

文章编号:0253-9993(2009)01-0084-05

含氧气氛下氧化铁基高温煤气脱硫剂再生行为

侯鹏飞, 上官炬, 张海红

(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)

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、空速以及氧气含量对初次再生行为的影响, 并通过 XRD, XPS 等测试手段表征了再生前后氧化铁基高温煤气脱硫剂物相组成。研究表明: 600 °C, 4 000 h⁻¹ 和 6% O₂ 为含氧气氛下氧化铁基高温煤气脱硫剂的最佳再生条件; 脱硫剂中 FeS 再生后转变为 Fe₂O₃ 和 SO₂, 以及少量的单质硫; 再生温度、氧含量影响硫酸盐生成, 硫酸钙是再生增重和再生后活性下降的主要原因。

关键词: 高温煤气; 氧化铁脱硫剂; 再生机理; 硫回收

中图分类号: TQ546.5 **文献标识码:** A

Regeneration of Fe₂O₃-based high temperature coal gas desulfurizer in atmosphere with oxygen

HOU Peng-fei, SHANGGUAN Ju, ZHANG Hai-hong

(Key Laboratory of Coal Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Fe₂O₃-based high temperature coal gas desulfurizer was prepared by red mud from steel factory. The influences of regeneration temperature, space velocity and oxygen concentration on regeneration performances of prepared Fe₂O₃-based high temperature coal gas desulfurizer were tested in fixed bed reactor. The changes of phase and composition of Fe₂O₃-based high temperature coal gas desulfurizer before and after regeneration were characterized by XRD and XPS. The results show that 600 °C, 4 000 h⁻¹ and 6% O₂ is the best regeneration condition for Fe₂O₃-based high temperature coal gas desulfurizer in the atmosphere with oxygen. FeS in the desulfurizer reacts with oxygen to produce Fe₂O₃, SO₂ and few sulfur. The formation of sulfuric salt in hot coal gas desulfurization sorbents is influenced by regenerated temperature and oxygen content. The formation of calcium sulphate is the cause of weight adding and activity downing for Fe₂O₃-based hot coal gas desulfurization sorbents after regeneration.

Key words: high temperature coal gas; Fe₂O₃ desulfurizer; regeneration mechanism; sulfur recovery

煤气化整体联合循环 (IGCC) 和熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC) 等发电技术是 21 世纪最具发展潜力的高效率、低污染洁净煤技术。实现 IGCC 和 MCFC 等发电技术的关键问题之一是高温煤气脱硫。高温煤气脱硫主要是借助可再生的单一或复合金属氧化物吸收剂来完成的^[1]。高温煤气脱硫剂应用于工业, 必须具备脱硫精度和硫容高、脱硫剂再生性能好、再生硫回收容易及脱硫剂机械强度高特性, 由此可见,

收稿日期: 2008-02-05 责任编辑: 柳玉柏

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973) 基金资助项目 (2005CB221203)

作者简介: 侯鹏飞 (1982—), 男, 山西阳泉人, 硕士研究生。E-mail: hou1982312@sohu.com; 联系人: 上官炬, 男, 副教授。Tel: 0351-6010530, E-mail: shanggi62@163.com

脱硫剂再生对于高温煤气脱硫是至关重要的. 氧化铁基高温脱硫剂同其它脱硫剂相比, 原料资源丰富且价廉易得, 脱硫速率高、硫容高、易再生, 且能在氧-水汽混合气氛下再生直接得到单质硫. 目前, 氧化铁系高温煤气脱硫剂的再生研究工作侧重于再生能否完全、再生后活性如何变化, 而对再生条件、再生机理与再生尾气的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. 本文作为氧化铁基高温煤气脱硫剂再生研究的一部分, 在固定床反应装置上考察了在含氧气氛中氧化铁基高温脱硫剂再生行为和推断了其再生机理.

1 试验部分

1.1 再生脱硫剂的制备

脱硫试验选用样品是以钢厂赤泥为主要组分, 添加一定量的羧甲基纤维素造孔剂, 通过机械干混、挤条成形、干燥和焙烧而成^[2]. 制备的脱硫剂在固定床反应装置中完全硫化, 硫化温度为 500 °C, 硫化反应气体组成为 10% H₂S, 30% H₂ 和 N₂ 平衡.

1.2 再生实验与表征

1.2.1 实验步骤

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 °C 时通入高氮, 温度升至给定反应温度时再通入反应气体, 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. 再生结束后在氮气气氛下自然降温至室温, 取出样品进行表征.

1.2.2 检测方法

气相中 SO₂ 浓度采用碘量法分析, 再生气中总的 SO₂ 量采用浓度为 3% H₂O₂ 吸收, 然后用 NaOH 标准溶液回滴. 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.

1.2.3 再生评价指标

$$X_r = \frac{C_{rb} - C_{ra}}{C_{rb}} \times 100\%, W_a = \frac{W_{ra} - W_{rb}}{W_{ra}} \times 100\%, S_p = \frac{S_r - S_a}{C_r} \times 100\%,$$

式中, X_r 为再生率, %; C_{rb} , C_{ra} 分别为再生前、后脱硫剂含硫量, %; W_a 为脱硫剂增重率, %; W_{rb} , W_{ra} 分别为再生前、后脱硫剂的质量, g; S_p 为单质硫产率, %; S_r 为脱硫剂再生的硫量, g; S_a 为吸收液吸收的硫量, g; C_r 为再生固体中的含硫量, %.

1.2.4 脱硫剂样品的物相表征

采用 X-射线衍射 (XRD) 仪器表征了再生前、后以及再生过程中脱硫剂样品物相结构和组成. X-射线衍射仪为日本 Rigaku 公司的 Dmax-2500 型, 使用 CuK α 射线, 石墨单色管, 电压为 40 kV, 电流为 20 mA, 扫描范围从 5 ~ 80°, 扫描速度 8 (°) /min, 闪烁计数器记录强度.

利用 XPS 测定和表征了脱硫剂样品再生前、后以及再生过程中的表面元素以及表面元素分布. 采用 VG Scientific ESCALab250 型光电子能谱仪, 真空度 2×10^{-7} Pa, 用 Cl1s284.6 eV 校正, 激发源: 单色化 Al 靶, 采用同心半球型电子能量分析仪记录.

2 结果与讨论

2.1 温度对脱硫剂再生性能的影响

在空速 2 000 h⁻¹, 4% O₂ 和氮气平衡下, 测试 350 ~ 700 °C 不同温度下脱硫剂的再生性能, 结果如图 1 所示. 由图 1 可看出, 随再生温度的升高, 再生气

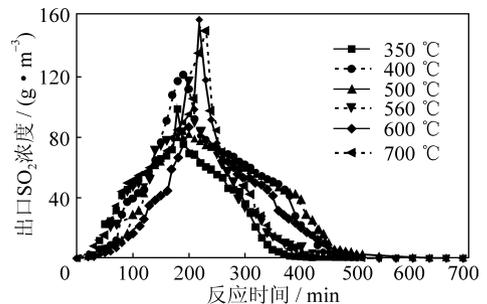


图1 不同温度下再生气中 SO₂ 浓度随时间的变化

Fig. 1 Changes of SO₂ concentration with time in outlet at different temperature

中 SO_2 浓度随时间变化的峰顶浓度值提高, 并且峰形变窄即再生时间缩短. 硫化反应后的脱硫剂颗粒空隙很小, 结构致密, 采用收缩核模型描述再生反应过程较为合适, 收缩核模型可以表示为化学反应控制和颗粒内扩散控制. 脱硫剂在氧气氛下再生存在动力学控制步骤的转移, 颗粒再生转化率较低时, 再生过程主要受化学反应控制, 颗粒转化率较高时主要受颗粒内扩散控制^[3]. 在 $350 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应温度区间内, 随温度升高, 反应速率常数和内扩散的有效扩散系数都增大, 从而造成再生反应的反应时间缩短, 尾气浓度增加.

再生温度对脱硫剂再生率也有影响, 但总体对脱硫剂的再生率影响不是很大. 温度变化提高了硫酸盐生成速率, 不利于硫再生出来, 因此在 $350 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内脱硫剂再生率随再生温度升高而降低, 但在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 以后脱硫剂再生率随再生温度升高而提高. 下面从再生过程中发生的主要反应来进一步说明. 以赤泥为主要组分的铁基脱硫剂在含氧气体中再生时发生的主要反应为

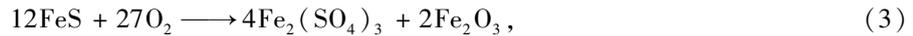


图 2 (a), (b) 分别为不同再生温度下再生后脱硫剂样品的 XRD 谱图和 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 脱硫剂再生前、中和后样品的 XRD 谱图.

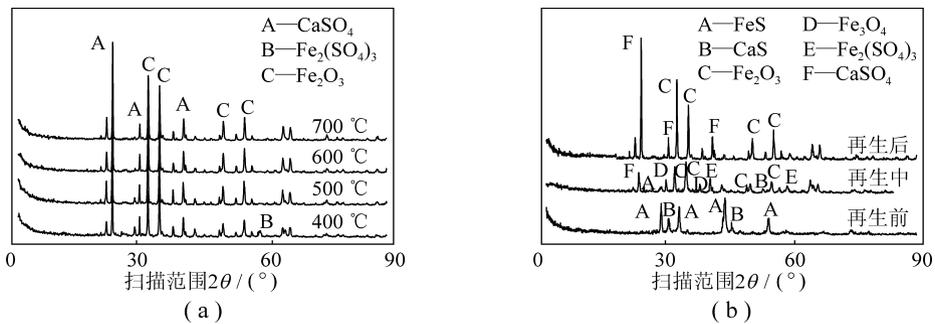


图 2 不同再生温度下脱硫剂的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of sorbents at different regeneration temperatures

由图 2 可以看出, 在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 再生, 温度相对较低, 反应式(2), (3)进行的程度与反应式(1)比较, 相对缓慢. 由于反应式(2) CaO 反应生成硫酸钙和反应式(3) FeS 反应生成硫酸铁是低温再生增重的主要原因, 因此低温脱硫剂再生率是最大的, 而增重率是最少的. 在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 再生后样品中没有发现铁的硫酸盐, 这说明再生温度高时, 铁的硫酸盐也分解. 然而随着温度的升高, 反应式(2)速率提高, 脱硫剂中的 S 进一步生成 CaSO_4 , 而 CaSO_4 在 $1\ 100 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温、高压惰性气氛下才能分解, 或是在高温还原气氛下才能分解, 这也是导致再生后活性降低而增重增加的原因.

在反应的过程中发现脱硫剂表面和反应管管壁有单质硫生成, 且随着温度的升高, 现象更加明显. 由图 2 (b) 可以得出, 再生反应过程中反应式(4), (6)确实存在, 且它们是生成单质硫的主要原因.

根据元素 Ca , Fe , S 不同形态的结合能不同的特性, 对脱硫剂再生前、中、后的 $\text{Ca}2\text{p}$, $\text{Fe}2\text{p}$ 和 $\text{S}2\text{p}$ 的峰面积进行了拟合, 结果如图 3 所示. 由图 3 (a) 可以看出, 在含氧气氛下脱硫剂表面上的 CaS 在再生过程中转化为 CaSO_4 , 这正与前面提出的机理反应相符合, 而 CaSO_4 富集在脱硫剂表面也阻止了 CaO 的进一步反应, 这也从另一方面解释了增重率先增加后降低的原因. 而硫酸钙的生成造成后极难被再生, 因此造成了脱硫剂再生后活性下降. 由图 3 (b) 可以看出, 在含氧气氛下脱硫剂表面的 Fe 元素在再生过程

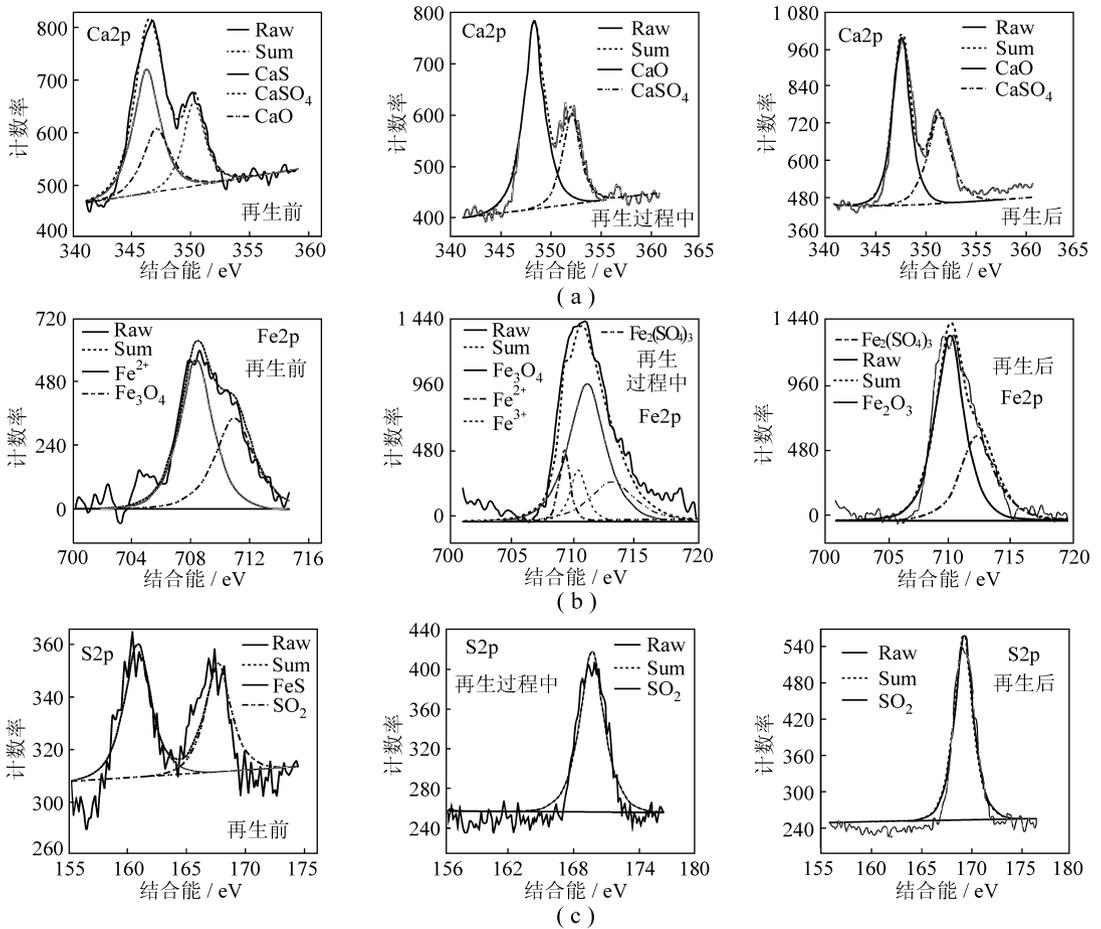


图 3 再生前、后以及再生过程中脱硫剂表面峰面积

Fig. 3 Deconvolution of the peak area of the reaction for sorbent regenerated

中变化机理为 $Fe^{2+} \rightarrow Fe_3O_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe^{3+} \rightarrow Fe_2O_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, 与前面提出 Fe 元素的再生机理保持一致. 由图 3 (c) 可以看出, 在含氧气氛下脱硫剂表面的 S 元素在再生过程中的变化机理为 $S^{2-} \rightarrow S^{4+}$, 再次证明再生的最终产物为 S^{4+} .

2.2 空速对脱硫剂再生性能的影响

在温度为 600 °C, 4% O_2 和氮气平衡下, 测试 2 000 ~ 6 000 h^{-1} 不同空速下脱硫剂的再生性能, 结果如图 4 所示. 由图 4 (a), (b) 可以看出, 随着空速的增大, 再生气中 SO_2 浓度峰向前移动, 再生时间缩短. 再生气固相反应受气膜的外扩散阻力的影响, 增大空速对消除外扩散影响有利, 因此随着空速的提高, 不仅可以增大反应速率, 缩短再生时间, 还可以加大反应进程, 提高再生率, 但是随着空速的增大, 再生气与脱硫剂表面接触时间缩短, 不利于反应的进行, 再生率开始下降. 因此再生率是先增后减, 4 000 h^{-1} 下各个温度的再生率都相对较大, 是一个较合适的再生空速. 随着再生空速的增加, 氧气与脱硫剂接触时间变短, 不利于反应式 (2) 的进行, 同时空速的增大会将再生反应生成的 SO_2 吹走, 也不利于反应式 (2) 的进行, 而反应式 (2) 是再生的增重的主要原因, 因此空速增大可以缓解再生增重, 由图 4 (c) 可以得出, 随着空速的增加, 再生增重率开始下降.

2.3 氧浓度对脱硫剂再生性能的影响

在温度为 600 °C, 空速为 4 000 h^{-1} 的条件下, 测试了氧含量在 2% ~ 10% 不同浓度时再生气中 SO_2 浓度的变化, 结果如图 5 所示. 由图 5 (a) 看出, 提高氧气浓度可以增大出口尾气中 SO_2 浓度, 有利于硫的回收和利用, 但并不是提高氧气浓度就利于再生. 再生反应是典型的非催化气固反应, 反应受扩散控

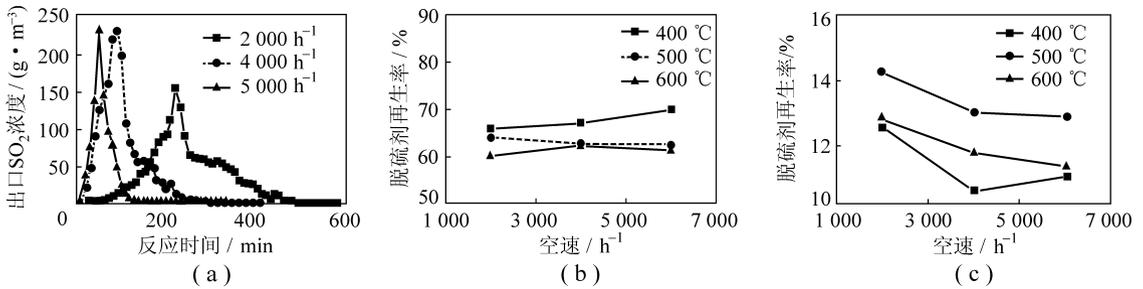


图 4 不同空速对脱硫剂再生的影响

Fig. 4 Influence of different space velocity on regeneration for sorbent

制,在再生气空速不变的情况下,提高再生气浓度,使反应速率增快,缩短再生时间,加快了反应的进程,提高了再生率;但是再生反应是强放热反应,随着氧浓度的提高,床层温度的波动增大,温度增大不利于反应的进行,造成再生率的下降,因此再生率随氧气浓度的增大

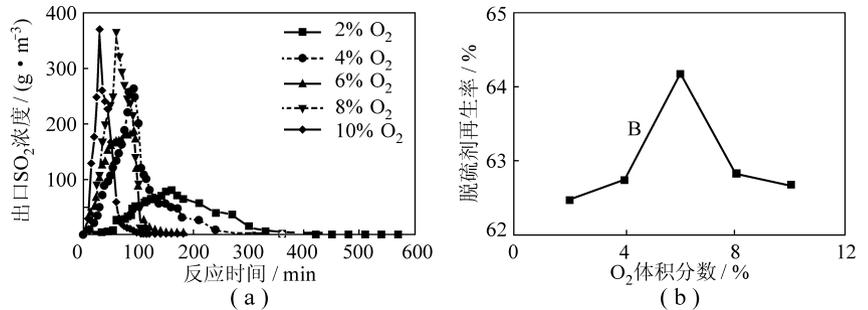


图 5 不同氧含量对脱硫剂再生的影响

Fig. 5 Influences of different O₂ concentration on regeneration for sorbent

而呈先升后降的趋势,图 5 (b) 反映出在当氧气浓度开始增大时,再生率随之增大,但是当其超过 6% 以后再生率又开始下降,600 °C 温度下最佳的再生氧浓度应该是 6%。

3 结 语

综合氧化铁基高温煤气脱硫剂的再生气浓度、再生率、再生增重率及单质硫生成率等性能,认为 600 °C, 4 000 h⁻¹ 和 6% O₂ 为含氧气氛下氧化铁高温煤气脱硫剂最佳再生条件。含氧气氛中脱硫剂中 FeS 再生后转变为 Fe₂O₃ 和 SO₂, 同时伴随少量的单质硫;氧化铁基高温煤气脱硫剂中硫酸盐生成受再生温度、氧含量影响。硫酸钙生成是氧化铁基高温煤气脱硫剂再生后增重和再生后活性下降的主要原因。

参考文献:

- [1] 步学朋, 谢可玉, 彭万旺, 等. 高温煤气脱硫剂及工艺的开发现状 [J]. 煤炭学报, 1997, 22 (1): 71-75.
Bu Xuepeng, Xie Keyu, Peng Wanwang, et al. Current status of high temperature gas desulfurization sorbent and process development [J]. Journal of China Coal Society, 1997, 22 (1): 71-75.
- [2] 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 01 1 11031.7, 2001.
Li Chunhu, Fan Huiling, Li Yanxu, et al. Preparation of Fe₂O₃-sorbent for hot coal gas desulfurization [P]. China Patent, ZL 01 1 11031.7, 2001.
- [3] Huang Jiejie, Zhao Jiantao, Wei Xiaofang, et al. Kinetic studies on the sulfidation and regeneration of zinc titanate desulfurization sorbent [J]. Powder Technol., 2008, 180: 196-202.