

辽宁省自然科学基金资助项目

沈阳环境工程重点实验室基金资助项目

活性焦制备与应用技术

TECHNOLOGIES OF PREPARATION AND
APPLICATION OF ACTIVATED COKE

冯治宇 著



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS



ISBN 978-7-5611-3572-3



9 787561 135723 >

定价：38.00元

辽宁省自然科学基金资助项目

沈阳环境工程重点实验室基金资助项目

基金编号: 200602001

中国矿业大学北京环境工程研究所环境工程研究所

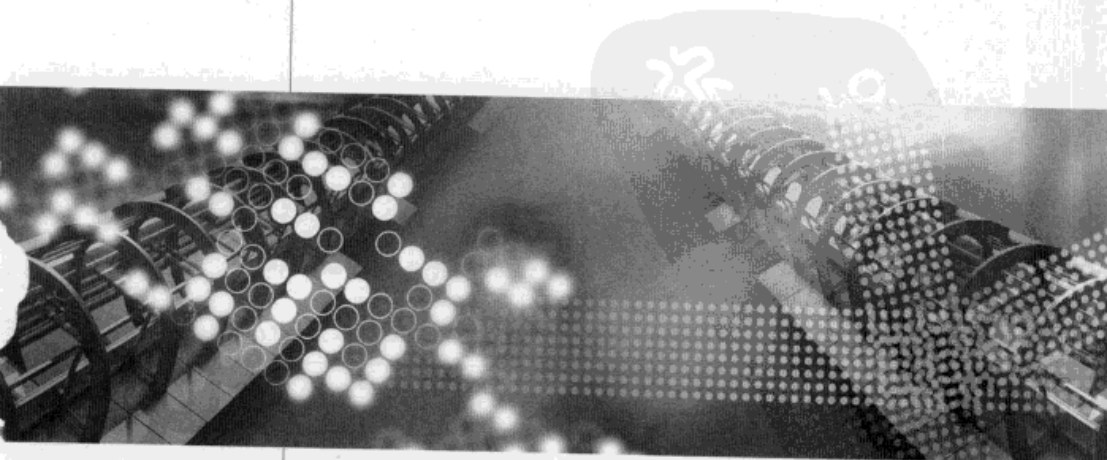
活性焦制备与应用技术

环境工程重点实验室

ISBN 7-311-03573-1

TECHNOLOGIES OF PREPARATION AND
APPLICATION OF ACTIVATED COKE

冯治宇 著



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

活性焦制备与应用技术/冯治宇著. —大连:大连理工大学出版社,2007.9

辽宁省自然科学基金资助项目. 沈阳环境工程重点实验室基金资助项目

ISBN 978-7-5611-3572-3

I. 活… II. 冯… III. 活性炭—炼焦 IV. TQ424.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 055036 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 邮购:0411-84703636 传真:0411-84701466

E-mail: dulp@dulp.cn URL: <http://www.dulp.cn>

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:147mm×210mm
2007 年 9 月第 1 版

印张:8 字数:254 千字
2007 年 9 月第 1 次印刷

责任编辑:于建辉

责任校对:欣 宇

封面设计:宋 蕾

ISBN 978-7-5611-3572-3

定 价:38.00 元

前 言

活性炭是优质的吸附剂,它吸附能力强,化学稳定性好,且可很方便地再生,因此被广泛应用于国防、交通、医药卫生、环境保护等各行各业。其需求量随着社会经济的发展和人们生活水平的提高呈逐年上升的趋势,尤其是近年来国际范围内对环境保护的重视,使得活性炭在环保领域的应用前景十分看好。

活性焦是一种具有吸附剂和催化剂双重性能的粒状物质,它具有活性炭的特点,吸附和催化性能良好,化学性能稳定,能够再生,可重复利用。同时,它又克服了活性炭价格高、机械强度低、易粉碎等缺点。在环境水、气污染治理领域,用活性焦代替活性炭,具有更实际的意义。本书论述了活性焦的制备工艺及活性焦在空气污染控制和水处理领域中的应用技术。本书的材料主要来源是辽宁省科委自然科学基金项目和沈阳环境工程重点实验室开放基金课题《活性焦的研制及活性焦同时脱硫脱氮的研究》的研究结果。

本书论述了制备活性焦的工艺流程、原料配比、工艺条件及其与活性焦性能的关系,介绍了活性焦的再生方法,并以活性焦脱除燃煤烟气中的 SO_2 和 NO_x 为目的,介绍了活性焦改性的原理、方法及适合的催化剂。在活性焦应用技术方面,重点介绍了活性焦脱除燃煤烟气中的 SO_2 和 NO_x 技术。利用活性焦同时脱硫脱氮属于干法技术,该技术没有湿法脱硫的堵塞、废水排放等问题,没有二次污染,无需废水处理装置,克服了湿法处理后烟气不易排放的不足,还能直接采用排烟温度作为脱硫脱氮的反应温度,也没有了选择性非催化还原(SNCR)对温度的过高要求。该工艺还具有建设费用低、运行费用低、脱硫脱氮率高,

并且有除尘功能,可回收高纯硫磺或浓硫酸等特点。利用活性焦脱除燃煤烟气中的 SO_2 和 NO_x (脱硫、脱氮)能有效控制大气污染。

沈阳大学环境工程专业的部分教师、实验室的工作人员以及参与该实验的学生为本书的完成做了许多有益的工作,在此表示由衷的感谢! 沈阳大学对本书的出版提供了极大的支持,在此谨向有关领导表示最诚挚的谢意! 衷心感谢东北大学的胡筱敏教授对本书的审定。另外,在本书的编写过程中参考了国内外最近出版的一些著作,在此向这些著作的作者们表示感谢!

再次感谢所有给予我支持的亲人和朋友!

因编者水平有限,书中缺点和错误在所难免,恳请读者批评指正。

编著者

2007 年 9 月



目 录

第0章 绪 论 /1

第1章 活性焦概述 /7

- 1.1 活性焦与活性炭的比较 /9
- 1.2 活性焦的微晶结构 /11
- 1.3 活性焦的化学组成 /13
 - 1.3.1 活性焦的元素组成 /13
 - 1.3.2 活性焦的有机官能团 /14
 - 1.3.3 活性焦的表面氧化物 /15
- 1.4 活性焦的特性与应用 /16
 - 1.4.1 活性焦的主要特性 /16
 - 1.4.2 活性焦的应用 /17

第2章 活性焦制备基础理论 /21

- 2.1 煤的热解 /23
 - 2.1.1 煤的热解过程 /23
 - 2.1.2 影响煤热解的因素 /25
- 2.2 煤的黏结成焦 /28
 - 2.2.1 煤的黏结成焦过程 /28
 - 2.2.2 煤的黏结成焦机理 /32
- 2.3 实验设计方法 /33
 - 2.3.1 全面实验 /34
 - 2.3.2 正交设计 /37

第3章 活性焦制备 /43

- 3.1 影响活性焦质量的因素 /45
- 3.2 原料选择 /47

新 华 社
PDG

- 3.3 制备工艺流程 /52
- 3.4 制备工艺条件 /53
 - 3.4.1 原料配比 /53
 - 3.4.2 褐煤预处理 /57
 - 3.4.3 褐煤干馏 /59
 - 3.4.4 碳料成型 /64
 - 3.4.5 碳料活化 /67

第4章 活性炭的分析评价 /77

- 4.1 活性炭的密度 /79
- 4.2 活性炭的比表面积 /80
- 4.3 活性炭的碘值 /82
- 4.4 活性炭的苯甲酸吸附量 /83
- 4.5 活性炭的机械强度 /84
- 4.6 活性炭的吸附能力 /84
 - 4.6.1 活性炭的吸附量 /84
 - 4.6.2 活性炭脱硫脱氮性能 /85

第5章 活性炭再生 /89

- 5.1 热再生法 /91
- 5.2 化学药品再生法 /94
- 5.3 电化学再生法 /96
- 5.4 生物再生法 /97
- 5.5 湿式氧化再生法 /98
- 5.6 光催化再生法 /99
- 5.7 超临界萃取再生法 /100
- 5.8 微波辐照再生法 /102
- 5.9 超声波再生法 /103

第6章 活性炭吸附理论 /105

- 6.1 吸附类型 /107
- 6.2 吸附平衡 /110
 - 6.2.1 吸附平衡 /110
 - 6.2.2 吸附等温线与吸附等温式 /111
- 6.3 吸附速率 /119



6.3.1	吸附过程	/119
6.3.2	吸附速率方程	/121
6.4	影响吸附的因素	/123
第7章	活性焦在空气污染控制领域中的应用	/127
7.1	我国的空气污染概况	/129
7.2	烟气脱硫脱氮技术	/136
7.2.1	脱硫技术概述	/136
7.2.2	烟气脱硫	/140
7.2.3	脱氮技术概述	/148
7.2.4	烟气脱氮	/151
7.2.5	联合脱硫脱氮技术概述	/160
7.2.6	联合脱硫脱氮	/162
7.3	活性焦法脱硫脱氮	/174
7.3.1	活性焦法脱硫脱氮特点	/174
7.3.2	影响活性焦法脱硫脱氮效率的因素	/178
7.4	用于脱硫脱氮的活性焦改性	/180
7.4.1	改性方法	/180
7.4.2	用无机盐类催化剂改性	/182
7.4.3	用金属氧化物类催化剂改性	/190
7.5	活性焦脱硫脱氮理论	/195
7.5.1	活性焦脱硫脱氮的过程	/195
7.5.2	活性焦脱硫脱氮的吸附机理	/197
7.5.3	活性焦催化反应机理	/201
7.6	活性焦脱硫脱氮工艺条件	/205
7.6.1	操作条件对活性焦脱硫脱氮性能的影响	/205
7.6.2	各种催化剂改性的活性焦脱硫脱氮性能的比较	/212
7.7	脱硫脱氮活性焦再生	/216
7.7.1	加热再生法	/216
7.7.2	水洗再生法	/218
7.7.3	水蒸气加热再生法	/218
第8章	活性焦在水处理中的应用	/223
8.1	概 述	/225

8.2 饮用水处理 /229

8.3 工业废水处理 /230

8.3.1 染料及印染废水处理 /231

8.3.2 含汞废水的处理 /233

8.3.3 含铬废水的处理 /234

8.3.4 炼油厂废水的处理 /235

8.3.5 造纸废水的处理 /236

参考文献 /239



第 0 章

绪 论

活性炭是孔隙结构发达、比表面积大、吸附能力强的炭制品。1900年,发明了生产活性炭工艺,1909年以木炭为原料开始生产粉状活性炭,在经过了一个多世纪的今天,对活性炭的研究和应用已经有了迅速的发展。

由于活性炭具有吸附力强,表面积大,孔隙结构发达,表面尚有多种官能团,物理、化学性质稳定,可以再生等特点,而广泛应用于国民经济众多领域中。如,在美国活性炭的应用遍及17个行业。特别是活性炭既有吸附作用,又有催化作用,还可以做载体,这是其他吸附剂无法比拟的。

作为工业吸附剂诞生的活性炭,应用如此广泛的重要原因在于其具既有吸附作用,又有催化作用,还可以做载体,并且其物理、化学性质稳定。活性炭与其他吸附剂如硅胶、沸石、活性白土等相比较,具有许多特点:

1. 有较发达的孔隙结构,比表面积大

活性炭之所以表现出其他物质所没有的非常特殊的性质,重要原因之一是由于它具有丰富的微孔结构,孔径范围为 $10^{-9} \sim 10^{-5} \text{ m}$ 。凡作为催化剂用的物质大都较一般物质具有更高程度的微孔结构,活性炭就是其中微孔结构最为发达的催化剂。活性炭的这一特点和其他物质的比较见表0-1。

表 0-1 各种催化剂的比表面、孔隙率和平均微孔半径

催化剂种类	比表面/(m^2/g) [*]	孔隙率/(cm^3/g)	平均微孔半径/(10^{-10} m)
活性炭	500~1 500	0.6~0.8	10~20
硅胶	200~600	~0.40	15~100
氧化铝-氧化铝催化剂	200~500	0.2~0.7	33~150
活性白土	150~225	0.4~0.52	~150
活性氧化铝	175	0.388	45

活性炭具有发达的孔隙结构,除了活性分子筛以外,孔径分布范围较广,具有孔径大小不同的孔隙,能吸附分子大小不同的物质。同时具有大量的微孔,因而比表面积很大,吸附力也大。

2. 表面特性

活性炭的表面性质因活化条件而不同,高温水蒸气活化的活性炭,表面

多含碱性氧化物,而氯化锌活化的活性炭,表面多含酸性氧化物,后者对碱性化合物的吸附能力特别大。活性炭具有的表面化学性质、孔径分布和孔隙形状不同,是活性炭具有选择性吸附的主要原因。

3. 催化性质

活性炭作为接触催化剂用于各种异构化、聚合、氧化和卤化反应中。它的催化活性是由于炭的表面和表面化合物以及灰分等的作用。

4. 化学性质稳定、容易再生

活性炭的化学性质稳定,能耐酸、碱,所以能在较大的酸碱度范围内应用;活性炭不溶于水和其他溶剂,能在水溶液和许多溶剂中使用;活性炭能经受高温高压的作用。正是由于活性炭的化学性质稳定,活性炭在化学工业中常用做催化剂载体,将有催化活性的物质沉积在活性炭上,一起用做催化剂。由于活性炭本身的催化活性,其作用并不限于负载活化剂,它对催化剂的活性、选择性和使用寿命都有重大影响。活性炭具有助催化的作用。

活性炭使用失效时,可用各种方法多次反复再生,使其恢复吸附能力,再用于生产。如果再生得法,可达到原有的吸附水平。

现在,活性炭的吸附剂性能或催化性能不仅应用于工业,而且还应用于环境污染治理领域,环境保护离不开活性炭已逐渐成为人们的共识。活性炭在环境保护中主要应用于如下方面。

① 水处理

在给水净化方面,活性炭主要应用于消除臭味,去除有色物质、游离氯、ABS 及其他有机物。而在处理工业废水中,活性炭广泛应用于处理石油精制废水、石油化工废水、印染废水、制药废水等。此外,活性炭还可用于工业用水(如高纯度水)的处理及城市污水的处理。

② 废气治理

活性炭在大气污染的防治,如生活环境的空气污染、烟气脱硫以及汽车尾气处理等方面,具有重要作用。特别是活性炭作为一种催化剂及催化剂的载体在大气污染治理方面受到了越来越多的关注。以活性炭用于排烟脱硫为例,烟气中的 SO_2 首先由于活性炭的催化作用被氧化再和水结合生成硫酸,但与通常的气相催化反应不同,反应生成物硫酸积聚在活性炭细孔内,另一方面,又不显著影响催化作用,正因为活性炭具有这种特性,所以在

应用时可以周期性地运转。

由于活性炭具有复合机能的作用及其物理、化学的稳定性,近年来对于活性炭的研究越来越多,尤其是研制廉价高效、机械性能好的活性炭类吸附剂,正日益受到广泛的注意。活性炭类吸附剂可以通过各种炭质材料进行炭化、活化处理来制造。但随着原料和制造方法的不同,活性炭的吸附性能或催化性能也有很大的差别。选择合适的原料和工艺条件,能够制造出具有适于各种用途的活性炭类吸附剂。

日本于 20 世纪 60 年代中期开始了活性炭烟气脱硫研究。20 世纪 70 年代中期,德国鲁奇公司和日本的日立公司,先后开发出可以吸除 SO_2 的活性炭,并用于烟气脱硫。日本三菱公司开发了流化床活性炭烟气联合脱硫脱氮工艺, SO_2 脱除率达到 90% 以上, NO_x 脱除率达到 80% 以上。由于用于脱硫的活性炭造价高和脱硫的工艺流程复杂,使这项技术的推广受到限制。在我国,中科院大连化物所先后采用了加碘活性炭和糠醛渣活性炭做吸附剂,进行了脱硫研究。并分别在湖北的松木坪电厂和四川的豆坝电厂进行了烟气量为 $5\,000\text{ m}^3/\text{h}$ 的燃煤锅炉活性炭烟气脱硫实验。该工艺设备腐蚀较严重,活性炭吸附塔的床阻力较大,活性炭的价格较高、机械强度差,从而限制了该工艺的推广与应用。

与其他 FGD 工艺相比,活性炭吸附法烟气脱硫是唯一一种能脱除烟气中每一种杂质的方法,其中包括 SO_2 、氮氧化物、烟尘粒子、汞、二噁英、呋喃、重金属、挥发分有机物及其他微量元素。随着人们对环境保护的重视,活性炭脱硫脱氮研究又受到了关注。

活性炭的生产,由于其原料来源,特别是工艺条件要求较高,因此,活性炭的价格较昂贵,而在干法脱硫脱氮中,由于吸附剂需要再生,对于吸附剂的机械强度,耐磨抗压性能等均有很高的要求。干式吸附法的吸附剂活性炭的价格较昂贵,机械强度较低,在再生过程中易粉碎。为了克服活性炭机械强度低、易粉碎的缺点,德国 BF(Bershan-Forschung)公司最早开始了活性焦的开发研究,并于 1980 年用长焰煤或气煤开发出了烟气脱硫用活性焦。日本在 1995 年发表了烟气同时脱硫脱硝用活性焦的制造方法专利。现在德国(BF)和日本住友重工分别开发出两种使用活性焦的烟道气干法脱硫工艺,是采用移动床吸附-加热再生法,该工艺运行可靠性及适用性高,可同时脱氮、除尘、脱除卤化物、重金属、飘尘等污染物,无水消耗,能耗低,副产品为易于储存、运输、市场较好的硫磺,已发展为成熟工艺。德国开发

的 Lurgi 法活性焦脱硫属于水洗再生工艺,需用大量水,得到的硫酸浓度低,脱硫效率也较低,只适用于处理量小、二氧化硫浓度较低情况下的烟气脱硫。美国开发的 Westvac 法工艺比较特殊,是在 $65\sim 149\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的情况下,活性炭在多段流化床内脱除烟气中的 SO_2 。然后在 $149\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时用 H_2S 直接与活性炭微孔内的硫酸反应再生。该方法只适用于小规模、低浓度 SO_2 烟气处理。

国外只有德国(BF)公司和日本三井矿业(MMC)生产活性焦,价格昂贵,每吨为 $800\sim 1\,000$ 美元。因此,虽然活性焦脱硫技术已成为比较成熟的工业技术,但由于活性焦比较昂贵,限制了活性焦脱硫工艺在我国的推广应用。因此我国应开发出价格低廉的活性焦。近年来国内的许多专家学者致力于此方面的研究,并取得了一定的成果。清华大学热能工程研究所与中科院山西煤炭化学研究所的张守玉、王洋等联合,分别用大同煤和彬县煤进行了活性焦的研制。王继生用年轻煤制备了活性焦。

活性焦除了可以用于烟气脱硫脱氮外,还可以用于废水的处理。活性炭吸附法处理废水是废水深度处理的常用方法,已经成为一种不可缺少的工艺技术,活性焦代替活性炭处理废水,不但在技术上可行,而且在经济上与活性炭吸附法相比具有很大的优势。

第 1 章

活性焦概述

- 1.1 活性焦与活性炭的比较
- 1.2 活性焦的微晶结构
- 1.3 活性焦的化学组成
- 1.4 活性焦的特性与应用