

中温氧化铁脱硫剂再生优化方案研究

白振波^{1,2}, 高会元¹, 彦建娜¹, 张彦改¹

(1. 河北联合大学, 河北唐山063009; 2. 旭阳煤化工集团, 河北定州073000)

摘要:进行了中温氧化铁脱硫剂再生方法的工业优化试验研究,对再生后的氧化铁脱硫剂性能进行了考察。结果表明,将脱硫槽内的蒸汽预热温度提升至480℃,脱硫剂的床层压力提升到0.8 MPa,明显提高了再生后脱硫剂的使用寿命,从而节约了成本,降低了环境污染。

关键词:中温氧化铁;脱硫剂;再生;优化

中图分类号:TQ522.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)10-0075-03

Study on the optimization of regeneration program for iron oxide desulfurizer at medium temperature

BAI Zhen-bo^{1,2}, GAO Hui-yuan¹, YAN Jian-na¹, ZHANG Yan-gai¹

(1. Hebei United University, Tangshan 063009, China;

2. Risun Coal-Chemical Group Company, Dingzhou 073000, China)

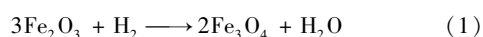
Abstract: Iron oxide is widely used in chemical industry as a kind of desulfurizer. The industrial optimization of regeneration program for iron oxide desulfurizer is conducted in this paper. The performance of iron oxide desulfurizer generated is investigated as well. The results show that the life of the regenerated desulfurizer is obviously improved when the preheating temperature of the steam in the desulfurization groove and desulphurization bed pressure increase to 480℃ and 0.8 MPa, respectively, which can save the cast and reduce the environmental pollution.

Key words: iron oxide at medium temperature; desulfurizer; regeneration; optimization

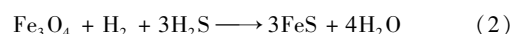
中温氧化铁是一种传统的精脱硫催化剂,广泛应用于石油、天然气以及煤化工等领域,有些型号的脱硫剂可脱除至 $H_2S < 0.03 \times 10^{-6} m^3/m^3$ 。氧化铁脱硫剂在脱除 H_2S 工艺方面具有硫容高、节能、操作容易等优点^[1],是一种非常有前途的脱硫剂。由于氧化铁脱硫剂的成本较高,并且废旧脱硫剂还会造成污染环境,以及再生过程中二氧化硫的回收处理复杂^[2],限制了该技术的推广应用。因此,寻找经济合理的再生方法十分必要。进行脱硫剂再生研究,由于受设备材质、再生温度和再生压力等因素限制,一般不容易达到最佳再生效果。理论上讲,中温氧化铁的再生温度可以达到550℃^[3],压力可以提高到3.0 MPa,故其再生工艺还可继续优化,再生效果还可得到进一步提高。中温氧化铁的理论再生硫容一般为17.7%~18.6%^[4]。

中温氧化铁通常先要被还原成 Fe_3O_4 才可使用,其还原反应及脱硫反应如下:

还原反应



脱硫反应



本文以10万t/a的焦炉煤气制甲醇系统为例,每年可消耗250~300t氧化铁脱硫剂,成本约为200~240万元。试验采用提温提压再生法,该法可以提高再生氧化铁脱硫剂时再生介质中 H_2S 的含量,利于再生,进一步对再生过程及脱硫剂的二次使用硫容进行了研究,且工艺简单具有一定研究价值。

1 试验

为了节能降耗,发展低碳经济,对中温氧化铁进行了再生循环使用的试验研究。试验是在焦炉气精脱硫工艺中进行的。焦炉气中含有大量有机硫和烯烃,国内对有机硫的脱除方法一般为将有机硫加氢反应生成 H_2S ,再用脱硫剂将 H_2S 脱除掉的工艺^[5]。采用的有机硫加氢催化剂的使用温度在250~400℃,与之匹配的脱硫剂必须具有相同的操作温度。可采用的脱硫剂可以是中温氧化锌或中温氧化铁,但氧化锌价格较高,约为中温氧化铁的3倍,

收稿日期:2011-05-12

基金项目:河北省自然科学基金项目(B2009000739);河北省科技厅计划项目(09215142D);河北省教育厅计划项目(2008452);河北省优秀专家出国培训项目资助

作者简介:白振波(1983-),男,硕士生;高会元(1963-),男,博士,教授,研究方向为工业催化,通讯联系人,hygao@tju.edu.cn。

因此采用中温氧化铁的焦炉气脱硫工艺比较合理。一般的工艺流程为采用一级加氢串中温氧化铁脱硫剂将有机硫脱除,紧接着再用二级加氢串中温氧化锌脱硫对残余有机硫和 H_2S 进行把关脱除,保证脱硫后的焦炉气的总硫含量 $< 0.1 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 。图 1 为焦炉煤气制甲醇工艺中的精脱硫流程及相应的氧化铁再生方案。

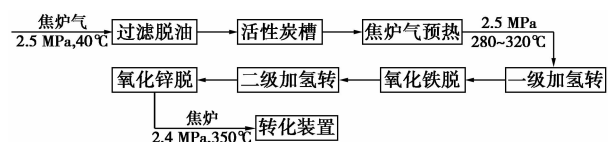


图 1 精脱硫工艺流程

2 再生方案

(1) 将中压蒸汽通入升温炉,将蒸汽加热至 $420 \sim 450^\circ\text{C}$;

(2) 将加热后的蒸汽通入到中温氧化铁脱硫槽,加热脱硫剂;

(3) 保证脱硫剂的床层温度被蒸汽加热至 400°C 以上的条件下运行 $2 \sim 4 \text{ h}$,蒸汽用量为 $6 \sim 8 \text{ t/h}$;

(4) 分析脱硫槽出口 pH,连续 3 次大于等于 7.5 时,即可向脱硫槽中通入少量焦炉气进行还原;

(5) 通入精脱硫工序中一级加氢后的焦炉气 $800 \sim 1\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ 对脱硫剂进行还原;

(6) 通入焦炉气后每 30 min 分析一次进出口 H_2 浓度变化,当出口 H_2 浓度稳定大于或等于入口 H_2 浓度后(3 次分析)即可确定还原结束;

(7) 切除蒸汽,将脱硫槽导入系统。

但进行了多次试验发现脱硫剂的再生效果均不理想,一般仅使用 10 d 左右便达到了饱和状态。表 1 为再生后脱硫剂的使用数据。

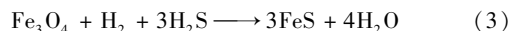
表 1 再生后的脱硫剂使用情况

日期	时间	脱硫槽入口硫含量/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	脱硫槽出口硫含量/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$
2009-01-07	9:00	51.13	15.66
2009-01-07	16:00	65.32	12.70
2009-01-08	2:00	61.23	24.24
2009-01-09	16:00	61.72	17.30
2009-01-10	16:00	87.96	28.95
2009-01-11	0:00	73.30	27.43
2009-01-12	8:00	91.52	35.40
2009-01-13	16:00	71.31	46.76
2009-01-14	16:00	68.07	58.49
2009-01-15	20:00	71.87	69.84
2009-01-16	4:00	69.20	80.04

3 方案的优化

3.1 再生原理

氧化铁的脱硫反应为:

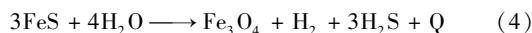


此反应为可逆反应,不同温度和水汽浓度对脱硫效果均有影响,不同水汽浓度及温度对氧化铁脱硫剂上 H_2S 平衡浓度的影响示于表 2 中。低温、加压和降低水汽浓度均有利于降低 H_2S 的平衡摩尔分数^[6]。

表 2 不同水汽浓度与温度下中温氧化铁脱硫反应中 H_2S 的平衡浓度

水汽摩尔含量/%	H_2S 平衡摩尔分数/ 10^{-6}				
	200°C	250°C	300°C	370°C	400°C
3.30	1.85	3.10	5.10	8.90	10.80
1.70	0.70	1.35	2.02	3.51	4.23
0.33	0.009	0.157	0.202	0.410	0.490
0.17	0.0016	0.062	0.093	0.164	0.196

再生反应即脱硫反应的逆反应:



再生反应的原理即利用表 2 中的平衡数据,提高脱硫剂的水汽浓度,从而使 H_2S 的平衡浓度也得以提高,这样创造一个 H_2S 平衡浓度高的环境,用蒸汽不断将 H_2S 吹扫出来,使 FeS 按上述方程式不断释放 H_2S ,反应沿着脱硫反应的逆反应进行,从而达到再生目的。

3.2 优化方案

从化工热力学及动力学推断脱硫剂再生效果不理想,必定是某些条件未达到,使再生反应进行得不彻底。通过对脱硫剂再生时的生产数据进行分析,可以从出精脱硫的焦炉气成分中 CO 及 CO_2 的变化找到一些规律,数据如表 3 所示。1 月 7 日氧化铁再生结束后,06:55 切掉入氧化铁蒸汽,7:17 将氧化铁串入系统。8:00 中温氧化锌出口焦炉气成分中的 CO 摩尔分数(6.73%)明显比前后几组数据低一些, CO_2 摩尔分数(4.64%)明显比前后几组数据高一些,这说明将脱硫剂串入系统后的这几个小时发生了副反应。因为 CO 的摩尔含量减少了, CO_2 的摩尔含量增加,而氧化铁又是变换催化剂的主要成分,因此可以猜想在氧化铁 B 槽中可能发生了变换反应:

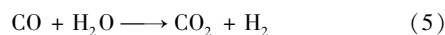
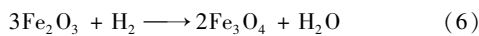


表 3 脱硫剂再生后的使用数据

日期	取样 时间	人工段焦炉气		中温氧化铁出口焦炉气 体积分数/%				
		H ₂ S/ mg·m ⁻³	O ₂ / %	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂
		2009-01-07 0:00	42.07	0.35	58.14	3.66	23.68	8.34
2009-01-07 2:00	33.16	0.45	57.58	3.41	24.71	8.46	3.14	
2009-01-07 8:00	68.90	0.32	56.86	3.12	24.07	6.73	4.64	
2009-01-07 10:00	68.90	0.31	60.22	3.40	25.84	7.75	3.66	
2009-01-07 12:00	62.91	0.34	59.04	3.36	25.40	7.15	4.28	
2009-01-07 12:00	62.91	0.34	59.04	3.36	25.40	7.15	4.28	

从反应前后的数据变化可知,8:00 中温氧化铁出口焦炉气中氢体积分数(56.86%)比前后几组都低,说明此时有微量的氢与氧化铁发生了还原反应:



在 10:00 中温氧化铁出口焦炉气中氢体积分数(60.22%)比前后几组都高,说明此时氧化铁的还原反应已很少了,而变换反应还有一些。从这些数据可以看出变换反应持续了约 3 h 左右。也就是说 25 000 m³/h 的焦炉气对脱硫槽进行置换了 3 h 之后,脱硫槽内的水蒸气才能全部被置换或是被消耗掉,变换反应才消失。可见 H₂O 在氧化铁催化剂的内扩散过程是非常缓慢的。也就是说从动力学上讲,这个再生反应历程中内扩散起着决定性作用,即内扩散作用阻碍了再生反应,使得再生反应进行不彻底。

基于上述分析,2008 年 1 月 29 日对脱硫槽进行再次再生时,调整再生条件:

(1) 将原再生方法中蒸汽预热温度从 420 ~ 450℃ 调整为 480℃。因温度升高,水分子运动速度加快,从而可以提高水分子内扩散速度,降低内扩散的阻碍作用;并且再生反应为放热反应,提高温度后 H₂S 的平衡浓度提高,故提高温度利于再生。

(2) 原再生方案中未提到再生时的脱硫剂的床层压力,所以几次再生时一直是常压再生,本次再生时将床层压力调整为 0.8 MPa。因提高蒸汽压力可以提高蒸汽分压,即提高水分子浓度,从而提高 H₂S 的平衡浓度;并且提高压力也提高水分子内扩散速度,故提高压力利于再生。考虑升温炉盘管在高温下的耐压限制,把蒸汽压力定为 0.8 MPa。

将再生条件调整后再生时脱硫槽出口冷凝液的 pH 如表 4 所示,其中 14:30 和 17:00 分别将槽压提

至 0.4、0.75 MPa,2 次提压后,出口冷凝液 pH 分别从 8.07、8.95 降至 7.09、7.91。说明提压后中温氧化铁释放了更多的 H₂S。据此可以证明提压加速了再生反应,使再生反应更加彻底。此次再生后,脱硫槽 1 月 31 日串入,3 月 19 日出口硫才接近饱和。总共使用了将近 50 d,效果非常好。

表 4 脱硫槽出口冷凝液的 pH

时间	班次	脱硫槽出口蒸汽的 pH
14:00	甲	7.32
14:30		8.07
15:00		7.09
15:30		7.56
16:00		7.77
16:30		7.95
17:00		8.95
17:14		7.91

注:取样日期为 2008 年 1 月 29 日。

4 结论

从动力学上讲,这个再生反应历程中内扩散起着决定性作用,但升温炉受材质的限制,最高仅能将脱硫槽内的蒸汽预热温度提温至 480℃,脱硫剂的床层压力提压到 0.8 MPa,明显提高了再生后脱硫剂的使用寿命。

使用此方案再生中温氧化铁可以降低氧化铁的更换频率,节约成本,减少环境污染。这种再生方法为化工行业中脱硫剂循环再生使用提出了一点启发。

参考文献

- [1] Ren X R, Chang L P, Li F, *et al.* Study of intrinsic sulfidation behavior of Fe₂O₃ for high temperature H₂S removal[J]. *Fule*, 2010, 89(4): 883-887.
- [2] 刘守军, 刘振宇, 朱珍平, 等. 高活性炭载金属脱硫剂的制备与筛选[J]. *煤炭转化*, 2000, 23(2): 53-58.
- [3] Slimane B R, Abbasian J. Regenerable mixed metal oxide sorbents for coal gas desulfurization at moderate temperatures[J]. *Advances in Environmental Research*, 2000, 4(2): 147-162.
- [4] 黄仲涛. 工业催化剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 692-697.
- [5] 周晓奇, 李军. 焦炉气加氢催化剂及净化工艺的开发[J]. *煤化工*, 2005, 33(6): 62-66.
- [6] 陈五平. 无机化工工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 128-130. ■