

文章编号:0253-9993(2010)04-0655-06

水汽气氛下氧化铁基高温煤气脱硫剂再生行为

侯鹏飞^{1,2},赵瑞壮¹,上官炬¹,梁丽彤¹,樊惠玲¹,米 杰¹

(1. 太原理工大学 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室,山西 太原 030024;2. 大唐华银电力股份有限公司,湖南 长沙 410007)

摘 要:采用以钢厂赤泥为主要组分制备的氧化铁基高温煤气脱硫剂,在固定床反应装置上考察了再生温度、空速以及水蒸气含量对再生行为的影响,通过 XRD、XPS 测试手段对再生前、后氧化铁基高温煤气脱硫剂物相及表面元素 Fe 进行了测试,并采用 SEM、压汞法对表面和孔结构变化进行了表征。研究表明:水汽气氛下脱硫剂再生较为完全,但与含氧气氛再生相比,再生时间相对较长;再生过程中尾气中气体含硫组分主要是 H₂S,再生后脱硫剂主要组分是 Fe₃O₄ 和 FeO;再生温度、空速以及水汽含量的提高都有利于脱硫剂再生产物硫化氢的回收;水蒸气再生导致脱硫剂样品大孔数目有所增多,平均孔径增大;700 °C、4 000 h⁻¹ 和 60% H₂O(g) 为水汽气氛下氧化铁高温煤气脱硫剂的最佳再生条件,初次再生率能达 95% 以上,且多次硫化/再生循环,硫化活性和硫容几乎不变。

关键词:高温煤气;氧化铁脱硫剂;水蒸气;再生机理;硫回收

中图分类号:TQ546.5 **文献标志码:**A

Regeneration of Fe₂O₃-based high temperature coal gas desulfurization sorbent in atmosphere with water vapor

HOU Peng-fei^{1,2}, ZHAO Rui-zhuang¹, SHANGGUAN Ju¹, LIANG Li-tong¹, FAN Hui-ling¹, MI Jie¹

(1. Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Datang Huayin Electric Power Ltd., Changsha 410007, China)

Abstract: Fe₂O₃-based high temperature coal gas desulfurization sorbent was prepared by red mud from steel factory. The influences of regeneration temperature, space velocity and water vapor concentration on regeneration performances of the prepared desulfurization sorbent were tested in a fixed bed reactor. The changes of phase and surface element Fe of Fe₂O₃-based high temperature coal gas desulfurization sorbent before and after regeneration were measured by XRD and XPS, and the changes of surface and pore structures were characterized by SEM and mercury intrusion method. The results show that in H₂O-containing atmosphere the regeneration conversion of desulfurization sorbent is more complete, but regeneration time for sorbent is longer than in O₂-containing atmosphere. The main sulfur compound in effluent gas in regeneration process is H₂S, and the main components of the regenerated desulfurization sorbent are high Fe₃O₄ and low FeO. The raises of the temperature, space velocity and water vapor concentration are in favor of the recovery of H₂S, which is product of desulfurization sorbent regeneration. Water vapor regeneration leads to increase of the number of macro-pore and the average pore diameter in desulfurization sorbent. The best regeneration condition for Fe₂O₃-based high temperature coal gas desulfurization sorbent in H₂O-containing atmosphere is 700 °C, 4 000 h⁻¹ and 60% H₂O (g), and the sulfur regeneration conversion of desulfurization sorbent can exceed 95%. In several sulfidation/regeneration cycles, no sharp change of H₂S adsorption capacity for desulfurization sorbent is found and the sulfidation activity is stable in the whole sulfidation/regeneration process.

收稿日期:2009-11-04 责任编辑:许书阁

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2005CB221203);山西省科技攻关资助项目(20080322035);山西省归国留学人员基金资助项目(2007-24)

作者简介:侯鹏飞(1982—),男,山西阳泉人,硕士。联系人:上官炬,教授。Tel:0351-6010530, E-mail:shanggj62@163.com

Key words: high temperature coal gas; Fe_2O_3 desulfurization sorbent; water vapor; regeneration mechanism; sulfur recovery

高温煤气脱硫是整体煤气化联合循环发电^[1]、熔融碳酸盐燃料电池^[2]、双气头煤基多联产^[3]等先进的洁净煤炭转化利用技术中关键技术。脱硫剂再生过程是高温煤气脱硫工业化应用必备的关键环节之一。脱硫剂再生是脱硫剂反复使用的必要步骤,良好的再生状况可以极大地提高脱硫剂的活性和使用寿命,并且脱硫剂经过再生重新使用直接关系到脱硫过程的经济性。

氧化铁以其资源丰富、价廉易得、选择性强,可在广阔的温区进行使用,且使用后容易再生等优势使得他在高温脱硫剂的使用中始终占据主要地位。目前,对氧化铁系高温煤气脱硫剂的再生研究工作侧重于氧气气氛或水氧混合气氛下再生^[4-5]。含氧气氛再生时,速率虽快,但是会产生 2 个负面影响:一是由于含氧气氛下再生反应是一个强放热反应,易引起反应床层温度升高,造成脱硫剂烧结,致使脱硫剂后续硫容降低;二是出口气体主要是 SO_2 , 由于其浓度相对较低,对其回收利用来说比较困难。为了克服氧气氛中脱硫剂再生存在的缺点,一般在再生气中引入水汽,因为水汽与硫化物的反应是吸热反应,可以减缓脱硫剂的烧结,同时也可以再生出口直接得到单质硫^[5-7]。因此大多研究者采用氧-水汽混合气氛再生,而对基础的水汽气氛再生条件、再生机理与再生尾气中硫形态分布缺乏深入系统的研究。基于单质硫作为氧化铁基高温煤气脱硫剂再生的目标,研究再生气体组成、再生条件对再生硫形态和浓度分布的影响,探讨再生机理具有理论意义。作为氧化铁基高温煤气脱硫剂再生研究的一部分,在文献[4]的研究基础上,本文在固定床反应装置上考察了在水汽气氛中氧化铁基脱硫剂再生行为,并推断了其再生机理。

1 试验部分

1.1 脱硫剂的制备与硫化

脱硫剂样品以钢厂赤泥为主要原料,添加一定量的黏结剂、助剂和造孔剂,通过机械干混、挤条成形、干燥和焙烧而成^[8]。脱硫剂再生前,样品($\phi 2 \sim 3 \text{ mm}$)在固定床反应装置中进行恒温还原与饱和硫化。脱硫剂硫化条件:温度 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 、空速 $4\,000 \text{ h}^{-1}$ 、反应气体组成为 10% 的 H_2S , 40% 的 H_2 和 N_2 平衡。

1.2 再生实验装置及过程

脱硫剂再生实验装置如图 1 所示。

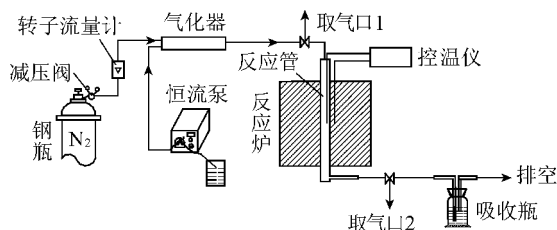


图 1 固定床再生评价装置流程

Fig. 1 Schematic diagram of the fixed-bed reactor for regeneration evaluation

固定床再生评价过程中,高纯 N_2 由钢瓶经减压后,由转子流量计调控进入再生反应器。水由恒流泵流入气化器,在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 下气化为水蒸气。水蒸气与高纯 N_2 混合组成再生气。再生时称取一定量硫化样品装于石英反应管中,当温度升到 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时通入高氮,温度升至给定反应温度时再通入再生反应气体,并开始计时。再生过程中定时测定再生气中硫化物浓度,并采用吸收液全部吸收再生尾气中硫化物,尾气吸收液为 KOH 溶液。再生结束后在氮气氛下自然降温至室温,取出样品进行表征。

脱硫剂再生条件:温度为 $400 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$,空速为 $2\,000 \sim 6\,000 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 为 30% ~ 80%,其余部分由高氮补充。

1.3 分析方法与表征手段

低浓度 H_2S 采用气相色谱进行分析,高浓度 H_2S 采用碘量法测量,固体中硫含量分析采用徐州分析仪器厂 ZCS-1 智能测硫仪测量。

再生前、后以及再生过程中脱硫剂样品物相表面结构和组成测试采用日本 Rigaku 公司的 Dmax-2500 型 X-射线衍射(XRD)仪器。

脱硫剂样品再生前、后以及再生过程中的表面元素分析以及表面元素结构分布利用 VG Scientific ES-CALab220i-XL 型光电子能谱仪(XPS)进行了测定和表征。

脱硫剂微观结构采用山西医科大学电镜室的电子扫描电镜测定。

脱硫剂再生前后孔体积、比表面积、孔尺寸分布及孔径等参数变化采用美国 Micromeritics 公司生产的 AUTOPORE IV 9500 压汞仪分析。

1.4 评价指标

脱硫剂再生率 X_r 为

$$X_r = \frac{S_{\text{th}} - S_{\text{ra}}}{S_{\text{th}}} \times 100\%$$

式中, S_{ib} 为再生前脱硫剂含硫量, %; S_{ra} 为再生后脱硫剂含硫量, %。

2 结果与讨论

2.1 温度对再生性能的影响

在空速 $4\,000\text{ h}^{-1}$ 、 $50\%\text{ H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 N_2 平衡下, 测试 $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 下温度对脱硫剂的再生性能的影响, 结果如图 2 所示。

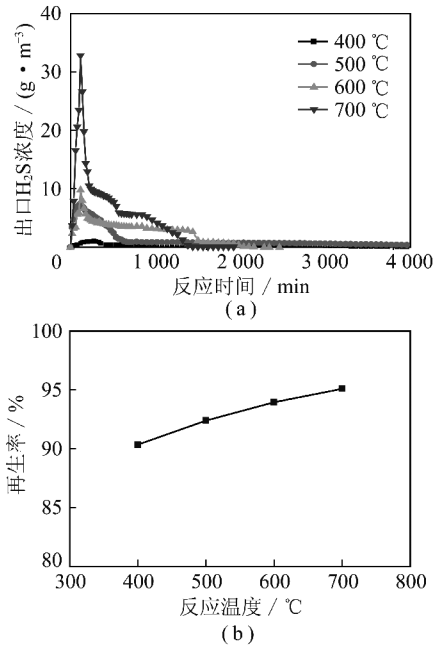


图2 不同温度下再生气中 H_2S 浓度随时间变化及对脱硫剂再生率的影响

Fig. 2 Changes of H_2S concentration in effluence gas as a function of time at different temperature and influences of temperature on regeneration conversion

由图 2(a) 可以看出, 在水汽气氛再生过程中, 温度的升高可以明显地缩短再生时间, 提高出口 H_2S 浓度, 这对以 H_2S 为原料通过克劳斯法回收单质硫磺的工艺是有利的。在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 再生出口气体中 H_2S 浓度峰值可达到 $35.1\text{ g}/\text{m}^3$ 。从化工热力学角度出发, 由于 FeS 与 H_2O 的反应为吸热反应, 随着温度的升高, 反应的平衡常数增大, 则温度升高利于再生反应进行; 从化工动力学角度来说, 随着温度升高, 反应速率常数和内扩散的有效扩散系数都增大, 提高了再生反应速率, 即缩短了再生反应时间, 提高了尾气中硫化物的浓度。

由图 2(b) 可以看出, 随着再生温度的升高, 脱硫剂再生率也随之提高。 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时脱硫剂再生率最小约为 90.39% , $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时脱硫剂再生率最高约为 95.09% 。水汽气氛下脱硫剂再生率随温度升高而增大, 这也与水蒸气与 FeS 化学反应为吸热反应是一致

的。

2.2 空速对再生性能的影响

在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $30\%\text{ H}_2\text{O}(\text{g})$ 和氮气平衡下, 测试 $2\,000\sim 6\,000\text{ h}^{-1}$ 范围内空速对脱硫剂的再生性能的影响, 结果如图 3 所示。

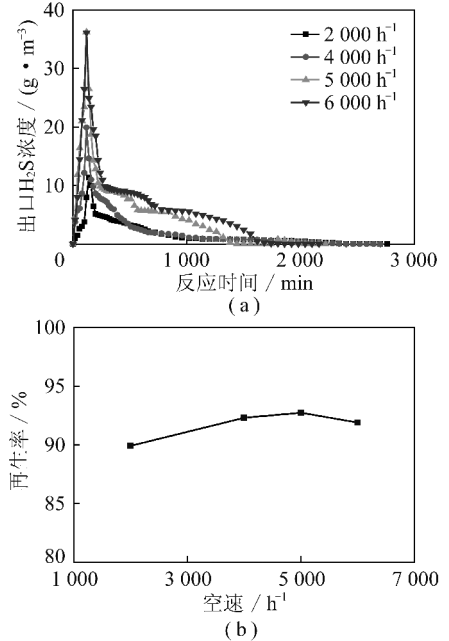


图3 不同空速下脱硫剂再生气中 H_2S 浓度随时间的变化及对脱硫剂再生率的影响

Fig. 3 Changes of H_2S concentration in effluence gas as a function of time at different velocity space and influences of velocity space on regeneration conversion

由图 3(a) 可以看出, 增大再生气体空速可以加快脱硫剂再生反应进程, 提高再生出口气体中 H_2S 浓度, 在 $6\,000\text{ h}^{-1}$ 空速时, 再生出口气体中 H_2S 浓度峰值可达到 $36.2\text{ g}/\text{m}^3$ 。增大再生气空速, 可以降低外扩散阻力对脱硫剂再生速率的影响, 即可在单位时间内增加与脱硫剂反应气体的水蒸气浓度, 同时可以提高生成的硫化氢由脱硫剂表面向气相本体扩散, 促进向再生反应有利的方向进行。但是再生气体空速越大, 就会减少再生气体与脱硫剂的接触时间, 不利于反应的彻底进行。

由图 3(b) 可以明显看出, 脱硫剂再生率开始随着再生气体空速的增大而增大, 但是当其超过一定范围后, 脱硫剂再生率又开始下降。

2.3 水蒸气浓度对再生性能的影响

在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $4\,000\text{ h}^{-1}$ 空速下, 考察 30% 、 50% 、 60% 、 80% 四个不同水蒸气浓度对出口 H_2S 浓度随再生时间变化的影响, 结果如图 4 所示。

由图 4(a) 可以看出, 再生气体水蒸气浓度对再生出口 H_2S 浓度有明显的影。水蒸气浓度为 30%

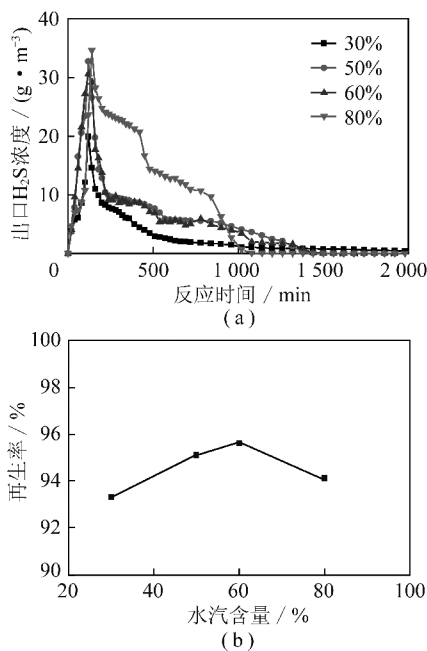


图4 不同水蒸气含量下脱硫剂再生气中 H₂S 浓度随时间的变化及对脱硫剂再生率的影响

Fig. 4 Changes of H₂S concentration in effluence gas as a function of time at different H₂O concentration and influences of different H₂O concentration on regeneration conversion

时,再生气中 H₂S 浓度峰值最低。当水蒸气浓度超过 50%,再生出口气体中 H₂S 浓度峰值变化不大,几乎都可达到 30 g/m³ 以上,但水蒸气浓度在 80% 时, H₂S 浓度峰值的再生时间拖后,并且再生时间明显缩短。水蒸气作为脱硫剂再生反应的反应物,其浓度提高有利于再生反应的进行,由此可知,提高水蒸气浓度可以提高再生出口 H₂S 浓度。但是由于脱硫剂水蒸气再生反应是吸热反应,再生反应越快需要的外来热量就越多,由此在水蒸气浓度较大时,再生过程中脱硫剂局部温度相对实际温度较低,导致水蒸气浓度较大时,脱硫剂再生性能反而不好的现象。图 4(b) 中再生率随水蒸气含量的变化也反映出这一影响规律。当水蒸气浓度达到 60% 时,脱硫剂再生率最高,约为 95.61%。

2.4 水蒸气再生反应机理探讨

图 5 给出了脱硫剂再生前、后的 XRD 图谱。

由图 5 可以看出,再生前脱硫剂金属硫化物主要以 FeS 和 CaS 两种方式存在,而再生后脱硫剂金属氧化物主要以 Fe₃O₄、FeO 和 CaO 三种方式存在。较之与含氧气氛下脱硫剂再生相比^[1],水蒸气气氛下再生后的脱硫剂几乎没有硫化物的存在,同时也没有含氧气氛再生产物 SO₂ 与脱硫剂组成形成的硫酸盐产物形成。脱硫剂通过水蒸气再生,将 FeS、CaS 变成 Fe₃O₄、FeO 和 CaO。

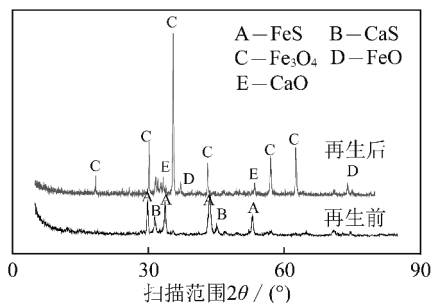


图 5 脱硫剂再生前、后的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of desulfurization sorbents before and after regeneration

对再生前、后的脱硫剂样品表面 Fe 进行了 XPS 分析。根据 Fe 元素不同形态的结合能^[9]: Fe²⁺ (708.6 eV)、Fe₃O₄ (711.1 eV)、FeO (709.2 eV),对 Fe2p 峰面积进行了拟合,结果如图 6 所示。

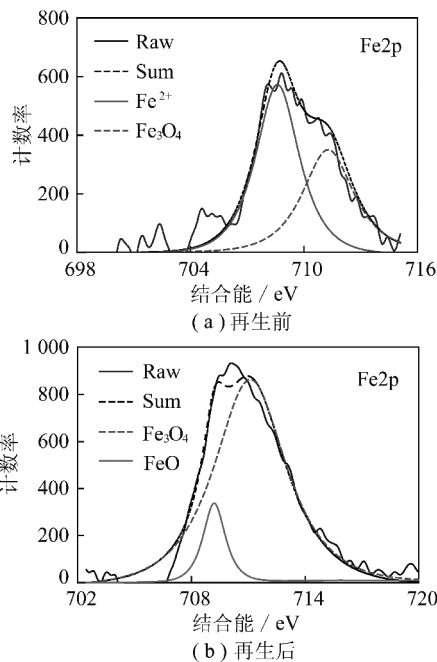
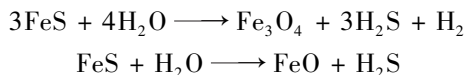


图 6 再生前、后脱硫剂表面 Fe2p 峰面积拟合图

Fig. 6 Deconvolution of the element Fe2p peak area of desulfurization sorbent before and after regeneration

由图 6 可以明显看出,脱硫剂中元素铁在再生前主要是以 FeS 和还原态 Fe₃O₄ 两种形式存在,再生后主要以还原态 FeO 和 Fe₃O₄ 两种形式存在。这说明脱硫剂在水蒸气气氛下再生时,水汽通过与脱硫剂表面的 FeS 发生反应,可将其转变为 Fe₃O₄ 与 FeO。

通过对水蒸气气氛条件下再生前、后脱硫剂组成分析,认为以赤泥为主要组分的铁基脱硫剂在含水蒸气气氛中再生时发生的主要反应为



2.5 水蒸气再生对脱硫剂硫化行为的影响

取 700 °C、4 000 h⁻¹、60% H₂O(g) 作为再生条件,考察了脱硫剂 3 次硫化/再生循环过程中硫化行为。硫化时,当脱硫效率低于 90%,停止硫化反应。图 7 给出了脱硫剂 3 次硫化-再生循环过程中的硫化穿透曲线、穿透硫容和再生率。

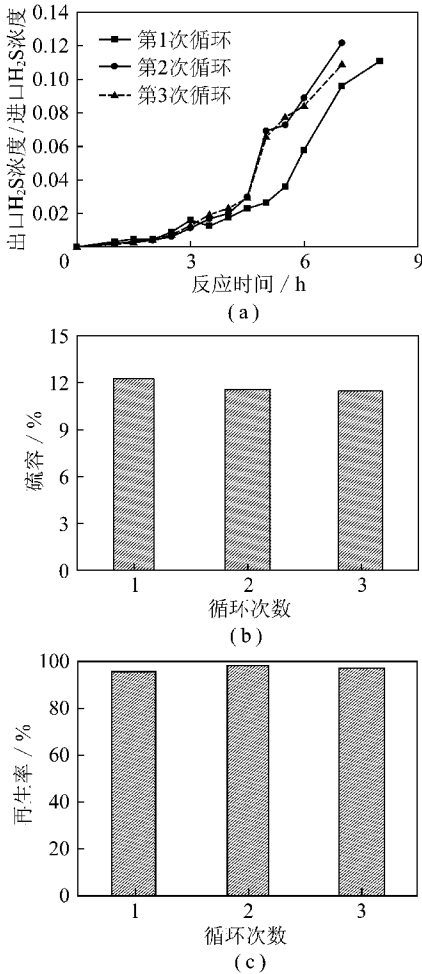


图 7 脱硫剂 3 次硫化/再生循环过程中的硫化穿透曲线、穿透硫容和再生率比较

Fig. 7 The breakthrough curves of sulfidation, comparison of sulfur adsorption capacity and regeneration conversion in 3 sulfidation/regeneration cycles for desulfurization sorbent

由图 7(a) 和 (b) 可以得出,通过水蒸气再生,脱硫剂第 2 次和第 3 次脱硫效率和穿透硫容基本相同。与新鲜脱硫剂首次脱硫行为相比,再生后脱硫剂脱硫效率和穿透硫容都有下降,这可能与脱硫剂中由于有少量 CaO,首次脱硫时可以吸收硫化氢,再生后形成硫酸钙造成的。

图 7(c) 给出了脱硫剂 3 次硫化/再生循环过程中 3 次再生率,可以看出,脱硫剂第 2 次和第 3 次的再生率明显高于首次,这可能是首次硫化过程中吸收的硫化物,转变成难以再生的硫酸盐。这也再一次证

明前面提到脱硫效率和穿透硫容变化的原因。

水蒸气再生可使脱硫剂较完全的再生。脱硫剂硫化和再生性能下降受水蒸气再生影响较小。

2.6 脱硫剂硫化/再生过程中孔结构的变化

图 8 给出脱硫剂在水蒸气气氛下再生前、后的 SEM 图。

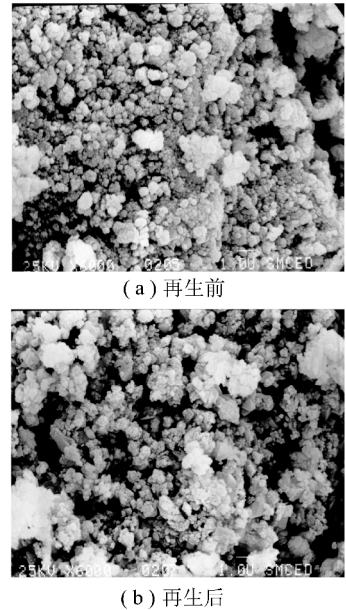


图 8 脱硫剂再生前、后的 SEM 图

Fig. 8 SEM photograph of desulfurization sorbent before and after regeneration

比较图 8 可以看出,再生后脱硫剂的孔隙结构明显增大。氧化铁脱硫剂硫化形成硫化铁化合物,由于硫原子直径大于氧原子,硫化后脱硫剂粒径增大,堵塞了原有脱硫剂的孔隙。脱硫剂再生后,脱硫剂中硫原子又置换成氧原子,打开闭塞的孔隙。

图 9 给出了脱硫剂再生前、后孔径分布情况。

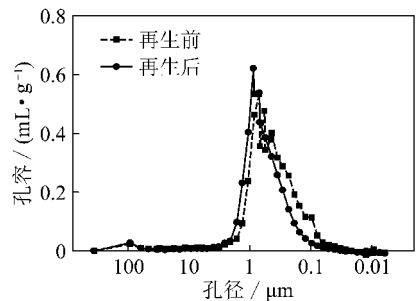


图 9 脱硫剂再生前、后样品的孔分布

Fig. 9 Pore size distribution of the desulfurization sorbents before and after regeneration

由图 9 可以看出,通过水蒸气再生,再生后的脱硫剂样品同再生前脱硫剂样品的孔径分布相似,孔径范围在 0.3 ~ 4.0 μm。再生后脱硫剂样品的最可几孔径向 1 μm 靠近,即再生后样品 1 μm 左右的大孔

的数目增多。再生后脱硫剂样品孔结构发生变化的原因可能有 2 方面:(1) 硫氧的反复置换;(2) 水汽再生过程中产生氢气,而氢气和晶格氧反应生成水,从而使样品发生扩孔。

3 结 论

氧化铁基高温煤气脱硫剂水蒸气气氛下再生,再生率高,但再生时间较氧气气氛下长。再生尾气中气体含硫组分主要是 H_2S ,再生后脱硫剂主要组分是 Fe_3O_4 、 FeO 。在 $400 \sim 700\text{ }^\circ\text{C}$,提高温度可以缩短脱硫剂再生时间,提高再生率;提高空速可以加快再生反应的进行,但再生率随空速的增大出现一最佳范围;提高水汽浓度可以缩短再生时间,提高尾气中瞬时含硫浓度,利于硫化物回收。再生以后脱硫剂样品大孔数目有所增多,平均孔径增大。从再生率和脱硫剂活性角度出发,综合温度、空速和水蒸气浓度下的试验结果,得出水汽气氛下氧化铁高温煤气脱硫剂最佳再生条件为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $4\ 000\text{ h}^{-1}$ 和 $60\%\text{ H}_2\text{O(g)}$ 。

参考文献:

- [1] Liu Hengwei, Ni Weidou, Li Zheng, et al. Strategic thinking on IGCC development in China[J]. Energy Policy, 2008, 36(1): 1-11.
- [2] Kuchonthara Prapan, Bhattacharya Sankar, Tsutsumi Atsushi. Combination of thermochemical recuperative coal gasification cycle and fuel cell for power generation[J]. Fuel, 2005, 84(7-8): 1 019-1 021.
- [3] Shangguan Ju, Miao Maoqian, Chang Liping, et al. Desulfurization

- matching with coal poly-generation system based on dual gas resources[J]. Fuel, 2009, 89(4): 833-837.
- [4] 侯鹏飞,上官炬,张海红. 含氧气氛下氧化铁基高温煤气脱硫剂再生行为[J]. 煤炭学报, 2009, 34(1): 84-88.
Hou Pengfei, Shangguan Ju, Zhang Haihong. Regeneration of Fe_2O_3 -based high temperature coal gas desulfurizer in atmosphere with oxygen[J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(1): 84-88.
 - [5] 杜霞茹,黄戒介,房倚天,等. 高温煤气铁钙基脱硫剂再生研究[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(5): 405-411.
Du Xiaru, Huang Jiejie, Fang Yitian, et al. Regeneration of Fe-Ca based sorbent for hot gas cleaning[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(5): 405-411.
 - [6] Tamhankar S S, Hasatani M, Wen C Y. Kinetic study on the reactions involved in the hot gas desulfurization using a regenerable iron oxide sorbent-III: Reactions of the sulfided sorbent with steam and steam-air mixture [J]. Chem. Eng. Sci., 1985, 40(6): 1 019-1 025.
 - [7] White J D, Groves Jr F R, Harrison D P. Elemental sulfur production during the regeneration of iron oxide high temperature desulfurization sorbent[J]. Catalysis Today, 1998, 40(1): 47-57.
 - [8] 李春虎,樊惠玲,李彦旭,等. 高温煤气氧化铁粗脱硫剂及制备[P]. 中国专利, ZL 01111031. 7, 2001-02-14.
Li Chunhu, Fan Huiling, Li Yanxu, et al. Preparation of Fe_2O_3 -sorbent for hot coal gas desulfurization [P]. China Patent, ZL 01111031. 7, 2001-02-14.
 - [9] 刘 芬,陈 蓁. 含铁化合物的 Fe2p 和 Fe3s 电子能谱研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2001, 7(3): 166-169.
Liu Fen, Chen Ying. XPS study of Fe2p and Fe3s for Fe-containing compounds[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2001, 7(3): 166-169.

2010 年《JOURNAL OF COAL SCIENCE & ENGINEERING (CHINA)》(《煤炭学报》英文版) 征订启事

《JOURNAL OF COAL SCIENCE & ENGINEERING (CHINA)》是由中国煤炭学会主办的、向国内外公开发行的英文版煤炭科学技术方面的综合性学术刊物。主要刊载煤田地质与勘探、煤矿开采、矿山测量、矿井建设、煤矿安全、煤矿机械工程、煤矿电气工程、煤炭加工利用、煤矿环境保护等方面的科学研究成果论著和学术论文,以及煤矿生产建设、企业管理经验的理论总结,也刊载重要学术问题的讨论及国内外煤炭科学技术方面的学术活动简讯。

《煤炭学报》英文版《JOURNAL OF COAL SCIENCE & ENGINEERING (CHINA)》是向世界传播我国煤炭科学技术的重要媒体,对加强中外科学技术交流,宣传我国煤炭科学成就,提高我国煤炭科学技术的国际地位将起到重要的作用。及时报道我国煤炭科技新理论、新技术、新经验也是《煤炭学报》英文版的主要任务。《煤炭学报》英文版和中文版具有不同的刊登内容和各自的特点。

《煤炭学报》英文版为季刊,每期 112 页,每册国内订价 28 元,全年共收费 112 元。订阅者可直接和本编辑部联系,订单函索即寄,编辑部随时办理订阅手续。

本刊地址:北京市和平里煤炭科学研究总院内《煤炭学报》编辑部 邮政编码:100013

联系电话:(010)84262930, E-mail: mtxbbyh@126.com, mtxb@vip.163.com