

## 低水工况氧化铁脱硫动力学研究

彭 勇,赵军子,平丽娟,朱春风

(浙江科技学院 生物与化学工程学院, 杭州 310023)

**摘 要:** 采用收缩核模型,用热重法研究了无氧低水条件下常温氧化铁的脱硫动力学。研究表明,脱硫初末期控制转移,初期为表面反应控制,随着产物层不断加厚扩散阻力的增大,末期为扩散控制,并计算出初末期活化能。

**关键词:** 氧化铁;脱硫;动力学;收缩核模型

中图分类号: TE626.7

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2007)01-0007-03

## Study of Iron Oxide Desulphurization Dynamics Under Low Water

PENG Yong, ZHAO Jun-zi, PING Li-juan, ZHU Chun-feng

(School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

**Abstract:** By using model of shrinking core, iron oxide desulphurization dynamics in low water without Oxygen is studied by thermo gravimetric analysis. The results show that the reaction was controlled on surface at initial stage, and at latter stage it was controlled by diffusion. Activation energies at initial stage and latter stage are calculated respectively.

**Key words:** iron oxide; desulphurization; dynamics; shrinking core model

常温氧化铁脱硫剂是一种有效的脱硫剂,因价格低廉在工业上广泛使用<sup>[1,2]</sup>。对有水工况常温氧化铁脱硫剂动力学研究已有文献报道<sup>[3]</sup>,而在工业使用中,常会遇到无氧低水原料气,例如天然气和液化石油气,水分含量(体积分数)仅  $80 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ ,由于脱硫反应对水含量的变化很敏感<sup>[4]</sup>,故对无氧低水条件下的氧化铁脱硫动力学进行研究是十分必要的。本文选用收缩核模型,分析不同阶段的控制步骤,并回归出各段的活化能。

### 1 模型选用

收缩核模型是处理气-固反应常用的模型,已成功解释了几种脱硫剂的动力学<sup>[5-7]</sup>,这里也采用该模

型关联氧化铁脱硫数据。

#### 1.1 内扩散控制

若为内扩散控制,则可设氧化铁晶粒体积不变,且为球形颗粒,  $H_2S$  组分由晶粒表层向内核逐渐渗入,产物层与未反应内核有明显的界面。此时反应速率等于  $H_2S$  的扩散速率,由扩散公式知:

$$-dN_{H_2S}/dt = 4\pi r^2 D_e (dC_{H_2S}/dr) \quad (1)$$

式(1)中,  $C_{H_2S}$  为原料气中  $H_2S$  的体积分数,  $10^{-6}$ ;  $D_e$  为  $H_2S$  在脱硫剂里的有效扩散系数,  $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ ;  $r$  为氧化铁晶粒半径,  $\text{mm}$ 。

方程(1)两边积分,边界条件:  $r_c = R_0$ ,  $C_{H_2S} = C_{(H_2S)_0}$ ;  $C_{(H_2S)_2} = 0$

收稿日期: 2006-11-23

作者简介: 彭 勇(1976—),男,河南潢川人,工程师,硕士,主要从事气体净化和数学模型计算机拟合研究。

其中,  $r_c$  为未反应核半径, mm;  $R_0$  为氧化铁晶粒半径, mm;  $C_{(H_2S)_0}$  为原料气中  $H_2S$  的初始体积分数,  $10^{-6}$ 。则可推出:

$$-(dN_{H_2S}/dt) \cdot (1/r_c - 1/R_0) = 4\pi D_e C_{(H_2S)_0} \quad (2)$$

设脱硫剂中活性氧化铁的摩尔密度为  $\rho_m$  (mol/L), 活性氧化铁的减少表现为未反应核体积的缩小, 其反应速率为:

$$dN_{Fe_2O_3}/dt = -4\pi\rho_m r_c^2 \cdot (dr_c/dt) \quad (3)$$

$$\text{所以 } -(dN_{H_2S}/dt) = -12\pi\rho_m r_c^2 (dr_c/dt) \quad (4)$$

把式(4)代入式(2)即得:

$$-12\pi\rho_m r_c^2 \cdot dr_c \cdot (1/r_c - 1/R_0) = 4\pi D_e C_{(H_2S)_0} \cdot dt \quad (5)$$

方程两边积分, 初始条件  $t=0$  时,  $r_c=R_0$

所以

$$t = [(\rho_m R_0^2)/(2D_e C_{(H_2S)_0})][1 - 3(r_c/R_0)^2 + 2(r_c/R_0)^3] \quad (6)$$

因脱硫剂中活性氧化铁的转化率  $x$  为:

$$x = 1 - (r_c/R_0)^3 \quad (7)$$

把式(7)代入式(6)得:

$$t = [(\rho_m R_0^2)/(2D_e C_{(H_2S)_0})] \cdot [1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)] \quad (8)$$

$$\text{令 } P_{FP}(x) = 1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) \quad (9)$$

式(9)中,  $P_{FP}(x)$  为内扩散控制时转化率对应的函数, 与袁渭康<sup>[8]</sup>和郭汉贤<sup>[9]</sup>研究的结果相吻合。

对式(8)两边求导, 得:

$$dx/dt = [(D_e C_{(H_2S)_0})/(\rho_m R_0^2)] \cdot \{(1-x)^{1/3}/[1-(1-x)^{1/3}]\} \quad (10)$$

## 1.2 表面反应控制

因脱硫剂消耗速度与产物层的存在与否无关, 与未反应核界面的表面积成正比, 故

$$\begin{aligned} -dN_{Fe_2O_3}/dt &= -(1/3) \cdot (dN_{H_2S}/dt) \\ &= (1/3) \cdot k_s \cdot 4\pi r_c^2 C_{(H_2S)_0} \end{aligned} \quad (11)$$

式(11)中,  $k_s$  为表观反应速率系数, mol/(cm<sup>2</sup>·min)。

联立式(4)和式(11), 则

$$-4\pi\rho_m r_c^2 \cdot dr_c/dt = (4/3) \cdot \pi r_c^2 k_s C_{(H_2S)_0}$$

方程两边积分, 初始条件  $t=0$ ,  $r_c=R_0$  则:

$$\begin{aligned} t &= [3\rho_m/(k_s C_{(H_2S)_0})] \cdot (R_0 - r_c) \\ &= [(3\rho_m R_0)/(k_s C_{(H_2S)_0})] \cdot [1 - (1-x)^{1/3}] \end{aligned} \quad (12)$$

$$\text{令 } G_{FP}(x) = 1 - (1-x)^{1/3} \quad (13)$$

式(13)中,  $G_{FP}(x)$  为表面反应控制时转化率对应的

函数。

式(12)两边求导

$$dx/dt = [(3k_s C_{(H_2S)_0})/(\rho_m R_0)] \cdot (1-x)^{2/3} \quad (14)$$

## 1.3 气膜扩散控制

因氧化铁微粒表面  $H_2S$  体积分数可认为零, 故传质速率为:

$$-dN_{H_2S}/dt = 4\pi R_0^2 k_g C_{(H_2S)_0} \quad (15)$$

式(15)中,  $k_g$  为表观气膜传质系数, mol/(cm<sup>2</sup>·min)。

因

$$\begin{aligned} -dN_{H_2S}/dt &= -3 \cdot (dN_{Fe_2O_3}/dt) \\ &= -12\pi\rho_m r_c^2 \cdot (dr_c/dt) \end{aligned} \quad (16)$$

把式(16)代入式(15), 积分则:

$$t = [(3\rho_m R_0)/(k_g \cdot C_{(H_2S)_0})] \cdot x \quad (17)$$

式(17)求导得:

$$dx/dt = (k_g C_{(H_2S)_0})/(3\rho_m R_0)$$

## 2 实验验证

### 2.1 判断控制步骤

操作条件: 进口  $H_2S$  体积分数为  $4.620 \times 10^{-6}$ , 流量 0.6 L/min, 氧化铁颗粒直径 2~2.5 mm, 样品质量 103 mg, 反应器直径 9 mm。

#### 2.1.1 反应初期情况 由(13)式知:

$$G_{FP}(x) = 1 - (1-x)^{1/3}$$

对实验数据进行处理, 作出  $G_{FP}(x)-t$  趋势曲线。

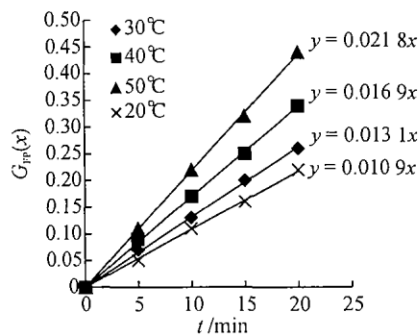


图1 脱硫初期  $G_{FP}(x)-t$  的关系

从图1可见, 反应初期  $G_{FP}(x)$  与  $t$  呈很好的线性关系, 说明脱硫反应初期为表面反应控制。

#### 2.1.2 脱硫末期反应情况 由(9)式知:

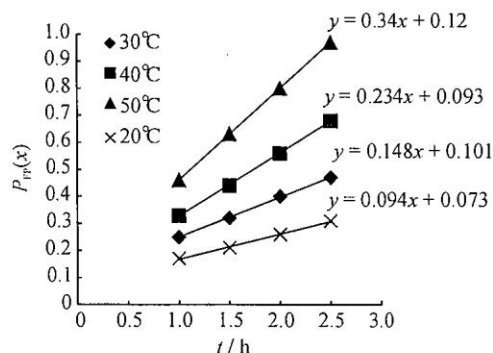
$$P_{FP}(x) = 1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)$$

对实验数据进行处理, 从图2可见, 反应末期  $P_{FP}(x)$  与  $t$  呈线性关系, 脱硫末期是内扩散控制。

### 2.2 拟合活化能

#### 2.2.1 脱硫初期活化能 由(12)式知:

$$t = [(3\rho_m R_0)/(k_s C_{(H_2S)})] \cdot [1 - (1-x)^{1/3}]$$

图2 脱硫后期  $P_{FP}(x)-t$  的关系

若设图2中直线的斜率为  $C_1$ , 则:

$$C_1 = (k_s C_{H_2S}) / (3\rho_m R_0) \quad (18)$$

$$\text{故: } -\ln C_1 = -\ln k_s - \ln [C_{H_2S} / (3\rho_m R_0)] \quad (19)$$

由 Arrhenius 方程

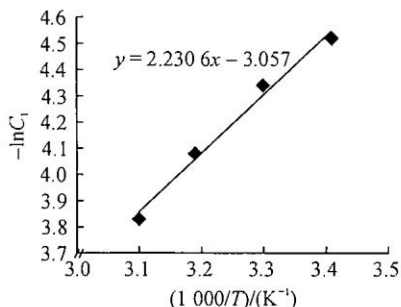
$$\ln k_s = -E_a / (RT) + B_1 \quad (20)$$

把式(20)代入式(19),

则:

$$-\ln C_1 = E_a / (RT) - B_1 - \ln [C_{H_2S} / (3\rho_m R_0)] \quad (21)$$

式(21)中,  $E_a$  为表面反应活化能, kJ/mol;  $B_1$ 、 $C_{H_2S}$ 、 $\rho_m$  和  $R_0$  为定值。由图3回归直线斜率, 计算出  $E_a$  为 18.54 kJ/mol。

图3  $-\ln C_1$  与  $1/T$  的关系

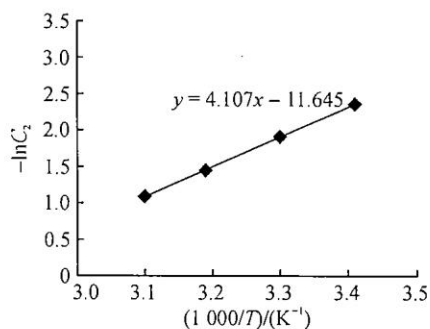
2.2.2 脱硫末期活化能 由式(8)知:

$$t = [( \rho_m R_0^2 ) / ( 2 D_e C_{H_2S} )] \cdot [ 1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) ]$$

同初期回归原理, 对图4数据进行整理得末期扩散控制活化能  $E_p$  是 34.15 kJ/mol。

### 3 结 语

收缩核模型能解释无氧低水工况常温氧化铁脱

图4  $-\ln C_2$  与  $1/T$  的关系

硫过程, 结果说明, 反应初末期控制转移, 初期表面反应控制, 末期扩散控制, 初期活化能  $E_s$  为 18.54 kJ/mol, 末期  $E_p$  是 34.15 kJ/mol。

本文仅考虑了反应初末期的动力学, 对工业应用有重要指导意义的中期变化过程还不清楚, 有待深入研究。

### 参考文献:

- [1] 巩志坚, 田原宇, 李文华, 等. 氧化铁的制备原理及脱硫活性研究[J]. 煤炭转化, 2006, 29(3): 75-78.
- [2] 杨艳, 童仕唐. 常温氧化铁脱硫剂研究进展[J]. 煤气与热力, 2001, 22(4): 326-331.
- [3] 郭汉贤, 苗茂谦, 孙明清, 等. TGF 常温氧化铁脱硫反应模型及过程特点[J]. 煤气与热力, 1996, 16(4): 7-10.
- [4] 彭勇. 低水工况常温氧化铁精脱硫剂的研制[J]. 安徽化工, 2005, 31(3): 17-20.
- [5] 金国杰, 樊惠玲, 李春虎, 等. 氧化锌脱硫中氢和氧的双气氛效应及动力学研究[J]. 燃料化学学报, 2003, 32(4): 329-333.
- [6] 郭汉贤, 樊惠玲, 李彦旭. 金属氧化物脱硫/固硫反应动力学中的补偿效应[J]. 化学学报, 2002, 60(10): 1806-1810.
- [7] PARK J Y. Octave Levenspiel[J]. Chem Eng Sci, 1995, 30: 1207-1214.
- [8] 袁渭康, 朱开宏. 化学反应工程分析[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 1995: 230-236.
- [9] 郭汉贤. 应用化工动力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 195.