

Thermodynamics Analysis of MnO₂ to Influence Efficiency of Sulfur Fixing Agent CaO for Coal Powder Combustion

Shengqin Zhang, Guangjun Zhu, Nengyun Deng, Zhongyu Liang

School of Metallurgy and Materials Science and Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing, China)

E-mail address, shengqinzhang@163.com

Abstract: For coal powder in southwest, sulfur fixing technology of coal powder combustion in this paper has been studied by thermodynamics calculation and experiment. Results show that, The efficiency of sulfur fixing of CaO in experiment is highest; when $n(\text{CaO})/n(\text{S})$ ratio equal to 2.0, additive MnO₂ enhances the efficiency of sulfur-fixing of fixing reagent CaO. MnO₂ is easier to decompose gradually to Mn₂O₃ and Mn₃O₄. one side the oxides of manganese can catalyze the reaction of sulfur-fixing, on the other hand Mn₃O₄ can absorb SO₂ to turn to MnSO₄.

Keywords: coal powder, sulfur fixing, CaO, MnO₂, thermodynamics

MnO₂ 对煤粉中 CaO 固硫效率影响的热力学分析

张生芹¹, 朱光俊¹, 邓能运¹, 梁中渝¹

重庆科技学院冶金与材料工程学院, 重庆, 中国, 401331

Email address, shengqinzhang@163.com

摘要: 本文针对西南地区使用的煤粉, 通过热力学计算和实验研究发现: 钙基固硫剂中以 CaO 的固硫效率为最高; $n(\text{CaO})/n(\text{S})=2.0$ 时, 添加剂 MnO₂ 的加入可以提高 CaO 的固硫效率。煤粉燃烧过程中 MnO₂ 将逐级分解, 分解产物为 Mn₂O₃、Mn₃O₄, 锰的氧化物一方面可以催化 CaO 的固硫反应, 另一方面 Mn₃O₄ 本身也参与到固硫反应之中, 生成 MnSO₄。

关键词: 煤粉; 固硫; CaO; MnO₂; 热力学

1 引言

煤粉燃烧是煤炭利用的主要方式, 煤燃烧时会排出大量 SO_x、NO_x、CO_x、重金属、可吸入粉尘等有毒有害物质。我国煤燃烧所排放的硫化物(SO_x)占到全国燃料总排放硫化物(SO_x)量的 85%, 目前酸雨区域已超过国土面积的 40%。因此, 随着环境保护意识的加强, 煤的洁净燃烧技术已经成为我国解决环境问题的主导技术之一, 煤粉的燃烧问题也日益引起人们的重视, 控制煤粉燃烧过程中硫化物的排放, 已成为煤燃烧领域亟待解决的课题^[1]。

本文通过热力学计算和 TG/DTA 实验, 对钙基固硫剂 CaO 的固硫反应过程, 以及添加剂 MnO₂ 对某钢铁厂用煤粉钙基固硫剂固硫效率的影响进行了分析。

2 CaO 的固硫机理概述

通过对 $n(\text{CaO})/n(\text{S})=2.0$ 时 CaCO₃、CaO 和 Ca(OH)₂ 三种钙基固硫剂^[2]的固硫率及钙利用率的对

比实验, 得出了煤粉燃烧过程三种钙基固硫剂的固硫率和钙利用率, 见表 1。

Table 1. efficiency of sulfur fixing of 3 different Ca-based sulfur fixing reagent and use ratio of calcium
表 1. 三种钙基固硫剂的固硫率及钙的利用率

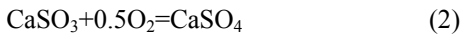
	CaCO ₃	CaO	Ca(OH) ₂
固硫率(η)	58.56	62.62	62.30
钙利用率(λ)	29.33	31.58	34.36
失重最快点温度($T_1/^\circ\text{C}$)	629.7	610.7	624.4

从表 1 可以看出: 单从固硫效率方面考虑, 这三种不同的钙基固硫剂的固硫率有所差异, 其中 CaO 的固硫效率最高, CaCO₃ 的固硫效率则最低; 若单从钙的利用效率方面看, Ca(OH)₂ 的钙利用率最高, CaCO₃ 的钙利用率最低; 从失重最快点温度(煤粉的燃烧速度最快温度)来看, 由于 CaCO₃、Ca(OH)₂ 分解过程吸

热, 使煤的燃烧略有推迟, 因此 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 两种固硫剂的加入不利于热能的利用, 造成了煤燃烧过程的热损失。

综合考虑以上因素, 本次实验选择了 CaO 作为煤粉的钙基固硫剂。

在煤的燃烧过程中, 固硫剂 CaO 将发生以下反应^[3]:



CaO 的固硫效率与 CaO 的孔隙度和比表面积, 煤中 SO_2 的释放速度以及生成的 CaSO_4 在高温时的稳定性密切相关^[4]。上述实验结果表明, CaO 的固硫效率为 62.62%, 对硫的控制程度来说, 属于较低的水平, 在提倡低碳经济和环保呼声日益高涨的今天, 需要想办法提高煤粉燃烧过程的固硫率, 以满足环境的需求。

3 MnO_2 在煤粉燃烧过程中的热力学行为

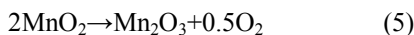
锰属于过渡族元素, 常呈现多种价态, 常见化合价有+2价、+3价和+4价。根据热力学计算结果, 作为添加剂的 MnO_2 在实验条件下将发生逐级分解反应, 见式(7)~(9)。锰氧化物分解过程相关的热力学数据^[5]见表2。

Table 2. thermodynamic data of oxides of Mn decompound process

表2 锰氧化物分解过程相关的热力学数据

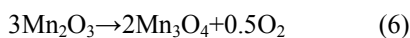
物质	函数 数值	$\Delta G^\theta = A + BT$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
		ΔH_{298K}^θ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A	B 温度区间
MnO_2	-520.07	-519700	180.83	25~1127°C
Mn_2O_3	-956.88	-956400	251.71	25~1127°C
Mn_3O_4	-1386.58	-1381640	334.67	25~1127°C
MnO	-384.93	-386360	73.75	25~727°C

根据表2中的热力学数据, 计算可得 MnO_2 、 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 分解过程吉布斯自由能的变化值与温度的关系和反应过程热量的变化。



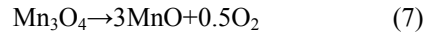
$$\Delta G^\theta = -83000 + 109.95T$$

$$\Delta H^\theta = 83.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}$$



$$\Delta G^\theta = 105920 - 85.79T$$

$$\Delta H^\theta = 97.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}$$



$$\Delta G^\theta = 225560 - 113.42T$$

$$\Delta H^\theta = 231.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}$$

根据热力学第二定律^[6], 由(5)式可以看出, MnO_2 在低温下有利于分解为 Mn_2O_3 , 根据化学反应等温方程式 $\Delta G_T = \Delta G_T^\theta + RT \ln J^\theta$ 计算可得, $T = 529^\circ\text{C}$ 时的大气条件下, MnO_2 将全部分解为 Mn_2O_3 , 且分解过程吸收少量的热。由(6)式可以看出, Mn_2O_3 分解为 Mn_3O_4 的温度则较高, 根据化学反应等温方程式计算, 空气条件下 $T = 795^\circ\text{C}$ 时 Mn_2O_3 开始分解, 温度升高有利于该分解反应的进行, 分解过程吸收的热量亦略多于 MnO_2 分解过程吸收的热量。由(7)式可以看出, Mn_3O_4 分解为 MnO 的温度条件相对本实验而言过高, 即本实验温度条件下 Mn_3O_4 不能分解为 MnO 。

4 MnO_2 对煤粉燃烧过程中钙基固硫剂固硫效率的影响实验

4.1 实验原料及设备

实验用原料主要为 CaO (化学纯)、 MnO_2 (化学纯)、某钢铁厂用煤粉 (成分见表3)。

Table 3. Ingredient of coal powder of an iron and steel plant
表3 某钢铁厂用煤粉成分

	C _固	灰分(A)	挥发份(V)	H ₂ O	S
成分(%)	74.58	12.25	12.13	0.55	0.49

实验用设备为 JCR-2 型综合热分析仪 (北京恒久科技仪器厂生产)。JCR-2 型综合热分析仪示意图见图1。

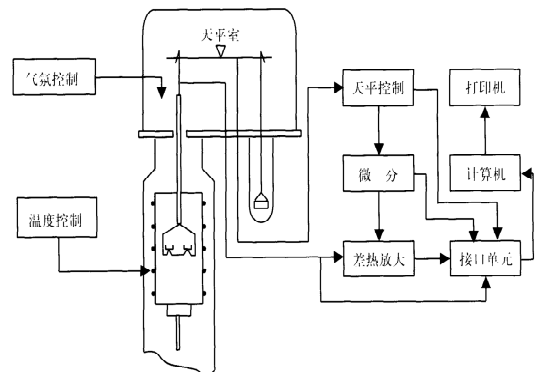


Figure 1. Sketch map JCR-2 thermal analyzer
图 1. JCR-2 型综合热分析仪示意图

4.2 添加 MnO₂ 的钙基固硫剂在煤粉燃烧中的固硫实验

纯煤粉燃烧的综合热分析实验见图 2，加入 CaO 且 Ca/S 为 2 时的煤粉燃烧的综合热分析实验见图 3，固定 Ca/S 为 2 且 MnO₂ 含量分别为 0.5%、1.0%、1.5% 时煤粉燃烧的综合热分析实验见图 4~6。

由图 3~6 可见，有添加剂 MnO₂ 存在时的固硫效率高于单纯钙基固硫剂存在时的固硫效率，并且 MnO₂ 含量为 1.0% 时固硫效率最高。

4.3 实验结果分析

由上述计算可知，MnO₂ 的分解温度与煤粉的开始燃烧温度基本重合，即煤粉开始燃烧时，MnO₂ 就

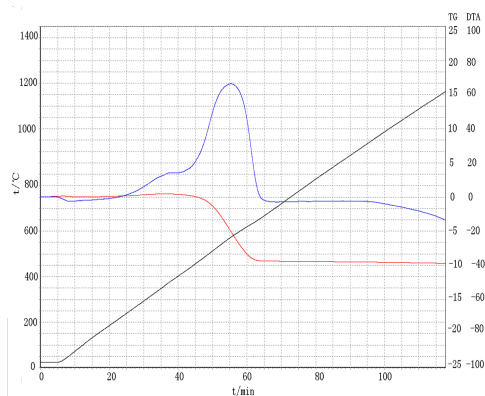


Figure 2. Experiment result of coal powder combustion
图 2. 煤粉燃烧实验结果

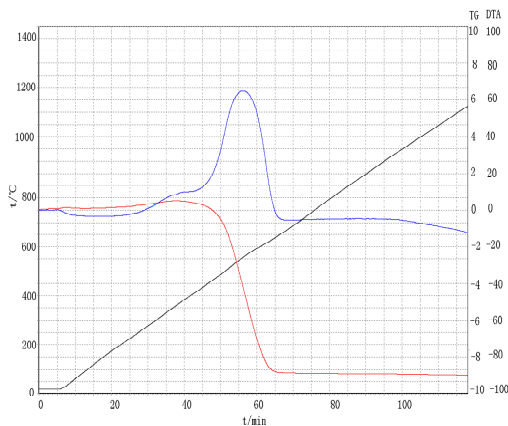


Figure 3. Experiment result of coal powder combustion at Ca/S=2.0
图 3. Ca/S 为 2.0 时煤粉燃烧实验结果

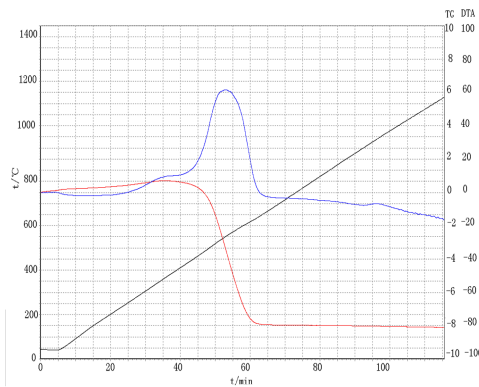


Figure 4. Experiment result of coal powder combustion at MnO₂=0.5%
图 4. 含 MnO₂ 0.5% 时煤粉燃烧实验结果

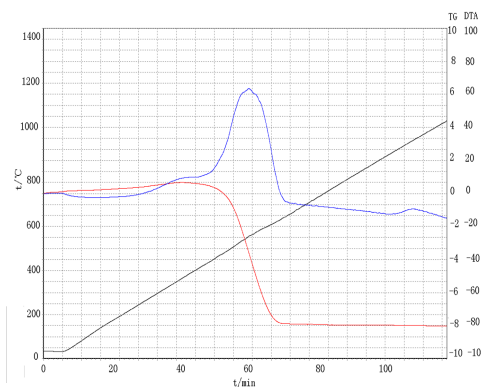


Figure 5. Experiment result of coal powder combustion at MnO₂=1.0%
图 5. 含 MnO₂ 1.0% 时煤粉燃烧实验结果

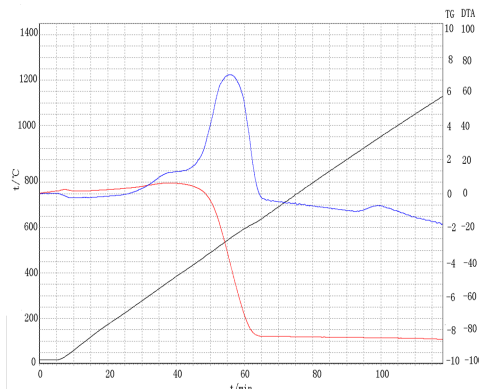
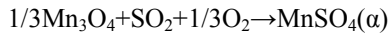


Figure 6. Experiment result of coal powder combustion at MnO₂=1.5%
图 6. 含 MnO₂ 1.5% 时煤粉燃烧实验结果

同时开始分解。至于其分解过程要少量吸热，因含量很低，故对煤粉热量的充分利用可不予考虑，图 2~6

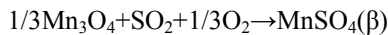
也证实了这一点。待到煤粉大量燃烧时, Mn_2O_3 开始分解为 Mn_3O_4 , 此时锰的氧化物一方面对 CaO 的固硫反应起到一个催化剂的作用, 另一方面释放出来的 Mn_3O_4 本身亦参与到固硫反应之中, 在低于 $849^\circ C$ 时生成 α 型的 $MnSO_4$, 在高于 $849^\circ C$ 时生成 β 型的 $MnSO_4$ 。这两方面的原因使得煤粉燃烧过程钙基固硫剂的固硫效率因为添加 MnO_2 而提高。 Mn_3O_4 的固硫反应见式 (10) 和 (11)。

$700 < T < 849^\circ C$ 时,



$$\Delta G^\theta = -295600 + 227.36T$$

$849 < T < 1030^\circ C$ 时,



$$\Delta G^\theta = -250200 + 187.15T$$

5 结论

(1) $CaCO_3$ 、 CaO 和 $Ca(OH)_2$ 三种钙基固硫剂中以 CaO 的固硫率最大;

(2) MnO_2 在煤粉燃烧过程中发生逐级分解反应, 生成产物 Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 ;

(3) 锰的氧化物对煤粉燃烧过程中钙基固硫剂的固硫反应产生催化作用, 同时 Mn_3O_4 参与固硫反应, 生成产物 $MnSO_4$ 。

致 谢

感谢重庆科技学院材料与工程学院为本论文的顺

利完成提供帮助, 感谢达州钢铁公司的闫伟同志提供实验帮助。

References (参考文献)

- [1] HUANG Suyi. energy science introduction[M]. Beijing: China Electric Power Press, 1999. P3.
黄素逸. 能源科学导论[M]. 北京: 中国电力出版社, 1999.P3.
- [2] ZHANG Shengqin, DENG Nengyun, ZHU Guangjun. Compare between sulfur fixing character of different Ca-based sulfur fixing agent $CaCO_3$ and $Ca(OH)_2$ for coal powder combustion. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*. 2008, 28(special), P453-456.
张生芹, 邓能运, 朱光俊不同钙基固硫剂 $CaCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$ 在煤粉燃烧中固硫性能比较中国稀土学报 2010.28.P453-456
- [3] ZHANG Shengqin, LIANG Zhongyu, ZHU Guangjun. The Thermal and Dynamic Mechanism Analysis of fixed-sulfur of based-calcium sulfur fixing in rich oxygen atmosphere. *Clean Coal Technology*. 2007,13(2), P66-69.
张生芹, 梁中渝, 朱光俊. 富氧气氛下钙基固硫剂固硫的热力学和动力学分析. 洁净煤技术 2007.12(2). P66-69.
- [4] ZHANG Shengqin, DENG Nengyun, LIANG Zhongyu. Dynamics of Experiment Study on Fixed-Sulfur based on Ca for Coal Combustion[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*. 2008, 26(special), P175-178.
张生芹, 邓能运, 梁中渝. 钙基固硫剂对煤燃烧固硫的动力学研究[J]. 中国稀土学报 2008.26(专辑), P175-179
- [5] LIANG Yingjiao, CHE Yinchang. Thermodynamic Data Notebook of Inorganics[M]. Shenyang: Northeast University Press, 1993. P232-466.
梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.P232-466.
- [6] WANG Shulan. physical chemistry[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2007.P55.
王淑兰. 物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.P55.