

栲胶脱硫过程中单质硫生成机理

张卫帅¹, 董跃^{2,3}, 凌开成¹, 李逢玲¹, 王顺华¹, 牛艳霞¹

(1. 太原理工大学 化学化工学院, 山西 太原 030024

2. 太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 太原 030024

3. 太原重工股份有限公司 煤化工设备分公司, 山西 太原 030024)

摘要: 采用循环伏安法研究了栲胶脱硫过程中 HS 和 V⁵⁺ 之间的氧化还原反应。实验结果表明: 在栲胶脱硫过程中, HS 和 V⁵⁺ 之间的反应有多硫离子 S₂²⁻ 生成, 多硫离子是反应过程中的活性中间产物, 其进一步转化可生成单质硫 S₈。随着反应物 V⁵⁺ 浓度的增加, 单质硫的生成速率增加。最后, 提出了一种硫氢根 HS 和 V⁵⁺ 反应生成单质硫 S₈ 的自由基机理。

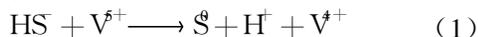
关键词: 栲胶脱硫; 多硫离子; 单质硫; 自由基机理

中图分类号: TQ546.5

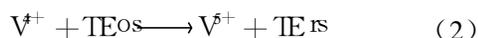
文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)02-0060-04

栲胶脱硫工艺是一种脱除各种燃料气中 H₂S 气体的湿法脱硫工艺, 其本质就是将燃料气中的 H₂S 转化为固态的单质硫。理论上, 工艺过程只消耗空气中的氧气, 而其他物料如碱、钒及栲胶等组分均可循环再生, 且无任何副反应, 无污染物排放。实际生产中, 栲胶脱硫的反应机理很复杂, 且存在着许多副反应, 副产物的生成将影响栲胶脱硫液的性质, 并进一步影响脱硫效率和操作稳定性^[1]。各种燃料气中 H₂S 首先被碱液吸收, 生成 HS⁻, 然后通过氧化剂氧化生成单质硫, 最后通过分离过程排出脱硫系统。通常认为, H₂S 气体被碱液吸收后生成的 HS⁻ 与氧化剂 V⁵⁺ 反应是栲胶脱硫技术的核心^[2]。栲胶脱硫法以 V⁵⁺ 作为催化剂, 栲胶作为助催化剂。硫单质的生成过程如下:



此时还原态 V⁴⁺ 被栲胶氧化再生后作为催化剂返回反应系统, 还原态栲胶则被空气中的氧气氧化返回系统。



式(2)和式(3)中, TE^{os}为醌态栲胶, TE^{rs}为酚态栲胶。

反应(1)中虽然单质硫 S₈ 氧化价态为 0 价, 但是此反应并不能反映单质硫真实的生成过程。单质硫绝大部分是稳定的环状 S₈, 它是以多硫离子或多硫单质为中间产物一步一步生成的。研究发现 HS⁻ 与 V⁵⁺ 2 种溶液混合后, 溶液瞬间变为黄色, 数秒后变为深棕色, 30 min 后在容器底部发现乳黄色沉淀, 经 XRD 分析, 该沉淀为具有稳定结构的环状单质硫 S₈^[3]。多硫离子 S₂²⁻ 的水溶液呈黄色, 且随着 x 值的增加, 溶液颜色逐渐由浅黄色变为橙色^[4]。因此, 可以认为 HS⁻ 与 V⁵⁺ 的反应中很可能有多硫离子生成。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验用试剂为 KCl, NaVO₃ · 2H₂O, Na₂S · 9H₂O, Na₂CO₃ 和 NaHCO₃, 均为分析纯; 循环伏安测定使用 EC2 Lab 软件控制的多通道 Princeton VMP3 电化学系统, 采用三电极体系: 铂丝为对电极, 饱和

收稿日期: 2010-11-30

基金项目: 山西省科技攻关项目 (2007032039)

作者简介: 张卫帅 (1985-) 男, 河南巩义人, 在读硕士, 主要从事湿法脱硫技术方面的研究。通讯作者: 凌开成。Email: lngkc@tyut.edu.cn

甘汞电极为参比电极, M-01型悬汞电极为工作电极。

1.2 溶液配制

(1) KC电解液的配制

用新煮沸的蒸馏水溶解一定量的 KCl 浓度 0.1 mol/L 和 0.5 mol/L 备用。

(2) 电解缓冲溶液的配制

用 KCl 电解液溶解 2 g/L N_2CO_3 和 20 g/L $NaHCO_3$, 振荡至完全溶解, 备用; 经测定, 溶液 pH 值为 8.84 。

(3) HS^- 和 S^{2-} 溶液配制

称取一定量的 $N_2S \cdot 9H_2O$ 和 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 用步骤 2 中的电解缓冲溶液溶解, 备用。

(4) 单质硫 S_8 溶液配制

称取过量的单质硫 S_8 用步骤 2 中的电解缓冲溶液溶解, 待溶解完全时, 过滤备用。

(5) 多硫离子 S_x^{2-} 溶液的配制

移取一定体积的 HS^- 储备液, 按照一定的物质的量比 (S^0/S^-) 加入单质硫, N_2 保护和 $50^\circ C$ 条件下在恒温水浴中反应 16 h 之后在 N_2 保护下快速过滤除去多余的单质硫^[5]。多硫离子的生成反应为:



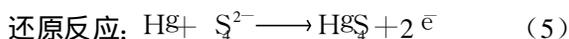
1.3 实验步骤

取一定体积的待测液置于石英杯中, 10 s 后采用 $VMP3$ 电化学系统使用伏安循环法扫描 3 圈; 量取一定比例的 2 种反应液加入石英杯, 振荡 10 s 后进行循环伏安检测。所有溶液测试前均在 -0.1 V 电位下极化 5 s 。

2 结果与讨论

2.1 扫描速率的影响

以多硫离子 (S_x^{2-}) 为研究对象, 通过实验分别考查了不同扫描速率对试验结果的影响, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 随着扫描速率的增加, 电流峰极值增加, 特征电位向负值方向移动。同时, 较高的扫描速率使电流峰呈现高且窄的形状, 这有利于相近电流峰的分离, 因此, 在后续的实验中选择扫描速率为 1000 mV/s 。通过分析可知 S_x^{2-} 的电位电极反应如下:



其中氧化反应式 (7) 为特征氧化反应, 相应特征氧化电位为 -0.586 V 左右。

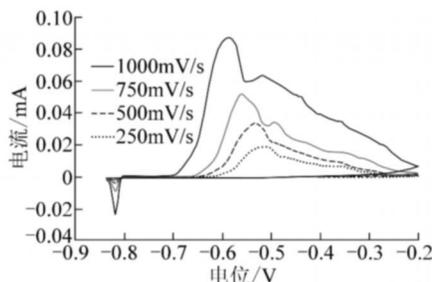
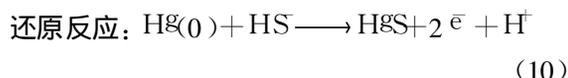
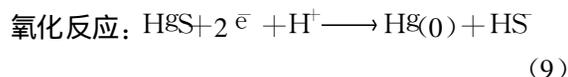
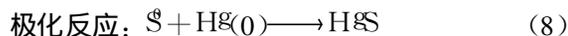


图 1 S_4^{2-} 在不同扫描速率下的伏安循环

2.2 溶液电解质强度的影响

以 S_8 的水溶液为研究对象, 考查溶液电解质强度对实验结果的影响。图 2 给出了 0.05 mol/L 和 0.1 mol/L KCl 电解缓冲液中, 单质硫 S_8 在悬汞电极的伏安循环。由图 2 可知, 0.1 mol/L KCl 电解缓冲液中单质硫 S_8 的反应峰明显高于 0.05 mol/L KCl 电解缓冲液中的反应峰。这是因为电解质浓度的增加提高了溶液的导电性能, 促使电流峰高且窄, 这将便于某些相近峰的分离, 因此, 后续实验中选用 0.1 mol/L KCl 电解缓冲液作为实验溶剂。实验条件下, 水溶液中 S_8 的电极反应为:



单质硫 S_8 中每一个硫元素的价态均为 0 因此, 将其写做 " S ". 通过式 (9) 的氧化反应在循环伏安图中的位置可知水溶液中 S_8 的氧化电位在 -0.572 V 附近, 通过与已知文献数据 [6] 的对比显示此实验方法是可行和可靠的。

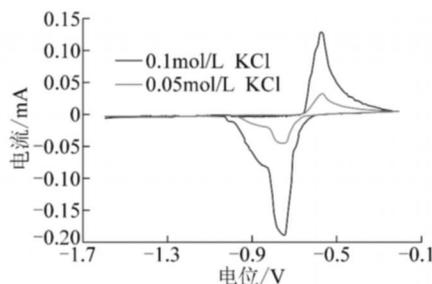


图 2 不同浓度电解质缓冲 S_8 -水体系伏安循环

2.3 其它几种反应物的伏安循环

在 1000 mV/ 的扫描速率和 0.1 mol/L KC 电解缓冲液条件下, 实验测定了溶液中 V^{5+} 和 HS^- 的循环伏安电位, 结果如图 3、图 4 所示。

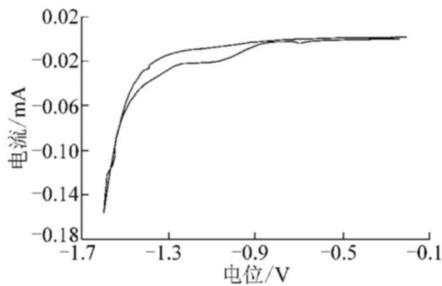


图 3 V^{5+} 的伏安循环 (浓度 10^{-3} mol/L)

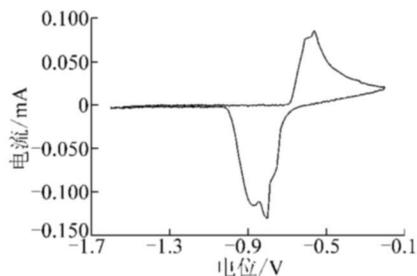


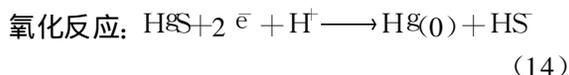
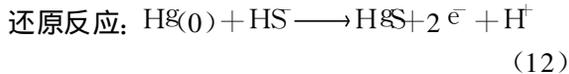
图 4 HS^- 的伏安循环电位 (浓度 10^{-3} mol/L)

栲胶脱硫过程在 pH 为 8.5~9.5 的 $Na_2CO_3/NaHCO_3$ 缓冲溶液体系中进行, 此条件下 V^{5+} 的主要存在形式为 $HV_2O_3^{3-}$, 并存在以下反应平衡^[7-8]:



从图 3 中可以看出 V^{5+} 在悬汞电极及实验条件下未发生电极反应, 因此, V^{5+} 参与反应的循环伏安中也不会出现 V^{5+} 的氧化峰。

图 4 是浓度 1×10^{-3} mol/L HS^- 溶液的伏安循环电位, 其电极反应为:



通过式 (14) 在循环伏安图中的位置可知水溶液中 HS^- 的氧化电位在 -0.562 V 附近, 通过与已知文献数据 [6] 的对比也显示此实验方法是可行和可靠的。

2.4 V^{5+} 和 HS^- 的反应研究

采用伏安循环法测定了不同 HS^-/V^{5+} 反应体系中 10 秒的反应产物, 结果如图 5、图 6 所示。图 5 为 $n(HS^-):n(V^{5+})=1:1$ 的 HS^- 和 V^{5+} 的反应体

系伏安循环, 图 5 中只有一种悬汞电极响应氧化峰, 通过对比单一物质特征氧化峰电位显示该物质是 S_2^{2-} 。图 6 是 $n(HS^-):n(V^{5+})=1:10$ 的 HS^- 和 V^{5+} 的反应体系伏安循环, 图 6 中从高电位到低电位的 3 个氧化电流峰的电位分别是 -0.507 V、 -0.564 V 和 -0.628 V 由不同物质的特征氧化电位确定电流峰对应物质从高电位到低电位依次是 $S_4O_6^{2-}$ 、 S_0 和 S_2^{2-} 。从图 5、图 6 的对比可以看出, 多硫离子进一步转化生成单质硫 S_0 , 而且随着反应体系中 V^{5+} 浓度的增加, 单质硫 S_0 的生成速率加快, 但是也促进了副产物 $S_4O_6^{2-}$ 的生成。

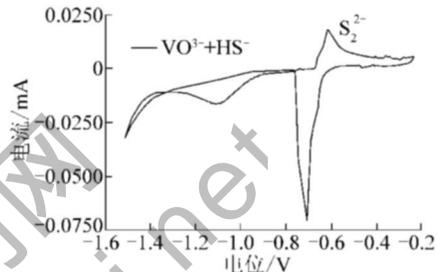


图 5 $n(HS^-):n(V^{5+})=1:1$ 的反应体系伏安循环

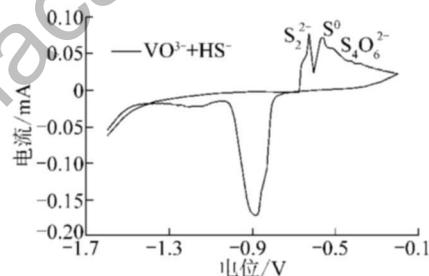


图 6 $n(HS^-):n(V^{5+})=1:10$ 反应体系的伏安循环

2.5 单质硫 S_0 生成机理

单质硫 S_0 由 HS^- 在催化剂 V^{5+} 的氧化作用下生成, 通过对 HS^- 和 V^{5+} 的反应研究可知, 在此反应过程中有多硫离子 S_2^{2-} 生成。同时, 催化剂钒作为过渡态金属, 是单电子转移氧化剂, 其在氧化反应中每一步只能获得 1 个电子, 而被氧化物质每一步也只会失去 1 个电子。由此可知, 从 HS^- 到稳定的环状 S_0 是多步氧化的结果, 且在多步氧化过程中会生成很多中间产物多硫离子 S_2^{2-} 。另外, 栲胶脱硫工艺中的主催化剂是过渡金属 V^{5+} , 一般过渡金属参与的反应机理是自由基反应^[9]。因此, 单质硫 S_0 生成反应式 (1) 的实际反应机理如下:

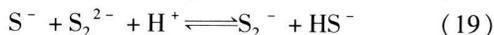
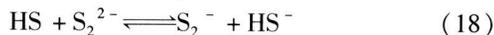
首先, HS^- 在 V^{5+} 的氧化作用下失去 1 个电子, 生成硫氢根自由基:



同时在溶液中存在如下平衡:



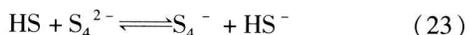
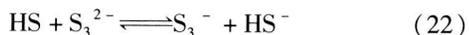
单硫根自由基生成以后,将会发生以下反应:



在溶液中, S_2^- 可以自身反应生成 S_4^{2-} 或和 S^- 反应生成三硫离子 S_3^{2-} :



类似的反应继续进行将生成链更长的多硫离子自由基和多硫离子:



当溶液中有多硫离子 S_9^{2-} 存在时,会发生以下反应:



通过反应式(27),栲胶脱硫过程中的 HS^- 最终生成稳定的环状结构产物单质硫 S_8 。

3 结 语

(1) 循环伏安法测定过程中,较大的扫描速率和电解质浓度会增加氧化峰的电流值,使电位图中电流峰呈现高而窄的形状,这将有利于相近氧化峰的分离。

(2) 在栲胶脱硫过程 HS^- 和 V^{5+} 之间的反应有多硫离子生成,多硫离子是反应过程中的活性中间产物,其进一步转化可生成 S_8 结构的单质硫。而

且,随着反应物 V^{5+} 浓度的增加,单质硫的生成速率加快。

(3) 根据相关实验条件和实验结果提出了一种 HS^- 和 V^{5+} 反应生成单质硫 S_8 的自由基机理。

参考文献:

- [1] 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
- [2] 黄子衍. 栲胶法在焦炉气脱硫中的应用[J]. 煤化工, 2004(2): 32(2): 52-55
- [3] 牛艳霞. 栲胶脱硫工艺副产物生成机理及影响因素的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2010 79-80
- [4] Teder A. The equilibrium between elementary sulfur and aqueous polysulfide ions[J]. Acta Chem Scand 1971 25 (5): 1722-1728
- [5] Alon Amrani; Zeev Aizenstat Mechanisms of sulfur introduction chemically controlled $\delta^{34}\text{S}$ in print[J]. Organic Geochemistry 2004 35 (11): 1319-1336
- [6] Tim F R Theberge SM, George Luther III Quantifying elemental sulfur (S_8), bisulfide (HS^-) and polysulfides (S_x^{2-}) using a voltammetric method[J]. Analytica Chimica Acta 2000 415(1-2): 175-184
- [7] Vermaire S De Haan R. Influence of sodium carbonate/vanadium concentration ratios on vanadate (V) equilibria and on the reoxidation of V(IV) in a hydrogen sulfide removal process[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research 1988 27(7): 1242-1245
- [8] Post K, Robins R G. Thermodynamic diagrams for the vanadium-water system at 298.15 K[J]. Electrochimica Acta 1976 21(6): 401-405
- [9] 吴越. 催化化学(上册)[M]. 北京: 科学出版社, 1990 54-55

Formation mechanism of elemental sulfur in tannin extract desulfurization process

ZHANG Wei-shuai¹, DONG Yue³, LING Kai-cheng¹, LI Feng-jing¹, WANG Shun-hua¹, NIU Yan-xia¹

(1) College of Chemistry and Chemical Engineering Taiyuan University of Technology Taiyuan 030024 China

(2) College of Environmental Science and Engineering Taiyuan University of Technology Taiyuan 030024 China

(3) Coal Chemical Equipment Subcompany Taiyuan Heavy Industry Co., Ltd., Taiyuan 030024 China

Abstract: The redox reaction between HS^- and V^{5+} in the process of tannin extract desulfurization was investigated by cyclic voltammetry (CV). The results show that HS^- is first oxidized to produce polysulfides (S_x^{2-}) which is reactive intermediate product and will further transform to form elemental sulfur S_8 , and the production rate of elemental sulfur S_8 increases along with increasing the concentration of V^{5+} . Additionally a free radical reaction mechanism which describes the formation of elemental sulfur S_8 from the redox reaction was proposed.

Key words: tannin extract desulfurization; polysulfide ion; elemental sulfur; free radical reaction mechanism