

橡椀和荆树皮栲胶以及单宁酸 用于湿法脱硫的比较研究

张浩¹, 仇康², 唐毅³, 刘志臣⁴, 杨晓进^{1*}

(1. 北京化工大学化工学院, 北京 100029; 2. 南京新城实业有限公司, 江苏 南京 210047;
3. 山西天源化工股份有限公司, 山西 高平 048400; 4. 山东联盟化工股份有限公司, 山东 寿光 262700)

摘要:考察了半水煤气常压和变换气加压栲胶脱硫的运行情况, 分析比较了橡椀、荆树皮和工业脱硫用栲胶的组成及其对 HS⁻ 的氧化动力学, 探讨了减少堵塔和副反应的方法。结果表明, 3 种栲胶组成的主要区别为单宁酸含量差异较大。活化预处理后, 3 种栲胶的脱硫能力显著增强且具有几乎相同的脱硫能力, 但单宁酸脱硫能力基本没变化。红外光谱分析表明, 活化后 3 种栲胶均产生了具有较强氧化性的 ν_{O-H} 和 ν_{COOH} 官能团, 而单宁酸没有观察到类似的现象。栲胶与五氧化二钒的浓度比对 HS⁻ 的氧化速率没有影响, 因此, 栲胶脱硫工艺不能通过栲胶与五氧化二钒的浓度比控制析硫速度以及副反应发生的程度。

关键词:栲胶; 单宁酸; H₂S; 脱硫

中图分类号:TQ546.5; X701.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)01-0148-05

Comparison of different types of tannin extracts and tannic acid for coal syngas desulfurization

ZHANG Hao¹, QIU Kang², TANG Yi³, LIU Zhi-chen⁴, YANG Xiao-jin^{1*}

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 10029, China;
2. Nanjing Xincheng Industrial Company, Nanjing 210047, China; 3. Shanxi Jinmei Tianyuan Chemical Co., Ltd., Gaoping 048400, China; 4. Shangdong Lianmeng Chemical Group Co., Ltd., Shouguang 262700, China)

Abstract: In this study, an industrial process using tannin extracts for H₂S removal from semi-water gas and converter gas is investigated. The compositions of valonia, black wattle and industrial tannin extracts are analyzed. The kinetics of sulfide oxidation is also performed. The results show that the content of tannic acid is the major difference in the composition of these three tannin extracts. The hot alkaline pretreatment significantly enhances the sulfide removal efficiency for the three tannin extracts, but leads to almost no change for tannic acid. The FT-IR shows that the ν_{O-H} and ν_{COOH} function groups for the tannin extracts are generated after the pretreatment whereas these groups are not observed for pretreated tannic acid. The ratio of tannin extract to V₂O₅ does not affect the rates and side-reactions of sulfide oxidation.

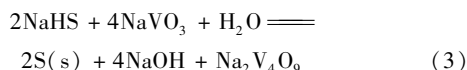
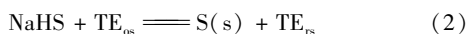
Key words: tannin extracts; tannin acid; H₂S; desulfurization

栲胶脱硫工艺是我国独有的湿法氧化脱硫工艺, 广泛用于各种燃料气中 H₂S 的脱除^[1-3]。栲胶脱硫法以碱液(碳酸钠或氨溶液)吸收 H₂S 气体形成 HS⁻, 然后被氧化形成单质硫。反应后的还原态催化剂通过空气氧化再生^[1]。其反应历程如下所示^[4]:

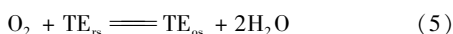
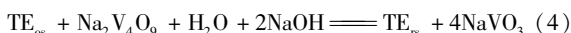
吸收:



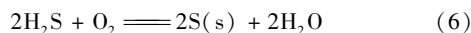
析硫:



再生:



总反应:



其中 TE_{os} 和 TE_{rs} 分别代表氧化态和还原态栲胶。

栲胶具有价格低廉、环境友好的特点^[4-5]。此外, 在脱硫过程中栲胶还是钒盐的络合剂^[6-7], 从而避免钒盐的沉淀损失。然而实践中发现, 栲胶脱硫过程中存在不可避免的副反应, 产生大量的含硫副产物以及较严重的堵塔现象, 严重影响正常的生产活动。经验表明, 湿法脱硫工艺堵塔的主要因素有析硫速度、副反应程度以及操作条件等。栲胶脱硫工艺属于二元催化体系(与钒酸盐联合使用), 二元体系具有通过调节 2 种催化剂浓度及其比例从而达到控制反应速度的优点。本文中通过考察半水煤气常压和变换气加压栲胶脱硫的运行情况, 分析比较橡椀、荆树皮、工业脱硫用栲胶的组成, 研究 3 种栲

收稿日期: 2014-08-20; 修回日期: 2014-11-12

作者简介: 张浩(1989-), 男, 硕士生; 杨晓进(1965-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事气体净化、水处理和环境化工方面的研究, 通讯联系人, 010-64427356, yangxj@mail.buct.edu.cn。

胶以及单宁酸对 HS^- 的氧化动力学, 探讨了减少堵塔和副反应的方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验用到的药品: $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 和单宁均为分析纯; V_2O_5 工业品; 工业栲胶(秦皇岛云冠栲胶厂), 橡椀栲胶和荆树皮栲胶。仪器: 759S 紫外-可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); PHS/W 微机型 pH/mV 计(上海理达仪器厂); Vario EL cube 有机元素分析仪(德国 Elementar)。

1.2 溶液配制

将不同比例的 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 溶解在去离子水中配制成不同 pH(8.59、10) 的碳酸钠缓冲溶液, 并使用氮气吹走其他气体。称取适量 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 V_2O_5 分别溶解于碳酸钠缓冲溶液和 NaOH 溶液制得硫离子和钒离子储备液。称取适量栲胶溶解于碳酸钠缓冲溶液中制得栲胶储备液。

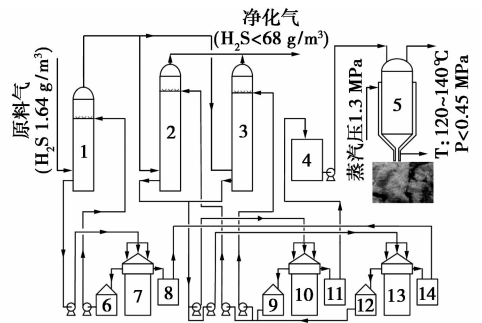
1.3 栲胶活化和脱硫

称取适量栲胶溶解于 500 mL 碳酸钠缓冲溶液中, 在 80°C 下加热搅拌曝气 2 h, 冷却至室温后过滤, 定容至 1 L, 制得预处理栲胶储备液。精确移取适量栲胶储备液、钒储备液和硫离子储备液于 35°C 水浴加热的 250 mL 锥形瓶中。在固定的时刻取样分析硫离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 栲胶脱硫过程

图 1 描述了某公司一套半水煤气(负荷 360 000 m^3/h) 常压栲胶脱硫系统, 流程为: 原料气中的 H_2S 被碳酸钠碱液吸收后形成 HS^- 溶液, HS^- 在栲胶和钒酸盐的催化下被氧化成单质硫, 还原态栲胶由空气氧化再生后返回系统。单质硫经浮选后以硫泡沫形式进入泡沫槽, 再经脱水后由熔硫釜生产硫磺。该系统将 H_2S 从 $1.64 \text{ g}/\text{m}^3$ 降至 $68 \text{ mg}/\text{m}^3$, 脱硫率达 96%。系统运行中吸收塔压降逐步上升, 当塔压差达到 10 ~ 15 kPa, 停产清洗吸收塔内淤积的硫膏。恢复运行后, 吸收塔压差又呈现上升趋势直至再次停产(图 2), 给稳定生产造成严重影响。在湿法脱硫过程中, 析硫速度和脱硫液中悬浮硫浓度是造成吸收塔填料堵塞的重要因素, 脱硫液中悬浮硫的质量浓度要求控制在 $1 \text{ g}/\text{L}$ 以下, 悬浮硫含量的升高易发生副反应产生含硫副产物(如 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (图 3



1, 2, 3—脱硫塔; 4, 8, 11, 14—硫泡沫槽; 5—熔硫釜; 6, 9, 12—贫液槽; 7, 10, 13—再生塔

图 1 栲胶脱硫工艺流程图

表 1 栲胶表征与分析

项目	工业栲胶	橡椀栲胶	荆树皮栲胶
外观(颜色)	黑棕色颗粒	黑色颗粒	浅棕色颗粒
三氯化铁试剂	蓝黑色	蓝色	绿色
饱和石灰水	灰绿色沉淀	灰绿色沉淀	红棕色沉淀
甲醛反应	无沉淀	无沉淀	红棕色沉淀
栲胶类别	水解栲胶	水解栲胶	缩合栲胶
各组分质量分数/%			
N	0.22	0.24	0.44
C	36.72	45.20	47.30
H	2.84	4.17	5.04
S	0.054	0.07	2.35
水分	3.37	4.29	5.33
单宁酸	43.81	46.94	14.36
不溶物	2.54	1.21	3.79
可溶物	94.09	94.50	90.88

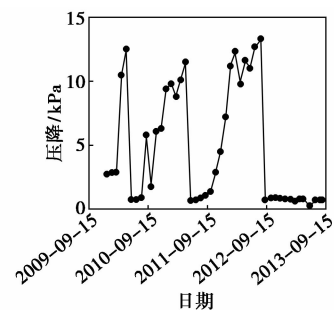


图 2 吸收塔(2#)压降图

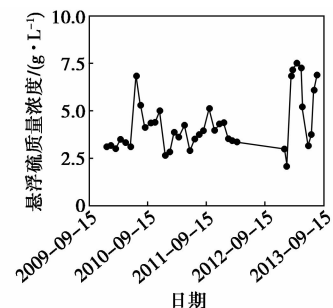


图 3 脱硫液(9#)中悬浮硫质量含量

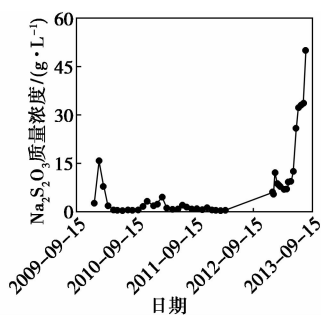


图 4 脱硫液(9#)中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 质量含量

和图 4)。脱硫液中伴随着副产物等杂质的积累,脱硫液的表面张力等物理性质改变使得硫泡沫分离困难,最终导致脱硫系统被迫停车以清理脱硫塔、更换脱硫液^[4,8]。

某公司 2 套变换气(负荷 200 000 m^3/h),吸收压力为 1.97 MPa, H_2S 质量浓度为 190 ~ 250 mg/m^3 , 采用栲胶脱硫工艺,吸收塔装填格栅填料,共用一个喷射再生槽和板框过滤器回收硫膏,过滤清液返回脱硫系统。系统运行中存在再生槽泡沫少或无硫泡沫、系统阻力大(最高可达 0.1 MPa)等问题,严重影响系统的正常运行。工厂被迫减少脱硫液循环量以控制系统压降。析硫速度过快、脱硫液中高浓度的悬浮硫和副产物造成了系统压力的上升。循环量的减少降低了吸收塔的喷淋密度,进而减小了填料表面的机械冲刷力,使得填料表面的元素硫及其副产物等无法被冲刷走,最终导致系统阻力进一步上升,形成恶性循环。

2.2 栲胶表征与分析

栲胶的类型和成分对脱硫效率有重要影响。一般而言,栲胶分为缩合型和水解型。表 1 显示,工业和橄榄栲胶是水解型,而荆树皮栲胶是缩合型。工业栲胶和橄榄栲胶中含有 40% 以上的单宁,而荆树皮栲胶仅含有 14.36% 的单宁。栲胶由单宁和非单宁组成,非单宁物质包括淀粉、糖、树胶及其他物质等^[4,9]。这些物质的积累可以改变脱硫液的物理性质。栲胶的胶体和发泡性质不利于硫颗粒的聚集、分离。工厂中主要通过提高溶液 pH、改变胶粒的双电层结构及加热氧化降解栲胶以改变其性质。实践中,栲胶在 80 ~ 90℃ 碱性溶液中加热 2 ~ 4 h 实现活化过程^[4]。栲胶预处理过程可以降低溶液的表面张力,增强气液传质能力^[4,9]。

图 5 为 3 种栲胶和单宁酸活化前后的 FT-IR。活化前与活化后 2 种条件下,在 3 420、2 930、1 720、1 380、1 050、770 cm^{-1} 处有很强的吸收峰,分别代表 $\nu_{\text{O-H}}$ 、 $\nu_{\text{C-H}}$ 、 $\nu_{\text{Ar-CO-O}}$ 、 $\nu_{\text{C=C}}$ 和 $\nu_{\text{C-O}}$ (酚羟基和醇羟

基)。活化后,FT-IR 中出现了 $\nu_{\text{C-O-O}}$ (2 490 ~ 3 300 cm^{-1}) 和芳环的骨架振动(880、830、700 cm^{-1}) 吸收峰。活化后在 3 420 cm^{-1} 处吸收峰明显增强,说明羟基含量增加;活化后在 2 930 cm^{-1} 和 1 380 cm^{-1} 处吸收峰小幅增强,说明活化过程 $\nu_{\text{C-H}}$ (甲基和亚甲基) 伸缩增多;1 600 cm^{-1} 和 1 450 cm^{-1} 处吸收峰的增强说明有芳环和羧基的生成。作为对照,单宁酸在 1 450 和 880 cm^{-1} 处没有吸收峰,活化后 3 427 cm^{-1} 处的吸收峰强度降低约 42%。红外光谱表明,活化过程产生了具有氧化性的 $\nu_{\text{O-H}}$ 和 ν_{COOH} 。

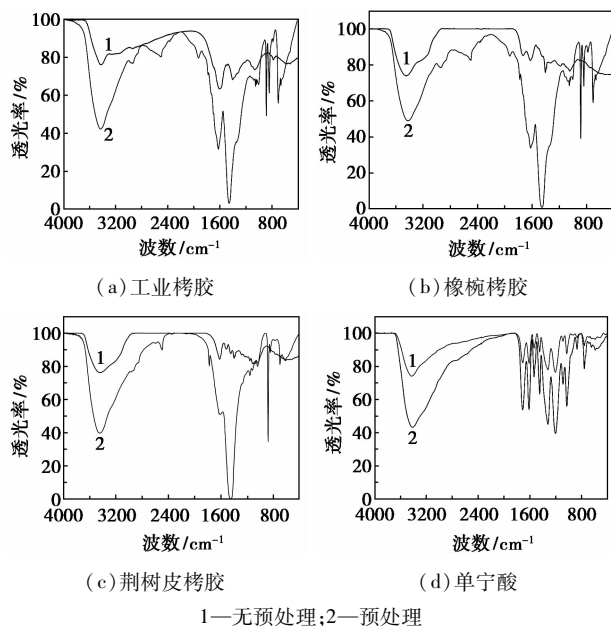
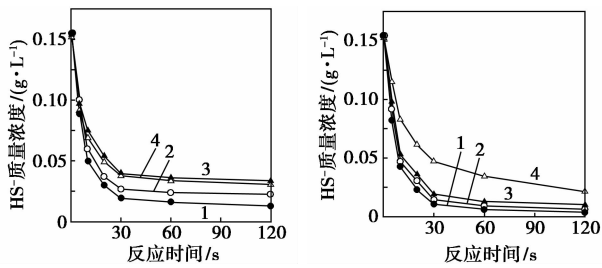


图 5 活化预处理前后栲胶和单宁酸的 FT-IR 图谱

2.3 活化预处理对栲胶和单宁酸脱硫的影响

活化前后栲胶和单宁酸对 HS^- 氧化动力学影响如图 6 所示。3 种栲胶在 10 s 内均可达到 50% 以上的脱硫率,随后脱硫速率明显下降。活化过程使得栲胶脱硫率从 78% ~ 91% 提高到 86% ~ 97%, 并且活化后 3 种栲胶脱硫能力基本一致,而活化过程对单宁脱硫效果几乎无影响,其脱硫能力与没有活化预处理的荆树皮栲胶相当,荆树皮栲胶脱硫率在活化后提高了 23%。由表 1 可知,工业脱硫专用栲胶与橄榄栲胶的组成相似,单宁酸的含量基本相同,而荆树皮栲胶的单宁酸含量则低近 70%。根据图 5 和表 1 的结果,认为栲胶中含的单宁酸对脱硫具有一定贡献,但是栲胶中其他的活性物质的脱硫作用显得更为重要,这些活性物质在 3 427 cm^{-1} 和 1 205 cm^{-1} 处具有特征吸收峰。单宁一般是通过栲胶的进一步提纯而得到的,所含的杂质比栲胶低得多,但考虑成本和脱硫效率等因素,栲胶比单宁更适

合用于工业脱硫。



(a) 无预处理

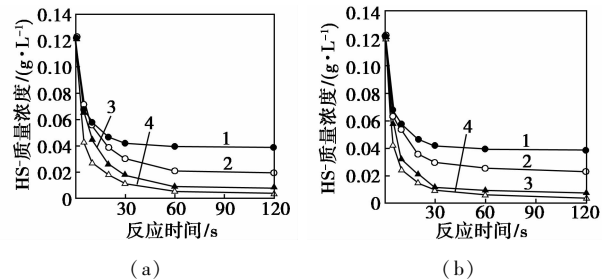
(b) 预处理后

1—工业栲胶;2—橡椀栲胶;3—荆树皮栲胶;4—单宁酸

图6 HS⁻浓度随反应时间的变化趋势图

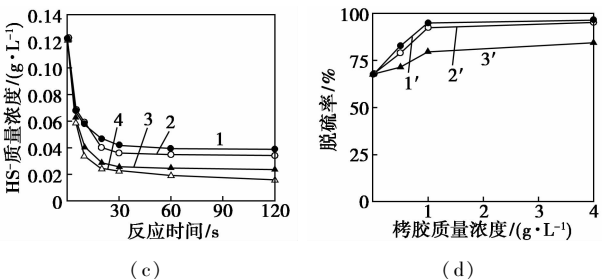
2.3 栲胶质量浓度对脱硫的影响

图7显示了栲胶质量浓度对HS⁻的氧化动力学影响。脱硫率随栲胶质量浓度的增加而增加。工业和橡椀栲胶在1 g/L条件下,脱硫率可达93%以上;栲胶质量浓度进一步增加,脱硫率没有明显升高。栲胶必须与钒盐同时使用才具有明显的脱硫能力。



(a)

(b)



(c)

(d)

1—0 g/L;2—0.5 g/L;3—1 g/L;4—4 g/L

1'—工业栲胶;2'—橡椀栲胶;3'—荆树皮栲胶

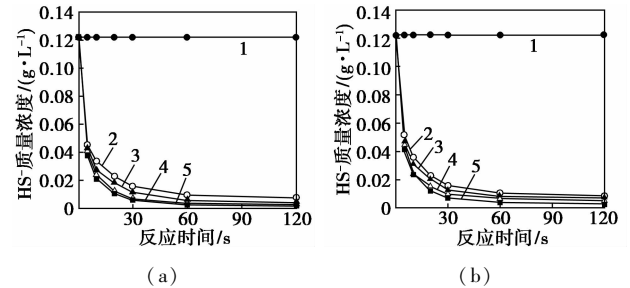
实验条件:pH 8.60,35℃,V₂O₅ 2.0 g/L

图7 栲胶质量浓度的影响

2.4 V₂O₅质量浓度对脱硫的影响

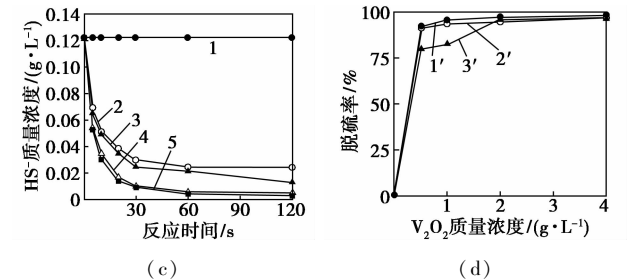
V₂O₅质量浓度对HS⁻氧化动力学的影响如图8所示。与单独栲胶相比,添加0.5 g/L V₂O₅使得脱硫率在5 s内提高60%以上,在随后的25 s氧化速率明显下降并随之保持不变。对于工业和橡椀栲胶,V₂O₅质量浓度在0.5~4.0 g/L时对脱硫率影响不大。而对于荆树皮栲胶,与V₂O₅质量浓度<2 g/L时相比,V₂O₅质量浓度>2 g/L时的脱硫率要高8%~15%。这可能是由于荆树皮栲胶中的

活性组分含量较低造成的。生产中,V₂O₅质量浓度一般控制为1 g/L。栲胶脱硫法属于二元催化氧化体系(与ADA法相似)。二元催化氧化体系具有通过控制2种催化剂的浓度比实现控制反应速度和降低副反应的特点^[6,10],然而图7和图8的结果表明,所研究的3种栲胶与钒的浓度比对HS⁻的氧化速率影响不大。



(a)

(b)



(c)

(d)

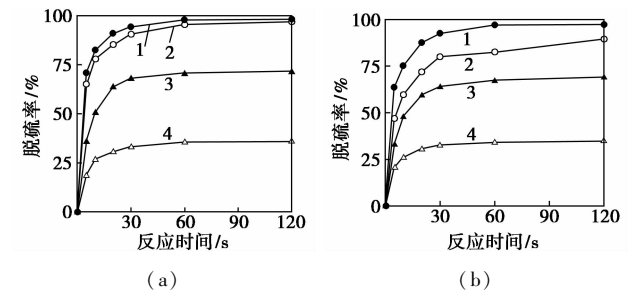
1—0 g/L;2—0.5 g/L;3—1 g/L;4—2 g/L;5—4 g/L

1'—工业栲胶;2'—橡椀栲胶;3'—荆树皮栲胶

实验条件:pH 9.11,35℃,栲胶 4.0 g/L

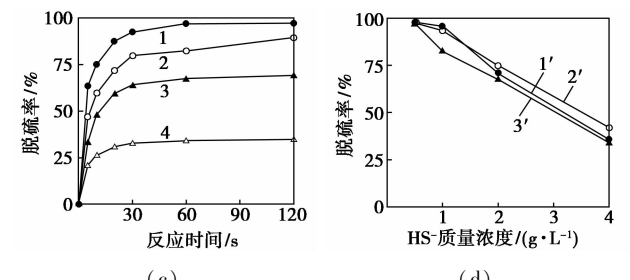
图8 V₂O₅质量浓度的影响

2.5 HS⁻质量浓度对脱硫的影响



(a)

(b)



(c)

(d)

1—0.5 g/L;2—1 g/L;3—2 g/L;4—4 g/L

1'—工业栲胶;2'—橡椀栲胶;3'—荆树皮栲胶

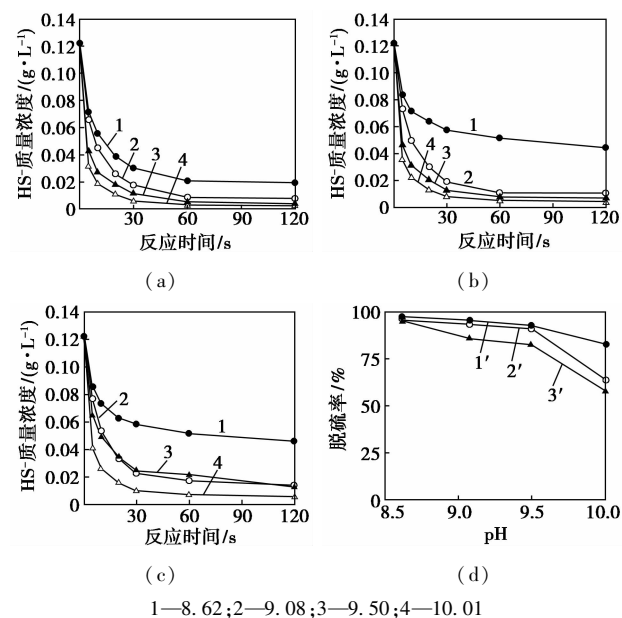
实验条件:pH 9.18,35℃,栲胶浓度 4.0 g/L,V₂O₅ 1.0 g/L

图9 HS⁻质量浓度的影响

图 9 显示了不同 HS^- 质量浓度下的氧化动力学曲线,析硫反应满足二级动力学方程^[11]。脱硫率随初始 HS^- 质量浓度的升高而降低。在 pH 9.18、4 g/L 栲胶、1 g/L V_2O_5 和 0.5 g/L HS^- 质量浓度下,脱硫率 60 s 内可达 97% 以上。Gao 等^[11] 发现提高 $[\text{V}_2\text{O}_5]/[\text{HS}^-]$ 的比值有利于增强脱硫效率。

2.6 pH 对脱硫的影响

不同 pH 条件栲胶对 HS^- 的氧化动力学曲线如图 10 所示。氧化速率随溶液 pH 的升高而下降。pH < 9 时,脱硫率达到 95%,在脱硫过程中,碱液(碳酸钠或氨溶液)吸收 H_2S 气体形成 HS^- 。因此,高 pH 溶液有利于吸收,而低 pH 则降低吸收速率^[12]。然而在高 pH 条件下,脱硫液中易反应生成含硫副产物($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_4^{2-})^[13-14]。生产中,半水煤气和变换气含有高含量的 CO_2 (半水煤气 5% ~ 10%、变换气 25% ~ 30%),碳酸钠基脱硫液的 pH 维持在 8.2 ~ 8.5。



1—8.62;2—9.08;3—9.50;4—10.01

1'—工业栲胶;2'—橡椴栲胶;3'—荆树皮栲胶

实验条件:35℃,栲胶浓度 4.0 g/L, V_2O_5 1.0 g/L

图 10 pH 的影响

3 结论

通过考察分析半水煤气常压和变换气加压栲胶脱硫的运行工况,认为过快的氧化速率、脱硫液中高浓度的悬浮硫、含硫副产物是造成塔堵的主要原因。

通过分析和表征工业脱硫用栲胶、橡椴和荆树皮栲胶的组成,活化预处理前后的红外光谱、 HS^- 的氧化动力学以及与单宁酸的对比,发现 3 种栲胶的组成差别主要表现在单宁酸的含量上,活化预处理后 3 种栲胶脱硫能力差别明显减小,而活化过程对单宁酸脱硫能力没有影响。对所研究的 3 种栲胶,控制栲胶和五氧化二钒的浓度比对 HS^- 的氧化速率没有影响。

参考文献

- [1] 梁锋,徐丙根,施小红,等. 湿式氧化法脱硫的技术进展[J]. 现代化工,2003,23(5):21-24.
- [2] 孙秋君,陈晓晔,朱建良,等. 沼气脱硫技术的研究进展[J]. 现代化工,2012,32(6):30-33.
- [3] 郝爱香. 生物法净化含硫化氢废气技术进展[J]. 现代化工,2013,33(6):32-35.
- [4] 沈俊. 合成氨[M]. 北京:化学工业出版社,2001:467-470.
- [5] Niu Y X, Ling K C, Sheng Q T, *et al.* Thermodynamic analysis on the formation of sulfur-containing byproducts in tannin extract desulfurization technology[J]. *Energy Sources: Part A*, 2013, 35(9): 880-890.
- [6] Gao Z Q, Cai X D, Ling K C. Studies on the coordination reaction of VO^{2+} and tannic acid in the tannin extract desulfurization[J]. *Appl Mech Mater*, 2013, 239: 1573-1576.
- [7] 董跃,张卫帅,凌开成,等. 栲胶脱硫过程中栲胶作用研究[J]. 煤炭转化,2011,34(3):61-65.
- [8] 孟晓琴,凌开成,牛艳霞,等. 副产物含量对栲胶脱硫液性质的影响[J]. 煤炭转化,2010,33(1):22-25.
- [9] 程雪松,凌开成. 氧化栲胶溶液的界面性质研究[J]. 化学工程与装备,2009,(9):5-7.
- [10] 牛艳霞,凌开成,高竹青,等. 栲胶脱硫工艺副反应分析及硫膏的提纯[J]. 化工进展,2010,29(s1):504-507.
- [11] Gao Z Q, Niu Y X, Ling K C, *et al.* A study on the reaction between HS^- and V(V) in tannin extract desulfurization technology[J]. *Energy Sources: Part A*, 2011, 33(18): 1661-1668.
- [12] 聂兰,张佩兰. 脱硫液组分对生产的影响及对策探讨[J]. 气体净化,2007,7(5):10-13.
- [13] Pandey R A, Malhotra S. Desulfurization of gaseous fuels with recovery of elemental sulfur: An overview[J]. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 1999, 29(3): 229-268.
- [14] Niu Y X, Ling K C, Men X Q, *et al.* A causal analysis on the formation of by-products in tannin extract desulfurization-kinetics and mechanism research on HS^- with oxygen[J]. *Energy Sources: Part A*, 2010, 33(1): 1-11. ■