

文章编号:0253-9993(2006)02-0223-04

# 钛酸锌高温煤气脱硫剂的活性评价及表征

邓一英, 步学朋, 应幼菊, 戢绪国, 张翠清

(煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院, 北京 100013)

**摘要:** 对钛酸锌高温煤气脱硫剂固定床的寿命进行61个循环的不间断评价试验, 历时2 500 h; 对不同工艺条件下脱硫剂脱硫活性、再生条件及使用寿命进行了试验研究。试验结果表明: 脱硫温度600 ℃时脱硫剂的穿透硫容最高, 表明脱硫剂的活性最好; 进口H<sub>2</sub>S浓度对脱硫剂活性有一些影响, 但不是很大; 脱硫时空速加大可以有限地提高脱硫剂的穿透硫容。但空速过高时会使脱硫剂的脱硫效率下降; 脱硫剂为700 ℃再生时效果最好; 在61个循环的不间断地评价试验过程中, 脱硫剂的穿透硫容呈缓慢下降趋势, 最终仍能保持在初始硫容的70%左右。

**关键词:** 热煤气; 脱硫剂; 脱硫; 再生

中图分类号: TQ546.5 文献标识码: A

## Evaluation and characterization of ZnO-based sorbent for hot-gas desulfurization

DENG Yi-ying, BU Xue-peng, YING You-ju, JI Xu-guo, ZHANG Cui-qing

(Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

**Abstract:** The fixed-bed continuous desulfurization and regeneration assessment test of zinc titanate sorbent for hot-gas desulfurization was carried out in laboratory for 2 500 hours, 61 cycles. The sorbent activities under different condition, regeneration condition and the life of the sorbent were tested. The test result indicates that the sorbent has the highest sulfur capacity in 600 ℃, which means it has the best desulfurization activity. The inlet concentration of H<sub>2</sub>S has little influence on sorbent activity. Increasing the desulfurization space velocity can improve sulfur capacity to some extent, but the desulfurization efficiency will drop at too high space velocity. The sorbent has the best regeneration result at 700 ℃. During the course of 61 cycles' continuous assessment test, the sulfur capacity dropping slowly, finally, it is about 70% of initial sulfur capacity.

**Key words:** hot-gas; sorbent; desulfurization; regeneration

整体联合循环发电技术是21世纪先进的煤炭洁净利用技术。由于它环保、节水、煤炭利用效率高, 在世界范围内正在被广泛的采用。但是从气化炉出来的煤气往往夹带粉尘、硫化物等, 这些物质不仅对下游设备产生损坏, 影响工艺的正常操作, 而且排放到大气中, 会对环境产生严重污染, 因此煤气的净化及脱硫是煤炭气化技术得以顺利利用的关键技术之一。若采用高温煤气净化和脱硫技术, 可提高发电效率1%~2%, 并可使流程简化, 成本降低。因此世界上许多国家都在积极开展热煤气净化与脱硫技术的研究开发工作。煤炭科学研究总院北京煤化学研究所开展了高温煤气净化和脱硫技术的研究工作, 取得了研制新型长寿命脱硫剂的新成果<sup>[1]</sup>。

收稿日期: 2005-07-05

基金项目: 国家“863”高技术研究发展计划基金资助项目(2002AA529080)

作者简介: 邓一英(1955-), 女, 北京人, 工程师。Tel: 010-84262966, E-mail: dengying@163bj.com

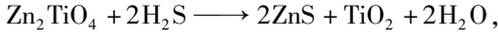
## 1 试验部分

### 1.1 脱硫剂的制备

锌钛基脱硫剂中的主要脱硫活性组分为 Zn；次要组分为各种次要脱硫活性组分、化学稳定性添加剂和孔隙率改性剂；第 3 部分为结构组分，作用为维持脱硫剂的机械耐久性。脱硫剂制备采用干混法，经压制、干燥、锻烧而成。

### 1.2 脱硫反应机理

锌钛基脱硫剂的硫化、再生反应式为



### 1.3 反应装置

如图 1 所示，反应器由石英玻璃制成，内径为 12 mm。反应炉升至试验所需温度时通入试验所需气氛，气体通过预热器预热并带出部分水蒸气。待气流稳定后，通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体，混合后进入反应器。

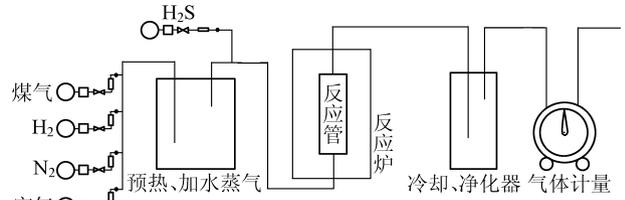


图 1 脱硫剂评价装置

Fig. 1 Sorbent test equipment

### 1.4 脱硫试验评价指标

脱硫剂评价试验以出口  $\text{H}_2\text{S}$  含量高于  $200 \times 10^{-6}$  为穿透点，以穿透点时脱硫剂吸收的  $\text{H}_2\text{S}$  量计算穿透硫容。硫容为脱硫剂活性的主要评价指标，即

$$\text{硫容}(\%) = [\text{脱硫剂吸附 S 量}(\text{g}) / \text{脱硫剂原始重量}(100 \text{ g})] \times 100\%.$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 脱硫温度对脱硫剂反应活性的影响

脱硫温度对脱硫剂反应活性影响的试验条件：脱硫试验空速为  $3\ 000 \text{ h}^{-1}$ ；气氛为流化床常压空气煤气，由  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  组成；含量分别为 8.0%、9.0%、13.0%、0.2%、52.0%、2.4%、15.4%；再生气氛  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  分别为 3.0%、97.0%。再生试验空速为  $2\ 000 \text{ h}^{-1}$ ；当出口  $\text{H}_2\text{S}$  浓度上升到  $200 \times 10^{-6}$  时即视为脱硫剂穿透。

脱硫反应的温度会对脱硫剂的活性产生直接的影响，图 2 (a) 为不同脱硫温度对穿透硫容影响的关系，图 2 (b) 为脱硫剂在不同脱硫温度下的穿透曲线。脱硫剂的硫化反应初期受动力学控制，中、后期为内扩散控制<sup>[2]</sup>。但是脱硫温度仍起很大的作用，试验用 4 种硫化温度对脱硫剂进行了评价。由图 2 可以看出，随着脱硫温度的升高，脱硫剂的穿透硫容能力明显提高。这说明随着温度的升高，加大了气体的扩

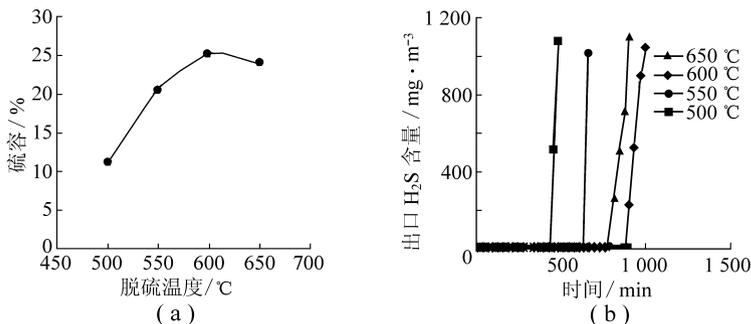


图 2 脱硫温度对脱硫剂穿透硫容的影响及脱硫剂在不同脱硫温度下的穿透曲线

Fig. 2 Effect of temperature on sulfur capacity of sorbent (a) and  $\text{H}_2\text{S}$  breakthrough curves (b)

(a) 脱硫温度对脱硫剂穿透硫容的影响；(b) 脱硫剂在不同脱硫温度下的穿透曲线

散,同时减小了脱硫剂颗粒的内、外扩散阻力,使H<sub>2</sub>S更容易与脱硫剂中活性组分发生反应,从而使脱硫剂的硫容升高.在600℃时脱硫剂的穿透硫容最高,650℃反而下降,这说明并非脱硫温度越高越好,600℃是本脱硫剂的最佳使用温度.

### 2.2 进口H<sub>2</sub>S浓度对脱硫剂反应活性的影响

在反应温度为600℃的条件下,用3种进口的H<sub>2</sub>S浓度对脱硫剂的反应活性进行了评价.其浓度分别为3 000,5 000,10 000 mg/m<sup>3</sup>.结果如图3所示.

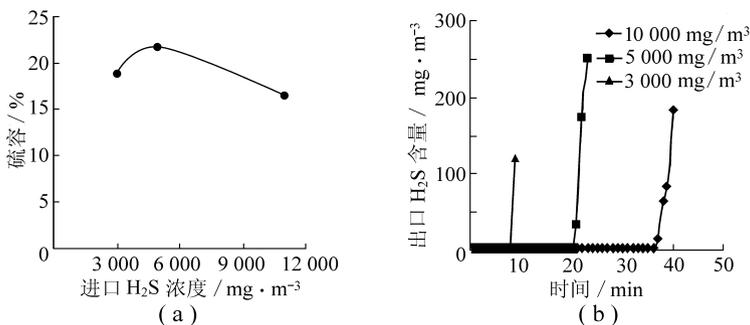


图3 进口H<sub>2</sub>S浓度对穿透硫容的影响及脱硫剂在不同进口H<sub>2</sub>S浓度下的穿透曲线

Fig. 3 Effect of H<sub>2</sub>S concentration on sulfur capacity of sorbent (a) and H<sub>2</sub>S breakthrough curves (b)

(a) 进口H<sub>2</sub>S浓度对穿透硫容的影响; (b) 脱硫剂在不同进口H<sub>2</sub>S浓度下的穿透曲线

H<sub>2</sub>S浓度的变化会影响脱硫剂床层饱和层的移动.浓度提高,饱和层移动加快<sup>[3]</sup>,从而加速脱硫剂的穿透.另一方面随着H<sub>2</sub>S浓度的增加,反应速率也随着上升,可以适当提高脱硫剂的穿透硫容.但是H<sub>2</sub>S浓度过高会导致脱硫剂穿透加快,致使脱硫剂穿透硫容降低.试验证明,H<sub>2</sub>S浓度为5 000 mg/m<sup>3</sup>左右是较佳的浓度条件.

### 2.3 脱硫空速对脱硫剂反应活性的影响

脱硫时空速加大,可以提高脱硫剂的利用率,减小运行成本.评价试验选用了1 000,2 000,3 000,4 000,5 000 h<sup>-1</sup>时的5种空速条件对脱硫剂进行了测试.

不同空速对脱硫剂活性的影响如图4所示,从图4可看出,当空速为3 000 h<sup>-1</sup>时脱硫剂穿透硫容最高.当脱硫反应受外扩散控制时,空速加大可以使脱硫剂颗粒外围气膜减薄,外扩散加快<sup>[3]</sup>,可以有限地提高脱硫剂的穿透硫容.但当空速过高时,因反应时间不足会使脱硫剂的脱硫效率下降.

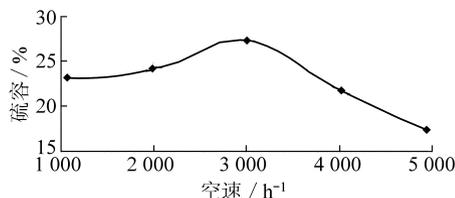


图4 脱硫时空速对穿透硫容的影响

Fig. 4 Breakthrough sulfur capacity at different space velocities

### 2.4 再生温度对脱硫剂反应活性的影响

对600,650,700,750℃时的再生温度对脱硫剂的反应活性进行了评价,试验结果如图5所示.从图5可以看出,当温度为700℃时,脱硫剂再生效果最好,低于700℃脱硫剂不能再生完全,会影响脱硫剂的脱硫活性.而750℃再生可能会导致脱硫剂表面烧结,使比表面积损失,从而使脱硫剂的脱硫活性下降.

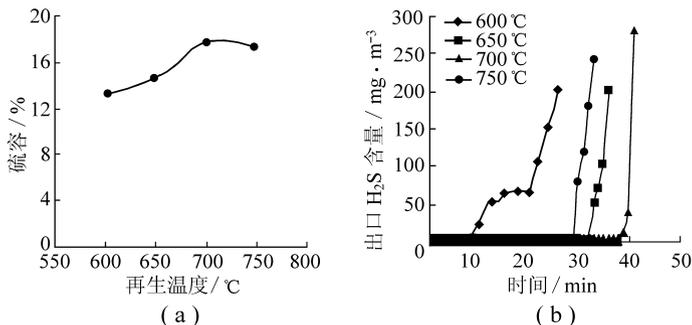


图5 再生温度对穿透硫容的影响及不同再生温度下脱硫剂的穿透曲线

Fig. 5 Effect of regeneration temperature on sulfur capacity of sorbent (a) and H<sub>2</sub>S breakthrough curves (b)

(a) 再生温度对穿透硫容的影响; (b) 不同再生温度下脱硫剂的穿透曲线

## 2.5 循环次数对脱硫剂反应活性的影响

此次脱硫试验共进行了 61 个循环的不间断地评价试验, 历时 2 500 h. 下面选取了几个较有代表性的数据进行比较, 结果如图 6 所示.

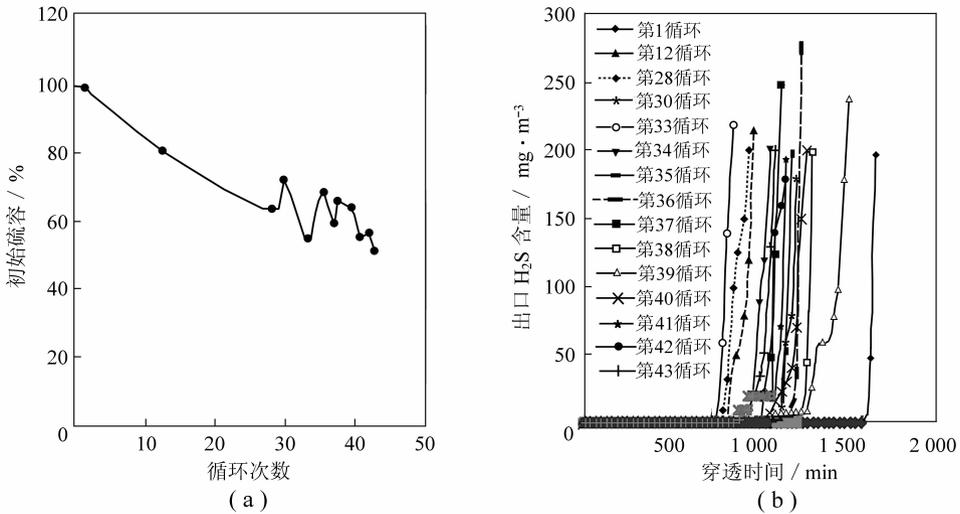


图 6 不同试验进度的穿透硫容及穿透曲线

Fig. 6 Breakthrough sulfur capacity (a) and breakthrough curves (b)

(a) 不同试验进度的穿透硫容; (b) 不同试验进度的穿透曲线

试验过程中有些硫容异常低的点是再生条件控制的不好, 没有再生完全导致的. 总体看来, 脱硫剂穿透硫容呈缓慢下降趋势, 最终仍能保持在初始硫容的 70% 左右. 试验结果表明, 脱硫剂的寿命能够达到 2 500 h 以上.

## 3 结 论

(1) 脱硫温度的变化对脱硫活性影响较大, 当脱硫温度从 500  $^{\circ}C$  提高到 600  $^{\circ}C$  时脱硫剂活性有显著提高; 进口  $H_2S$  浓度对脱硫剂活性有一些影响, 但不是很大.

(2) 从不同空速对脱硫剂活性影响的评价试验中可以看出, 空速加大可以有限地提高脱硫剂的穿透硫容. 但空速过高时会使得脱硫剂的脱硫效率下降.

(3) 脱硫剂在 700  $^{\circ}C$  时再生效果最好, 低于 700  $^{\circ}C$  脱硫剂不能再生完全, 会影响脱硫剂的脱硫活性.

(4) 在历时 2 500 h, 61 个循环的不间断地评价试验过程中, 脱硫剂穿透硫容呈缓慢下降趋势, 最终仍能保持在初始硫容的 70% 左右.

## 参考文献:

- [1] 应幼菊, 彭万旺, 步学朋, 等. 新型长寿热煤气脱硫剂的研制 [J]. 洁净煤技术, 2001, 7 (2): 41 ~ 45.
- [2] 王恩过, 郭汉贤. 金属氧化物固定床脱硫的动力学行为 [J]. 化工学报, 1997, 48 (1): 94 ~ 101.
- [3] 郭汉贤. 应用化工动力学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.