

高炉煤气精脱硫配方型吸收剂研究

陈力群*, 王忠科, 韩跃旺, 陈玲, 齐盼

(陕西驭腾化学控股发展有限公司, 陕西 西安 710018)

摘要:为选择性脱除高炉煤气中微量的硫化物,以有机胺(MDEA、TEDA、DBU、MOR)、有机溶剂(NMP)、水和络合铁为原料构建选择性脱硫吸收剂体系。优化复配吸收剂组分比例,确定最优脱硫吸收剂配方为6% MDEA-14% TEDA-5% DBU-5% MOR-55% NMP-15% H₂O-0.25% Fe,优化脱硫吸收剂工艺条件并考察脱硫吸收剂的循环性能和使用寿命。结果表明,最佳工艺条件为:吸收温度50℃,气体流量300 mL/min;循环5次之后尾气中的总硫含量仍低于4 mg/m³,脱硫吸收剂循环性能较好;吸收20 h 脱硫率仍保持在94%以上,选择性最大达到925,吸收20 h 后尾气中总硫含量低于6 mg/m³,远远低于国家超低排放要求,达到了高炉煤气精脱硫的目标。

关键词:高炉煤气;精脱硫;有机胺;络合铁;湿法脱硫

中图分类号:X701.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S1-0309-12

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.057

Study on formula-type absorbent for fine desulfurization of blast furnace gas

CHEN Li-qun*, WANG Zhong-ke, HAN Yue-wang, CHEN Ling, QI Pan

(Shaanxi Yuteng Chemistry Holding Development Co., Ltd., Xi'an 710018, China)

Abstract: To selectively remove trace amount of sulfides from blast furnace gas, a selective desulfurization absorbent system is constructed from organic amines (MDEA, TEDA, DBU, MOR), organic solvent (NMP), water, and complex iron. The proportion of components for the composite absorbent is optimized, and the optimal desulfurization absorbent formula is determined as 6% MDEA-14% TEDA-5% DBU-5% MOR-55% NMP-15% H₂O-0.25% Fe. The desulfurization process conditions for using the desulfurization absorbent are optimized, and the cycling performance and service life of desulfurization absorbent are evaluated. The optimal process conditions determined are as follows: absorption temperature is 50℃ and gas flow rate is 300 mL·min⁻¹. After 5 cycles, the total sulfur content in the exhaust gas after absorption is still below 4 mg·m⁻³, indicating a good cycling performance of the desulfurization absorbent. The desulfurization rate remains above 94% after 20 hours of absorption, with a maximum selectivity of 925, and the total sulfur content in the tail gas is less than 6 mg·m⁻³, far below China's national ultra-low emission requirements, achieving the goal of fine desulfurization of blast furnace gas.

Key words: blast furnace gas; fine desulfurization; organic amine; complex iron; wet desulfurization

高炉煤气是炼钢过程中副产的可燃性有毒气体,产量较大^[1],主要成分为N₂(54%~58%)、CO(22%~27%)、CO₂(13%~19%)、H₂(1%~4%)、CH₄(0.2%~0.4%)、O₂(0.06%~0.4%)和微量硫化物^[2]。高炉煤气中硫化物包括无机硫和有机硫2部分,无机硫(H₂S)约占30%,有机硫(COS、CS₂、CH₃SH)约为70%,总硫含量为100~300 mg/m³^[3]。高炉煤气中含硫组分会导致管道和设备腐蚀,使下游用户烟气中的SO₂含量超标,对环境造成严重污染^[1]。2019年4月,生态环境部等5部委颁布《关于推进实施钢铁行业超低排放的意见》,要求钢铁企业超低排放SO₂指标限值为35 mg/m³。钢铁行业是我国国民经济的支柱性产业,鉴于日益严格的环境法规,实现高炉煤气精脱硫已刻不容缓。

高炉煤气中硫化物的脱除可分为干法和湿法2大类^[3],干法脱硫虽然效率高,但存在工艺流程复杂、催化剂容易中毒失活等缺点^[4-5]。湿法脱硫中

醇胺溶液脱硫在工业上应用最为广泛,醇胺类化合物中的羟基能够增加其在水中的溶解度,降低蒸气压,而氨基能够提供一定的碱度,促进对酸性气体的吸收^[5]。叔胺N-甲基二乙醇胺(MDEA)能够选择性脱除H₂S^[6-7],而且通过碱催化水解作用能够将COS转化为H₂S^[8],但是MDEA的碱性较弱,催化COS水解的速率较慢,对CO₂含量较高的气体脱硫效果较差^[9-10]。环状叔胺能够催化COS的水解反应^[11],其分子内氮原子周围的空间位阻效应越小,COS分子越容易接近氮原子的孤对电子,催化活性越高^[12],三乙烯二胺(TEDA)、二氮杂二环(DBU)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)与COS的反应速率均是MDEA的10倍左右^[13-14]。研究发现将有机溶剂添加到MDEA中,不但可以增加COS的吸收容量^[4],而且可以提高脱硫吸收剂的选择性^[8]。

络合铁法液相氧化还原脱硫技术集脱硫、回收

收稿日期:2025-01-17;修回日期:2025-03-18

作者简介:陈力群(1983-),男,学士,工程师,研究方向为高炉煤气脱硫,通讯联系人,guoyu@sxyuteng.com。

硫为一体,具有脱硫效率高、常温常压操作、催化剂再生容易、成本较低等优点^[15],近年来应用日益广泛^[16]。脱硫原理为:在碱性溶液中,络合剂和 Fe^{3+} 形成络合铁催化剂, H_2S 被碱性络合铁溶液吸收后电离为 HS^- , Fe^{3+} 与 HS^- 发生氧化还原反应生成单质 S 和 Fe^{2+} ,在络合铁溶液中通入氧气或空气可以将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,实现络合铁催化剂的再生,单质硫经固液分离后被回收^[17]。

目前对低含硫的高炉煤气选择性脱硫研究较少,大多数是将硫和碳同时脱除^[18],脱除高炉煤气中的羰基硫也是用不含二氧化碳的羰基硫气体模拟脱除,而不是模拟真实高炉煤气组分^[19]。高炉煤气中 CO_2 和 COS 摩尔比为 5 000~6 000:1, COS 结构和 CO_2 类似,酸性接近,选择性脱除羰基硫具有一定的难度。目前从高浓度的 CO_2 中选择性脱 COS 研究较少,能够应用于工业化的高炉煤气湿法选择性脱硫技术报道较少^[20]。

因此,针对高炉煤气低硫高碳含量的特点及湿法选择性脱硫效率低及工艺复杂等问题,构建有机胺-有机溶剂-络合铁-少量水脱硫吸收剂体系,将羰基硫的选择性吸收、水解、催化转化及硫回收于一体,探究其复配规律及脱硫性能,考察再生循环性能,测试使用寿命,为高炉煤气湿法精脱硫工业化应用提供参考。

1 实验材料和方法

1.1 实验试剂及原料气

N-甲基二乙醇胺,上海麦克林生化科技股份有限公司,分析纯。三乙烯二胺,上海麦克林生化科技股份有限公司,分析纯。二氮杂二环,上海麦克林生化科技股份有限公司,分析纯。吗啉,上海麦克林生化科技股份有限公司,分析纯。*N*-甲基吡咯烷酮,天津市科密欧化学试剂有限公司,分析纯。三水合乙二胺四乙酸铁盐,天津市科密欧化学试剂有限公司,分析纯,Fe 含量 12.5%~13.5%。实验室模拟高炉煤气由湖北茂图润达气体有限公司提供,具体组分含量如表 1 所示。

表 1 实验室模拟高炉煤气各组分含量

$\text{H}_2/\%$	$\text{CO}/\%$	$\text{CO}_2/\%$	$\text{O}_2/\%$	$\text{N}_2/\%$
2.51	22.10	24.38	0.21	50.79
$\text{H}_2\text{S}/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$		$\text{COS}/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$		$\text{CS}_2/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$
16.64		103.39		21.58

注: H_2 、 CO 、 CO_2 、 O_2 、 N_2 的组分含量均为体积分数。

1.2 实验仪器

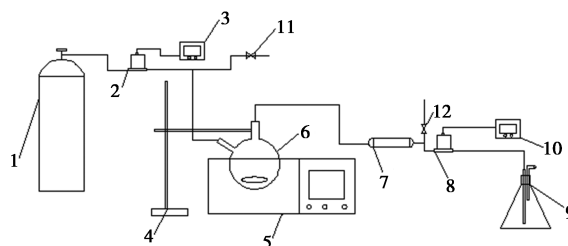
气相色谱仪(检测硫化物),A91plus 型,常州磐诺仪器有限公司,检测器为 FPD。气相色谱仪(检测二氧化碳),A60 型,常州磐诺仪器有限公司,检测器为 TCD。气体质量流量控制器,ACU10FD-LC 型,北京精量科技有限公司。气体质量流量计,ACU10FD-LM 型,北京精量科技有限公司。红外光谱仪,ALPHAII,布鲁克(北京)科技有限公司。集热式恒温加热磁力搅拌器(吸收及再生),DF101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司。集热式恒温加热磁力搅拌器(解吸),DF101S,河南胜博仪器设备有限公司。

1.3 脱硫吸收剂的制备

将有机胺、有机溶剂、水和络合铁催化剂按照一定的质量比混合[络合铁催化剂添加量=络合铁催化剂质量/(有机胺质量+有机溶剂质量+水质量)],并在 40℃ 恒温搅拌直至固体胺和络合铁催化剂完全溶解,得到复配型脱硫吸收剂。

1.4 高炉煤气吸收装置及方法

高炉煤气的吸收实验采用图 1 所示的实验装置进行。高炉煤气的吸收采用气体在脱硫剂中鼓泡并搅拌的方式进行。气体的进气流量利用气体质量流量控制器控制流量为 300 mL/min(除流量考察外),出气利用气体质量流量计监测出气体积,吸收尾气每 10 min 用气袋收集 1 次,利用气相色谱检测收集气中各组分浓度。吸收的温度利用恒温水浴控制,恒温水浴温度控制为 40℃(除温度考察外)。



1—实验室模拟高炉煤气瓶;2—气体质量流量控制器;
8—气体质量流量计;3、10—气体流量显示仪;4—铁架台;
5—磁力搅拌水浴锅;6—吸收瓶;7—干燥管(填料为无水氯化钙);9—尾气吸收瓶(吸收液为氢氧化钠溶液);
11—原料气取样阀;12—尾气取样阀

图 1 高炉煤气吸收实验装置示意图

总硫含量指将 H_2S 、 COS 、 CS_2 折算成 SO_2 的量,计算公式为:

$$C_s = [C_{\text{H}_2\text{S}}/M_{\text{H}_2\text{S}} + C_{\text{COS}}/M_{\text{COS}} + (C_{\text{CS}_2}/M_{\text{CS}_2}) \times 2] \times M_{\text{SO}_2} \quad (1)$$

式中, C_s 为总硫含量, mg/m^3 ; $C_{\text{H}_2\text{S}}$ 为硫化氢含量, mg/m^3 ; C_{COS} 为羰基硫含量, mg/m^3 ; C_{CS_2} 为二硫化碳含量, mg/m^3 ; $M_{\text{H}_2\text{S}}$ 为硫化氢的相对分子质量, 34.08; M_{COS} 为羰基硫的相对分子质量, 60.07; M_{CS_2} 为二硫化碳的相对分子质量, 76.14; M_{SO_2} 为二氧化硫的相对分子质量, 64.06。

脱硫率是指一定时间内脱除总硫的效率, 计算公式为:

$$\eta_s = (C_{0,s} - C_s) / C_{0,s} \quad (2)$$

式中, $C_{0,s}$ 为原料气中总硫含量, mg/m^3 ; C_s 为吸收后尾气中总硫含量, mg/m^3 。

脱碳率是指一定时间内脱除二氧化碳的效率, 计算公式为:

$$\eta_c = (V_{\text{in}(\text{CO}_2)} X_{\text{in}(\text{CO}_2)} - V_{\text{out}(\text{CO}_2)} X_{\text{out}(\text{CO}_2)}) / (V_{\text{in}(\text{CO}_2)} X_{\text{in}(\text{CO}_2)}) \quad (3)$$

式中, $V_{\text{in}(\text{CO}_2)}$ 为原料气进入吸收瓶中的体积, mL ; $X_{\text{in}(\text{CO}_2)}$ 为原料气中二氧化碳的体积分数; $V_{\text{out}(\text{CO}_2)}$ 为吸收后尾气的体积, mL ; $X_{\text{out}(\text{CO}_2)}$ 为吸收后尾气中二氧化碳的体积分数。

脱硫剂的选择性定义为脱除的硫化物(包括硫化氢、羰基硫、二硫化碳)和二氧化碳的摩尔比与原料气中硫化物和二氧化碳摩尔比的比值, 计算公式为^[5]:

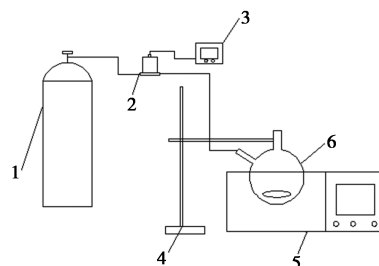
$$S = (n_{1,s} / n_{1,\text{CO}_2}) / (n_{g,s} / n_{g,\text{CO}_2}) \quad (4)$$

式中, $n_{1,s}$ 为吸收的硫化物的物质的量, mol ; n_{1,CO_2} 为吸收的二氧化碳的物质的量, mol ; $n_{g,s}$ 为原料气中硫化物的物质的量, mol ; n_{g,CO_2} 为原料气中二氧化碳的物质的量, mol 。脱硫吸收剂的选择性计算以吸收 1 h 的平均气量进行计算。

1.5 脱硫吸收剂再生装置及方法

脱硫吸收剂的再生实验采用图 2 所示的实验装置进行。脱硫吸收剂的再生是通过在吸收剂中通入氧气, 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 从而恢复脱硫吸收剂的脱硫活性。再生水浴温度为 40°C , 再生氧气通入的流

量为 $100 \text{ mL}/\text{min}$, 再生时间 30 min。



1—氧气气瓶; 2—气体质量流量控制器; 3—气体流量显示仪; 4—铁架台; 5—磁力搅拌水浴锅; 6—再生瓶

图 2 脱硫吸收剂再生实验装置示意图

2 实验结果与讨论

2.1 脱硫吸收剂体系的构建

2.1.1 脱硫吸收剂组分的筛选

有机胺质量分数控制为 30%, 溶剂质量分数控制为 70%, 构建不同体系的脱硫吸收剂。由表 2 可知, MDEA- H_2O 体系只能脱除无机硫 H_2S , 对有机硫脱除效果较差; 有机溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 的加入能够提高脱除有机硫 CS_2 的效率, 但是 COS 的脱除率仍然很低; 吗啉 (MOR) 的加入能显著提高 COS 的脱除效率, 主要由于 MOR 为仲胺, 与 COS 反应是基于两性离子机理, MOR 的氮原子周围空间位阻效应较小, 两性离子更容易接近氮原子的孤对电子^[12]; 二氮杂二环 (DBU) 的加入也能提高 COS 的脱除效率, 主要因为 DBU 能与 COS 形成活性过渡化合物, 该化合物容易分解为 H_2S 、 CO_2 和 DBU, DBU 能够将吸收剂溶液中的 COS 催化水解转化为 H_2S ^[21-22]; 络合铁催化剂(三水合乙二胺四乙酸铁盐)的加入使吸收尾气中的 H_2S 完全脱除, 并且一定程度上提高了 COS 的脱除率, 主要由于络合铁催化剂能够将脱硫吸收剂中的 H_2S 催化转化为稳定的单质硫, 促进了活性过渡化合物 DBU-COS 的分解, 从而提高了脱除 COS 的效率^[23]。

表 2 不同体系下尾气中硫化物和二氧化碳的含量

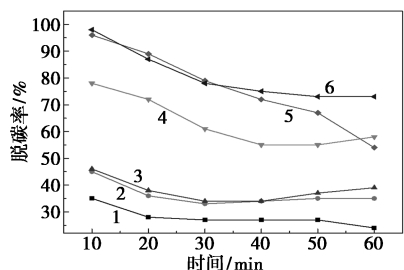
吸收剂	尾气组分	吸收时间					
		10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
30% MDEA-70% H_2O	H_2S	0.32	0.30	0.52	0.93	1.38	2.34
	COS	96.98	102.01	101.74	100.87	100.29	101.01
	CS_2	6.79	11.11	12.37	12.42	12.12	13.20
	CO_2	17.40	20.00	20.31	19.86	19.45	20.32
30% MDEA-50% NMP-20% H_2O	H_2S	0.70	3.62	5.54	4.71	3.76	2.91
	COS	88.61	97.03	97.25	96.98	96.33	96.51
	CS_2	1.50	1.99	2.83	3.01	3.34	4.07
	CO_2	16.92	21.89	22.88	23.37	23.30	23.71

续表

吸收剂	尾气组分	吸收时间					
		10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
15% MDEA-15% TEDA-50% NMP-20% H ₂ O	H ₂ S	0.33	2.89	5.69	4.83	3.23	2.27
	COS	88.78	95.98	97.14	96.99	95.77	95.32
	CS ₂	0.65	1.58	2.02	2.38	2.05	1.82
	CO ₂	16.30	21.14	22.70	23.30	23.00	23.25
15% MDEA-10% TEDA-5% MOR-50% NMP-20% H ₂ O	H ₂ S	1.16	4.36	7.74	10.52	7.01	3.34
	COS	33.81	38.90	49.71	55.30	60.54	62.59
	CS ₂	0.41	0.48	0.81	1.03	1.22	1.19
	CO ₂	4.83	8.90	13.97	12.61	18.23	17.95
10% MDEA-10% TEDA-5% DBU-5% MOR-50% NMP-20% H ₂ O	H ₂ S	0.00	0.61	2.25	4.01	5.59	6.66
	COS	6.68	16.44	31.05	38.32	44.19	62.94
	CS ₂	0.00	0.23	0.51	0.57	0.59	0.81
	CO ₂	1.05	6.36	15.33	19.85	22.01	23.39
10% MDEA-10% TEDA-5% DBU-5% MOR-50% NMP-20% H ₂ O-0.5% Fe	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	2.56	20.78	35.97	40.94	43.75	43.40
	CS ₂	0.00	0.25	0.47	0.61	0.67	0.65
	CO ₂	0.30	8.16	17.46	21.48	22.69	23.40

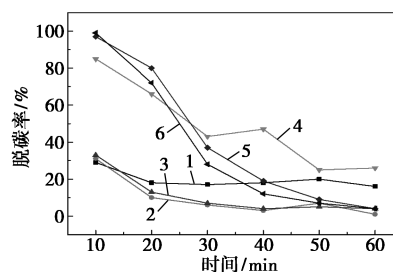
注:尾气中 H₂S、COS、CS₂ 的含量单位为 mg/m³, CO₂ 的单位为% (体积分数)。

由图 3 可知, MDEA-TEDA-DBU-MOR-NMP-H₂O-Fe 脱硫吸收剂体系脱硫率最高, 吸收 60 min 总硫脱除率保持在 70% 以上, 并且脱硫率趋于平缓, 而其他脱硫体系脱硫率较低, 且脱硫率下降较快。由图 4 可知, MDEA-H₂O、MDEA-NMP-H₂O 和 MDEA-TEDA-NMP-H₂O 脱硫吸收剂体系脱碳率普遍较低, 而其他脱硫吸收剂体系脱碳率普遍较高, 但是吸收 30 min 时脱碳率急剧下降, 其中 MDEA-TEDA-DBU-MOR-NMP-H₂O-Fe 脱硫体系脱碳



1—MDEA-H₂O; 2—MDEA-NMP-H₂O;
3—MDEA-TEDA-NMP-H₂O; 4—MDEA-TEDA-MOR-NMP-H₂O;
5—MDEA-TEDA-DBU-MOR-NMP-H₂O;
6—MDEA-TEDA-DBU-MOR-NMP-H₂O-Fe

图 3 不同体系对脱硫率的影响



1—MDEA-H₂O; 2—MDEA-NMP-H₂O;
3—MDEA-TEDA-NMP-H₂O; 4—MDEA-TEDA-MOR-NMP-H₂O;
5—MDEA-TEDA-DBU-MOR-NMP-H₂O;
6—MDEA-TEDA-DBU-MOR-NMP-H₂O-Fe

图 4 不同体系对脱碳率的影响

下降幅度较大, 吸收 30 min 时脱碳率低于 30%。由表 3 可知, 脱硫吸收剂体系具有一定的选择性, 其中 MDEA-NMP-H₂O、MDEA-TEDA-NMP-H₂O 和 MDEA-TEDA-DBU-MOR-NMP-H₂O-Fe 体系的选择性较高, 但是前两者的脱硫率较低。因此, 将高炉煤气脱硫吸收剂体系的组成确定为 MDEA、TEDA、DBU、MOR、NMP、水及络合铁催化剂的混合溶液, 需要进一步优化各组分含量和脱硫工艺条件来提高脱硫吸收剂的脱硫率和选择性。

表 3 不同体系脱硫剂的选择性

吸收剂	S(选择性)
30% MDEA-70% H ₂ O	1.31
30% MDEA-50% NMP-20% H ₂ O	3.21
15% MDEA-15% TEDA-50% NMP-20% H ₂ O	2.93
15% MDEA-10% TEDA-5% MOR-50% NMP-20% H ₂ O	1.24
10% MDEA-10% TEDA-5% DBU-5% MOR-50% NMP-20% H ₂ O	1.84
10% MDEA-10% TEDA-5% DBU-5% MOR-50% NMP-20% H ₂ O-0.5% Fe	2.14

2.1.2 有机溶剂和水比例的影响

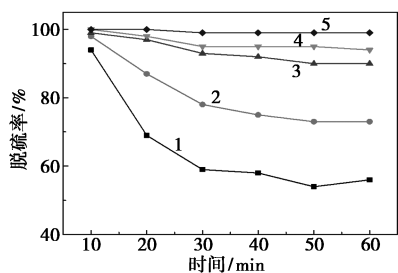
保持有机胺质量分数 30% (10% MDEA-10% TEDA-5% DBU-5% MOR) 和络合铁催化剂质量分数 0.5% 不变, 控制溶剂总质量分数为 70%, 考察有

机溶剂 NMP 和水的比例对脱硫吸收剂脱硫脱碳性能的影响。由表 4 可知, 随着 NMP/H₂O 的比例增大, 脱硫吸收剂有机硫脱除效率显著提高, 主要由于 NMP 对有机硫 (COS、CS₂) 有较高的溶解性^[22]。由图 5 可知, NMP/H₂O 的比例对脱硫率的影响较大, 但是比例高于 55:15 后, 随着 NMP/H₂O 的比例增大, 脱硫率增幅较小。由图 6 可知, NMP/H₂O 的比例对脱碳率的影响很小。由图 7 可知, 随着 NMP/H₂O 的比例增大, 脱硫吸收剂的选择性呈增大趋势, 比例高于 55:15 后, 脱硫吸收剂选择性增幅变小^[8]。有机溶剂和水的比例过大, 会导致固体胺和络合铁催化剂不能完全溶解, 降低吸收剂脱硫效率, 同时导致脱硫吸收剂黏度增大。有机溶剂和水的比例过小, 脱硫吸收剂脱硫效率和选择性下降, 吸收尾气中总硫含量超标, 不能达到精脱硫的目标。因此, 将 NMP/H₂O 的最佳比例确定为 55:15。

表 4 不同 NMP/H₂O 的比例下尾气中硫化物和二氧化碳的含量

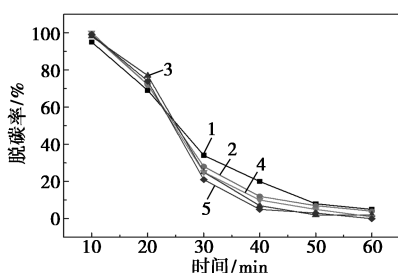
吸收剂	尾气组分	吸收时间					
		10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
10% MDEA-10% TEDA-5% DBU-5% MOR-45% NMP-25% H ₂ O-0.5% Fe	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	10.16	50.88	66.97	68.44	73.33	71.00
	CS ₂	0.17	0.72	1.16	1.49	1.80	1.66
	CO ₂	1.69	7.82	16.17	19.42	22.24	22.93
10% MDEA-10% TEDA-5% DBU-5% MOR-50% NMP-20% H ₂ O-0.5% Fe	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	2.56	20.78	35.97	40.94	43.75	43.40
	CS ₂	0.00	0.25	0.47	0.61	0.67	0.65
	CO ₂	0.30	8.16	17.46	21.48	22.69	23.40
10% MDEA-10% TEDA-5% DBU-5% MOR-55% NMP-15% H ₂ O-0.5% Fe	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	1.36	4.68	11.00	13.85	15.76	15.89
	CS ₂	0.00	0.00	0.16	0.19	0.27	0.27
	CO ₂	0.76	6.73	18.20	22.69	23.77	23.80
10% MDEA-10% TEDA-5% DBU-5% MOR-60% NMP-10% H ₂ O-0.5% Fe	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	0.35	4.11	7.82	8.81	8.86	9.02
	CS ₂	0.00	0.00	0.13	0.14	0.16	0.14
	CO ₂	0.13	7.91	18.33	21.85	23.00	23.92
10% MDEA-10% TEDA-5% DBU-5% MOR-65% NMP-5% H ₂ O-0.5% Fe	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	0.00	0.33	0.84	1.12	1.21	1.32
	CS ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CO ₂	0.45	7.52	19.35	23.15	23.46	24.27

注: 尾气中 H₂S、COS、CS₂ 的含量单位为 mg/m³, CO₂ 的单位为% (体积分数)。



1—NMP:H₂O=45:25; 2—NMP:H₂O=50:20;
3—NMP:H₂O=55:15; 4—NMP:H₂O=60:10;
5—NMP:H₂O=65:5

图 5 NMP/H₂O 的比例对脱硫率的影响



1—NMP:H₂O=45:25; 2—NMP:H₂O=50:20;
3—NMP:H₂O=55:15; 4—NMP:H₂O=60:10;
5—NMP:H₂O=65:5

图 6 NMP/H₂O 的比例对脱碳率的影响

2.1.3 MDEA/TEDA 比例的影响

保持 5% DBU-5% MOR-55% NMP-15% H₂O 和络合铁催化剂质量分数 0.5% 不变,控制 MDEA 和 TEDA 总质量分数 20% 不变,考察 MDEA/TEDA

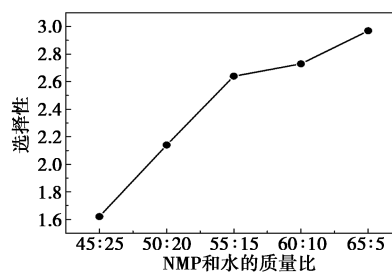


图 7 NMP/H₂O 的比例对选择性的影响

的比例对脱硫吸收剂脱硫脱碳性能的影响。由表 5 可知,随着 MDEA/TEDA 的比例减小,脱硫吸收剂脱除有机硫(COS、CS₂)的效率显著提高,当 MDEA/TEDA = 2:18 时,吸收尾气中 COS 含量低于 6 mg/m³,CS₂ 含量为 0 mg/m³。主要由于 TEDA 分子为非常紧密且对称的双环笼式结构,C—N—C 键角较小,完全暴露的 N 原子上的孤对电子更容易与 COS 和 CS₂ 分子接近并发生反应^[12-13]。由图 8 可知,随着 MDEA/TEDA 比例的减小,脱硫吸收剂的脱硫率呈增大趋势,当 MDEA/TEDA 比例小于 6:14 时,脱硫吸收剂脱硫率增大幅度变小。由图 9 可知,MDEA/TEDA 比例对脱硫吸收剂脱碳率影响较小。由图 10 可知,随着 MDEA/TEDA 比例的减小,脱硫吸收剂的选择性呈降低趋势,当 MDEA/TEDA 比例低于 14:6 时,选择性降低幅度变小。TEDA 为固体胺,含量太高不能完全溶解,并且容易结晶析出,影响脱硫吸收剂效率。因此,将 MDEA/TEDA 最佳比例确定为 6:14。

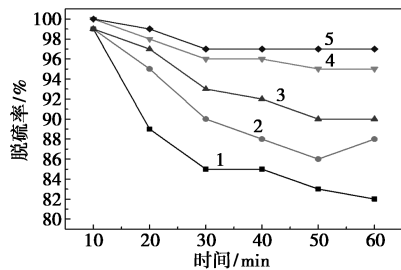
表 5 不同 MDEA/TEDA 的比例下尾气中硫化物和二氧化碳的含量

吸收剂	尾气组分	吸收时间					
		10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
18% MDEA-2% TEDA-5% DBU-5% MOR-55% NMP-15% H ₂ O-0.5% Fe	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	2.17	17.80	24.92	25.35	28.02	29.63
	CS ₂	0.00	0.13	0.23	0.25	0.27	0.28
	CO ₂	0.38	10.65	20.11	22.34	24.13	23.71
14% MDEA-6% TEDA-5% DBU-5% MOR-55% NMP-15% H ₂ O-0.5% Fe	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	2.13	8.82	15.98	19.77	22.69	20.08
	CS ₂	0.00	0.00	0.20	0.28	0.26	0.22
	CO ₂	0.88	7.73	19.02	22.60	23.08	24.29
10% MDEA-10% TEDA-5% DBU-5% MOR-55% NMP-15% H ₂ O-0.5% Fe	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	1.36	4.68	11.00	13.85	15.76	15.89
	CS ₂	0.00	0.00	0.16	0.19	0.27	0.27
	CO ₂	0.76	6.73	18.20	22.69	23.77	23.80

续表

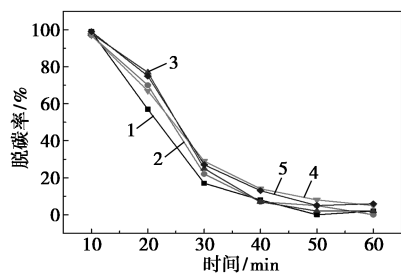
吸收剂	尾气组分	吸收时间					
		10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
6% MDEA-14% TEDA-5% DBU-5% MOR- 55% NMP-15% H ₂ O-0.5% Fe	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	0.34	3.78	6.56	5.99	8.09	8.20
	CS ₂	0.00	0.00	0.12	0.00	0.15	0.19
	CO ₂	0.47	7.34	17.07	21.08	23.08	23.05
2% MDEA-18% TEDA-5% DBU-5% MOR- 55% NMP-15% H ₂ O-0.5% Fe	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	0.17	1.76	4.44	5.31	5.29	4.61
	CS ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CO ₂	0.27	6.51	17.71	21.03	23.00	22.75

注:尾气中 H₂S、COS、CS₂ 的含量单位为 mg/m³, CO₂ 的单位为% (体积分数)。



1—MDEA:TEDA=18:2; 2—MDEA:TEDA=14:6;
3—MDEA:TEDA=10:10; 4—MDEA:TEDA=6:14;
5—MDEA:TEDA=2:18

图 8 MDEA/TEDA 的比例对脱硫率的影响



1—MDEA:TEDA=18:2; 2—MDEA:TEDA=14:6;
3—MDEA:TEDA=10:10; 4—MDEA:TEDA=6:14;
5—MDEA:TEDA=2:18

图 9 MDEA/TEDA 的比例对脱碳率的影响

2.1.4 络合铁催化剂添加量的影响

保持 6% MDEA-14% TEDA-5% DBU-5% MOR-

表 6 不同络合铁催化剂添加量下尾气中硫化物和二氧化碳的含量

吸收剂	尾气组分	吸收时间					
		10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
6% MDEA-14% TEDA-5% DBU-5% MOR- 55% NMP-15% H ₂ O-0.1% Fe	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	0.28	2.49	5.48	7.32	8.17	8.10
	CS ₂	0.00	0.00	0.00	0.15	0.15	0.14
	CO ₂	0.26	6.21	16.98	20.74	22.59	23.63

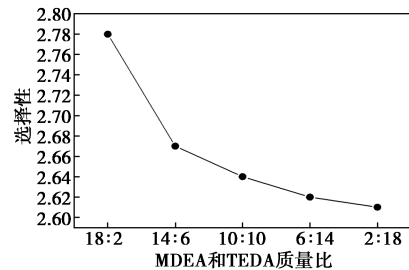


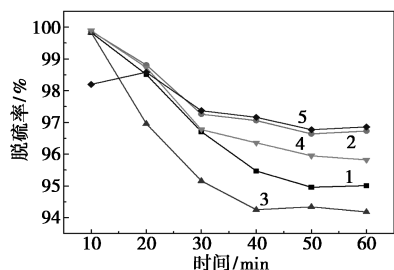
图 10 MDEA/TEDA 的比例对选择性的影响

55% NMP-15% H₂O 不变,考察络合铁催化剂添加量对脱硫吸收剂脱硫脱碳性能的影响。由表 6 可知,随着络合铁催化剂含量的增加,尾气中有机硫 (COS、CS₂) 的含量呈降低趋势,主要由于络合铁催化剂能够将脱硫吸收剂中的硫化氢催化转化为单质硫^[23],更有利于 COS 和 CS₂ 的水解反应平衡向生成 H₂S 的方向移动,从而提高了脱硫剂脱除有机硫的能力。由图 11 可知,络合铁催化剂质量分数为 0.25% 和 1% 时脱硫吸收剂的脱硫率较高。由图 12 可知,络合铁催化剂的添加量对脱碳率影响很小。由图 13 可知,随着络合铁催化剂添加含量的增加,脱硫吸收剂的选择性升高。由于脱硫吸收剂中含水率只有 15%,因此络合铁催化剂添加量不能太高,太高固体络合铁催化剂不能完全溶解,导致脱硫效率降低。因此,将络合铁催化剂的最佳添加量确定为 0.25%。

续表

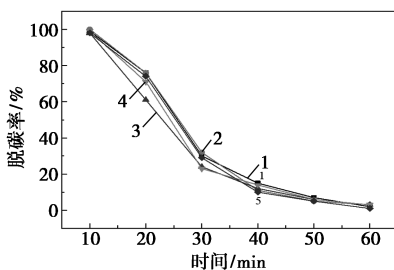
吸收剂	尾气组分	吸收时间					
		10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
6% MDEA-14% TEDA-5% DBU-5% MOR-55% NMP-15% H ₂ O-0.25% Fe	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	0.21	1.98	4.57	4.91	5.60	5.45
	CS ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CO ₂	0.00	6.21	16.65	21.69	22.97	23.54
6% MDEA-14% TEDA-5% DBU-5% MOR-55% NMP-15% H ₂ O-0.5% Fe	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	0.29	5.07	8.07	9.22	9.03	9.49
	CS ₂	0.00	0.00	0.00	0.23	0.26	0.14
	CO ₂	0.48	9.63	18.40	21.27	22.72	23.39
6% MDEA-14% TEDA-5% DBU-5% MOR-55% NMP-15% H ₂ O-0.75% Fe	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	0.19	2.12	5.39	6.07	6.76	6.76
	CS ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13
	CO ₂	0.31	7.73	17.82	20.99	22.81	23.41
6% MDEA-14% TEDA-5% DBU-5% MOR-55% NMP-15% H ₂ O-1% Fe	H ₂ S	1.49	0.22	0.00	0.00	0.16	0.00
	COS	0.39	1.98	4.39	4.73	5.38	5.23
	CS ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CO ₂	0.70	6.64	17.37	21.87	22.99	23.84

注:尾气中 H₂S、COS、CS₂ 的含量单位为 mg/m³, CO₂ 的单位为%(体积分数)。



1—0.10% Fe; 2—0.25% Fe; 3—0.50% Fe; 4—0.75% Fe; 5—1.00% Fe

图 11 络合铁催化剂添加量对脱硫率的影响



1—0.10% Fe; 2—0.25% Fe; 3—0.50% Fe; 4—0.75% Fe; 5—1.00% Fe

图 12 络合铁催化剂添加量对脱碳率的影响

综上所述,在高炉煤气流量 300 mL/min,吸收温度 40℃ 条件下,脱硫吸收剂的最优配方为

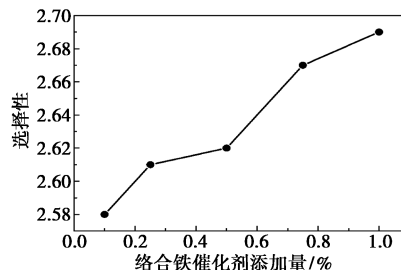


图 13 络合铁催化剂添加量对选择性的影响

6% MDEA-14% TEDA-5% DBU-5% MOR-55% NMP-15% H₂O-0.25% Fe。

2.2 脱硫吸收剂工艺条件优化

2.2.1 吸收温度的影响

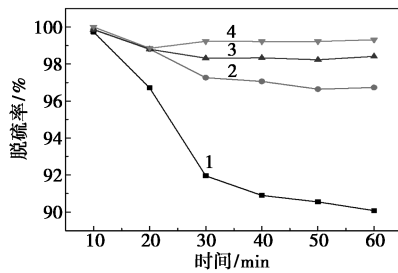
在脱硫吸收剂最优配方下,控制高炉煤气流量 300 mL/min 不变,考察温度对脱硫吸收剂脱硫脱碳性能的影响。由表 7 可知,随着吸收温度的升高 COS 和 CS₂ 的脱除效率提高,温度 60℃ 时,吸收 1 h 尾气中 COS 浓度低至 1.15 mg/m³。主要由于 COS 和 CS₂ 的水解反应为吸热反应^[8,24],提高温度能够加快反应速率,同时降低脱硫吸收剂的黏度,有利于气体在脱硫吸收剂中的扩散^[4]。由图 14 可知,随着吸收温度的升高,脱硫率显著提高,温度高于 40℃ 后脱硫率提高幅度降低。由图 15 可知,随着吸收温

度的升高,脱碳率呈降低趋势,和文献[24]报道结果一致。由图 16 可知,随着吸收温度的升高,脱硫吸收剂选择性增大,当吸收温度高于 50℃ 后,随着

表 7 不同吸收温度下尾气中硫化物和二氧化碳的含量

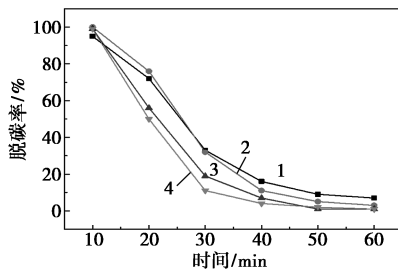
吸收温度/℃	尾气组分	吸收时间					
		10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
30	H ₂ S	0.00	0.00	0.42	0.00	0.00	0.00
	COS	0.45	5.48	12.69	14.95	15.51	16.30
	CS ₂	0.00	0.00	0.00	0.15	0.17	0.17
	CO ₂	1.26	6.81	16.21	20.28	21.97	22.54
40	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	0.21	1.98	4.57	4.91	5.60	5.45
	CS ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CO ₂	0.00	6.21	16.65	21.69	22.97	23.54
50	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	0.24	2.00	2.81	2.78	2.95	2.65
	CS ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CO ₂	0.37	10.65	19.77	22.55	23.60	24.02
60	H ₂ S	0.00	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	0.00	1.02	1.28	1.30	1.30	1.15
	CS ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CO ₂	0.14	12.10	21.39	23.33	23.91	24.03

注:尾气中 H₂S、COS、CS₂ 的含量单位为 mg/m³, CO₂ 的单位为%(体积分数)。



1—30℃; 2—40℃; 3—50℃; 4—60℃

图 14 吸收温度对脱硫率的影响



1—30℃; 2—40℃; 3—50℃; 4—60℃

图 15 吸收温度对脱碳率的影响

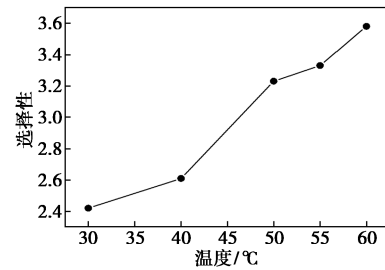


图 16 吸收温度对选择性的影响

温度的升高,选择性增大幅度减小。吸收温度过高,脱硫吸收剂挥发损失增大,温度过低不利于硫化物的脱除,综合考虑将 50℃ 确定为最佳吸收温度。

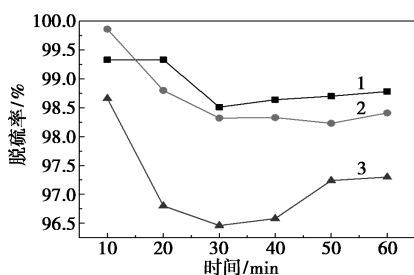
2.2.2 气体流量的影响

在脱硫吸收剂最优配方下,控制吸收温度 50℃ 不变,考察高炉煤气气体流量对脱硫吸收剂脱硫脱碳性能的影响。由表 8 可知,随着气体流量的增大,吸收尾气中 COS 和 CS₂ 浓度呈增大趋势。主要由于随着气体流量的增大,脱硫吸收剂中气泡平均半径增大,气体在脱硫吸收剂中的停留时间缩短,气液接触时间变短,不利于气液之间的传质和吸收反应。由图 17 可知,随着气体流量的增大,脱硫率呈下降趋势,气体流量高于 300 mL/min 后,脱硫率下降幅度增大。由图 18 可知,随着气体流量的增加,脱碳率呈下降趋势,气体流量高于 300 mL/min 后,脱碳率下降幅度减小。由表 9 可知,随着气体流量的增大,脱硫吸收剂的选择性呈增大趋势。H₂S 和叔胺的反应机理为质子传递反应(利用氮原子上未配对

表 8 不同气体流量下尾气中硫化物和二氧化碳的含量

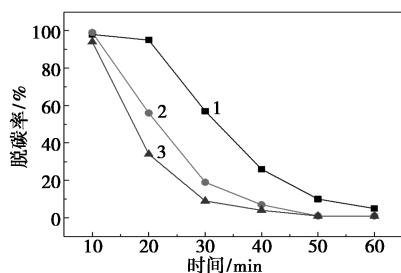
高炉煤气流量/ (mL·min ⁻¹)	尾气组分	吸收时间					
		10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
200	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	1.11	1.11	2.49	2.27	2.16	2.03
	CS ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CO ₂	0.63	1.54	11.01	18.15	21.96	23.15
300	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	0.24	2.00	2.81	2.78	2.95	2.65
	CS ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CO ₂	0.37	10.65	19.77	22.55	23.60	24.02
400	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	1.98	5.09	5.65	5.45	4.39	4.30
	CS ₂	0.16	0.16	0.16	0.16	0.13	0.13
	CO ₂	1.99	16.21	21.99	23.47	24.03	24.01

注:尾气中 H₂S、COS、CS₂ 的含量单位为 mg/m³, CO₂ 的单位为%(体积分数)。



1—200 mL/min; 2—300 mL/min; 3—400 mL/min

图 17 气体流量对脱硫率的影响



1—200 mL/min; 2—300 mL/min; 3—400 mL/min

图 18 气体流量对脱碳率的影响

表 9 不同气体流量下脱硫吸收剂的选择性

高炉煤气流量/(mL·min ⁻¹)	200	300	400
S(选择性)	2.07	3.23	4.17

的电子显碱性和 H₂S 反应), 反应过程瞬间完成。而 CO₂ 不能和叔胺直接反应, CO₂ 需先溶解于水中, 和水反应生成 H₂CO₃ 后, 再通过 H₂CO₃ 缓慢解离出 H⁺, H⁺ 与叔胺进行反应, 反应速率较慢^[5]。因此, 增大气体流量有利于反应速率较快的脱硫反应进行, 不利于反应速率较慢的脱碳吸收反应, 从而选择性变大^[25]。气体流量太大会夹带部分脱硫吸收剂, 导致脱硫吸收剂损失严重, 气体流量太小, 脱硫吸收剂选择性降低, 综合考虑将气体流量 300 mL/min 确定为最佳流量。

综上可知, 脱硫吸收剂(6% MDEA-14% TEDA-5% DBU-5% MOR-55% NMP-15% H₂O-0.25% Fe) 的最佳工艺条件为: 高炉煤气流量为 300 mL/min, 吸收温度为 50℃。

2.3 脱硫吸收剂循环性能

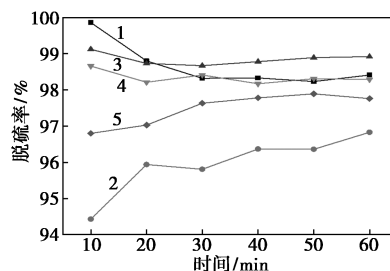
对最优配方脱硫吸收剂, 在最佳工艺条件下进行循环吸收, 吸收 1 h 后通入氧气进行再生。由表 10 可知, 脱硫吸收剂循环 5 次后吸收尾气中的 COS 含量为 3.73 mg/m³, 即总硫(折算成 SO₂ 的量) 含量为 3.98 mg/m³, 远低于国家超低排放 35 mg/m³ 的要求。脱硫吸收剂在第 2 次循环吸收尾气中 COS

和 CS₂ 含量偏高, 可能是由于脱硫吸收剂再生不充分所致, 有文献报道, 络合铁催化剂的再生反应相对比较缓慢^[26]。由图 19 可知, 随着循环次数的增加, 脱硫率呈下降趋势, 可能由于随着循环次数的增加, 有机胺和络合铁催化剂损失增大所致。由图 20 可知, 脱硫吸收剂第 1 次吸收平均脱碳率较高, 但是吸收 30 min 后脱碳率显著降低, 主要是由于有机胺吸收 CO₂ 达到饱和所致。第 2~5 次循环前 20 min 脱碳率偏高, 主要可能是由于再生通入氧气使部分 CO₂ 解吸所致。由表 11 可知, 随着脱硫吸收剂循环

表 10 不同循环次数下尾气中硫化物和二氧化碳的含量

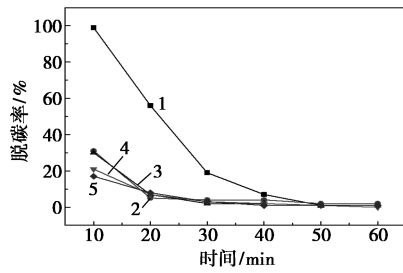
循环次数	尾气组分	吸收时间					
		10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
1	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	0.24	2.00	2.81	2.78	2.95	2.65
	CS ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CO ₂	0.37	10.65	19.77	22.55	23.60	24.02
2	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	8.64	6.29	6.50	5.66	5.50	4.93
	CS ₂	0.41	0.31	0.31	0.25	0.36	0.23
	CO ₂	18.49	23.08	23.49	23.39	23.74	23.91
3	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	1.47	2.11	2.22	2.03	1.85	1.80
	CS ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CO ₂	19.03	23.04	23.80	23.89	24.00	24.11
4	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	2.24	2.99	2.66	3.05	2.82	2.85
	CS ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	CO ₂	19.36	22.64	23.60	23.87	23.89	23.99
5	H ₂ S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	COS	5.09	4.73	3.76	3.71	3.52	3.73
	CS ₂	0.16	0.14	0.12	0.00	0.00	0.00
	CO ₂	20.44	22.42	23.64	24.13	24.04	24.17

注: 尾气中 H₂S、COS、CS₂ 的含量单位为 mg/m³, CO₂ 的单位为%(体积分数)。



1—第 1 次吸收; 2—第 2 次吸收; 3—第 3 次吸收; 4—第 4 次吸收; 5—第 5 次吸收

图 19 循环次数对脱硫率的影响



1—第 1 次吸收;2—第 2 次吸收;3—第 3 次吸收;
4—第 4 次吸收;5—第 5 次吸收

图 20 循环次数对脱碳率的影响

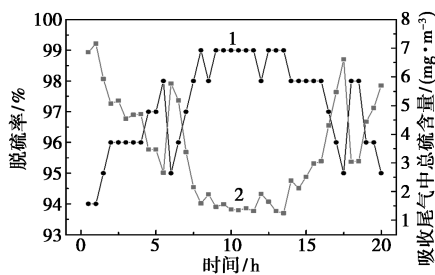
表 11 不同循环次数下脱硫吸收剂的选择性

循环次数	1	2	3	4	5
S(选择性)	3.23	12.53	13.95	17.76	18.28

次数的增多,脱硫吸收剂的选择性变大,主要是由于随着循环次数的增多,脱硫吸收剂吸收 CO₂ 的饱和度增大,吸收 CO₂ 的性能减弱所致。

2.4 脱硫吸收剂使用寿命

对最优配方脱硫吸收剂,在最佳工艺条件下,考察脱硫吸收剂的使用寿命。由图 21 可知,随着吸收时间的延长,脱硫吸收剂脱碳率整体呈现先升高后降低的趋势,吸收尾气中的总硫(折算成 SO₂)含量呈现先降低后上升的趋势,吸收 20 h 后尾气中总硫含量低于 6 mg/m³,远远低于国家超低排放 35 mg/m³ 的要求。脱硫吸收剂脱碳活性衰减较慢的主要原因是高炉煤气中含有一定量的氧气(由表 1 可知),氧气的存在可以使失活的亚铁离子氧化为铁离子,从而使脱硫剂的活性得到恢复,因此长周期的吸收,脱硫吸收剂的脱碳活性几乎保持不变。由图 22 可知,吸收前 30 min 脱碳率较高,30 min 后脱碳率均低于 5%。由图 23 可知,随着吸收时间的延长,脱硫吸收剂的选择性先增大后减小,吸收 3 h 脱硫吸收剂的选择性达到最大值,为 925。



1—脱碳率;2—总硫含量

图 21 吸收时间对脱硫率和尾气中总硫的影响

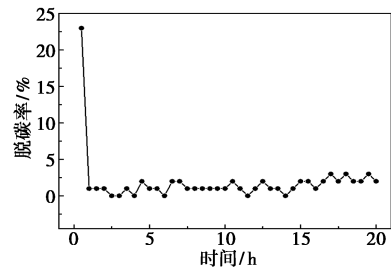


图 22 吸收时间对脱碳率的影响

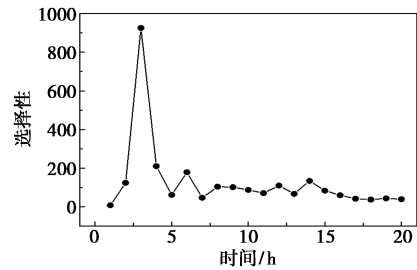


图 23 吸收时间对选择性的影响

3 结论

(1) 构建有机胺-有机溶剂-水-络合铁脱硫吸收剂体系,该体系对高炉煤气中的硫化物脱除效果良好,对二氧化碳吸收较少,具有一定的选择性。

(2) 优化脱硫吸收剂配方,得到脱硫吸收剂的最佳配方为:6% MDEA-14% TEDA-5% DBU-5% MOR-55% NMP-15% H₂O-0.25% Fe。

(3) 考察最优配方脱硫吸收剂的工艺条件,得到最佳工艺条件为:吸收温度 50℃,高炉煤气流量为 300 mL/min。在最佳工艺条件下进行循环实验,循环 5 次后尾气中总硫含量低于 4 mg/m³,脱硫吸收剂循环性能较好。

(4) 在最佳工艺条件下,长周期考察最优配方脱硫吸收剂的使用寿命,吸收 20 h 脱碳率仍保持在 94% 以上,选择性最大达到 925,吸收 20 h 后尾气中总硫含量低于 6 mg/m³,远远低于国家超低排放 35 mg/m³ 的要求。

参考文献

[1] 付柯,赵强,冯想红,等.高炉煤气精脱硫工艺技术研究进展[J].工业炉,2023,45(6):18-22.
[2] 李翔,王学谦,李鹏飞,等.高炉煤气特征组分分析及其对脱硫过程的影响研究进展[J].化工进展,2021,40(12):6629-6639.
[3] 王亚文.高炉煤气中硫化物脱除技术研究[D].北京:北京化工大学,2022.
[4] 刘雪珂,张丽,刘芬,等.NHD/MDEA/H₂O 复合脱硫液催化水解羰基硫[J].化工学报,2020,71(11):5286-5293.

- [5] 黄俊,刘羿良,吴鹏,等. TiAl 基羰基硫水解催化剂的中毒机制与抗氧化性能研究[J]. 化工学报, 2022, 73(10): 4461-4471.
- [6] 杨超越. 适用于天然气选择性脱硫的空间位阻胺合成及性能评价[D]. 成都: 西南石油大学, 2016.
- [7] Pal P, Abukashabeh A, Al-Asheh S. Role of aqueous methyldiethanolamine (MDEA) as solvent in natural gas sweetening unit and process contaminants with probable reaction pathway [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 24: 124-131.
- [8] 徐宏建,张慧鑫,孙雅萍. 非水 MDEA 混合溶剂对 H₂S 的选择性脱硫[J]. 上海电力学院学报, 2010, 26(3): 242-246.
- [9] 柯明,陈冬,冯琪,等. 羰基硫和醇胺溶液反应机理及反应动力学研究进展[J]. 化工科技, 2014, 22(6): 71-74.
- [10] 胡清,高飞,马会霞,等. 空间位阻胺脱硫化氢研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(3): 801-804.
- [11] 杨波,诸林,杨超越,等. 空间位阻胺 1,3-二(二乙胺基)-2-丙醇的合成及脱硫性能评价[J]. 现代化工, 2017, 37(3): 146-150.
- [12] 张峰,沈本贤,孙辉,等. 基于分子管理的脱有机硫复配型溶剂的开发与应用[J]. 化工进展, 2015, 34(6): 1786-1791, 1803.
- [13] Ernst W R, Chen M S K, Mitchell D L. Hydrolysis of carbonyl sulfide: Comparison to reactions of isocyanates[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1990, 68(2): 319-323.
- [14] Reilly J T, Schubert C N, Lindner J R, et al. Effect of heterocyclic amine additives on the absorption rates of carbonyl sulfide and carbon dioxide in aqueous methyldiethanolamine solutions [J]. Chemical Engineering Communications, 1990, 93(1): 181-191.
- [15] 王亭沂. 络合铁法液相氧化还原脱硫技术中络合剂的优化研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2023, 43(19): 144-147.
- [16] 孙洁浩,赵全辉,唐量,等. 聚天冬氨酸络合铁体系在污水处理厂沼气脱硫中的应用研究[J]. 能源化工, 2023, 44(5): 33-37.
- [17] Girish M Deshmukh, Aparna Shete, Deepali M Pawar. Oxidative absorption of hydrogen sulfide using an iron-chelate based process: Chelate degradation[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2013, 88(3): 432-436.
- [18] 耿李好. 高炉煤气精脱硫协同碳捕集配方型吸收剂研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2023.
- [19] 周冬梅. 高炉煤气中羰基硫的脱除技术研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- [20] 魏振浩. CODS 溶剂脱除高炉煤气中有机硫性能考察[J]. 中国冶金, 2020, 30(10): 87-91.
- [21] Littel R J. On the kinetics between COS and heterocyclic amines in aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Communications, 1993, 126(1): 179-187.
- [22] Feng Z, Benxian S, Hui S, et al. Rational formulation design and commercial application of a new hybrid solvent for selectively removing H₂S and organosulfurs from sour natural gas[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(1): 12-19.
- [23] 袁宇轩,沈凯,陈超,等. 基于 ASPEN 的络合铁法高炉煤气脱硫模拟与优化[J]. 环境工程, 2023, 41(12): 172-181.
- [24] 王贵生. CO₂ 捕集液物性对其捕集性能的影响分析[J]. 石油石化节能, 2023, 13(6): 1-8.
- [25] 李永生. MDEA 脱硫溶液吸收选择性提升研究[J]. 石油与天然气化工, 2015, 44(3): 36-39.
- [26] 向言. 络合铁法湿式脱硫再生反应动力学研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2019. ■

(上接第 308 页)

- [8] 李庆,吉晓晓,杜云鹏,等. 高压静电场雾化过程中荷电微射流体的研究[J]. 高电压技术, 2019, 45(2): 624-629.
- [9] 江旭丽,甘云华,江政纬,等. 乙醇-生物柴油液滴的荷电与破碎特性分析[J]. 高电压技术, 2019, 45(12): 4115-4121.
- [10] Onses M S, Sutanto E, Ferreira P M, et al. Mechanisms, capabilities, and applications of high-resolution electrohydrodynamic jet printing [J]. Small, 2015, 11(34): 4237-4266.
- [11] Kwon H, Li X, Hong J, et al. Non-lithographic direct patterning of carbon nanomaterial electrodes via electrohydrodynamic-printed wettability patterns by polymer brush for fabrication of organic field-effect transistor[J]. Applied Surface Science, 2020, 515: 145989.
- [12] Jiang Z, Gan Y, Ju Y, et al. Experimental study on the electrospray and combustion characteristics of biodiesel-ethanol blends in a meso-scale combustor[J]. Energy (Oxford), 2019, 179: 843-849.
- [13] Jaworek A, Sobczyk A T, Krupa A. Electrospray application to powder production and surface coating[J]. Journal of Aerosol Science, 2018, 125: 57-92.
- [14] Jayaprakash P, Maudhuit A, Gaiani C, et al. Encapsulation of bioactive compounds using competitive emerging techniques: Electrospraying, nano spray drying, and electrostatic spray drying [J]. Journal of Food Engineering, 2023, 339: 111260.
- [15] Schmatz D A, Da Silveira Mastrantonio D J, Vieira Costa J A, et al. Encapsulation of phycocyanin by electrospraying: A promising approach for the protection of sensitive compounds[J]. Food and Bio-products Processing, 2020, 119: 206-215.
- [16] Vehapi M, Yilmaz A, Özçimen D. Fabrication of oregano-olive oil loaded PVA/chitosan nanoparticles via electrospraying method[J]. Journal of Natural Fibers, 2021, 18(9): 1359-1373.
- [17] Mutukuri T T, Maa Y F, Gikanga B, et al. Electrostatic spray drying for monoclonal antibody formulation [J]. Int J Pharm, 2021, 607: 120942.
- [18] Karimi M, Mirkazemi S M, Vahidshad Y, et al. Preparation and characterization of zinc sulfide thin film by electrostatic spray deposition of nano-colloid[J]. Thin Solid Films, 2021, 737: 138929.
- [19] Ri V, Kim H, Lee H, et al. Directly electrostatic-spray deposited cross-linked nanocomposites for the high performance lithium-ion battery anode [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 980: 173613.
- [20] Wang J, Zhang Y, Zhang W, et al. Research progress of electrostatic spray technology over the last two decades [J]. Journal of Energy Engineering, 2021, 147(4): 03121003. ■