

文章编号:0253-9993(2013)04-0668-07

焙烧温度对 Fe-Mn 基吸附剂中高温煤气脱硫性能的影响及其作用机理

芦晓芳^{1,2},任秀蓉¹,王海堂¹,肖雨³,常丽萍¹

(1. 太原理工大学 煤科学与技术省部共建国家重点实验室培育基地,山西 太原 030024;2. 山西农业大学 文理学院,山西 太谷 030801;3. 中国人民解放军 66325 部队,北京 102205)

摘要:对优选出的 Fe/Mn 摩尔比为 7:3 的 7F3M 系列复合氧化物吸附剂进行孔结构特性和活性组分形态的表征及其还原、硫化性能的考察,主要研究焙烧温度对吸附剂比表面积、孔体积和活性组分存在形态及其含量的影响,并与不同焙烧温度制得的吸附剂在不同空速和硫化温度下的脱硫行为进行关联。结果表明:焙烧温度升高,吸附剂比表面积和孔容逐渐增大,600 °C 时达到最大值;继续升高焙烧温度,吸附剂表面会因烧结而使其比表面积和孔容急剧下降;吸附剂的还原性随焙烧温度的升高而降低,这直接影响吸附剂中活性组分铁和锰的存在形态;吸附剂在脱硫反应过程中的活性组分也与其硫化反应的温度有关,硫化温度越高,铁锰各形态活性组分的化学反应能力越低,吸附剂中 Fe₃O₄ 的含量在硫化反应过程中起主要作用。600 °C 焙烧制得的 7F3M600 吸附剂在 2 000 h⁻¹,500 °C 下具有最佳的脱硫行为,其脱硫效率高于 99% 的稳定运行时间大于 30 h,硫容最大可达 45.56 gS/100 g 吸附剂。

关键词:焙烧温度;铁锰基吸附剂;中高温煤气脱硫;TPR

中图分类号:TQ546.5 **文献标志码:**A

Effect and mechanism analysis of calcination temperature on the sulfidation behaviors of iron-manganese based sorbents in hot coal gas

LU Xiao-fang^{1,2}, REN Xiu-rong¹, WANG Hai-tang¹, XIAO Yu³, CHANG Li-ping¹

(1. Key Laboratory of Coal Science and Technology, Research Institute for Chemical Engineering of Coal, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Science and Art College, Shanxi Agriculture University, Taigu 030801, China; 3. 66325 Troop of the Chinese People's Liberation Army, Beijing 102205, China)

Abstract: The calcination temperature is one of the main operation parameters needed to be regulated during the process of preparing sorbents. The reduction and sulfidation behaviors of 7F3M series mixed metal oxides sorbents with Fe/Mn atomic ratio of 7:3 were investigated, and the properties of pore structure and the forms of active components were characterized in this paper. The effects of calcination temperature on the special surface area, pore volume, and the forms and amounts of active component of Fe-Mn mixed oxides sorbent prepared were discussed. In addition, the relation between these effects and the capacities of sorbent removing H₂S from hot coal gas was also analyzed under the conditions of different space velocity and sulfidation temperature. The results show that the specific surface area and pore volume of sorbent increase with the increase of calcination temperature, and they reach a maximum value at 600 °C. The sintering phenomenon on the surface of sorbent occurs when the calcination temperature continuously increases, which makes the specific surface area and pore volume of sorbent reduce sharply. The sulfidation temperature

收稿日期:2012-04-23 责任编辑:张晓宁

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2012CB723105);山西省科技基础条件平台建设资助项目(2010091015)

作者简介:芦晓芳(1978—),女,山西太谷人,讲师,硕士。E-mail:luxiaofang78@126.com。通讯作者:常丽萍(1964—),女,教授,博士生导师。Tel:0351-6010482, E-mail:lpchang@tyut.edu.cn

has a strong influence on the desulfurization capacity of sorbents through the reduction of sorbent and formation of Fe_3O_4 by H_2 and CO contained in sulfidation gas. The Fe_3O_4 in sorbent is the optimal active species for the desulfurization of sorbent in hot coal gas and its amount can be adjusted by the sulfidation temperature and calcination temperature. The 7F3M600 sorbent has the best sulfidation performances at 500 °C and the space velocity of 2 000 h^{-1} . The desulfurization rate of sorbent can reach over 99% and sustain for more than 30 h, in which the sulphur capacity of sorbent is up to 45.56 gS/100 g sorbent.

Key words: desulfurization; Fe-Mn based sorbent; hot coal gas; TPR

煤炭气化是洁净煤技术的源头,煤气既可作为清洁的工业和民用燃料,又可作为合成化工产品的原料。但煤基气体中的含硫化合物在很大程度上影响了其应用范围,使用之前必须对其脱除净化,有效的中高温煤气脱硫技术在脱除含硫气体的同时不会引起热煤气中热量的损失,还可以节省现有脱硫方法中煤气降温、升温所需的配套设备。但因中高温脱硫用吸附剂稳定性和脱硫精度的限制,该技术目前鲜有大规模工业化的应用,吸附剂中活性组分的存在形态、比表面积的大小和孔结构特性是其中的主要影响因素。在脱硫用吸附剂的制备过程中,除吸附剂的载体^[1-2]和活性组分的前驱体^[3-4]外,焙烧温度^[5]是需要控制的主要操作参数。铁基吸附剂具有与硫化氢反应速度快、硫容高、易再生、价廉易得的优势。锰基吸附剂在低于 1 000 °C 的还原性气氛中,不易被还原为单质锰,稳定的存在形态是 MnO ,具有良好的热稳定性,其与硫化氢反应速度快,具有脱硫精度高的优势^[6-19]。基于此,本文拟对不同焙烧温度下制得的铁锰基复合氧化物粗脱硫用吸附剂的硫化性能进行研究,主要考察焙烧温度对吸附剂在不同硫化空速和硫化温度下脱硫行为的影响,以优化中高温煤气脱硫用吸附剂的制备条件和硫化工艺;通过吸附剂的 XRD、孔结构特性和 H_2 、 CO 气氛下的还原性表征,探讨该系列吸附剂的脱硫机理。

1 实验方法

基于本课题组已有的研究工作,选择平行滴定法制得的 Fe/Mn 摩尔比为 7:3 的复合金属氧化物为吸附剂的活性组分,将复合氧化物与黏土及结构助剂分别以 40%、55% 和 5% 的比例均匀混合,并加入一定量的去离子水,通过制样机挤成 $\phi 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的圆柱体,于 70 °C 干燥 6 h,在马弗炉中预设的各温度(500, 550, 600, 650 和 700 °C)下焙烧 2 h,制得所需的铁锰基吸附剂 7F3M500, 7F3M550, 7F3M600, 7F3M650 和 7F3M700。

吸附剂的硫化性能采用固定床-色谱联用系统,在石英反应管($\phi 20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,长 650 mm)中进行常

压评价。硫化反应用气体的组成为: H_2 39.6%, CO 32.7%, CO_2 19.5%, H_2O 5.6%, N_2 平衡, H_2S 浓度为 0.25%,空速为 2 000 h^{-1} ;无特殊说明时硫化反应温度为 500 °C。反应管进口和出口气体中的 H_2S 含量采用带 TCD 和 FPD 两种检测器的气相色谱仪进行分析,脱硫反应后的尾气使用 NaOH 溶液吸收,而后排空。当脱硫效率达到 99% 时,认为穿透,停止硫化。吸附剂的活性评价采用两个指标,即有效硫容(gS/100 g 吸附剂)与脱硫效率(%)。其计算公式为

$$\text{有效硫容} = \frac{\text{吸附剂吸附硫质量}}{100 \text{ g 吸附剂}}$$

$$\text{脱硫效率} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

式中, C 为出口 H_2S 浓度与 COS 浓度之和; C_0 为入口 H_2S 浓度。

吸附剂在 H_2 和 CO 气氛中的还原性考察采用天津鹏翔科技有限公司生产的 PX200A 型多用吸附仪进行。100 mg 粉末状吸附剂置于石英反应管中,还原气组成选择 10% H_2 /90% N_2 或 10% CO /90% N_2 ,以 10 °C/min 的升温速率从 150 °C 加热到 850 °C, TCD 记录还原反应电流信号。

吸附剂反应前后的物相采用日本 Rigaku 公司的 D/max-2500 型 X-射线衍射仪进行表征, $\text{CuK}\alpha$ 辐射源,样品粉末质量为 100 mg,扫描范围为 $2\theta = 5^\circ \sim 75^\circ$,电流 20 mA,电压 40 kV,扫描速率 $8^\circ/\text{min}$ 。

吸附剂比表面积和孔容采用意大利 Thermoquest Italian S. P. A 公司的全自动多用物理吸附仪进行表征。

2 结果与讨论

不同焙烧温度下制得的 7F3M 系列吸附剂在 500 °C 时的硫化实验结果如图 1 所示,计算得到的相应硫容结果见表 1。由图 1 和表 1 可知,随着焙烧温度的升高,吸附剂的脱硫效率和硫容呈先增大后减小的趋势。焙烧温度为 700 °C 时脱硫效率和硫容最低,且低于 500 °C 时的结果。

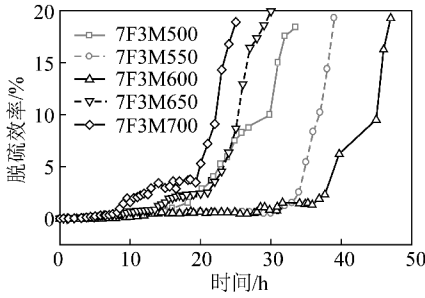


图1 不同焙烧温度制得的7F3M系列吸附剂的硫化实验结果

Fig. 1 Desulfurization rate of 7F3M sorbents with different calcination temperature

表1 不同焙烧温度制得的7F3M系列吸附剂的硫容

Table 1 Sulfur capacity of 7F3M sorbent with different calcination temperature

吸附剂	7F3M500	7F3M550	7F3M600	7F3M650	7F3M700
穿透时间/h	33.5	39.0	47.0	29.5	25.1
硫容	28.5	38.1	45.6	27.8	25.3

表2为不同焙烧温度下所得7F3M系列吸附剂的比表面积和孔容的表征结果。可以看出,吸附剂的脱硫效率、硫容与其比表面积、孔容的大小变化成对应关系。随着焙烧温度的升高,吸附剂的比表面积和孔容均呈先增加后减小的趋势,焙烧温度为600℃时,吸附剂的比表面积和孔容最大。焙烧温度升高,活性组分分解并以氧化物的形式均匀负载于载体的作用增强,吸附剂孔结构发育的程度增大,使比表面积和孔体积随之增大;但焙烧温度过高时,吸附剂表面发生烧结,比表面积和孔容减小,这应该是700℃时吸附剂的硫容和脱硫效率最低的主要原因之一。

表2 不同焙烧温度下所得7F3M系列吸附剂的比表面积和孔容

Table 2 Specific surface area and specific pore volume of 7F3M series sorbents

焙烧温度/℃	500	550	600	650	700
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	25.96	29.19	34.16	19.47	14.95
孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.16	0.23	0.26	0.15	0.15

不同焙烧温度下制得的7F3M系列吸附剂新鲜的XRD结果如图2所示。可知,焙烧温度既影响吸附剂的比表面积和孔体积的大小,也对吸附剂活性组分的存在形态有影响。新鲜吸附剂中主要存在的金属氧化物是 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 Mn_2O_3 ,所有煅烧温度下铁和锰之间均没有发生相互作用而形成新的复合型氧化物;当焙烧温度为600℃时,吸附剂7F3M600中出现最明显的 Fe_3O_4 谱峰,说明此温度下煅烧的吸

附剂中 Fe_3O_4 的含量相对较多。

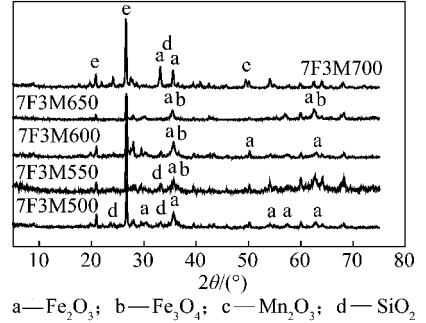


图2 不同焙烧温度所得7F3M系列吸附剂的XRD谱图

Fig. 2 XRD spectra of 7F3M series sorbents obtained at different calcination temperature

煤基气体中的主要成分是 H_2 和 CO ,新鲜吸附剂中的活性组分铁和锰的金属氧化物在与硫化氢发生反应的过程中也会被 H_2 和 CO 还原,活性组分存在形态的变化与其还原能力的强弱直接相关。图3为纯的 Fe_2O_3 和 Mn_2O_3 试剂在10% H_2 气氛中的TPR测试结果。谱图中出现的多个峰值显示了还原反应分步进行,金属氧化物在 H_2 气氛下,经历 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ 的变化过程,使样品中各晶相呈现复杂的共存状态。

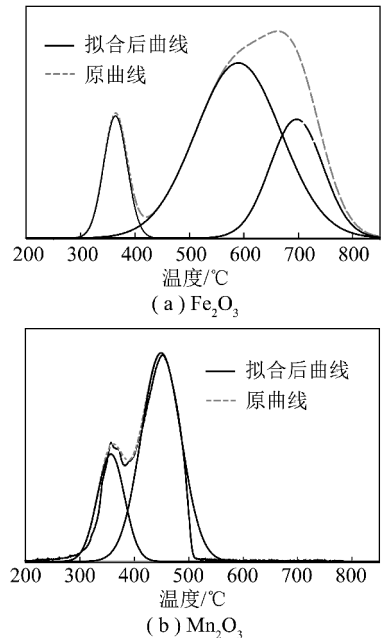
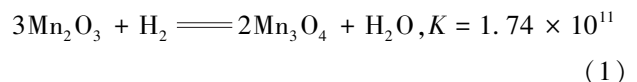
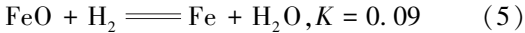
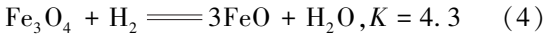
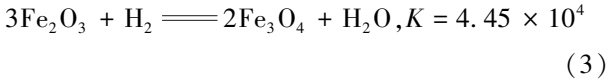


图3 Fe_2O_3 和 Mn_2O_3 的 H_2 -TPR结果

Fig. 3 H_2 -TPR spectra of iron and manganese oxides

几种活性组分与氢气的化学反应方程式及其平衡常数 K 见式(1)~(5)^[20]。





Mn_2O_3 还原为 Mn_3O_4 的平衡常数最大,即其非常容易被还原为 Mn_3O_4 ,相应的还原峰值温度为 $357\text{ }^\circ\text{C}$; Mn_3O_4 进一步还原为 MnO 相对较难,但在 $446\text{ }^\circ\text{C}$ 也达到了还原峰值温度, MnO 是锰氧化物的稳定存在形式,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的最大实验温度范围内没有出现继续被还原的行为。 Fe_2O_3 与 H_2 发生反应的平衡常数较 Mn_2O_3 小,在 $385\text{ }^\circ\text{C}$ 附近可被还原为 Fe_3O_4 ,然后分别在 $587\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $697\text{ }^\circ\text{C}$ 进一步被还原为 FeO 和 Fe 。因 FeO 被还原为 Fe 的峰值温度高于实验中的硫化反应温度,可以推测吸附剂中的活性组分应该是 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO 和 MnO 的混合物。

不同焙烧温度制得的 7F3M 系列吸附剂的 H_2 -TPR 和 CO -TPR 结果如图 4 所示。由图 4(a) 可知,焙烧温度较低时,出现 4 个明显的还原峰,说明铁和锰两种活性组分从高价态向低价态转变的分步转化过程。随吸附剂制备过程中焙烧温度的升高,还原峰的峰值温度向高温方向移动,且前 3 个还原峰融合,以一个主峰和微弱的肩峰出现。对应于 $500, 550, 600, 650$ 和 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧温度的第 1 个还原峰的峰值温度分别为 $417, 449, 433, 379$ 和 $502\text{ }^\circ\text{C}$,说明制取的吸附剂中铁或锰的氧化物还原性均低于纯的金属氧化物,且随焙烧温度的升高,吸附剂的还原能力逐渐降低, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时活性组分可能发生了聚集或烧结的现象。尽管 CO 的还原性较 H_2 弱, CO -TPR 随温度的变化也显示了与 H_2 -TPR 一致的结果。随着焙烧温度的升高,还原峰向高温方向移动,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,吸附剂也已能够明显地被还原。 CO 还原能力弱于 H_2 ,但会与 Fe_2O_3 发生歧化反应^[21-22]生成 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 。

$\text{Mn}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ 与 CO 反应产物的 XRD 结果如图 5 所示。可知,锰的氧化物被 CO 还原后的主要产物是 MnO ,而铁的氧化物在 CO 气氛中则出现了明显的 Fe_3C 的谱峰,推测化学反应(6)~(12)在 CO -TPR 实验过程中可能发生。

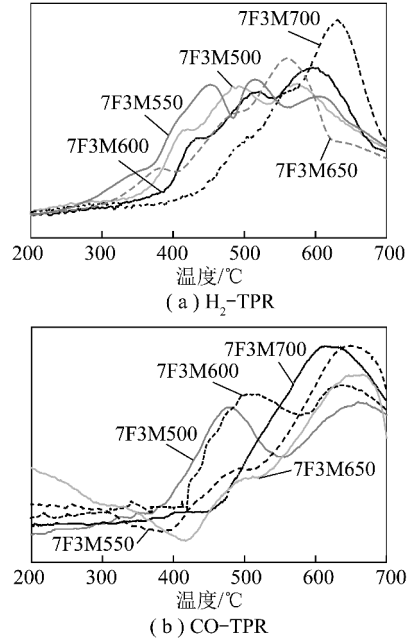
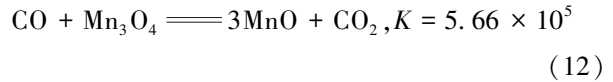
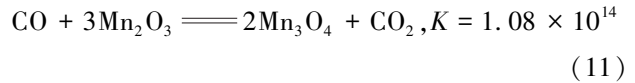
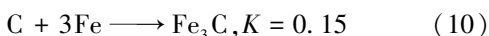
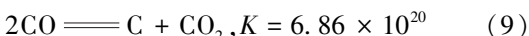
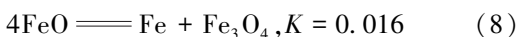
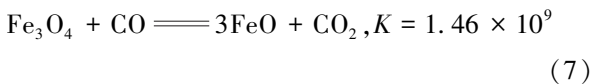
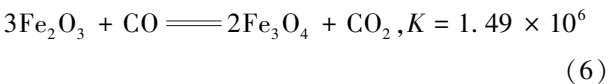


图 4 焙烧温度下 7F3M 型吸附剂 H_2 -TPR 和 CO -TPR 结果
Fig. 4 H_2 -TPR and CO -TPR of 7F3M sorbents at different temperature

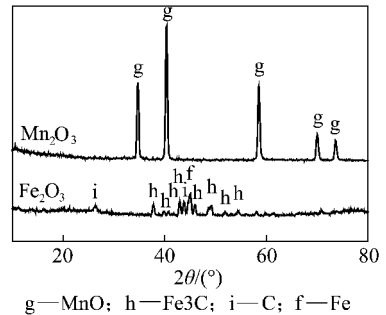
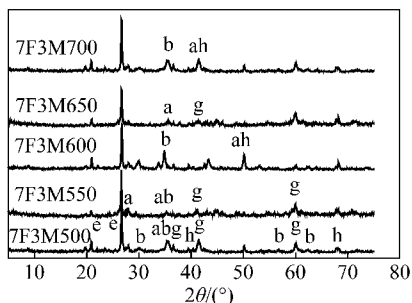


图 5 Fe_2O_3 和 Mn_2O_3 在 CO 气氛中还原后产物的 XRD 谱图
Fig. 5 XRD spectrum of sample from Fe_2O_3 and Mn_2O_3 CO -TPR

基于上述分析可以看出,焙烧温度除对制得的吸附剂的比表面积、孔容有影响外,对铁的存在形态也具有明显的作用,7F3M 系列吸附剂还原性强弱顺序为 $7\text{F}3\text{M}500 > 7\text{F}3\text{M}550 > 7\text{F}3\text{M}600 > 7\text{F}3\text{M}650 > 7\text{F}3\text{M}700$ 。

基于上述研究结果可以推测,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下,吸附剂中的活性组分在硫化反应气氛中已具有被还原的能力。图 6 为硫化实验用但不含 H_2S 的混合气氛中, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 5 min 的 7F3M 系列吸附剂的 XRD 表征结果。可以看出,还原反应生成的主要硫化活性组

分分别是 Fe_3O_4 和 MnO , 还有部分歧化反应生成的 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 。吴幼青等^[21-22] 在研究高温煤气铁基脱硫剂的相态特征和活性时发现, $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 有促进硫化效率增加的作用, 本文中焙烧温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 含量较高, 这是该吸附剂硫化行为最佳的原因之一。

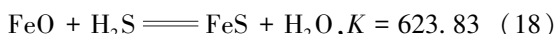
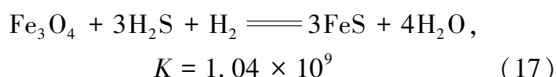
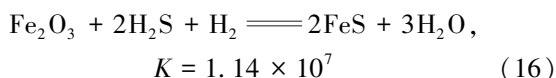
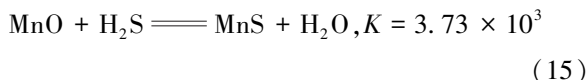
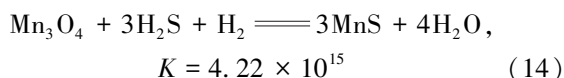
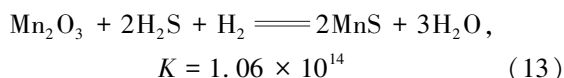


a— Fe_2O_3 ; b— Fe_3O_4 ; c— SiO_2 ; g— MnO ; h— Fe_3C

图 6 7F3M 系列吸附剂在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 还原后的 XRD 表征结果

Fig. 6 XRD spectra of 7F3M series sorbents reduced by H_2 and CO at $500\text{ }^\circ\text{C}$

几种活性组分在氢气存在的气氛下, 与 H_2S 反应的方程式及平衡常数为



对化学反应平衡常数进行分析认为, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 等高价态氧化物的硫化活性远远优于 MnO 、单质 Fe 和 FeO 。焙烧温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 制得的吸附剂 7F3M600 具有适中的还原性, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的硫化反应条件下形成的 Fe_3O_4 的含量最高, 由于不完全还原的 Fe_3O_4 具有最大的硫化平衡常数, 显示其硫化反应能力相对于其他铁的形态最强, 相应地 7F3M600 吸附剂脱硫率和硫容最高, 其脱硫率大于 99% 的稳定运行时间大于 30 h, 硫容最大可达 $45.6\text{ gS}/100\text{ g}$ 吸附剂。7F3M550 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的硫化反应条件下形成的 Fe_3O_4 的含量、比表面积和孔容仅次于 7F3M600, 其硫化性能位居第二。7F3M500 吸附剂中高价态的活性组分较 7F3M700 和 7F3M650 易被还原, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的硫化反应条件下 MnO 含量最高, 但

7F3M500 的比表面积和孔容均大于 7F3M700 和 7F3M650, 其脱硫效率、硫容及脱硫精度也优于 7F3M700 和 7F3M650。7F3M700 较 7F3M650 具有弱的还原性和小的比表面积和孔容, 硫化性能 7F3M650 优于 7F3M700。

保持 H_2S 入口浓度不变, 气体流量或空速的改变对吸附剂的硫化反应速率有直接的影响^[18]。7F3M600 吸附剂在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、不同空速条件下的脱硫穿透曲线如图 7 所示, 计算得到对应于 $1\ 000$, $2\ 000$ 和 $3\ 000\text{ h}^{-1}$ 空速的吸附剂硫容分别为 13.3 , 45.6 和 $30.9\text{ gS}/100\text{ g}$ 吸附剂。可以看出, 随着空速的增加, 7F3M600 吸附剂的脱硫效率和硫容先增大后减小, 空速为 $2\ 000\text{ h}^{-1}$ 时吸附剂的脱硫效率最高, 硫容最大。

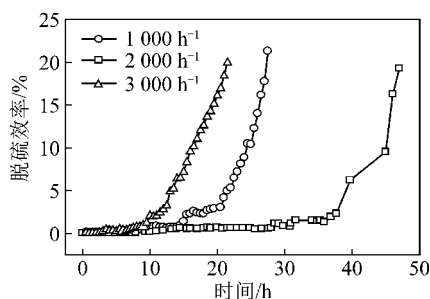


图 7 吸附剂 7F3M600 在不同空速条件下的硫化反应穿透曲线

Fig. 7 Breakthrough curves of sorbent 7F3M600 sulfidation reaction under different space velocity

不同金属氧化物发挥最佳效用的温度区间存在差异, 有必要了解 7F3M600 吸附剂在特定温度区间的硫化活性。7F3M600 在 $450\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 的穿透曲线如图 8 所示。可见, $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下吸附剂硫化反应的穿透时间最短, 其次是 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时穿透时间达 30 h 以上, 在吸附剂穿透之前反应管出口气体中 H_2S 的含量低于 20×10^{-6} , 吸附剂的脱除效率高于 99%。

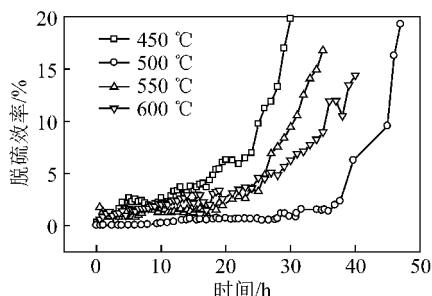


图 8 硫化温度对吸附剂 7F3M600 穿透曲线的影响
Fig. 8 Effect of sulfidation temperature on breakthrough curves of sorbent 7F3M600

相应地对 7F3M600 吸附剂在不同硫化温度下的

硫容进行了计算,所得结果见表3。可知,7F3M600 吸附剂在 450 °C 时硫容最小,500 °C 最大,随着硫化温度的继续升高,硫容有所下降,但 600 °C 时的硫容又高于 550 °C。

硫化过程中可能发生的硫化反应在不同温度下的平衡常数见表4。可知,各活性组分存在形态的硫化反应平衡常数均随着温度的升高呈减小趋势。在不同温度下进行硫化实验的过程中,吸附剂都具有被

表3 硫化温度对 7F3M600 硫容的影响

Table 3 Effect of sulfidation temperature on effective sulfur capacity of 7F3M600 sorbent

硫化温度/°C	450	500	550	600
硫容	30.9	45.6	34.2	37.9

还原的可能,450 °C 下硫化平衡常数最大,但

7F3M600 吸附剂中锰的氧化物已被还原为 MnO,铁的氧化物仍然以 Fe₂O₃ 为主,而 Fe₂O₃ 的硫化反应平衡常数明显低于 Fe₃O₄,因此穿透时间和硫容较低主要是由活性组分的存在形态引起的;温度升高至 500 °C 左右时,Fe₂O₃ 即可被还原为 Fe₃O₄,虽然吸附剂的活性组分硫化反应的平衡常数略有减小,但在 500 °C 时会有大量的 Fe₃O₄ 生成,7F3M600 吸附剂脱硫效率和硫容最大。随着硫化温度继续升高,吸附剂中活性组分硫化反应的平衡常数减小的幅度增大,硫化活性较大的 Fe₃O₄ 也会被深度还原为硫化反应活性弱的多的 FeO,因此吸附剂的脱硫行为变差,硫容降低。但由于 FeO 在 570 °C 以上会发生歧化反应 (4FeO = Fe + Fe₃O₄)^[21],因此,600 °C 硫化反应过程中因 FeO 歧化反应生成 Fe₃O₄,而使其较 550 °C 的硫容和脱硫效率有所提高。

表4 不同温度下各类硫化反应的平衡常数

Table 4 The equilibrium constant of sulfidation reaction at different temperature

反应式	温度/°C				方程式序号
	450	500	550	600	
Mn ₂ O ₃ + 2H ₂ S + H ₂ = 2MnS + 3H ₂ O	5.80 × 10 ¹⁴	1.06 × 10 ¹⁴	2.62 × 10 ¹³	7.21 × 10 ¹²	(13)
MnO + H ₂ S = MnS + H ₂ O	6 442.08	3 728.98	2 305.07	1 504.40	(15)
Fe ₂ O ₃ + 2H ₂ S + H ₂ = 2FeS + 3H ₂ O	2.18 × 10 ⁷	1.14 × 10 ⁷	6.44 × 10 ⁶	3.91 × 10 ⁶	(16)
Fe ₃ O ₄ + 3H ₂ S + H ₂ = 3FeS + 4H ₂ O	1.91 × 10 ⁹	1.04 × 10 ⁹	6.36 × 10 ⁸	4.24 × 10 ⁸	(17)
FeO + H ₂ S = FeS + H ₂ O	904.24	623.83	460.38	359.53	(18)
Fe + H ₂ S = FeS + H ₂	12 666.70	6 897.02	4 157.70	2 726.58	(19)

3 结 论

(1) 焙烧温度对铁锰基吸附剂硫化性能的影响主要是通过改变其比表面积、孔容和活性组分的还原性而发生作用。

(2) 焙烧温度升高,吸附剂比表面积和孔容逐渐增大,600 °C 时达到最大值;继续升高温度,会因吸附剂表面烧结,而使其急剧下降。吸附剂活性组分的还原性随焙烧温度的升高而降低,吸附剂 7F3M600 的还原活性居中,在硫化实验条件下产生的具有较大硫化反应能力的 Fe₃O₄ 的含量较多,继续升高硫化反应温度至 600 °C 将会产生对硫化反应有促进作用的 Fe_xC。

(3) 吸附剂中铁、锰活性组分各形态的硫化反应平衡常数均随温度的升高而减小,引起吸附剂硫化活性减弱。硫化反应温度通过改变吸附剂硫化活性组分的存在形态及其含量,而对吸附剂的脱硫效率和硫容产生影响。Fe₂O₃ 在 450 °C 时的还原性较弱,500 °C 时即可大量地被还原生成硫化反应活性较强

的 Fe₃O₄,550 °C 时,Fe₃O₄ 会被继续还原生成硫化活性较低的 FeO;但 600 °C 时,FeO 歧化反应又会生成 Fe₃O₄。吸附剂在不同硫化温度下的脱硫活性及硫容大小顺序为 TF3M500 > TF3M600 > TF3M550 > TF3M450。

(4) 在 500 °C、空速 2 000 h⁻¹ 时,吸附剂 7F3M600 脱硫效率大于 99% 的稳定运行时间大于 30 h,硫容最大可达 45.56 gS/100 g 吸附剂。

参考文献:

- [1] Oldaker E C, Poston A M, Farrow W L. Removal of hydrogen sulfide from hot-low-btu gas with iron oxide-fly ash sorbents [J]. Morgantown Energy Technology Center, 1975: 90-95.
- [2] Wakker J P, Gerritsen A W, Moulijn J A. High temperature H₂S and COS removed with MnO and FeO on γ-Al₂O₃ acceptors [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32(1): 139-149.
- [3] Sasaoka E, Sakamoto M, Ichio T, et al. Reactivity and durability of iron oxide high temperature desulfurization sorbents [J]. Energy & Fuels, 1993, 7(5): 632-638.
- [4] Sasaoka E, Ichio T, Kasaoka S. High-temperature hydrogen sulfide

- removal from coal-derived gas by iron ore [J]. *Energy & Fuels*, 1992, 6(5):603-608.
- [5] 高春珍, 梁美生, 李春虎, 等. 氧化铈高温煤气脱硫剂制备条件对脱硫效率的影响[J]. *煤炭学报*, 2011, 36(2):326-330.
Gao Chunzhen, Liang Meisheng, Li Chunhu, et al. Effects of preparation conditions on cerium oxide desulfurization efficiency for hot gas clean-up [J]. *Journal of China Coal Society*, 2011, 36(2):326-330.
- [6] María Roxana Morales, Bibiana P Barbero, Luis E Cadús. Combustion of volatile organic compounds on manganese iron or nickel mixed oxide catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 74:1-10.
- [7] Li T Z, Yang Y, Zhang C H, et al. Effect of manganese incorporation manner on an iron-based catalyst for Fischer-tropsch synthesis [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2007, 16:244-251.
- [8] 朱永军, 上官炬, 梁丽彤, 等. 复合 ZnO 高温煤气脱硫剂的物相、还原及硫化行为 [J]. *石油学报*, 2009, 25(1):108-113.
Zhu Yongjun, Shangguang Ju, Liang Litong, et al. The phase, reduction & sulfidation performance of the mixed ZnO hot coal gas desulfurization sorbents [J]. *Acta Petrol EI Sinica*, 2009, 25(1):108-113.
- [9] 张金昌, 王树东, 吴迪镛, 等. Mn-Fe/ γ -Al₂O₃ 高温脱 H₂S 的实验研究 [J]. *煤气与热力*, 1997(9):3-5.
Zhang Jinchang, Wang Shudong, Wu Diyong, et al. High temperature H₂S removal study of sorbents Mn-Fe on γ -Al₂O₃ acceptors [J]. *Gas & Heat*, 1997(9):3-5.
- [10] 赵建涛, 黄戒介, 吴晋沪, 等. 热煤气一体化净化工艺中的脱硫反应特征 [J]. *煤炭转化*, 2005, 28(4):35-39.
Zhao Jiantao, Huang Jiejie, Wu Jinhu, et al. High temperature desulfurization characteristics in the simultaneous sulfur and dust removal process [J]. *Coal Conversion*, 2005, 28(4):35-39.
- [11] Pan Y G, Perales J F, Velo E, et al. Kinetic behaviour of iron oxide sorbent in hot gas desulfurization [J]. *Fuel*, 2005, 84:1105-1109.
- [12] Zhang Rongjun, Huang Jiejie, Zhao Jiantao, et al. Sol-gel auto-combustion synthesis of zinc ferrite for moderate temperature desulfurization [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21:2682-2687.
- [13] 葛晓华. 铈铁复合金属氧化物脱硫剂脱硫行为的基础研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2006:1-7.
Ge Xiaohua. The desulfurization behaviour of cerium-iron mixed oxide sorbent in hot gas clean-up [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2006:1-7.
- [14] 许鸿雁, 梁美生, 李春虎, 等. 铁酸锌高温煤气脱硫剂硫化再生性能研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2004, 24(5):198-201.
Xu Hongyan, Liang Meisheng, Li Chunhu, et al. Sulfidation and regeneration performance of ZnFe₂O₄ sorbents for hot coal gas desulfurization [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2004, 24(5):198-201.
- [15] Ren Xiurong, Chang Liping, Li Fan, et al. Study of intrinsic sulfidation behavior of Fe₂O₃ for high temperature H₂S removal [J]. *Fuel*, 2010, 89:883-887.
- [16] 任秀蓉, 张宗友, 常丽萍, 等. 气体净化中的硫化氢脱除技术研究 [J]. *洁净煤技术*, 2007, 13(6):70-73.
Ren Xiurong, Zhang Zongyou, Chang Liping, et al. Study on H₂S removal of gas purification [J]. *Clean Coal Technology*, 2007, 13(6):70-73.
- [17] Ren Xiurong, Bao Weiren, Li Fan, et al. Desulfurization performance of iron-manganese-based sorbent for hot coal gas [J]. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 2009, 4(4):429-434.
- [18] 卢朝阳, 沙兴中, 鲁军, 等. 高温煤气脱硫: I 铁锌基吸附剂脱硫工艺条件及硫化动力学 [J]. *燃料化学学报*, 1996, 24(6):492-487.
Lu Zhaoyang, Sha Xingzhong, Lu Jun, et al. Coal gas desulfurization at high temperature I. sulfidation and kinetics of Fe/Zn based sorbents [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1996, 24(6):492-487.
- [19] Ma Jun, Zhang Xinjie, Cai Xiaohai, et al. Characterization of iron-manganese mixed oxides prepared by oxydoreduction precipitation method [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 1999, 13(4):241-245.
- [20] 任秀荣. 铁锰基吸附剂中温脱硫性能及气氛效应的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2010:65-67.
Ren Xiurong. Desulfurization performance of iron manganese based sorbents at mid-temperature and effect of ambient gases on them [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2010:65-67.
- [21] 吴幼青, 闻望, 繆晓雄. 高温煤气脱硫剂 I. 铁基脱硫剂的相态特征和活性 [J]. *燃料化学学报*, 1993, 21(1):68-72.
Wu Youqing, Wen Wang, Miao Xiaoxiong. High-temperature desulfurization of coal gas I. Iron species characterization and reactivity of Fe-based sorbent [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1993, 21(1):68-72.
- [22] 吴幼青, 闻望, 繆晓雄. 高温煤气脱硫剂 II. 锌铁基脱硫剂的化学形态 [J]. *燃料化学学报*, 1993, 21(2):199-204.
Wu Youqing, Wen Wang, Miao Xiaoxiong. High-temperature desulfurization of coal gas II. chemical constitution of Zn/Fe-based sorbent [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1993, 21(2):199-204.