

炭法吸附烟气净化硫回收技术进展 及应用前景

高继贤,王铁峰,王金福
(清华大学化学工程系,北京 100084)

摘要:在众多的烟气脱硫工艺中,炭法吸附烟气净化硫回收技术作为一种可资源化技术,引起了国内外学术界及工业界的瞩目。作为一种具有发展前景的可资源化脱硫回收技术,国内外对其基础和工艺,包括吸附剂、吸附机理、吸脱附动力学和吸脱附工艺等进行了广泛的研究开发,并取得了巨大进展。指出烟气脱硫发展趋势是开发大通量、低压降、连续化、自动化、资源化、低成本的新工艺。

关键词:烟气脱硫(FGD);炭法吸附;硫回收;可资源化技术;基础和工艺

中图分类号:X701.3;X511;TQ028.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)10-0031-04

Technological progress and application prospect of adsorptive flue gas desulphurization and recovery by carbonaceous adsorbent

GAO Ji-xian, WANG Tie-feng, WANG Jin-fu

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Among various FGD technologies, the adsorptive flue gas desulphurization (FGD) and recovery by carbon materials is an important technology and has drawn much attention from the academic and industrial researchers. As a technology having good development prospect and the characteristic of sulfur dioxide recovery, much work has been carried out on its fundamental and process research, including studies on adsorbent, adsorption mechanism, adsorption and desorption kinetics, adsorption and desorption technologies, and much progress has been made. Its trend is to develop new technologies with high flux capacity, low pressure drop, continuous operation and regeneration, resource recovery and low cost.

Key words: flue gas desulphurization (FGD); adsorption by carbon materials; sulfur recovery; circulatory resource utilization technology; fundamental and technological research

近现代以来,煤炭等化石燃料长期在能源结构中占据重要地位,燃煤电厂、冶炼厂排放的废气中含有的氮、硫氧化物对大气污染和酸沉降形成了环境公害。为治理二氧化硫排放造成的环境公害,烟气脱硫(flue gas desulphurization, FGD)技术与产业应运而生。在各种脱硫方法中,吸附回收法是一种既能治理大气硫污染,又能回收硫资源的可资源化技术,符合循环经济的特点,适合我国富煤贫硫的国情,值得大力发展。本文介绍该技术的基础与工艺研究。

1 背景

能源消耗、废气排放和环境污染是伴随着近现代工业发展而产生和发展的。进入 21 世纪,电力、能源和环境问题更加突出,已引起了世界各国的高度重视,并纷纷采取措施实现可持续发展战略。为了减排 SO₂,遏制酸雨的危害和蔓延,烟气脱硫技术

与产业得到了迅速发展,其中以石灰/石灰石-石膏钙基湿法工艺为主,占全球脱硫市场的 80% 左右。其余的还有镁法、钠法、海水法以及炭基吸附回收法等。

由于我国的一次能源以煤为主,导致我国的大气硫污染属于典型的煤烟型污染。在我国的能源消费结构中,煤占 75%,在商品煤中 80% 用作燃料。大气中 90% 的 SO₂ 来自煤的燃烧,而其中的 55% 左右来自火电厂。我国 SO₂ 的年排放总量已从 1985 年的 1 324.0 万 t 增长到 2005 年的 2 549.3 万 t,可见,我国大气硫污染形势十分严峻。另一方面,我国贫硫,每年需要花费巨资从国外进口大量硫磺,进口数量已从 1994 年的 17.82 万 t 增长到 2005 年的 830 万 t^[1-5]。因此,对烟气进行脱硫回收 SO₂、硫磺和硫酸,达到资源化利用,具有重要的经济和社会价值。

炭法吸附脱硫回收技术是一种具有循环经济理

收稿日期:2006-05-15;修回日期:2006-08-04

作者简介:高继贤(1978-),男,博士生;王金福(1957-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事能源化工、多相反应工程与工艺方面的研究,通讯联系人,010-62785464, wangjf@flotu.org。

念的可资源化 FGD 技术,德国、日本对其进行的研究较为系统,美国和中国也对其进行了部分研究。总体来讲,目前吸附法脱硫回收工艺的研究还不够深入,需要在现有工作的基础上进一步深入研究开发更加成熟、经济的吸附工艺和设备,以满足社会经济和环保的需求。

2 基础研究

2.1 炭法脱硫吸附剂

脱硫吸附剂是烟气脱硫技术工业应用的重要组成部分,包括炭基吸附剂和金属氧化物吸附剂两大类。炭基脱硫吸附剂主要有活性炭、活性焦、活性碳纤维、活性半焦、炭分子筛、膨胀石墨等,国内外研究者对其进行了广泛深入的研究开发,其中以活性炭和活性焦为主。刘勇军^[7]、Chattopadhyaya^[8]、彭会清等^[9]对不同的炭基脱硫吸附剂进行了综述和研究。

一般商用炭基脱硫吸附剂的共同点是有发达的孔隙结构和各种官能团,提供对烟气中 SO_2 吸附和催化氧化的活性中心,同时兼顾再生难易、机械强度、原料与售价等因素。通过改善其孔隙结构和表面化学特性,可提高吸附硫容。据此研制出磺炭、氮炭、渣炭、活性碳纤维、负载金属离子活性炭等吸附剂。其中,我国山西新华化工厂生产的 ZL100 型脱硫脱硝用大颗粒活性炭(Φ 10 mm 柱状炭)、煤炭科学研究总院研发的活性焦、日本和德国研制的活性焦等已在吸附法烟气脱硫回收工业上得到了应用。

2.2 吸附机理

深入认识 SO_2 在炭基吸附剂上的吸附机理,是进行吸附剂开发、动力学研究、工艺设计和烟气脱硫的重要基础。程振民等^[10]提出了在水蒸气存在下 SO_2 在活性炭吸附剂上被氧化的 3 种可能的反应机理。张守玉^[11]对煤制活性焦吸附 SO_2 的机理进行了深入细致的研究,发展了前人提出的机理。刘义^[12]对一种活性炭的孔隙结构、吸附位、干态和湿态机理、水在吸附中的作用进行了研究,提出了吸附反应空间的概念。唐强^[13]研究了 SO_2 和 NO_x 的竞争吸附机理。Mochida 等^[14]给出了 O_2 和水蒸气存在下 SO_2 在炭基吸附剂上的吸附机理,其主要观点是 SO_2 在活性炭材料上发生吸附、催化氧化、水合、再生等几个环节。Lizzio 等^[15]提出了 SO_2 和 O_2 竞争活性位的理论,并研究了竞争机理。Raymundo-Pinero 等^[16]应用程序升温脱附法研究了 SO_2 在活性炭和活性碳纤维上的氧化机理。

2.3 吸附动力学

吸附动力学是研究吸附速率和设计吸附塔(器)的基础,包括本征动力学和宏观动力学,其中本征动力学方程的建立多基于机理模型,其次通过经典吸附公式或经验公式关联。穿透曲线属于床层动力学的范畴,可据此得到平衡硫容、穿透硫容和穿透时间等吸附塔设计的重要数据,是吸附科学与技术的重要内容。

国内外学者对炭法吸附脱硫动力学进行了研究,在不同体系和炭基吸附剂上对吸附动力学进行了探讨。最普遍的是用反应动力学的方法处理有化学吸附的动力学,用 Langmuir-Hinshelwood(L-H)机理模型与 Rideal-Eley(R-E)机理模型对含 SO_2 的模拟烟气在炭基吸附剂上的吸附动力学行为进行推导关联,并用统计检验筛选动力学模型。另一种方法是用经典的吸附速率公式^[17](如 Langmuir 速率方程、Elovich 速率方程和 Banham 速率方程)进行设计实验并关联实验数据和方程参数,或者用半经验吸附速率公式如鮫岛公式或者饭岛公式进行关联,研究的模拟烟气以 $\text{SO}_2-\text{O}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 体系和 $\text{SO}_2-\text{O}_2-\text{N}_2$ 体系为主。

Gaur 等^[18]对 $\text{SO}_2-\text{O}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 在活性碳纤维上的吸附动力学进行了研究,对前人的动力学研究成果进行了综述,并从吸附反应机理出发,推导出动力学方程式。Roizard 等^[19]分别用 L-H 机理模型、R-E 机理模型和经验的幂函数模型对 $\text{SO}_2-\text{O}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 体系中 SO_2 在炭基吸附剂上的吸附反应动力学进行了研究,通过筛选舍弃了用 R-E 机理得到的动力学方程,选择保留了用 L-H 机理得到的动力学方程。Mochida 等^[20]用 R-E 机理模型和经验的幂函数方程分别模拟和关联了 $\text{SO}_2-\text{O}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 在处理过的炭基吸附剂上 SO_2 的吸附动力学方程。程振民等^[21]应用 L-H 机理模型对 $\text{SO}_2-\text{O}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 体系的反应动力学进行了研究,指出活性炭表面存在 2 类不同的活性中心,并得到了分段的动力学方程式。李永祥^[22]深入细致地研究了烟气中 SO_2 在活性炭表面的吸附催化氧化动力学。陈军辉^[23]研究了 $\text{SO}_2-\text{O}_2-\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 体系中的 SO_2 在活性碳纤维上的本征动力学和颗粒级宏观动力学,关联了实验数据,得到了本征动力学方程和宏观动力学方程。

3 工艺研究

3.1 典型工艺的分类与评价

3.1.1 工艺分类

炭法吸附脱硫回收的典型工艺可以按照不同的

方式进行分类,主要是从再生方式和吸附设备上分类:按照再生方式可以分为加热再生、水(酸)洗再生和还原再生;按照吸附设备可以分为固定床、移动床、流化床、旋转床和滴流床等设备类型,其中研究和应用较多的是固定床和移动床吸附设备。表1和表2分别是按照再生方式和吸附设备对工艺进行的分类总结^[7,24-29]。

表1 按照再生方式分类的炭法吸附烟气脱硫回收工艺

再生方式	工艺国别	工艺名称
加热再生	德国	净气法(Reinluft)
	德国	采矿研究院法(Bergbau-Forschung)
	德国	BF-Uhde法
	日本	日立造船法(Hitachi Zoosen Ltd. Co.)
	日本	住友-关电法
	中国	煤科总院-南自-宏福活性炭法
水(酸)洗再生	德国	鲁奇活性炭制酸法(Lurgi Sulfacid)
	德国	采矿研究院法(Bergbau-Forschung)
	日本	日立-东电法(Hitachi-Tokyo)
	日本	旋转淋浴法-化研法
	日本	竹内法(Takeuchi)
	中国	大连化物所-湖北松木坪法
还原再生	中国	四川豆坝电厂磷铵肥法(PAFP)
	美国	韦斯特瓦科炭吸附法(Westvaco Co.)
	美国	劳伦斯贝克实验室合成气法
	荷兰	壳牌石油公司甲烷还原法(Shell)
	德国	BF-Uhde 氢法
		一氧化碳还原法
		城市煤气法
		炭还原法

表2 按照吸附设备对炭法吸附脱硫回收的工艺

吸附设备	国家	工艺名称
固定床吸附塔(器)	德国	鲁奇活性炭制酸法(Lurgi Sulfacid)
	日本	日本日立-东电法
	中国	大连化物所-湖北松木坪法
	中国	四川豆坝电厂磷铵肥法(PAFP)
移动床吸附塔(器)	德国	净气法(Reinluft)
	德国	采矿研究院法(Bergbau-Forschung)
	德国	BF-Uhde法
	德国-日本	Mitsui-BF法
	日本	日立造船法
	日本	住友-关电法
流化床吸附塔(器)	中国	煤科总院-南自-宏福活性炭法
	美国	韦斯特瓦科炭吸附法(Westvaco Co.)
旋转床吸附塔(器)	日本	日本化研法(旋转淋浴法)
滴流床吸附(收)塔(器)		研究开发中(未见工业化报道)

3.1.2 工艺评价

炭法吸附脱硫工艺按再生方式可分为加热再生、洗涤再生和还原再生,各方式各有其特点和优缺点。加热再生可以得到富含SO₂的气体,用来生产液体SO₂、硫酸或单质硫,附加值较高;再生时用高温蒸汽、惰性气体或其他加热介质吹扫,可以节水、大流量运行,但是加热再生需要控制活性炭(焦)的着火点,活性炭由于脱硫反应的消耗而需要定期补充。洗涤再生是用水或稀硫酸洗出活性炭微孔中的H₂SO₄,得到的稀硫酸可以广泛用于化工、炼钢、化肥等行业;其主要问题是腐蚀严重,稀硫酸浓缩困难,经济附加值不高。还原再生是把硫酸还原为H₂S或元素硫,得到的单质硫易于储存运输,可以按照需求加工成各种产品或用于硫酸行业,但是需要的还原气体来源受到限制,并且可能产生导致二次污染的气体。

按吸附设备主要有固定床、移动床、流化床、旋转床和三相床,工业上应用较多的是固定床和移动床。固定床吸附塔(器)吸附再生工艺存在通量小、不连续、高压降、再生切换频繁等问题,限制了其大规模应用。移动床吸附塔(器)工艺可以连续运行,吸附剂可以连续再生,目前在工业上实现了装置的大型化;但是已开发的移动床吸附设备在规模、压降、磨损等方面仍存在问题,需要进一步设计开发和改进。流化床吸附塔(器)用在炭法烟气脱硫回收工艺中,其工艺采用多段流化床,改善了烟气与活性炭的接触效果,达到了一定的脱除回收率;但是采用多段流化床增加了设备投资及维修费用,同时运行中对吸附剂磨损严重。

在已开发的工艺中,最受瞩目和有发展前景的几个工艺为:日本的住友-关电法、德国的BF-Uhde法、德国与日本联合开发的Mitsui-BF法^[29]、中国开发并在2005年工业化的煤炭科学研究总院-南自-宏福活性炭法。

3.2 工艺改进建议与前景预测

工艺的改进和发展与社会经济的发展和需求密切相关。由于现代工业的发展和燃煤电厂、锅炉在能源供应中占有重要位置与经济社会可持续发展的要求,发展符合循环经济理念、可资源化、适应大型燃煤电厂和钢铁冶炼厂大型机组锅炉排放烟气脱硫回收技术的需要,具备大流量、低压降、连续化、自动化、资源化、低成本的吸附脱硫回收工艺是一个趋势。鉴于此,需要对吸附剂、吸附设备、再生方式和工艺流程等进行集成工艺改进。

应发展大硫容、低成本、吸附速率快、易再生、着火点高、机械强度高的吸附剂;发展大型化、大流量、低压降、连续化的径向(错流)移动床吸附塔(器)和再生塔(器);探索和改进再生条件,实现再生条件的优化;降低投资和运行成本,提高副产物(二氧化硫、硫磺、硫酸等)资源化的效率;实现工艺流程的简化和革新。通过这些关键点的改进,实现工艺的集成创新和对传统工艺的改进革新,实现资源化炭法烟气脱硫回收大型化、工业化、商业化和产业化,是开拓其光明发展前景和工业推广的关键。

4 结语

(1)用炭法吸附进行烟气脱硫回收是一种重要的可资源化方法,符合循环经济理念,具有同时治理大气硫污染和回收硫资源的特点,值得大力发展推广。

(2)基础研究包括吸附剂的研究开发,吸附机理、穿透曲线和吸附动力学的研究。在各种炭基脱硫吸附剂中,以活性炭、活性焦等吸附剂的开发应用最为广泛成功。针对不同的吸附剂和模拟烟气体系,国内外研究者对炭基脱硫吸附机理、吸附动力学和穿透曲线进行了研究,取得了积极的成果。

(3)发展炭基材料吸附脱硫回收工艺,按照再生方式可分为加热再生法、水(酸)洗再生法和还原再生法;按照吸附设备可分为固定床吸附塔(器)法、移动床吸附塔(器)法、流化床吸附塔(器)法和旋转床吸附塔(器)法等,各种工艺有其各自的特点和优缺点。

(4)发展大流量、低压降、连续化、自动化、资源化、低成本的炭法吸附脱硫回收工艺,开发适合这种工艺的吸附剂及径向移动床吸附塔(器),优化再生条件和流程,降低投资和运行成本,提高副产物(二氧化硫、硫磺、硫酸等)资源化的效率,是炭法吸附烟气脱硫的基础研究与工艺发展的关键,是其大规模工业化与应用推广的重要方向,具有光明的前景和广阔的发展空间。

参考文献

- [1] 杨颀. 二氧化硫减排技术与烟气脱硫工程[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [2] 国家环境保护总局. 2005 中国环境状况公报[J]. 环境保护, 2006, 6B: 10 - 19.
- [3] 赵增泰. 世界硫磺供需情况展望和价格变化趋势预测[J]. 硫酸工业, 2000(2): 1 - 7.
- [4] 王玉芳, 李岚, 王晔. 我国硫磺市场评述[J]. 矿冶, 2005, 14(4): 52 - 54.
- [5] 周俊生. 进口硫磺对我国磷复肥工业发展战略的影响[J]. 磷肥与复肥, 2006, 21(4): 10 - 11.
- [6] 刘勇军, 尹华强, 裴伟征, 等. 炭法烟气脱硫技术现状与趋势[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(9): 50 - 54.
- [7] Chattopadhyaya G, Macdonald D G, Bakhshi N N, et al. Adsorptive removal of sulfur dioxide by Saskatchewan lignite and its derivatives[J]. Fuel, 2006, 85: 1803 - 1810.
- [8] 彭会清, 胡海洋, 赵根成. 活性炭材料用于烟气脱硫的研究进展[J]. 能源工程, 2003(4): 29 - 32.
- [9] 程振民, 蒋正兴, 袁渭康. 活性炭脱硫研究: (II) 水蒸气存在下 SO₂ 的氧化反应机理[J]. 环境科学学报, 1997, 17(3): 273 - 277.
- [10] 张守玉. 煤制活性炭脱除烟道气中二氧化硫的研究[D]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2001.
- [11] 刘义. 活性炭法烟气脱硫机理和应用研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2003.
- [12] 唐强. SO₂ 和 NO_x 混合气体竞争吸附实验研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2003.
- [13] Mochida I, Korai Y, Shirahama M, et al. Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers[J]. Carbon, 2000, 38: 227 - 239.
- [14] Lizzio A A, DeBarr J A. Mechanism of SO₂ removal by carbon[J]. Energy & Fuels, 1997, 11(2): 284 - 291.
- [15] Raymundo-Pinero E, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. Temperature programmed desorption study on the mechanism of SO₂ oxidation by activated carbon and activated carbon fibers[J]. Carbon, 2001, 39: 231 - 242.
- [16] 郭汉贤. 应用化工动力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [17] Gaur V, Asthana R, Verma N. Removal of SO₂ by activated carbon fibers in the presence of O₂ and H₂O[J]. Carbon, 2006, 44(1): 46 - 60.
- [18] Roizard X P Y, Midoux N. Kinetics of sulfur dioxide oxidation in slurries of activated carbon and concentrated sulfuric acid[J]. Chem Eng Sci, 1995, 50(13): 2069 - 2079.
- [19] Mochida I, Kuroda K, Kawano S, et al. Kinetic study of the continuous removal of SO_x using polyacrylonitrile-based activated carbon fibers: II. Kinetic model[J]. Fuel, 1997, 76(6): 537 - 541.
- [20] 程振民, 蒋正兴, 袁渭康. 活性炭表面 SO₂ 的催化氧化三相反应动力学[J]. 华东理工大学学报, 1997, 23(1): 7 - 13.
- [21] 李永祥. 部分润湿催化反应工程的研究: SO₂ 在活性炭表面的催化氧化[D]. 上海: 华东理工大学, 1998.
- [22] 陈军辉. 新型炭法烟气脱硫过程动力学研究[D]. 成都: 四川大学, 2004.
- [23] Wieckowska J. Catalytic and adsorptive desulphurization of gases[J]. Catalysis Today, 1995, 24: 405 - 465.
- [24] 斯莱克 A V. 废气脱硫[M]. 上海市轻工业设计院技术情报组, 上海同济大学供热通风教研室, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1977.
- [25] 张守玉, 曹晏, 朱廷钰, 等. 活性炭(焦)脱除烟道气中二氧化硫工艺[J]. 煤炭转化, 1999, 22(3): 28 - 34.
- [26] 李友平, 尹华强, 刘中正. 炭法烟气脱硫技术研究进展[J]. 工业安全与环保, 2005, 31(5): 8 - 10.
- [27] Tsuji K, Shiraishi I. Combined desulfurization, denitrication and reduction of air toxics using activated coke: 2. Process application and performance of activated coke[J]. Fuel, 1997, 76(6): 555 - 560.

与特殊结构的酮在碱的催化作用下进行缩聚反应,可得到电导率较高的酮醛树脂,醛的结构为 OHC-R-CHO ,如对苯二醛、2,5-二氯对苯二甲醛、间苯二甲醛等;酮的结构为 $\text{R-CH}_2\text{-CO(R}_2)_n\text{-CH}_2\text{R}_3$,其中, R_1 和 R_3 为 1~4 个碳原子的饱和烷基或者 5~12 个碳原子的环烷基, R_2 为具有二茂铁结构的基团。该树脂能够溶于有机溶剂,并且具有良好的光稳定性,当加热至 100°C 以上时,转换成不溶、不熔且具有半导体性质的物质,因此其在电子工业中具有广泛的应用前景。

在树脂结构中引入无机酸基团,可以获得水溶性酮醛树脂。Aignesberger 等^[7]将酮(如丙酮、双丙酮醇)和醛及含酸基团的化合物(亚硫酸钠、焦硫酸钠等)按一定比例在一定的温度下反应得到树脂,还可以在合成过程中根据不同的用途加入不同的改性剂(如三聚氰胺、尿素、苯酚、氨基醋酸、羟烷基纤维素等)进行改性。由此制备的树脂具有良好的水溶性,可用作水泥浆等无机材料的助剂。

环己酮-甲醛树脂能够溶于绝大多数溶剂,但不能溶于完全非极性的溶剂,如正己烷、矿物油和石油溶剂等。如果将带有烷基取代基的酮类引至树脂结构中,所得的酮醛树脂将具有更好的溶剂相容性,如 Ortel 等^[8]用对叔丁基环己酮、甲基乙基酮、3,3,5-三甲基环己酮或者它们的混合物与甲醛制备出溶剂相容性范围宽的酮醛树脂,这些树脂能够溶于正己烷、矿物油和石油溶剂。

在酮醛树脂的合成过程中加入低沸点的醇类溶剂如甲醇、乙醇等,可以制备出低含水率的酮醛树脂。Gloekner 等^[9]用环己酮与甲醛、甲醇合成出低含水量、高热稳定性和抗黄变性的酮醛树脂,该树脂可以应用到对水分含量要求严格的聚氨酯涂料体系中。在某种条件下,过量的甲醛与酮的缩聚产物可以作为溶剂使用。Dorota 等^[10-11]用环己酮、环戊酮、甲基乙基酮、苯酰基丙酮、乙酰基丙酮、苯乙酮、2,3-丁二酮与过量的甲醛在三乙胺的作用下制备出能够溶解三聚氰胺的反应型溶剂。研究发现,在该反应型溶剂中,甲醛的摩尔浓度越高,其对三聚氰胺的溶解性能越好。

1.2 国内的合成研究

我国对环己酮-甲醛树脂的研究始于 20 世纪

80 年代。1985 年,上海新华树脂厂开始研制环己酮-甲醛树脂,1991 年该厂的刘修海^[12]报道了氢氧化钠催化合成环己酮-甲醛的方法,得到的树脂与溶剂的相溶性能好,主要用于塑料彩印油墨、电化烫印箔和圆珠笔芯油墨,可以替代进口产品。陈淑英等^[13]也研制出涂料助剂用的环己酮-甲醛树脂,酮醛树脂的收率可达 92%,环己酮转化率达 94%。

目前我国酮醛树脂的合成方法主要是采用氢氧化钠作为催化剂,树脂生成后用酸进行中和,往往会发生中和过度或者中和不足的现象,产生的盐及残余的酸或碱要通过多次水洗除去,会产生大量的工业废水,造成不同程度的环境污染,且生产周期长,造成部分树脂随水洗流失,影响树脂的收率。为了解决中和终点的问题,岳阳石油化工总厂研究院^[14]在环己酮与甲醛缩聚反应结束后,在体系中加入能够在碱性条件下水解的物质(如卤代烷、乙酸乙酯等)对反应后的物料进行中和,由此制备的树脂加德纳色度在 1~3 号范围内,软化点在 $70\sim 95^\circ\text{C}$ 。但该方法只是保证了中和终点,还是不能够省去水洗过程。

笔者^[15]开发出一种半连续化环己酮-甲醛树脂生产工艺,采用氢氧化钡或者氢氧化钙为催化剂,在环己酮与甲醛缩聚完成后,采用二氧化碳在吸收塔内进行中和,省去了水洗过程,使生产周期大大缩短,消除了生产过程中的废水问题。

为获得高羟值的酮醛树脂,巴陵石化岳阳化工总厂^[16]在环己酮-甲醛树脂的缩聚过程中,引入带有羟基的酮(如对羟基苯乙酮、1-羟基-2-丁酮)和带有羟基的醛类(如 β -羟基丁醛)与环己酮、甲醛进行共缩聚,可使树脂的羟值(以 KOH 计)达到 350 mg/g 左右。为制备色泽浅的酮醛树脂,巴陵石化岳阳化工总厂^[17]将环己酮用氢氧化钠进行处理,去除其中的易被空气氧化变质的有机杂质,将甲醛用离子交换去除其中的金属离子,并且在树脂生产过程中加入一定量的抗氧化剂与抗紫外线剂,得到颜色浅、抗黄变性能好的酮醛树脂。

我国酮醛树脂的合成研究起步较晚,酮醛树脂的合成研究多为环己酮-甲醛树脂,市场上还没有见到除环己酮-甲醛树脂以外的其他国产酮醛树脂。现在树脂的生产工艺多是采用单釜操作,用水洗来纯化树脂,因此开发新的生产工艺,缩短生产周

(上接第 34 页)

[28] Golson D, Tsuji K, Shiraishi L. The reduction of gas phase air toxics from combustion and Incinerationsources using the MET-Mitsui-BF acti-

vated coke process[J]. Fuel Proc Technol, 2000(65/66):393-405.

[29] 吴济安,刘静,张文辉.可资源化烟气脱硫技术与发展[J].中国科技产业,2006(2):53-56. ■