[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1111164A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95102683.6

[51]Int.Cl[6]

[43]公开日 1995 年 11 月 8 日

B01D 53 / 50

[22]申请日 95.2.3

[30]优先权

[32]94.2.3 [33]US[31]191,413

[71]申请人 德拉沃石灰公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 S·C·程 D·W·贝里斯科

M·巴布

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度

B01D 53 / 79

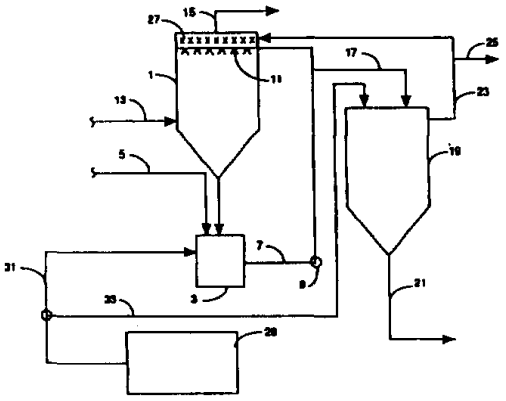
说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 用富镁石灰洗涤二氧化硫以生产高固体含量污泥

[57]摘要

使用含钙成分和镁离子的水洗涤介质从气流中除去二氧化硫，通过在处于湿式洗涤设备中的含水洗涤介质内提供有效量至少一种上式胺磺酸盐离子：

式中,R 是 H 或 OH,而且 R′是 H 或 SO_3,但 R 和 R′不同时为 H,以便产出更容易脱水的含亚硫酸钙的含水泥浆。胺磺酸盐离子优选用加入式为 $NH(SO_3)X_2$ 的胺二磺酸盐或者式为 $HO-(SO_3X)$的羟胺单磺酸盐,式中 X 是碱金属和碱土金属的方式提供。也可以加入氮氧化物洗涤设备中的含有金属螯合物和胺磺酸盐的流出物物流的方式提供胺磺酸盐离子。



1．一种除去气流中二氧化硫的方法，通过使之与含钙成分和含量为大约2,500-10,000ppm镁离子的含水洗涤介质在湿式洗涤设备中接触，产出亚硫酸钙固体而从湿式洗涤设备中以含水泥浆流出物形式除去，其中包括：向处于湿式洗涤设备中的含水洗涤介质内提供有效量至少一种下式胺磺酸盐离子：

$$R-\underset{\displaystyle R'}{\overset{|}{N}}-SO_3$$

式中，R是H或OH，而且R′是H或SO_3，但R和R′不同时为H，以便使所说的含水泥浆易于脱水。

2．按照权利要求1所述的从气流中除去二氧化硫的方法，其中利用向所说的含水洗涤介质中加入式为$HN(SO_3X)_2$的胺二磺酸盐，提供所说的胺磺酸盐离子，式中X是一种金属，选自碱金属和碱土金属中组成的组。

3．按照权利要求1所述的从气流中除去二氧化硫的方法，其中利用向所说的含水洗涤介质中加入式为$HO-HN-(SO_3X)$的羟胺单磺酸盐提供所说的胺磺酸盐离子，式中X是一种金属，选自碱金属和碱土金属组成的组。

4．按照权利要求1所述的从气流中除去二氧化硫的方法，其中所说的胺磺酸盐离子是利用向所说的含水洗涤介质中加入来自氮氧化物洗涤设备中的其中含金属螯合物的一部分流出物物流的方式

提供的，此流出物物流含羟胺-N-磺酸盐。

5．按照权利要求4所述的从气流中除去二氧化硫的方法， 其中所说的羟胺-N-磺酸盐是羟胺二磺酸盐。

6．按照权利要求1所述的从气流中除去二氧化硫的方法， 其中所说的胺磺酸盐离子至少以10毫摩尔存在于所说的含水洗涤介质中。

7．按照权利要求4所述的从气流中除去二氧化硫的方法， 其中所说的胺磺酸盐离子至少以10毫摩尔存在于所说的含水洗涤介质中。

8．一种除去气流中二氧化硫的方法，通过使之与含钙成分和含量为大约2,500-10,000ppm镁离子的含水洗涤介质在湿式洗涤设备中接触， 产出亚硫酸钙固体而从湿式洗涤设备中以含水泥浆流出物形式除去，其中包括： 向处于湿式洗涤设备中的含水洗涤介质内提供至少10毫摩尔式为$HN(SO_3X)_2$的胺二磺酸盐，式中X 是一种金属，选自碱金属和硷土金属组成的组， 以便使所说的含水泥浆更容易脱水。

9．按照权利要求8所述的从气流中除去二氧化硫的方法， 其中所说的碱金属是钾。

10．按照权利要求8所述的从气流中除去二氧化硫的方法，其中所说的碱金属是钠。

11．一种除去气流中二氧化硫的方法， 通过使之与含钙成分和含量为大约2,500-10,000ppm镁离子的含水洗涤介质在湿式洗涤设备中接触， 产出亚硫酸钙固体而从湿式洗涤设备中以含水泥浆流出物形式除去，其中包括： 向处于湿式洗涤设备中的含水洗涤介质内提供至少10毫摩尔式为$HO-HN-(SO_3X)$的羟胺单磺酸盐，式中X是一种金属，选自碱金属和硷土金属组成的组。 以便使所说的含水

泥浆更容易脱水。

12. 按照权利要求11所述的从气流中除去二氧化硫的方法， 其中所说的碱金属是钾。

13. 按照权利要求11所述的从气流中除去二氧化硫的方法， 其中所说的碱金属是钠。

14. 一种除去气流中二氧化硫的方法， 通过使之与含钙成分和含量为大约2,500-10,000ppm镁离子的含水洗涤介质在湿式洗涤设备中接触， 产出亚硫酸钙固体而从湿式洗涤设备中以含水泥浆流出物形式除去，其中包括： 向处于湿式洗涤设备中的含水洗涤介质内提供来自氮氧化物洗涤设备中的含有金属螯合物的一部分流出物物流，此部分物流至少含10毫摩尔羟胺-N-磺酸盐。

15. 按照权利要求14所述的从气流中除去二氧化硫的方法， 其中所说的羟胺-N-磺酸盐是羟胺二磺酸盐。

用富镁石灰洗涤二氧化硫以生产高固体含量污泥

本发明涉及使用含有镁离子的含水石灰洗涤介质从热含水气流中除去二氧化硫的方法，以便生产主要含亚硫酸钙的副产物污泥，其中该副产物污泥容易被脱水成比用那种通常方法生产的有更高固体含量。

为了除去含水气流中，例如由使用矿物燃料的电厂排出的燃烧气体中的二氧化硫，以便降低排入空气中的酸性成分和防止环境污染，人们提出了各种方法。在这些方法中，由于各种理由，例如经济，易操作，可靠性好，高效和其他原因而优选其中某些方法。但是所有这些方法都有一或多个能够改进的因素。

一种特别适于从烟道气中除去二氧化硫的方法是湿法，在该湿法中使烟道气与其中含有效量镁离子的石灰水浆接触而增强了该方法。一种这样的方法被工业上采用，而且被一般地记载在us3,919,393，us3,919,394，us3,914,378，us4,976,937 和其他出版物中。此法在工业上得到证实，而且经济，易操作，可靠和高效。但是这种方法的确产出一种主要是难脱水的亚硫酸钙含水污泥。按照这种富镁石灰洗涤法的惯常操作，所产污泥的水含量很高，所达到的固体含量依照设计的方法和工艺的操作条件处于25-48%(wt)范围内。

为了使用石灰洗涤法生产的含亚硫酸钙的含水污泥更好的脱

水，人们做了许多工作。例如，us4,454,101中介绍了一种方法，其中在生产含亚硫酸盐的水浆液的洗涤回路中提供有预定量的硫代硫酸根离子，所述的硫代硫酸根离子是为了生产片状菱柱形半水合亚硫酸钙并且基本上消除由随机取向半水合亚硫酸钙云母微晶形成的多孔的层状聚集体出现，以便提高沉降速度并能使此污泥最后脱水达到高固体重量含量。在us5,246,679中介绍了另一种方法，该法是用钙基烟道气脱硫系统生产大粒规则形状的亚硫酸钙，该法在抑制氧化的条件下向用烟道气脱硫法生产的含亚硫酸钙的浆液中加入化学晶体改形剂，优选有机膦酸盐。此法能生产粒度基本上均匀的，粒度明显高于50微米的大粒亚硫酸钙晶体稠浆。提议的其他改形剂包括羧酸，聚丙烯酸盐，磺酸盐，有机磷酸盐和多磷酸盐。

本发明是一种从含水气流中除去二氧化硫的改进方法，通过在湿式洗涤设备中与其中含有钙成分和2,500-10,000ppm镁离子的水洗涤介质接触，以含水污泥形式，从该湿式洗涤设备中生产亚硫酸钙固体并作为流出物排出，目的在于提高所生产的含水污泥中固体含量以及提供一种更容易脱水的含水污泥。此改进方法是通过向处于该湿式洗涤设备中的水洗涤介质加入有效量的，优选10-800毫摩尔的至少一种下式磺酸胺离子而实现的：

$$R-\underset{\displaystyle R'}{\overset{\displaystyle |}{N}}-SO_3^-$$

式中R是H或OH，R′是H或SO_3，其中R和R′不同时为H。

所说的磺酸胺离子最好通过加入式$HN(SO_3X)_2$的二磺酸胺盐或

式为HO-NH-(SO_3X)的羟胺一磺酸盐的方式提供，其中X是从碱金属和碱土金属中选出的金属，优选钾和钠。 所说的磺酸胺离子也可以通过向所说的水洗涤介质中加入一部分来自氮氧化物洗涤设备中的含有金属螯合物的流出物流的方法提供， 此物流中含有二磺酸胺等磺酸胺。

上述磺酸胺离子的存在使生成的亚硫硫钙固体污泥在随后处理中更易于脱水至高固体含量。

本发明通过实例并结合附图示出其优选实施方案的如下说明，将变得更加清楚。

图1是本发明方法的一种方案的示意说明图；

图2是本发明方法的另一种方案的示意说明图。

本发明提供一种使用富镁的含水石灰洗涤介质从热燃烧气体中除去二氧化硫的工艺方法，以生产更易脱水的含水污泥。

按照本方法，在湿式洗涤设备中， 抑制生成的亚硫酸盐被氧化成硫酸盐的条件下， 使含有二氧化硫的热燃烧气体与含有石灰和镁离子含量大约2,500-10,000PPM的水洗涤介质接触，以便从湿式洗涤设备中生产含亚硫酸镁的流出物。 这种富镁石灰洗涤体系在例如US3,919,393， US3,914,394， US3,914,378和US4,976，937中做了说明，在此一并作为参考， 这些专利转让给本发明的受让人。

在富镁石灰洗涤法中， 来自湿式洗涤设备的流出物或排出物流一般含有难于脱水的玫瑰花状晶形半水合亚硫酸钙， 并且形成随后处理时难脱水的触变性污泥。

我们发现， 如果将有效量的磺酸盐离子提供到该系统中以使

在湿式洗涤设备中存在含水洗涤介质，则排出的污泥可更容易脱水。本方法中适用的磺酸胺离子是下式物质：

$$R-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{N}}-SO_3$$

式中，R是H或OH，而且R′是H或SO_3，但R和R′不同时为H。

按照本方法的一种方案，通过向富镁的含水石灰洗涤介质加入固体或水溶液形式的磺酸胺的碱金属或碱土金属盐，例如磺酸胺的钾盐或钠盐，向其中提供上面定义的磺酸胺盐。优选使用其中X选自碱金属或碱土金属的金属式$HN(SO_3X)_2$的二磺酸胺盐，或者其中X选自碱金属或碱土金属的金属式$HO-NH-(SO_3X)$的羟胺单磺酸盐。所说的二磺酸胺盐，优选钾盐或钠盐，可以现场生产后加入水洗涤液中，或者可以在它处制造后加入水洗涤液中。例如，按照H. Sisler 和L. F. Autrieth 在文章“Potassium Nitrilosulfonate”，J.Am.Chem.Soc.,Vol. 60, pp 1947- 48 (1938)中所说的操作，可以制备次氮基磺酸钾，$HN(SO_3K)_2$。上面通式离子的其他适用盐化合物实例，是羟胺二磺酸(HADS)的碱金属或碱土金属盐，羟胺单磺酸(HAMS)的碱金属或碱土金属盐，以及胺二磺酸(ADS)的碱金属或碱土金属盐。

按照本方法的另一种方案，利用向富镁的含水石灰洗涤介质中加入来自其中使用金属螯合物用于除去气流中氮氧化物的湿式洗涤设备中的一部分流出物流的方法，可以提供磺酸胺盐离子，所说的流出物流中含如羟胺二磺酸盐等羟胺N-磺酸盐。使用乙二胺四乙酸亚铁盐(Fe(II)EDTA)等金属螯合物从气流中同时除去氮

氧化物和二氧化硫，例如在题为“Effects of Metal Chelates on Wet Flue Gas Scrubbing Chemistry”，Environmental Science Technology，pp 649-653，Nov.1983，上由S. Chang 做了介绍。使用乙二胺四乙酸亚铁盐的这样的方法已被开发出来，而且在例如US4,612,175，US4，670,234，US4,957,716和US5,200,160中做了介绍而被公知，通过参照将其并入本文。这样的氮氧化物---二氧化硫洗涤工艺的洗涤母液导致产出磺酸胺盐，例如胺三磺酸盐和胺二磺酸盐，以及羟胺N-磺酸盐(HANS)，例如羟胺二磺酸盐(HADS)和羟胺单磺酸盐(HAMS)。可以加入一部分含水流出母液，也可以浓缩此含水流出物并可以加入被浓缩的部分或产生的固体。

向富镁的含水石灰洗涤介质加入的磺酸胺离子数量，应当是有效量，通常至少为10毫摩尔，优选约10-800毫摩尔。

参照图1，一种本发明方法的实施方案在其中做了示意说明，其中示出湿式洗涤设备1，含水石灰洗涤浆液的设备1 中与烟道气接触。含水石灰洗涤浆液被再循环，并经由管路5送入储罐3中，经过管路7借助于泵9进入喷嘴11后送入湿式洗涤设备1中。含有二氧化硫的热烟道气通过管路13被送入湿式洗涤设备1中，与含水洗涤介质成对流的方式穿过，二氧化硫被从中除去，干净的气体经由气体出口15从湿式洗涤设备1中排出。含水洗涤介质与烟道气接触后被再循环并被送入储罐3中。从再循环管路7 排出的物流通过管路17被送入增稠罐19中，从中分离出固体，主要是亚硫酸钙固体，作为增稠剂经由管路21以下流方式从中放出进行处理。澄清的母液经管路23从增稠罐19排出或溢流出，而且可以经管路25 排

出或再循环到湿式洗涤设备中， 优选再循环到湿式洗涤设备中的洗涤除雾设备27中。 说明此系统是用富镁的含水石灰洗涤介质从热烟道气中除去二氧化硫用的已知系统。 本发明方法提供一种磺酸胺离子源29，经由管路31将其送入再循环储罐3中，以便与富镁的含水石灰洗涤介质按照一定量混合， 使湿式洗涤设备中含水洗涤介质内这种离子至少为10毫摩尔。 也可以在它处将磺酸胺离子加入洗涤系统中，例如经过管路31和33送入增稠罐19中， 使所说的离子量恢复到并且于湿式洗涤设备中存在量为至少10 毫摩尔左右。

参照图2，说明本发明的另一种实施方案，其中磺酸胺离子源29是从氮氧化物洗涤设备排出的一部分含金属螯合物的流出物流。如图所示，磺酸胺离子源29包括具有第二次再循环和储罐37 的第二湿式洗涤设备35，石灰水浆通过管路39以及金属螯合物(如乙二胺四乙酸，EDTA))通过管路41被加到储罐37中。 第二次再循环储罐37中的水介质由经管路43靠泵45被送入第二湿式洗涤设备35 内的喷嘴47中。来自管路13的一部分热烟道气通过管路49 被分流到第二湿式洗涤设备35内，对流穿过其中的水洗涤介质。 由于含有EDTA的水洗涤介质的反应， 从热烟道气中除去二氧化硫和氮氧化物，清洁的气体从管路51中排出。由管路43 排出的气流中含有磺酸胺离子，排出进行第一次循环，或通过管路31到储罐3中或者借助于管路33送入增稠罐19中。

实施例1

在一个温度受控的水浴上， 放置一个一升烧杯作为一升试验

型系统，其中放置一个搅拌器用于搅拌主要由$MgSO_3$组成其中无悬浮固体的合成洗涤母液。向此合成洗涤母液中加入20%(wt)的石灰浆。置入pH探测器，监测烧杯内容物的pH。 以恒定速率向烧杯中用泵送入H_2SO_3气流。

在对照试验中，烧杯中的合成洗涤母液不加添加剂， 而在诸重复试验(a-h)中，向烧杯内加入各种量(毫摩尔，mM) 胺二磺酸钾盐(KADS)。以恒定速率向烧杯中用泵送入3%H_2SO_3溶液期间，加入20%石灰浆，使合成洗涤母液的pH保持在6.5。加入KADS 30分钟后滤出形成的结晶(主要是亚硫酸钙)。 湿滤饼干燥后测定固体含量。这些试验中滤饼内固体含量测定结果列于表1之中。

表 1

试验	KADS的量(mM)	滤饼固含量(wt%)
对照	0	38.0
a	11.8	42.3
b	23.7	44.8
c	47.4	41.9
d	55.0	37.7
e	75.0	43.6
f	94.7	54.3
g	142.1	59.2
h	200.0	46.7

实施例2

使用实施例1所说的一升试验型系统做了另一些试验，其中向合成洗涤溶液内加入的添加剂(磺酸胺离子)是用SO_2/NO_x联合除去法母液蒸除水后得到的。此合成洗涤溶液在蒸发前含有(每10升内)140克$Mg(OH)_2$，80ml 98%H_2SO_4，1000ml H_2SO_3水液(6% SO_2)，278克$FeSO_4.7H_2O$和365.31克EDTA。母液中残留的固体经干燥后用离子色谱(IC)测定，胺二磺酸盐(ADS)浓度为16.7%。作为滤饼中固体含量的结果，表2中列出了所加的残余固体量。产出的晶体主要是亚硫酸钙。

表 2

试验	添加剂量(ppm)	(ADS)量mM	滤饼固含量(wt%)
对比	0	0	38
a	3000	2.86	39.7
b	6000	5.72	37.3
c	24000	22.90	44.2
d	78000	74.43	49.5
e	154000	146.96	63.6

实施例3

胺二磺酸钾(K-ADS)的5KW试验

首先用合成母液进行基线试验。滤饼先用50ml无离子(D.I)水漂洗。用Denver100型红外湿度分析仪测定的漂洗滤饼中固体含量值列在下面，这些数据相当恒定，平均值为32.7wt%。

5KW基线试验

时钟时间(小时)	经过的时间(小时)	滤饼固体含量(wt%)
1130	1.25	32.54
1300	2.75	32.43
1430	4.25	32.76
1600	5.75	33.07
		平均值: 32.7%

接着于第二天用循环罐中留下的母液和基线试验得到的增稠剂。每取一次循环罐母液样品后，立即以每次大约140克物料的速度加入K-ADS。滤液和漂洗液中ADS浓度用离子色谱法(IC) 测定。滤饼中固含量值列在下面。随着K-ADS的添加，此固含量值从大约31wt%逐渐提高。

K-ADS的第一个5KW试验

时钟时间 (小时)	经过的时间 (小时)	滤饼固含量 (wt%)	滤液 [ADS](mM)	漂洗液 [ADS](mM)	加入的 K-ADS(克)
1000	0	-	-	-	无
1030	0.5	31.06	1.4	-	141.1
1130	1.5	32.24	33.4	4.98	140.6
1230	2.5	35.50	68.8	10.0	141.3
1330	3.5	38.17	102.4	13.4	140.8
1430	4.5	37.94	150.4	21.4	140.5
1530	5.5	41.19	151.9	25.1	停止
		40.87(双分)			

第一次K-ADS试验留下的母液于第二天再用。再循环罐中的上清液首先在900小时取样，用离子色谱测定[ADS]为159.9mM。然后排干增稠剂，装满新鲜合成母液。1130小时后，取循环罐样品，加入70.2克K-ADS。此ADS试验因不稳定的气流而过早的停止。 此洗过滤饼的固含量列出如下。

K-ADS的第二次5KW试验

时钟时间 小时	经过的时间 小时	滤饼固含量 (重量%)	滤液 [ADS](mM)	漂洗液	加入的K-ADS (克)
945	0	-	-		开始
1030	0.5*	36.88	109.8	9.49	0
1130	1.5	38.36	111.2	13.8	70.2
1230	2.5	35.91	134.1	18.4	0
		38.52(双分)			

*经过的时间因pH漂移而缩短0.25小时。

第三次试验在四天后进行， 重新使用循环罐中剩下的母液和第二次试验的增稠剂。在1030 小时后循环罐样品取出后直接加入K-ADS。此试验也因气流不稳而过早的中止。因为离子色谱不能得到而估计了滤液中的[ADS]。两次未洗和洗一次后滤饼中固含量列于下表。

K-ADS的第三次5KW试验

时钟时间 小时	经过的时间 小时	滤饼固含量 (重量%)	滤液中估计值 [ADS](mM)	加入的K-ADS (克)
1000	0	-	～120	(开始)
1030	0.5	38.66	～120	40.3
1130	1.5	44.76	～130	(停止)
		31.81(洗过的滤饼)		

上述K-ADS试验结果说明，加入K-ADS 后污泥的可脱水性得到了改进。此外，增稠器内沉积的固体很快(原文Very rast不清楚)。但是,对于最后试验所取的1130小时样品中未洗和洗过滤饼之间存在的巨大差别未作说明。

实施例4

胺二磺酸钠(Na-ADS)的5KW试验

第一次5KW K-ADS试验结果表明，K-ADS的溶解度可是～150mM。

制备K-ADS用的第一批Na-ADS按下法合成。主要差别是使用亚硝酸钠($NaNO_2$)和焦亚硫酸钠($Na_2S_2O_5$)代替相应的钾盐。这一批含有Na-ADS的溶液记作A。无结晶形成，而且用离子色谱测得此批中[ADS]为637mM。第二天，使用合成母液进行此第一Na-ADS 试验,以便助推起动此试验。此试验结果如下。第一循环罐样品的滤饼中固含量为34.9wt%，此值被视为基线值，因为未加Na-ADS。45分钟后,加入1300mlNa-ADS溶液。最后循环罐样品滤饼内的固含量为37.3wt%。测得相应滤液内的[ADS]为52.5mM。

Na-ADS的第一次5KW试验

经过的时间 (小时)	滤饼中固含量 (wt%)	滤液 [ADS] (mM)	加入的Na-ADS(A) (ml)
0	-	-	(开始)
2.0	34.9	-	基线
2.75	-	-	1300
4.0	37.3	52.5	-

合成了第二批Na-ADS溶液，记作B。两天后，重新使用以上试验留下的母液。此试验结果列表如下。 第一循环罐母液样品中固含量为38.8wt%。相应的滤液和洗液(rinsate)中的[ADS]，分别为41和2.8mM。此循环罐样品取出后，立即加入800mlNa-ADS。 加入更多的Na-ADS时，此洗过滤饼的固含量增加。 由最后循环罐母液样品得到的滤饼中固含量为49.3wt%。相应滤液和洗液中的[ADS]分别为137和8.0mM。

Na-ADS的第二次5KW试验

时钟时间 小时	经过的时间 小时	滤饼固含量 (重量%)	滤液 [ADS] (mM)	洗液 (mM)	加入的Na-ADS (B)(ml)
1030	0				开始
1100	0.5	38.8	41.0	2.8	800
1200	1.5	38.0	68.8	4.2	500
1300	2.5	40.4	84.4	5.7	500
1400	3.5	44.7	102.0	6.5	500
1500	4.5	46.5	117.0	6.7	520
1600	5.5	49.3	137.0	8.0	停止

上述的Na-ADS试验结果说明，加入Na-ADS 后污泥的可脱水性提高了大约10个百分点。

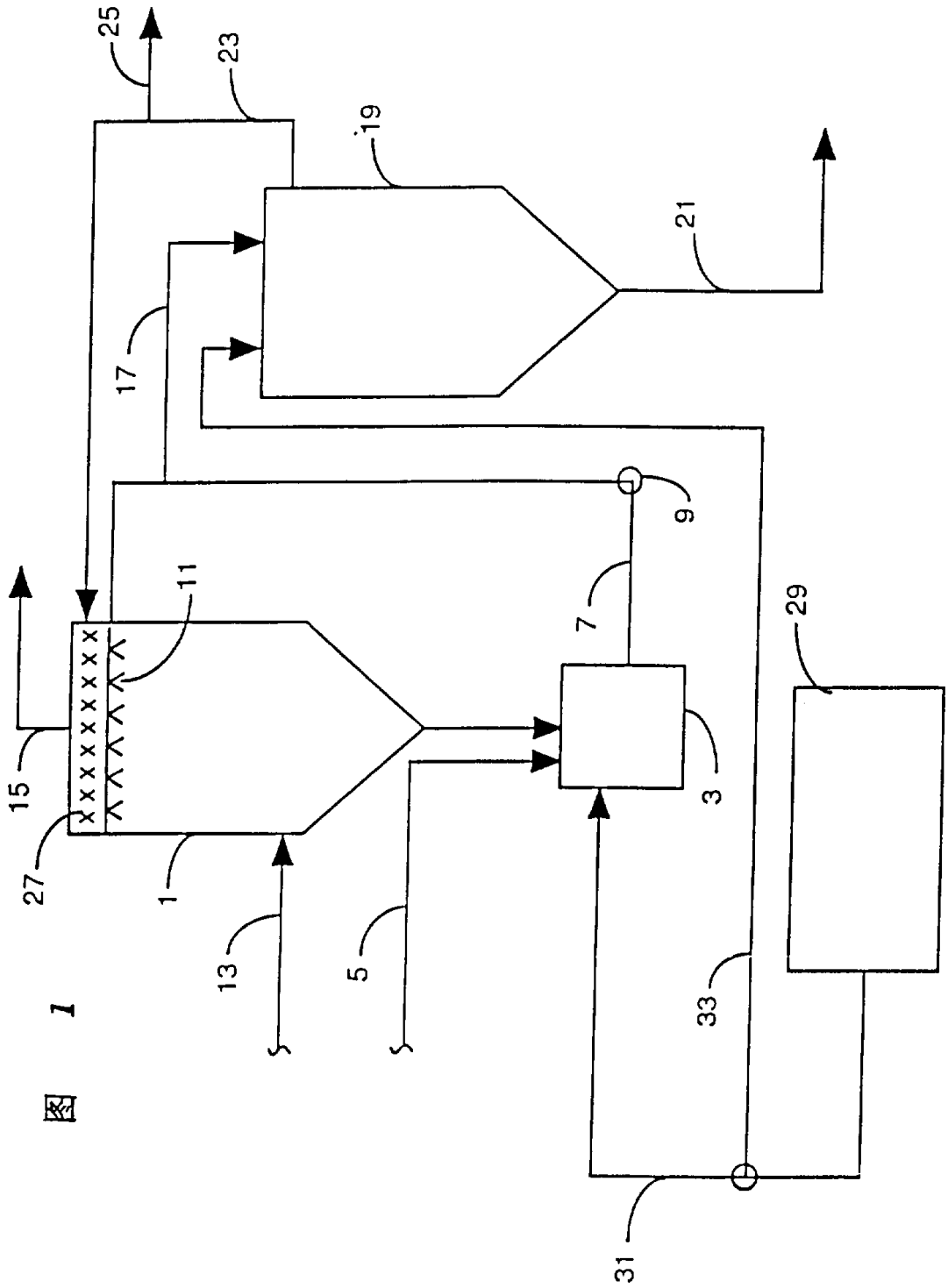


图 1

图 2

