

[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1033005C



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89109553.5

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

B01D 53 / 50

[45]授权公告日 1996 年 10 月 16 日

[24]颁证日 96.7.19

[21]申请号 89109553.5

[22]申请日 89.11.28

[30]优先权

[32]88.11.29[33]US[31]277,159

[73]专利权人 唐化学原料公司

地址 美国密歇根州

[72]发明人 斯蒂芬·A·比德尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C01B 17 / 62

代理人 张元忠

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 除去气体二氧化硫的方法

[57]摘要

公开了一种从气流中除去二氧化硫的方法，其中二氧化硫洗涤液含有可抑制亚硫酸盐转变为硫酸盐的氧化过程的抑制剂。该抑制剂是水溶性的阳离子聚合电解质，它含有季胺基团，其分子量至少为 10,000 道尔顿。该聚合电解质在碱性溶液中的浓度最好为 1 至 3000ppm，然后用此溶液与含二氧化硫的气体接触。

# 权 利 要 求 书

---

1.一种从气流中洗涤二氧化硫的方法,包括使该气流与碱性水溶液接触,所述溶液含有抑制亚硫酸盐氧化为硫酸盐的抗氧化剂量的阳离子聚合电解质,所述聚合电解质是以一种抗氧化有效浓度溶解或分散在该碱性溶液中的一种聚(二烯丙基二甲基铵氯化物)。

2.一种从气流中洗涤二氧化硫的方法,包括使该气流与碱性水溶液接触,所述溶液含有亚硫酸根离子和抑制亚硫酸盐氧化为硫酸盐的抗氧化剂量的阳离子聚合电解质,所述聚合电解质是以抗氧化有效浓度溶解或分散在该碱性溶液中的一种聚(二烯丙基二甲基铵氯化物)。

3.一种根据权利要求1或2的方法,其中所述的碱是NaOH、KOH、CaO或CaCO<sub>3</sub>。

4.一种根据权利要求3的方法,其中所述聚合电解质的分子量至少为10,000道尔顿。

5.一种根据权利要求4的方法,其中在该溶液中的所述聚合电解质的浓度为1至3000ppm。

6.一种根据权利要求5的方法,其中在该溶液中的所述聚合电解质的浓度为5至500ppm。

7.一种根据权利要求6的方法,其中在该溶液中的所述聚合电解质的浓度为10至300ppm。

8.一种根据权利要求7的方法,其中用超过滤方法由碱性溶液中回收聚合电解质。

9.溶解或分散在碱性水溶液中的聚(二烯丙基二甲基铵氯化物),在所述溶液中作为亚硫酸根离子的抗氧化剂的应用。

# 说明书

---

## 除去气体二氧化硫的方法

本发明涉及用来吸收二氧化硫的碱性洗涤液，更具体地说是涉及一种含有可抑制亚硫酸盐氧化成硫酸盐的阳离子聚合电解质的洗涤液。本发明还涉及对从气流中除去二氧化硫的工艺所作的一种改进，所说的工艺是将含二氧化硫的气流与一种碱性水溶液接触，更确切地说，其改进是采用阳离子聚合电解质来抑制亚硫酸盐氧化成硫酸盐。

由US4, 310, 438可知，有一种方法是将含有至少一种仲胺和两种伯胺的水溶性聚乙烯胺加到含亚硫酸盐的含水介质中，以抑制其中的亚硫酸盐氧化为硫酸盐。因而这种含有聚乙烯胺添加剂的含亚硫酸盐介质，可用于从含有二氧化硫的气体中吸收二氧化硫的湿法洗涤系统中。

US4, 342, 733指出，可将一种多磷酸盐及有机磷酸化合物加入洗涤液中以提高亚硫酸盐抗氧化剂的抗氧化活性，例如直链聚乙烯胺及取代的芳香族的仲胺和叔胺。

其他的二氧化硫的吸收溶剂、缓冲剂以及吸收方法在很多文献中皆有记载，例如US4, 387, 037；4, 363, 791；以及3, 873, 673等。

使用聚乙烯胺作亚硫酸盐抗氧化剂的一个问题是聚乙烯胺易于挥发，特别是那些低分子量的聚乙烯胺，例如三亚乙基四胺和四亚乙基五胺等。其结果将导致抗氧化剂从二氧化硫洗涤系统中损失掉，而且还会产生臭味。此外，这些胺对废水处理系统来说可能

是难以接受的，因此，对那些从采用聚乙烯胺的系统出来的废液所进行的处置将是复杂的。例如，那些低分子量的聚乙烯胺能够透过超滤薄膜。

使用聚乙烯胺作为抑制亚硫酸盐氧化的添加剂所引起的另一个问题是它们容易与金属离子络合，因此，当洗涤液中存在金属离子或其他阳离子时就必须往洗涤液中加入附加量的聚乙烯胺。由于亚硫酸盐氧化为硫酸盐的氧化过程可被微量金属离子催化，反之可被金属络合剂抑制，正如Huss, Jr. 等人在J. Amer. Chem. Soc., V. 100, P. 6252 (1978) 中所述那样，对这类聚乙烯胺的抗氧化性的解释是，它们可络合洗涤液中可能存在的任何金属离子，因而抑制了金属离子的催化作用，而其本身并不具有真正的抗氧化性能。

人们希望获得这样一种抗氧化剂，该抗氧化剂能够抑制与含 $\text{SO}_2$ 气体相接触的洗涤液中亚硫酸盐转变为硫酸盐的氧化过程，且该抗氧化剂不会因为挥发或与可能存在的金属离子络合而损失。

本发明涉及一种含季胺基团的阳离子聚合电解质，其中所说的电解质可作为亚硫酸盐溶液的氧化抑制剂，这种亚硫酸盐溶液是在用碱性水溶液来洗涤含 $\text{SO}_2$ 的气体时所生成的。由于这些季聚胺聚合电解质添加剂其性质是聚合的，它们的挥发性小于低分子量的聚乙烯胺，因而不大可能由于挥发作用而造成洗涤液中聚合电解质的损失。将它们用在碱性洗涤系统中还可基本上避免了象聚乙烯胺所引起的臭味。本发明的聚合电解质还作为被政府批准的絮凝剂，广泛地用于水的处理系统，因此不会导致废洗涤液的处置复杂化。如有必要，也可以用超滤薄膜来回收本发明的抗氧化添加剂，因为本发明的这种高分子量的添加剂不能透过这种滤膜。本发明的季胺聚

合电解质的另一个优点是它不络合金属离子，因此它可用于有金属离子存在的场合而基本上不会影响它作为亚硫酸盐氧化抑制剂的功能。

概括地说，本发明提供了一种含水的二氧化硫洗涤液，其中含有适合洗涤二氧化硫气体的碱性水溶液。该洗涤液中含有亚硫酸盐及一种阳离子聚合电解质，这种聚合电解质是一种含有季胺基团的水溶性聚合物，它在洗涤液中的含量足以抑制亚硫酸盐氧化为硫酸盐。

本发明的另一个方面是提供了一种以碱性水溶液与含二氧化硫的气流接触以从其中除去二氧化硫的方法，该方法的特征是在所用的碱溶液中含有一种阳离子聚合电解质，这种聚合电解质是一种含有季胺基团的水溶性聚合物，它在洗涤液中的含量足以抑制亚硫酸盐氧化为的硫酸盐。

本发明通常适用于任何含亚硫酸气体的水溶液洗涤介质，也适用于用来制备该种介质的碱性溶液。例如，本发明的亚硫酸盐氧化抑制剂可用于亚硫酸盐溶液，而这样产生的溶液本身又可用来洗涤二氧化硫气体，本发明还可用于为此目的的碱性或苛性溶液，例如，氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铵、石灰、石灰石、胺等等。在后者的情况下，在工艺过程起动时直接将含有聚合电解质的碱性溶液加入二氧化硫洗涤系统中或将其作为一种补充加入以补偿碱的损失，但在这两种情况下，在其实施方案中皆不需单独地加入聚合电解质。

本发明的聚合电解质是一些水溶性的聚合的季胺，例如聚(2-羟丙基-1-N-甲基铵氯化物)、聚(2-羟丙基-1,1-N-二甲基铵氯化物)、聚[N-(二甲氨基甲基)]-丙烯酰胺、聚(2-乙基咪唑

啉硫酸氢盐)、聚(二烯丙基二甲基铵氯化物)以及聚(N-二甲氨基丙基)-甲基丙烯酰胺等等。术语“水溶性”表示所说的聚合电解质在碱性的和/或亚硫酸盐的水溶液中可溶解或分散到一种有效浓度。所说的聚合电解质的分子量最好足够大以使其成为非挥发性的,其分子量最好至少为10,000道尔顿。另一方面,聚合电解质的分子量也不应过高,以至于它不能溶解或分散于溶液中。

在本发明中所用的上述阳离子聚合物都是已知的,并可以得到多种名称的商品。例如,可参考J. Voetrcil等, Commercial Organic Flocculants (Noyes Data Corp. 1972), 此外将其列出以供参考。其他可用的聚合电解质列举在文献J. Macromol Science—chem. A4, PP1327—1417 (1970) 中, 此处也将其列出以供参考。

聚合电解质的用量应足以有效地减慢溶液中亚硫酸盐的氧化速率。聚合电解质用量的有效范围为1ppm到3000ppm, 较佳为5至500ppm, 而最佳为10至300ppm。如有必要, 可用较此范围更高的用量, 但聚合电解质的用量更高通常并不能获得更大的好处, 而这通常是不经济的。另一方面, 如用量明显地低于这一范围, 则没有足够量的聚合电解质来显著有效地降低亚硫酸盐的氧化速率。

含聚合电解质的碱性溶液最好用于那些工艺上熟知的二氧化硫洗涤系统中。通常, 将洗涤液在适宜的条件下(如PH4—10, 温度0—95°C)与含二氧化硫的气流紧密地接触。二氧化硫被洗涤液吸收, 在一般情况下转变为亚硫酸盐和亚硫酸氢盐。然后, 或者把含亚硫酸盐的溶液进行常规的再生处理以重新用于洗涤系统, 或者将其作为其他工艺流程的亚硫酸盐的来源, 和/或将其废弃。使用本发明的聚合电解质来抑制亚硫酸盐的氧化, 以为了明显降低碱的消耗、

便利地控制PH值、明显减少沉淀和水垢的生成量以及为了其他目的,要取决于所选用的具体洗涤系统。

### 实施例

将亚硫酸钠(1.26克)和亚硫酸氢钠(1.04克)用OMNISOL牌号的超纯水和足够量的AGEFLOC WT-40(40%的聚(二烯丙基二甲基铵氯化物)稀释到总体积为100毫升,以使所说的聚合电解质在所说亚硫酸盐溶液中的浓度达到40ppm。以每分钟425立方厘米的速率将空气喷入溶液中。定期地取出1.0毫升溶液,用碘滴定法分析其中的总亚硫酸盐含量(包括亚硫酸氢盐)。所获结果如下:

| 时间经过<br>(时:分:秒) | 亚硫酸盐浓度<br>(摩尔/升) | 占起始亚硫酸盐<br>的百分数 |
|-----------------|------------------|-----------------|
| 0:00:18         | 0.198            | 99              |
| 0:02:25         | 0.189            | 94              |
| 0:12:18         | 0.154            | 77              |
| 0:27:02         | 0.100            | 50              |
| 0:41:30         | 0.098            | 49              |
| 2:05:00         | 0.044            | 22              |

### 对比实施例

重复上述实施例,不同的只是溶液中不加入AGEFLOC WT-40或其他聚合电解质。其结果如下:

| 时间经过<br>(分:秒) | 亚硫酸盐浓度<br>(摩尔/升) | 占起始亚硫酸盐<br>的百分数 |
|---------------|------------------|-----------------|
| 00:18         | 0.175            | 88              |
| 02:45         | 0.172            | 86              |
| 09:30         | 0.109            | 55              |
| 17:40         | 0.078            | 39              |
| 29:30         | 0.073            | 37              |
| 46:50         | 0.055            | 28              |

上述实施例表明了本发明的聚合电解质具用稳定亚硫酸盐溶液使其抗氧化的功能。