

# 氧化还原电位的连续测定法 对氧化煤脱硫剂的研究

朱传征 周乃扶  
(化学系)

在石油化工及合成氨工业中,脱硫工艺是生产的重要环节。目前国内外广泛采用液相催化氧化法以脱除硫化氢,例如蒽醌二磺酸钠法(ADA法)和氨水对苯二酚催化法等。此类方法的特点是借助于溶液中载氧体的催化作用,把被吸收的硫化氢氧化成硫磺,进行回收,再将溶液用空气再生,循环使用,因而具有消耗低、效率高和对环境没有污染等优点。但是此类方法(尤其是ADA法)由于溶液组分复杂、费用较贵、原料不易获得,使其推广受到一定的限制。

近年来,在寻找新型的催化氧化脱硫剂方面,国内外报导甚多<sup>[1~7]</sup>。浙江化工研究所试验成功的氧化煤脱硫剂<sup>[8]</sup>,经生产实践证明也是一种高效、低毒、来源广泛、易于制备的脱硫剂。此外,动态小试<sup>[9]</sup>还证明将氧化煤脱硫剂用于脱除重油裂解气中的硫化氢,甚至在无偏钒酸钠的情况下,脱硫效率与再生情况都很好,唯付反应较高。对半水煤气进行加压脱硫试验证明<sup>[10]</sup>用风化煤氧解所制得的氧化煤脱硫剂也完全适用于合成氨厂的脱硫生产。

氧化煤是用硝酸氧解褐煤(或风化煤等)后的萃取物。它的组分较为复杂,而且随煤种及氧解条件而异,因而其脱硫性能也不尽相同。所以对其有效脱硫成分及性能进行研究及鉴定很有必要,从而亦为选择合适的工艺条件及生产的自动控制等提供依据<sup>[11]</sup>。本文报导用氧化还原电位的连续测定法对氧化煤的有效成分及脱硫性能进行初步探索所取得的部分结果。

## 实验部分

### 一、氧化煤脱硫液的制备

氧化煤制自硝酸对褐煤粉的氧解。实验材料和制备条件均与文献<sup>[8,9]</sup>相似。制得的氧化煤脱硫液,以 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{NaHCO}_3$ 调节使其 $\text{pH}\sim 9$ ,总碱度为 $0.25\text{N}$ 。

### 二、氧化还原电位的连续测定装置(见图1)

### 三、测定步骤

将一定体积的氧化煤脱硫液放入反应器中,以饱和甘汞电极为参比电极,用铂电极进行测定。脱硫液的氧化还原电位随 $\text{H}_2\text{S}$ 的吸收量(或再生时空气通入量)的变化,可在变送器上直接读数或传送至记录仪进行自动记录。实验前必须将铂电极在稀硝酸中煮沸后,以火焰灼烧进行预处理。再用被醌氢醌所饱和的一定 $\text{pH}$ 值缓冲溶液对电极性能进行校验。符合使用要求后,即按图1装置进行测定。

开始时,通入已知浓度的 $\text{H}_2\text{S}-\text{N}_2$ 混合气体,脱硫液的电极电位显著下降,电位随通入气体量的变化由记录仪记录。当通入的气体达到一定量时,电位变化甚缓,并渐趋于恒定,这一稳定的电位称富液电位,此时即可停止通入气源,记录仪上所示曲线为吸收曲线,见图2曲线

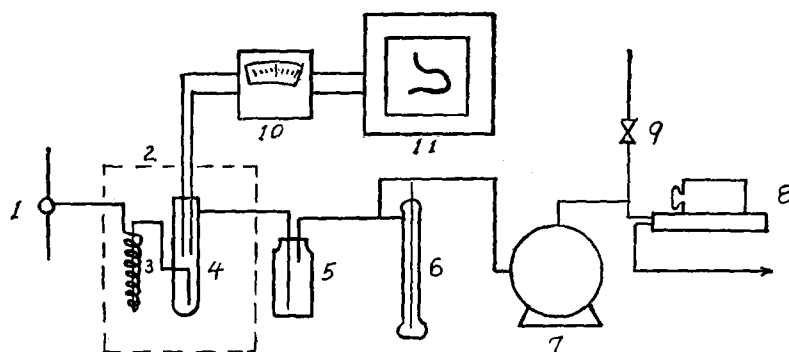


图1 氧化还原电位连续测定装置示意图

1—三通活塞 2—恒温水浴 3—预恒温盘管 4—反应器 5—尾气吸收瓶 6—毛细管流量计  
7—湿式气体流量计 8—取样泵 9—空气入口调节伐 10—变送器 11—记录仪

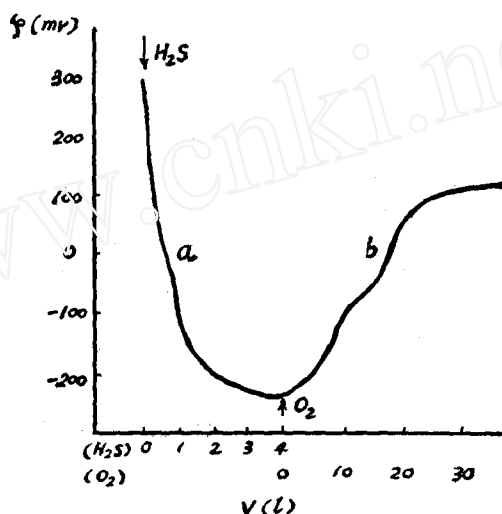


图2 氧化煤脱硫剂的吸收、再生曲线  
(30°C, pH 9.4, [H<sub>2</sub>S]=6.3 mg/l)

a。然后经过一定的停留(或不停留)时间,促使其反应完全。再转动三通活塞改通入空气,使脱硫液再生,电极电位又显著升高,至电位趋于恒定时,可认为再生已基本完全,记录仪上所示曲线即为再生曲线,见图2曲线b,此稳定的电位称贫液电位。

## 实验结果和讨论

### 一、吸收曲线与再生曲线

根据记录仪所示吸收曲线与再生曲线整理所得有关电极电位数据列于表1。

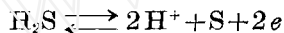
一般地说,对于氧化煤脱硫液这一混合的氧化还原体系,当吸收 H<sub>2</sub>S 或被空气再生时,若各氧化还原电对均达到反应平衡时,则于惰性电极上所反映的应是整个混合体系的平衡电位。但是由于铂电极并非是完全惰性电极,尤其在氧存在情况下是一极化了的电极,故实际上所测得混合体系的电位是该体系各自电位的加权平均值,由各自的氧化还原的化学反应速率及该

表 1 氧化煤脱硫剂的电极电位(30°C, pH9.4)

| 实 验 序 号 | 脱 硫 液 | 富 液 电 位 (mV) | 贫 液 电 位 (mV) |
|---------|-------|--------------|--------------|
| 1       | 氧 化 煤 | -264         | 120          |
| 2       | 氧 化 煤 | -279         | 131          |
| 3       | 氧 化 煤 | -256         | 147          |
| 4       | 氧 化 煤 | -263         | 147          |
| 5       | 氧 化 煤 | -261         | 129          |
| 6       | 氧 化 煤 | -256         | 138          |
| 7       | 氧 化 煤 | -279         | 129          |
| 8       | 氧 化 煤 | -258         | 126          |
| 9       | 氧 化 煤 | -264         | 130          |
| 10      | 氧 化 煤 | -263         | 127          |
| 11      | 氧 化 煤 | -257         | 123          |
| 平 均 值   |       | -264         | 122          |

体系与电极之间的电子交换速率所决定。面临这一复杂情况,对图 2 曲线进行定量的理论解释必将遇到困难。为解释吸收曲线所代表的含义,我们用对比方法,以总碱度为 0.25 N, pH~9 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub> 溶液进行电极电位的测定,结果见图 3。

因为该体系较简单,故易自 Nernst 公式对该体系的平衡电位进行定量计算:



25°C 时电极电位为:

$$\varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} = \varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{S}][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad (1)$$

式中  $\varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}$  和  $\varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}^0$  分别为电极电位和标准电极电位; [S]、[H<sup>+</sup>] 及 [H<sub>2</sub>S] 分别为溶液中单质 S、H<sup>+</sup> 及 H<sub>2</sub>S 的克分子浓度或克离子浓度。

又根据亨利定律

$$P_{\text{H}_2\text{S}} = E[\text{H}_2\text{S}] \quad (2)$$

E 为亨利系数,对 H<sub>2</sub>S 的水溶液,25°C 时,其值为 9.86 大气压·升/克分子。

当脱硫后气体的总压为 1 大气压,由尾气分析得 H<sub>2</sub>S 含量为 0.155 克/米<sup>3</sup>时,则可计算出 H<sub>2</sub>S 的分压:

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{0.155 \times 298 \times 0.082}{34 \times 1000} = 1.12 \times 10^{-4} \text{ 大气压}$$

以  $p_{\text{H}_2\text{S}}$  值代入式(2)即得:

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{1.12 \times 10^{-4}}{9.86} = 1.13 \times 10^{-5} \text{ 克分子/升}$$

由式(1)

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} &= \varphi_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}^0 - 0.059 \text{ pH} - 0.0295 \lg [\text{H}_2\text{S}] \\ &= 0.141 - 0.059 \text{ pH} - 0.0295 \lg 1.13 \times 10^{-5} \\ &= 0.288 - 0.059 \text{ pH} \end{aligned} \quad (3)$$

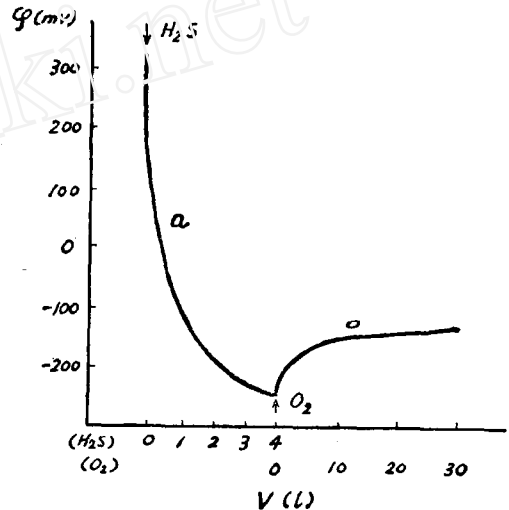


图 3 0.25 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub> 吸收、再生曲线 (30°C, pH=9.43, [H<sub>2</sub>S]=5.4 mg/l)

以  $\text{pH}=9.4$  代入式(3)得  $\varphi_{\text{S,H}_2\text{S}} = -269 \text{ mV}$

而实验测得的  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$  溶液的吸收曲线的富液电位为  $-264 \text{ mV}$ , 与上述理论计算较符合。

将此值与表 1 中氧化煤脱硫液的富液电位数据相比较, 虽然温度不同, 但仍是接近的。还比较了对苯二酚和 ADA 脱硫剂的吸收曲线(图 4、5 曲线 a)均与图 3 曲线 a 相似。

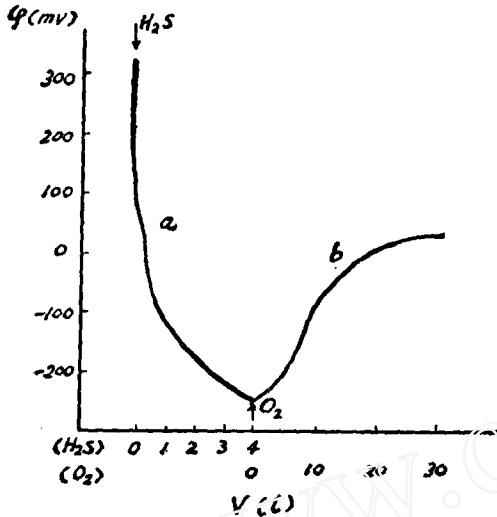


图 4 1% 对苯二酚的吸收、再生曲线  
( $30^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=9.81$ ,  $[\text{H}_2\text{S}]=6.6 \text{ mg/l}$ )

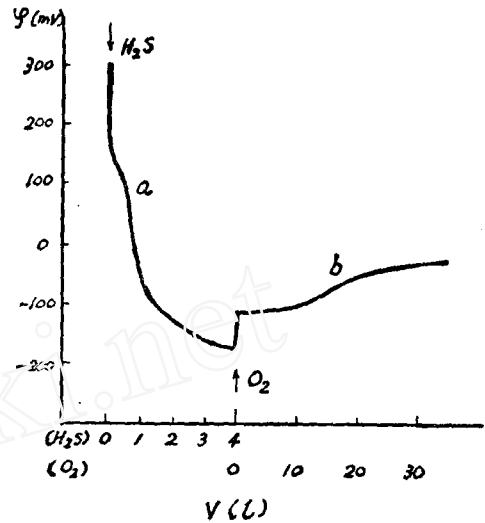
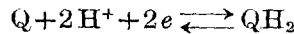


图 5 2.5% 2,6-ADA 的吸收、再生曲线  
( $30^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=9.43$ ,  $[\text{H}_2\text{S}]=5.1 \text{ mg/l}$ )

根据氧化煤、对苯二酚和 ADA 的吸收曲线, 实测的富液电位(实验温度为  $30^\circ\text{C}$ )分别为  $-264 \text{ mV}$ 、 $-256 \text{ mV}$  及  $-180 \text{ mV}$ , 它们之间的差异显然是由于吸收  $\text{H}_2\text{S}$  达饱和时, 不同脱硫剂中各自氧化还原体系的存在, 以致各脱硫剂与  $\text{HS}^-$  之间的氧化还原反应速度的不同而引起的。但不论那种脱硫剂, 其吸收曲线主要反映出碱液吸收  $\text{H}_2\text{S}$  的本质, 这与公认的脱硫机理是一致的。

至于再生曲线, 从图中可看出, 对于  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$  体系并不能被空气所再生, 其余几种脱硫剂则可被空气再生。现以对苯二酚体系为例进行理论计算:

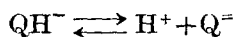
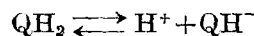
其电极反应为:



其中 Q 代表醌,  $\text{QH}_2$  代表氢醌。以  $[\text{Q}]$  及  $[\text{QH}_2]$  分别代表醌及氢醌的克分子浓度, 根据 Nernst 公式:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln [\text{H}^+]^2 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Q}]}{[\text{QH}_2]} \quad (4)$$

由于  $\text{QH}_2$  可发生离解:



于平衡时有

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{QH}^-]}{[\text{QH}_2]}; \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{Q}^-]}{[\text{QH}^-]}$$

不难导出<sup>[13]</sup>:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q]}{[QH_2]} + \frac{RT}{2F} \ln (K_1 K_2 + [H^+]^2 + K_1 [H^+]) \quad (5)$$

在 25°C 时, 当 pH < 8 时, 式(5)最后一项中括号内的第一、三项与第二项比较起来可以忽略, 对于有等量克分子的醌与氢醌存在的溶液, 式(5)可简化为:

$$\varphi = \varphi^0 - 0.059 \text{ pH} \quad (6)$$

实验测定的数值与根据式(6)的计算值有差异, 其差异的原因可能有以下几方面: (1) 由于当 pH > 8 时, 作为弱酸的对苯二酚开始解离或者被氧化成醌, 这样溶液中醌与氢醌的克分子浓度并不相等; (2) 由于溶液中离子强度较大, 引起了所谓盐效应, 即盐对醌与氢醌的活度系数影响不同, 而使二者活度比不等于 1; (3) 由于醌氢醌体系中, 本身还有一些其它氧化还原体系的存在, 尤其是 HS<sup>-</sup> 和 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的存在, 都影响着测定结果; (4) 混合氧化还原体系之间的动态平衡与化学反应速度有关, 同时还与非完全惰性的铂电极之间电子交换速率有关。对于我们所研究的体系, 尤为本质的原因可能是后两者。这样试图根据化学法测出的数量, 从定量角度算出电位值, 与实测的电位值进行比较时, 均不能得到理想的结果, 这与 Bohn<sup>[14]</sup>、Gotoh 和 Patrick<sup>[16]</sup> 等对混合氧化还原体系平衡电位的结论是一致的。正因为这样, 国内外在研究氧化法脱硫时沿用的测定电位方法所得的数据, 无从对比, 给进一步研究带来了某些困难。而本文所介绍的氧化还原电位的连续测定法, 则可直接在能够反映脱硫剂特性的吸收与再生曲线上进行定性甚至半定量的比较, 为评价脱硫剂的氧化还原性能提供了手段。

## 二、氧化煤脱硫剂的有效组分

前已述及, 在再生曲线上反映了氧化还原体系的混合电位, 而在氧化煤的再生曲线上(图 2 曲线 b)与其它脱硫剂不同的是明显地有二个 S 型转折, 参照氧化还原体系的滴定曲线, 不难设想, 还原态氧化煤中至少含有两种可被空气中的氧所再生的组分, 且其氧化还原电位数值相差较大。为了确证这种假设, 以葡聚糖凝胶法分离氧化煤<sup>[11]</sup>, 得到 I、II、III 三种馏分, 其中 II 馏分的量相对地说很少。将 I 馏分和适当浓缩过的 III 馏分分别测定其吸收和再生曲线, 在再生曲线上均只有一个 S 型转折, 见图 6、7 曲线 b。

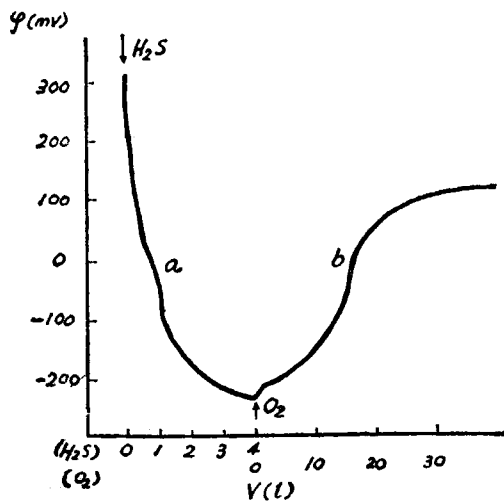


图 6 氧化煤第 I 馏份 (5 g/l) 的吸收、再生曲线  
(30°C, pH=10.5, [H<sub>2</sub>S]=4.5 mg/l)

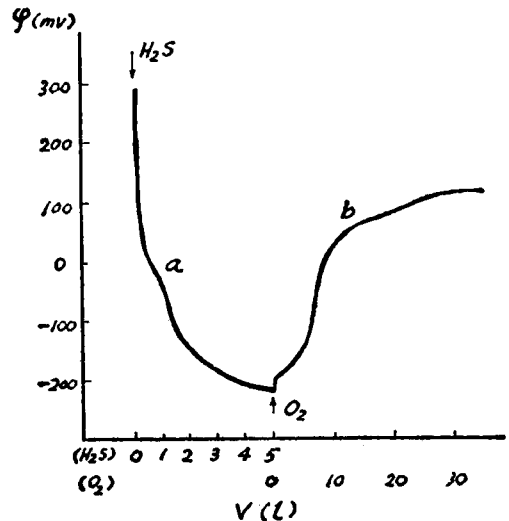


图 7 氧化煤第 III 馏份 (浓缩液) 的吸收、再生曲线  
(30°C, pH=10.45, [H<sub>2</sub>S]=4.5 mg/l)

然后将 I 馏分和 III 馏分按存在于氧化煤脱硫剂中的原有比例混合, 再测定其吸收与再生曲线, 在再生曲线部分重又出现二个 S 型转折, 与图 2 曲线 b 完全一致。从现有的分离方法及氧化还原电位连续测定所得的数据来分析, 氧化煤脱硫剂中至少含有二个有效脱硫组分。

如将氧化煤脱硫剂和对苯二酚及 ADA 在吸收和再生过程中的氧化还原电位的变化规律加以对比, 以及从氧化煤脱硫试验所取得的工艺参数来看, 氧化煤脱硫剂中可能含有醌基结构<sup>[11]</sup>, 这一假设也可以从红外吸收光谱的结果中得到支持, 将在葡聚糖凝胶(G-15)上分离所得的 I 馏分蒸干, 脱水干燥后于红外线分光光度计测得红外光谱, 在  $1640\text{ cm}^{-1}$  处出现明显的吸收峰<sup>[12]</sup>, 这与醌基存在假设相符合。

由于氧化煤脱硫剂是一种复杂的有机混合物, 经葡聚糖凝胶分离后所得的馏分, 很可能不是纯物质, 我们以 Sephadex LH-20 将 I 馏分进一步分离<sup>[12]</sup>, 又得到三种馏分。这些进一步的分离产物除可用红外光谱分析等外, 同样可以用氧化还原电位的连续测定法加以剖析。由此可见, 氧化还原电位的连续测定法在确定脱硫剂有效组分方面, 亦是一个可取的方法。

### 三、氧化煤脱硫剂第 I 馏分的电极电位与浓度、pH 的关系

实验证明, 氧化煤脱硫剂中脱硫的主要成分是含量最高(>90%)的第一馏分, 因而研究其性质无疑是主要方面。现将氧化煤脱硫剂第 I 馏分浓缩蒸干, 首先, 按原始浓度配制成总碱度相同, 但 pH 值不同的溶液, 测定其电极电位, 为了使其能比较迅速地反映出体系的真实电位, 必须对铂电极进行适当的处理。然后, 再以 pH 值相同, 总碱度也相同的碱液按一定比例对原始溶液进行不同程度的稀释, 再测定其电极电位值, 所得结果列于表 2。

表 2 氧化煤脱硫液第一馏份的电位(25°C)

| 浓 度 g/l | pH       |      |      |      |
|---------|----------|------|------|------|
|         | 8.40     | 8.70 | 8.95 | 9.15 |
|         | 电 位 值 mV |      |      |      |
| 1.0     | 302      | 288  | 269  | 266  |
| 7.5     | 308      | 293  | 274  | 273  |
| 5.0     | 320      | 302  | 283  | 279  |
| 2.5     | 338      | 318  | 298  | 291  |
| 1.0     | 358      | 338  | 319  | 308  |
| 0.5     | 376      | 357  | 332  | 322  |

从表中得出结论: 同一 pH 值的氧化煤脱硫第一馏分的氧化还原电位值随浓度的减小而增大, 而同一浓度的氧化煤脱硫液第 I 馏分的氧化还原电位则随 pH 值的增加而降低, 见图 8。

为了从理论上说明氧化煤脱硫剂的脱硫效果, 我们可作电位—pH 图<sup>[16, 17]</sup>, 并将其电极电位值与 ADA、对苯二酚脱硫剂的电极电位标于同一图上, 并与 S/H<sub>2</sub>S 及 O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup> 体系进行比较, 见图 9。

由图 9 看到, 氧化煤脱硫剂第 I 馏分在相同条件下, 其氧化还原电位值与对苯二酚及 ADA 脱硫液的电位极为相似, 其贫液电位在对苯二酚和 ADA 电位的附近, 而富液电位值约在 H<sub>2</sub>S 电位的附近。根据对苯二酚脱硫液电位的理论计算, 可知它能将 H<sub>2</sub>S 氧化成单质硫, 而其还原态则易被空气所再生。氧化还原电位连续测定法的实验, 从电位值上证实了氧化煤具有同样的氧化还原性能。更有趣的是氧化煤脱硫剂的第 I 馏分在 φ-pH 图上, 恰好介于对

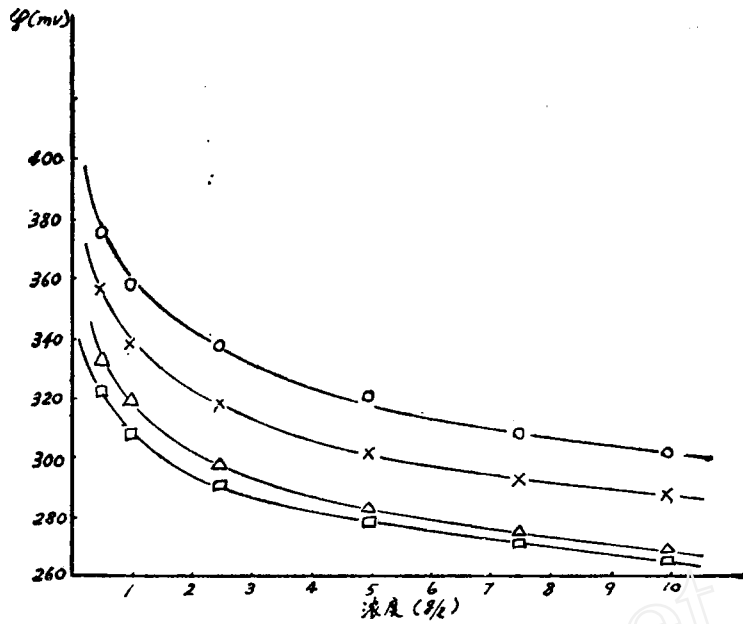


图8 25°C 不同 pH 值的氧化煤第 I 馏份的电位-浓度图  
 ○ pH=8.60, × pH=8.70, △ pH=8.95, □ pH=9.15

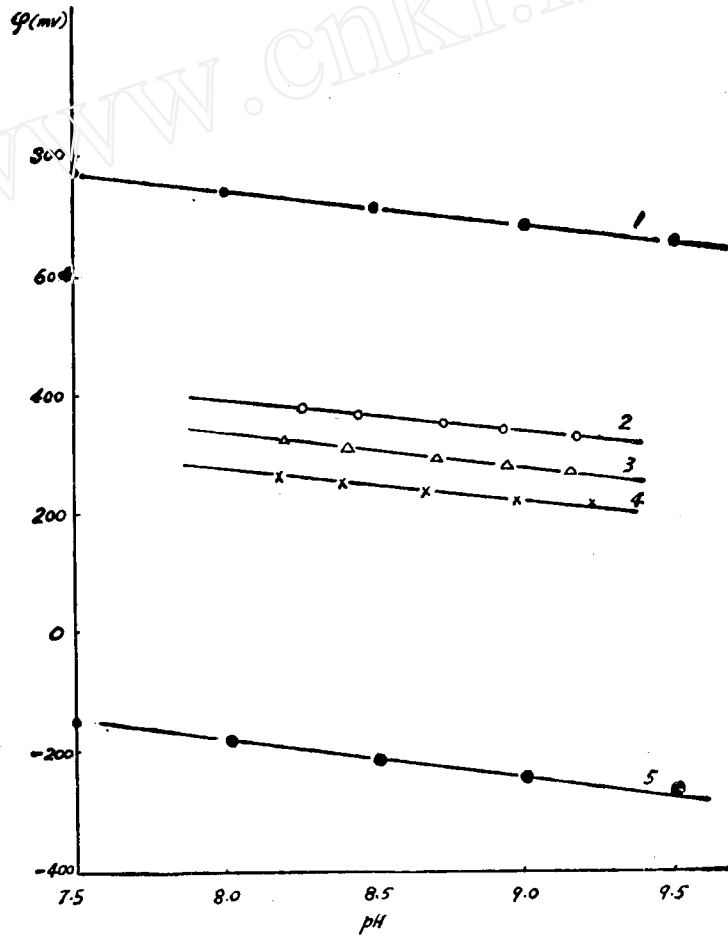


图9 25°C 电位-pH 图  
 ○ 2.6 ADA(5g/l), △ 氧化煤第 I 馏份(5g/l), × 对苯二酚(2g/l)  
 1  $p_{CO_2}=0.21$  大气压, 5  $p_{H_2S}=1.21 \times 10^{-4}$  大气压

苯二酚与 ADA 之间,故可推断其氧化还原能力亦介于对苯二酚和 ADA 之间。此外,如果忽略了动力学因素则可定性地解释无钒氧化煤脱硫剂的副反应较高,是由于电位值较对苯二酚为高,而使  $\text{H}_2\text{S}$  进一步成  $\text{SO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^-$  之故。实验证明,当添加偏钒酸钠后,其副反应则可减少,这与 ADA 中添加偏钒酸钠的作用是有一致之处。由此可见,在目前对氧化煤脱硫剂不进行分离的情况下,将它与已广泛使用的脱硫剂在相同条件下,进行氧化还原电位的连续测定,从所得曲线和数据加以分析对比,则可从理论上说明氧化煤作为脱硫剂的效用。这与生产实践证明它具有很好脱硫效果的结论是一致的。

## 结 论

改进了过去沿用的电极电位测定方法,提出了氧化还原过程中的电位的连续测定方法,并应用于氧化煤脱硫剂的研究。根据再生曲线对氧化煤脱硫剂的有效脱硫组分提出了初步假设,并从氧化还原电位值上肯定了氧化煤脱硫剂的脱硫效能。认为在我们的试验样品中,至少有二类均能进行脱硫的有效组分。故在生产上应用氧化煤脱硫剂时,无需将其组分予先分离。此外,该方法亦为选择合适的工艺条件以及不同煤种的制备方法提供了测试手段,已为有关生产和科研单位所采用,并证明是有效的。

由于混合氧化还原体系平衡电位的复杂性及铂电极的不完全可逆性,故还须进行动力学方面以及铂电极在复杂体系中的行为的研究,才能取得更进一步的结论。

## 参 考 文 献

- [1] 中国科技情报研究所重庆分所 国外化工 No. 2 (1977)
- [2] 广西桂林氮肥厂,广西大学脱硫科研组,河南荣阳县化肥厂,郑州工学院脱硫组《EDTA 络合铁法脱硫在化肥工业中的应用》脱硫、硫回收经验交流会议资料(1976)
- [3] 江西氨厂,江西工学院《铁-氨-催化法脱硫试验小结》脱硫、硫回收经验交流会议资料(1976)
- [4] Toyama, A., Ishiraki, K., Ger., Offen. 1809125; C. A. 71, 62670t.
- [5] Toyama, A., Ishiraki, K., Japan. 69 24414; C. A. 72, 15559z.
- [6] Кулиев, Ал. М., Агаев, Р. А., Мухтаров, М. М., Кинетика и катализ, 17, 1428~1430 (1976)
- [7] Дорфман, Я. А., Праздникова, З. Ф., Рогоза, З. И., Ж. прикл. химии, 49, 1208~1212 (1976)
- [8] 浙江化工研究所 化肥工业 No. 5~6 55~58 (1976)
- [9] 上海县化肥厂,上海师大化学系《无钒氧化煤脱硫小试报告》脱硫、硫回收经验交流会议资料(1976)
- [10] 鲁南化肥厂《氧化煤脱硫加压小试总结》1977年9月(内部交流)
- [11] 上海师大化学系《无钒氧化煤脱硫液中有有效成分的初步探讨》1977年4月(内部交流)
- [12] 上海师大化学系《氧化煤脱硫剂的研究 I.》1977年9月(内部交流)
- [13] Conant, J. B., Kahn, H. M., Fieser, L. f., Kurtz, S. S., Jour. Amer. Chem. Soc. 44, 1332~1396 (1922)
- [14] Bohn, H. I., Soil Sci., 112, 39~45 (1971)
- [15] Gotoh, S., Patrick, W. H., Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 36, 738~742 (1972)
- [16] 吉林大学 物理化学基本原理上册 274~276 (1975)
- [17] 桂林氮肥厂,广西大学脱硫组《关于液相催化法脱硫中氧化-还原电位的探讨》脱硫、硫回收经验交流会议资料(1976)