艺条件,使硫固结在烧结矿中,从而减少烟气中  $\text{SO}_2$  含量,使烧结烟气达到国家排放标准,这样便可省去后续烧结烟气脱硫装置的巨额投资和高昂的运行费用,为我国钢铁工业的可持续发展和提高竞争力,降低环境污染开辟一条崭新的途径。高活性石灰是一种  $\text{CaO}$  含量非常高的钙基物质,被广泛应用于冶金、化工等行业,因其价格低廉,来源广泛,可作为烧结固硫的首选固硫剂。本文探讨以高活性石灰进行烧结固硫的热力学可行性。

## 2 $\text{CaO}$ 固硫反应机理

已有很多学者对  $\text{CaO}$  固硫反应机理进行了研究,但因其比较复杂,一直以来还没有形成一个统一的认识。目前被人们接受的主要有两种观点:一种观点认为是  $\text{SO}_2$  通过  $\text{CaS}$  产物层向内扩散与  $\text{CaO}$  进行反应,气体在产物层的扩散包括穿过  $\text{CaS}$  表面的  $\text{S}^{2-}$  离子转移的固相扩散,依此机理提出了核收缩模型和等效粒子模型<sup>[3~5]</sup>。另一种观点认为, $\text{CaO}$  固硫反应分为两个阶段:在反应初始阶段,整个  $\text{CaO}$  表面参与反应,随着反应进行, $\text{CaO}$  核有一部分被多孔  $\text{CaS}$  覆盖,在反应后期为产物层扩散控制阶段。前期反应生成的  $\text{CaS}$  不仅堵塞了  $\text{CaO}$  颗粒之间的微孔,也逐渐包覆了  $\text{CaO}$  颗粒,致使反应后期固硫反应转化率明显降低,固硫反应后期为产物层扩散控制阶段,主要发生的反应是  $\text{Ca}^{2+}$  通过产物层  $\text{CaS}$  扩散至表面与  $\text{SO}_2$  发生反应<sup>[6~7]</sup>。这两个  $\text{CaO}$  固硫反应机理的提出是通过将数据适应于不同的模型得到的,并没有经过实验验证。后一种看法主要是基于游离的  $\text{Ca}^{2+}$  扩散来进行的,而高活性石灰的最大特点是游离状态的  $\text{Ca}^{2+}$  含量高,气孔率大,比表面积大,这就为  $\text{Ca}^{2+}$  的扩散提供了良好条件。

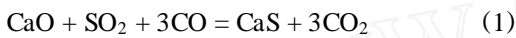
## 3 以 $\text{CaS}$ 为固硫产物的热力学可行性

生石灰在烧结过程中的固硫产物主要是

收稿日期:2008-12-11 联系人:郝素菊(063009)  
河北省唐山市 河北理工大学冶金与能源学院  
河北省自然科学基金资助项目(No. E2006000355);唐山市科技局资助项目(04110101E-4);河北理工大学科研资助项目

CaSO<sub>4</sub> 和 CaS, 由于 CaSO<sub>4</sub> 在高温 (> 1 100 ) 时发生二次分解, 所以, 以 CaSO<sub>4</sub> 为固硫最终产物将会受到烧结温度的限制。为此, 以 CaS 为最终固硫产物的固硫方式得到了广泛关注。由于 CaS 在高温下不易分解, 适合高温固硫, 但以 CaS 为最终固硫产物时, 固硫环境应满足以下三个基本条件<sup>[8]</sup>: 要有高活性的 CaO 存在, 即游离 Ca<sup>2+</sup> 的存在; CaO 能与含硫气体 SO<sub>2</sub> 发生反应生成 CaS; CaS 在烧结过程中不被氧化。

以 CaS 为固硫产物的主要反应式为:



在化学反应中<sup>[9]</sup>:

$$H = C_p dT \quad (2)$$

式中,  $C_p$  为温度的函数:  $C_p = a + bT + cT^{-2}$ ,  $a$ 、 $b$ 、 $c$  是恒压热容校正系数。

吉布斯 - 亥姆霍兹方程为:

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = - \frac{H}{T^2} \quad (3)$$

$$\text{移项积分得: } d \left( \frac{G}{T} \right)_p = - \frac{H}{T^2} dT$$

$$\text{作不定积分得: } \frac{G}{T} = - \frac{H}{T^2} dT$$

根据反应物和生成物热力学数据即  $C_p$  与  $T$  的关系, 由某一温度下的反应热先求出反应热的积分常数, 若知道该反应在某一温度时的自由能, 则可以求出自由能中积分常数。反应 (1) 的相关热力学数据见表 1。

表 1 反应 (1) 的热力学数据

参数	a	b	c	G/ kJ·mol <sup>-1</sup>	H/ kJ·mol <sup>-1</sup>
CaO	48.83	4.52 × 10 <sup>-3</sup>	6.53 × 10 <sup>5</sup>	-604.04	-635.09
SO <sub>2</sub>	43.45	10.63 × 10 <sup>-3</sup>	-5.94 × 10 <sup>5</sup>	-300.1	-297.1
CO	26.54	7.68 × 10 <sup>-3</sup>	-0.46 × 10 <sup>5</sup>	-137.27	-110.52
CaS	10.8	1.85 × 10 <sup>-3</sup>	0	-344.04	-398.73
CO <sub>2</sub>	28.66	35.7 × 10 <sup>-3</sup>	0	-394.38	-393.51
差值	-75.12	70.76 × 10 <sup>-3</sup>	-0.13 × 10 <sup>5</sup>	-211.23	-315.51

注: 校正系数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  使用温度范围为 298 ~ 1 800 K。

将以上数据整理可以得到  $H$ 、 $G$  与  $T$  的函数关系式:

$$H = 334758.2 - 75.12 T + 35.38 \times 10^{-3} T^2$$

$$- 0.13 \times 10^5 T^{-1} \quad (4)$$

$$G = 334758.2 + 75.12 T \ln T - 35.38 \times 10^{-3} T^2 + 0.13 \times 10^5 T^{-1} - 832.2 T \quad (5)$$

根据式 (5) 绘图得到  $G$  与  $T$  在高温情况下的关系曲线 (见图 1)。

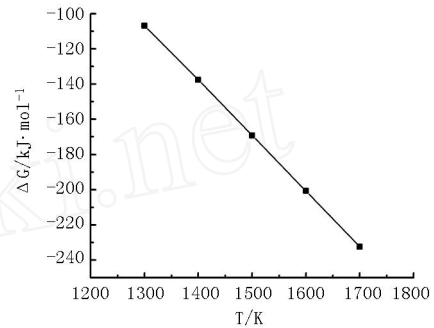


图 1  $G$  与  $T$  的关系曲线

由式 (5) 可见,  $G$  的温度多项式中包含有  $\ln T$ 、 $T^2$  及  $T^{-1}$  等多项, 计算时很繁琐。由图 1 可知,  $G$  与  $T$  具有很好的线性关系, 经回归处理得到如下关系式:

$$G = 304800 - 316 T \quad (6)$$

由此可见, 当温度大于 965 K 时反应即可进行, 并且高温有利于 CaS 的生成。

#### 4 CaO-SO<sub>2</sub>-CO 系统生成 CaS 的热力学分析

利用 FACT (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics) 化学热力学计算软件研究了 CaO-CO-SO<sub>2</sub> 系统在 1 000 ~ 1 400 之间可能生成的产物。系统压力为 1 个标准大气压, CO 分压从 10 Pa ~ 1 000 Pa, 即 CO 浓度为 100 ppm ~ 1%; SO<sub>2</sub> 分压从 0.1 Pa ~ 1 000 Pa, 即 SO<sub>2</sub> 浓度为 1 ppm ~ 1%; CaO-SO<sub>2</sub>-CO 系统在 1 100、1 200、1 300 及 1 400 的相图分别见图 2、图 3、图 4 及图 5<sup>[10]</sup>。

由图 2、图 3 可以看出, 在 1 100、1 200 时, 系统的最终产物与系统中 CO 分压没有关系, 只与 SO<sub>2</sub> 的分压有关, 在 SO<sub>2</sub> 分压较低时生成 CaS, 在 SO<sub>2</sub> 分压较高时生成 CaSO<sub>4</sub>、CaCO<sub>3</sub> 和单质 S。1 200 时生成 CaSO<sub>4</sub>、CaCO<sub>3</sub> 和单质 S 比 1 100 时需要更高的 SO<sub>2</sub>

分压,也就是说温度提高有利于CaS的生成。

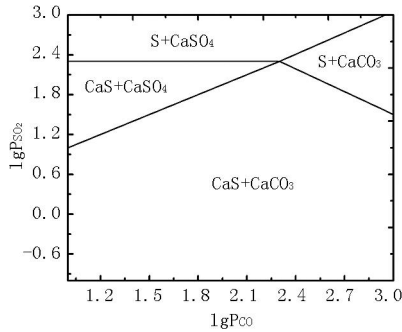


图2 1100 时 CaO-SO<sub>2</sub>-CO 系统相图

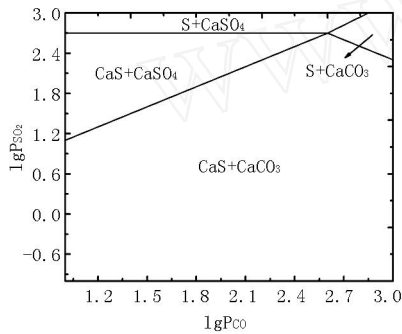


图3 1200 时 CaO-SO<sub>2</sub>-CO 系统相图

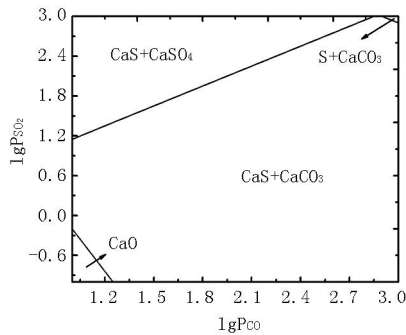


图4 1300 时 CaO-SO<sub>2</sub>-CO 系统相图

由图4、图5可以看出,在1300、1400 时,系统的最终产物与系统中CO、SO<sub>2</sub>的分压有关,且温度越高,CO分压的影响越大。在研究范围内,1300 时生成CaS的范围最大,只有在lgP<sub>SO<sub>2</sub></sub> > 2.8(即SO<sub>2</sub>浓度大于6219 ppm)和lgP<sub>CO</sub> > 2.8(即CO浓度大于0.62%)的情况下才会生成CaCO<sub>3</sub>和单质S;在lgP<sub>SO<sub>2</sub></sub> < -0.2(即SO<sub>2</sub>浓度小于6.25 ppm)和lgP<sub>CO</sub> < 1.25(即CO浓度小于176 ppm)的情况下生成CaO。在1400 时,生成CaS的范围变小,在

lgP<sub>SO<sub>2</sub></sub> < 1.3(即SO<sub>2</sub>浓度小于197.5 ppm)和lgP<sub>CO</sub> < 1.8(即CO浓度小于624.8 ppm)的大部分区域会生成CaO。

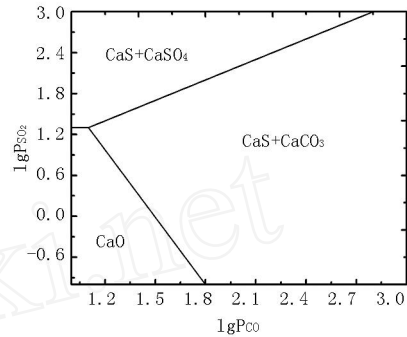


图5 1400 时 CaO-SO<sub>2</sub>-CO 系统相图

由此可见,在1100 ~ 1200 之间,CO浓度对系统最终产物的影响不大,SO<sub>2</sub>浓度对于CaS的生成具有一定影响,且温度提高有利于CaS的生成。如果SO<sub>2</sub>浓度过高,将不利于CaS的生成,最终产物为CaSO<sub>4</sub>、CaCO<sub>3</sub>和S。随着温度的提高,CO浓度对最终产物的影响越明显,在1300 时生成CaS的区域最大,1400 时生成CaS的区域又进一步减小,这说明过高的温度对于CaS的生成带来了一定的负面影响,此时需要较高的CO和SO<sub>2</sub>浓度。

### 5 烧结过程生成CaS的热力学条件

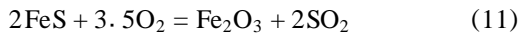
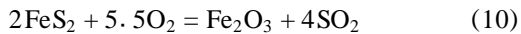
以硫化钙为固硫产物的离子反应式为:



由以上反应式可知,以硫化钙为固硫产物的固硫反应必须有游离态的Ca<sup>2+</sup>和S<sup>2-</sup>存在,但是一般烧结生产中配加的石灰石或普通生石灰均不能以游离态Ca<sup>2+</sup>存在,采用高活性石灰就可以很好地解决这个问题。高活性石灰是一种优质轻烧石灰,CaO含量大于90%,Ca<sup>2+</sup>以游离状态存在,具有晶粒细小且粒度均匀,气孔率高,体积密度小,比表面积大,反应性强,杂质含量低等优点<sup>[11]</sup>。

在烧结过程的燃烧层,主要发生以下化学反应:





由于燃烧层温度比较高,通常在 1 200 ~ 1 400 ,有利于反应(8)和(9)的进行,所以在燃烧层有比较高的 CO 分压;同时还会发生反应(10)和(11),即 O<sub>2</sub> 与 FeS<sub>2</sub>、FeS 反应生成 SO<sub>2</sub>,所以在燃烧层 SO<sub>2</sub> 分压也比较高。由前面 CaO-CO-SO<sub>2</sub> 系统分析可知,在燃烧层生成 CaS 是可行的。在预热层,温度迅速从燃烧层的 1 200 ~ 1 400 降至 60 ~ 70 ,会有少量 SO<sub>2</sub> 与 CaO 反应生成 CaSO<sub>4</sub>,但在进入燃烧层后 CaSO<sub>4</sub> 会发生分解反应生成 CaS,释放出 SO<sub>2</sub>,提高了燃烧层的 SO<sub>2</sub> 浓度,有利于 CaS 的生成。

在烧结矿层是氧化性气氛,燃烧层生成的 CaS 会被氧化,但由于烧结生产是抽风烧结,降温速度较快;再者从 CaS 的氧化动力学得知,在 CaS 表层被氧化成 CaSO<sub>4</sub> 后,CaSO<sub>4</sub> 可以阻止 O<sub>2</sub> 进一步向 CaS 区域扩散<sup>[10]</sup>,所以在烧结过程中硫最终以 CaS 形式固结在烧结矿中。

## 6 结 论

1) 从固硫反应的热力学分析可知,随着温度的提高, G 越负,有利于 CaS 的生成。

2) 从 CaO-SO<sub>2</sub>-CO 系统生成 CaS 的热力学分析可知,在 1 100 ~ 1 200 之间,CO 浓度对系统最终产物的影响不大,SO<sub>2</sub> 浓度对于 CaS 的生成具有一定影响,且温度提高有利于 CaS 的生成。随着温度的提高,CO 浓度对最终产物的影响越明显。在研究范围内 1 300 时生成 CaS 的区域最大,1 400 时生成 CaS 的区域又进一步减小,这说明过高的温度对于 CaS 的生

成带来了一定的负面影响,此时需要较高的 CO 和 SO<sub>2</sub> 浓度。

3) 烧结过程配加高活性石灰时,可以提供充足的游离态 Ca<sup>2+</sup>,硫化物中的 S<sup>2-</sup> 会与 Ca<sup>2+</sup> 生成 CaS。在烧结矿层表层 CaS 被氧化成 CaSO<sub>4</sub>,但多数硫最终以 CaS 形式固结在烧结矿中。

## 参考文献

- 1 宋伟民. 钢铁联合企业控制 SO<sub>2</sub> 污染的探讨[J]. 钢铁, 1999,34(7):21~23
- 2 张承中. 循环流化床烧结烟气脱硫热态模拟试验研究[J]. 西安建筑科技大学学报,1997,29(3):349~354
- 3 Borgwardt R. H., Roache N. F., Bruce K. R. Surface area of calcium oxide and kinetics of calcium sulfide formation [J]. Environmental Progress,1984,3(2):129~135
- 4 Nguyen Q. T., Watkinson A. P. Sulfur capture during gasification of oil sand cokes[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering,1993,71:401~410
- 5 Suhas K Mahuli,Liang Shi Fan. Pore structure optimization of calcium carbonate for enhanced sulfation[J]. AIChEJ,1997,43(9):2323~2335
- 6 Borgwardt R. H. An investigation of product layer diffusivity for CaO sulfation[J]. Ind Eng Chem Res,1987,26(12):1993~1998
- 7 Rapp R. A. The high temperature oxidation of metals forming cation-diffusion scales[J]. Metal Transaction A,1984,15A:765~782
- 8 高洪阁. 配煤理论与固硫技术的基础研究[D]. 山东:山东科技大学,2003
- 9 高执慷等. 物理化学例题解析及习题[M]. 石家庄:河北教育出版社,1991:585~594
- 10 范红宇. 不同气氛下高温固硫产物硫酸钙和硫化钙相互转化机理研究[D]. 浙江:浙江大学,2004
- 11 郝素菊,蒋武锋,白彦东等. 石灰活性对烧结矿中铁酸钙结晶形态的影响[J]. 烧结球团,2007,32(5):15~18

## Thermodynamics Research on Sintering Sulfation

Hao Suju et al.

**Abstract** The SO<sub>2</sub> that is sent off from sintering plant takes more than 60 % of entire steel industry, it arouses the pollution of atmospheric. The sulfur medicinal in the sintering process is a very feasible means for sulfation. This paper analyses the thermodynamic feasibility on the sulfation reaction and CaO-SO<sub>2</sub>-CO system to form CaS. The results have shown that the high temperature is favorable for the formation of CaS. When adding highly active lime in sintering, dissociative Ca<sup>2+</sup> and S<sup>2-</sup> can form CaS, and CaS remains in the sinter at last.

**Keywords** sinter, sulfation, CaS, thermodynamics