



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103638804 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 19

(21) 申请号 201310722255. 4

(22) 申请日 2013. 12. 24

(71) 申请人 常州和方环保科技有限公司

地址 213000 江苏省常州市常武路 801 号常州科教城天润科技大厦 D-406

(72) 发明人 居明 张念忠 宋蕴丽

(51) Int. Cl.

B01D 53/78 (2006. 01)

B01D 53/96 (2006. 01)

B01D 53/50 (2006. 01)

C01D 5/00 (2006. 01)

C01B 33/32 (2006. 01)

C03C 1/00 (2006. 01)

C05D 1/02 (2006. 01)

D21C 3/02 (2006. 01)

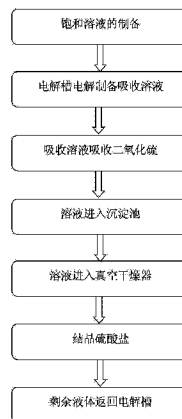
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种电化学脱硫方法及其中间产物的应用

(57) 摘要

本发明公开一种电化学脱硫方法,包括如下步骤,(1) 制备卤族元素的钠盐或者钾盐的饱和溶液,(2) 将所述饱和溶液电解,生成吸收溶液,(3) 将所述吸收溶液喷入二氧化硫吸收塔与含有二氧化硫的气体充分接触,(4) 回收所述吸收溶液。本发明的电化学脱硫方法,采用电解卤族元素的钾盐或者钠盐溶液生成吸收溶液,吸收二氧化硫气体,由于吸收溶液为碱性,因此二氧化硫的吸收率达到 97% 以上,同时吸收后的亚硫酸根被溶液中的氯,溴或碘迅速氧化成硫酸盐,整个脱硫过程不产生固体废弃物,中间产物硫化钠或者硫化钾可以广泛应用与工业或者农业生产。



1. 一种电化学脱硫方法,其特征在于:包括如下步骤,
  - (1) 制备卤族元素的钠盐或者钾盐的饱和溶液,
  - (2) 将所述饱和溶液电解,生成吸收溶液,
  - (3) 将所述吸收溶液喷入二氧化硫吸收塔与含有二氧化硫的气体充分接触,
  - (4) 回收所述吸收溶液。
2. 根据权利要求1所述的电化学脱硫方法,其特征在于:所述卤族元素的钠盐或者钾盐为氯化钠、溴化钠、碘化钠、氯化钾、溴化钾或碘化钾。
3. 根据权利要求1或2所述的电化学脱硫方法,其特征在于:所述吸收溶液为含有体积百分比1%~10%的氯气、溴或碘的氢氧化钠或氢氧化钾碱性溶液。
4. 根据权利要求3所述的电化学脱硫方法,其特征在于:所述吸收溶液中氢氧化钠或氢氧化钾与吸收塔中二氧化硫的摩尔比1:1~1:1.5。
5. 根据权利要求1或2所述的电化学脱硫方法,其特征在于:所述吸收二氧化硫后的吸收溶液pH值控制为5.5~7.0。
6. 根据权利要求1或2所述的电化学脱硫方法,其特征在于:所述吸收溶液的回收为将吸收二氧化硫后的吸收溶液通入沉淀池,分离其中的固体粉尘,上清液通入真空干燥器,吸收溶液中的硫酸钠或硫酸钾结晶析出,剩余的吸收溶液返回电解槽进行电解,重复步骤(1)~(3)。
7. 将权利要求6所述的电化学脱硫方法中的硫酸钠结晶用于制造硫化钠硅酸钠水玻璃。
8. 将权利要求6所述的电化学脱硫方法中的硫酸钠结晶用于制造硫酸盐纸浆的蒸煮剂。
9. 将权利要求6所述的电化学脱硫方法中的硫酸钾作为玻璃工业的沉清剂。
10. 将权利要求6所述的电化学脱硫方法中的硫酸钾作为农业用的钾肥。

## 一种电化学脱硫方法及其中间产物的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种脱除二氧化硫的工艺方法,尤其涉及一种电化学脱硫方法及其中间产物的应用。

### 背景技术

[0002]  $\text{SO}_2$  是一种严重危害大气环境的污染物,  $\text{SO}_2$  与水蒸气进行化学反应形成硫酸,和雨水一起降至地面即为酸雨。煤加热至  $400^\circ\text{C}$  时开始首先分解为  $\text{H}_2\text{S}$ , 然后逐渐氧化为  $\text{SO}_2$ 。

[0003] 石灰石湿法烟气脱硫以及流化床脱硫是目前运用比较广泛的方法。石灰石湿法烟气脱硫技术,向吸收塔的浆液中鼓入空气,强制使  $\text{CaSO}_3$  都氧化为  $\text{CaSO}_4$  (石膏),脱硫的副产品为石膏,同时鼓入空气产生了更为均匀的浆液,易于达到 90% 的脱硫率,并且易于控制结垢与堵塞。由于石灰石价格便宜,并易于运输与保存,因而自 80 年代以来石灰石已经成为主要脱硫剂。石灰石湿法烟气脱硫技术主要优点是:适用的煤种范围广、脱硫效率高(有的装置  $\text{Ca} / \text{S}=1$  时,脱硫效率大于 90%)、吸收剂利用率高(可大于 90%)、设备运转率高(可达 90% 以上)、工作的可靠性高(目前最成熟的烟气脱硫工艺)、脱硫剂—石灰石来源丰富且廉价。但是石灰石湿法烟气脱硫技术的缺点也是比较明显的:设备的磨损腐蚀现象较为严重且副产物—石膏很难处理、废水较难处理。

[0004] 循环流化床烟气脱硫技术,简称流化床脱硫技术,从锅炉空气预热器出来的温度为  $120 \sim 180^\circ\text{C}$  左右的烟气,从底部通过文丘里管进入循环流化床吸收塔内。在文丘里管出口扩管段设一套喷水装置,创造了良好的脱硫反应温度。循环流化床烟气脱硫技术的主要化学反应原理如下:在自然界垂直的气固两相流体系中,在循环流化床状态(气速  $4 \sim 6\text{m} / \text{s}$ ) 下可获得相当于单颗粒滑落速度数十至上百倍的气固滑落速度。由于  $\text{SO}_2$  与氢氧化钙的颗粒在循环流化床中的反应过程,是一个外扩散控制的化学反应过程,通过气固间大的滑落速度,强化了气固间的传质、传热速率和气固混合,从而满足了二氧化硫与氢氧化钙高效反应的条件要求。

[0005] 吸收塔的流化床中巨大表面积的、激烈湍动的颗粒,为注水的快速汽化和快速可控的降温提供了根本保证,从而创造了良好的化学反应温度条件(露点以上  $20 \sim 30^\circ\text{C}$ ),使二氧化硫与氢氧化钙的反应转化为瞬间完成离子型反应。通过颗粒的激烈湍动,导致颗粒之间不断的碰撞,使脱硫剂氢氧化钙颗粒的表面得到不断的更新,以及脱硫灰的不断再循环使用,从而大大提高了氢氧化钙的利用率。流化床脱硫技术工艺简单,操作方便,系统可靠性高、烟气无需再加热。

[0006] 然而这种两种方法在脱硫过程中都会产生大量的亚硫酸钙和硫酸钙的固体废弃物,从而带来二次污染。如何减少脱硫过程中固体废弃物的产生,减少二次污染的可能称为脱硫技术研究的重点。

### 发明内容

[0007] 本发明的主要目的在于,克服现有的脱硫技术存在的缺陷,而提供一种新型电化

学脱硫方法,避免脱硫过程产生二次污染,提高脱硫效率,从而更加适于实用,且具有产业上的利用价值。

[0008] 本发明的目的及解决其技术问题是采用以下技术方案来实现的。依据本发明提出的一种电化学脱硫方法,包括如下步骤,

[0009] (1) 制备卤族元素的钠盐或者钾盐的饱和溶液,

[0010] (2) 将所述饱和溶液电解,生成吸收溶液,

[0011] (3) 将所述吸收溶液喷入二氧化硫吸收塔与含有二氧化硫的气体充分接触,

[0012] (4) 回收所述吸收溶液。

[0013] 作为优选的,前述的电化学脱硫方法,所述卤族元素的钠盐或者钾盐为氯化钠、溴化钠、碘化钠、氯化钾、溴化钾或碘化钾。

[0014] 为了提高吸收效率,作为优选,前述的电化学脱硫方法,所述吸收溶液为含有体积百分比1%~10%的氯气、溴或碘的氢氧化钠或含有体积百分比1%~10%的氯气、溴或碘的氢氧化钾碱性溶液。

[0015] 为了保证二氧化硫较高的吸收效率,作为优选,前述的电化学脱硫方法,所述吸收溶液中氢氧化钠或氢氧化钾与吸收塔中二氧化硫的摩尔比1:1~1:15。

[0016] 为了提高二氧化硫的吸收率,作为优选,前述的电化学脱硫方法,所述吸收二氧化硫后的吸收溶液pH值控制为5.5~7.0。

[0017] 为了避免造成环境的二次污染,前述的电化学脱硫方法,所述吸收溶液的回收为,将吸收二氧化硫后的吸收溶液通入沉淀池,分离其中的固体粉尘,上清液通入真空干燥器,吸收溶液中的硫酸钠结晶析出,剩余的吸收溶液返回电解槽进行电解,重复步骤(1)~(3)。

[0018] 为了充分利用中间产物,将前述的电化学脱硫方法中的硫酸钠结晶用于制造硫化钠硅酸钠水玻璃。

[0019] 为了充分利用中间产物,将前述的电化学脱硫方法中的硫酸钠结晶用于制造硫酸盐纸浆的蒸煮剂。

[0020] 为了充分利用中间产物,将前述的电化学脱硫方法中的硫酸钾作为玻璃工业的沉清剂。

[0021] 为了充分利用中间产物,将前述的电化学脱硫方法中的硫酸钾作为农业用的钾肥。

[0022] 借由上述技术方案,本发明电化学脱硫方法及其中间产物的应用至少具有下列优点:

[0023] 本发明的电化学脱硫方法,采用电解卤族元素的钾盐或者钠盐溶液生成吸收溶液,吸收二氧化硫气体,由于吸收溶液为碱性,因此二氧化硫的吸收率达到97%以上,同时吸收后的亚硫酸根被溶液中的氯,溴或碘迅速氧化成硫酸盐,整个脱硫过程不产生固体废弃物,中间产物硫酸钠结晶物可广泛应用于:1、化学工业用作制造硫化钠硅酸钠水玻璃及其它化工产品;2、造纸工业用于制造硫酸盐纸浆时的蒸煮剂;3、玻璃工业用以代替纯碱做助溶剂;4、纺织工业用于调配维尼纶纺丝凝固剂;5、用于有色金属冶金、皮革等方面;6、用于水泥的添加剂等;中间产物硫酸钾可作为农业的钾肥或者玻璃工业的沉清剂。

[0024] 上述说明仅是本发明技术方案的概述,为了能够更清楚了解本发明的技术手段,

并可依照说明书的内容予以实施,以下以本发明的较佳实施例详细说明如后。

## 附图说明

[0025] 图 1 所示为本发明电化学脱硫方法工艺流程图。

## 具体实施方式

[0026] 为进一步阐述本发明为达成预定发明目的所采取的技术手段及功效,对依据本发明提出的螺旋体的铸造生产工艺其具体实施方式、特征及其功效,详细说明如后。

[0027] 实施例 1

[0028] 如图 1 所示本发明的电化学脱硫方法工艺流程图,本发明的方法步骤如下:

[0029] 1. 制备碘化钠的饱和溶液;

[0030] 2. 将碘化钠饱和溶液通入电解槽中,在直流电场的作用下进行电解,电解制备成含有 10% 单质碘的氢氧化钠碱性溶液,即吸收溶液;

[0031] 3. 将电解后的吸收溶液喷入二氧化硫吸收塔,控制吸收溶液中的氢氧化钠与吸收塔中的二氧化硫的摩尔比 1 : 1,吸收塔中的二氧化硫被吸收并被氧化,形成硫酸钠溶液;

[0032] 4. 控制吸收后的吸收溶液 pH 值为 6.5,将吸收后的吸收溶液通入沉淀池,分离其中的固体粉尘,生成的上清液通入真空干燥器,吸收溶液中的硫酸钠结晶析出,剩余的吸收溶液返回电解槽进行电解。

[0033] 上述的工艺方法其脱硫效率高达 97.8% 以上,同时避免了二次污染,副产物硫酸钠结晶可应用于水泥行业的添加剂。

[0034] 实施例 2

[0035] 1. 制备溴化钾的饱和溶液;

[0036] 2. 将溴化钾饱和溶液通入电解槽中,在直流电场的作用下进行电解,电解制备成含有 5% 单质溴的氢氧化钾碱性溶液,即吸收溶液;

[0037] 3. 将电解后的吸收溶液喷入二氧化硫吸收塔,控制吸收溶液中的氢氧化钾与吸收塔中的二氧化硫的摩尔比 1 : 1.1,吸收塔中的二氧化硫被吸收并被氧化,形成硫酸钾溶液;

[0038] 4. 控制吸收后的吸收溶液 pH 值为 6.8,将吸收后的吸收溶液通入沉淀池,分离其中的固体粉尘,生成的上清液通入真空干燥器,吸收溶液中的硫酸钾结晶析出,剩余的吸收溶液返回电解槽进行电解。

[0039] 上述的工艺方法其脱硫效率高达 97.8% 以上,同时避免了二次污染,副产物硫酸钾可应用于农业常用的钾肥。

[0040] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制,虽然本发明已以较佳实施例揭露如上,然而并非用以限定本发明,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本发明技术方案范围内,当可利用上述揭示的技术内容做出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例,但凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。

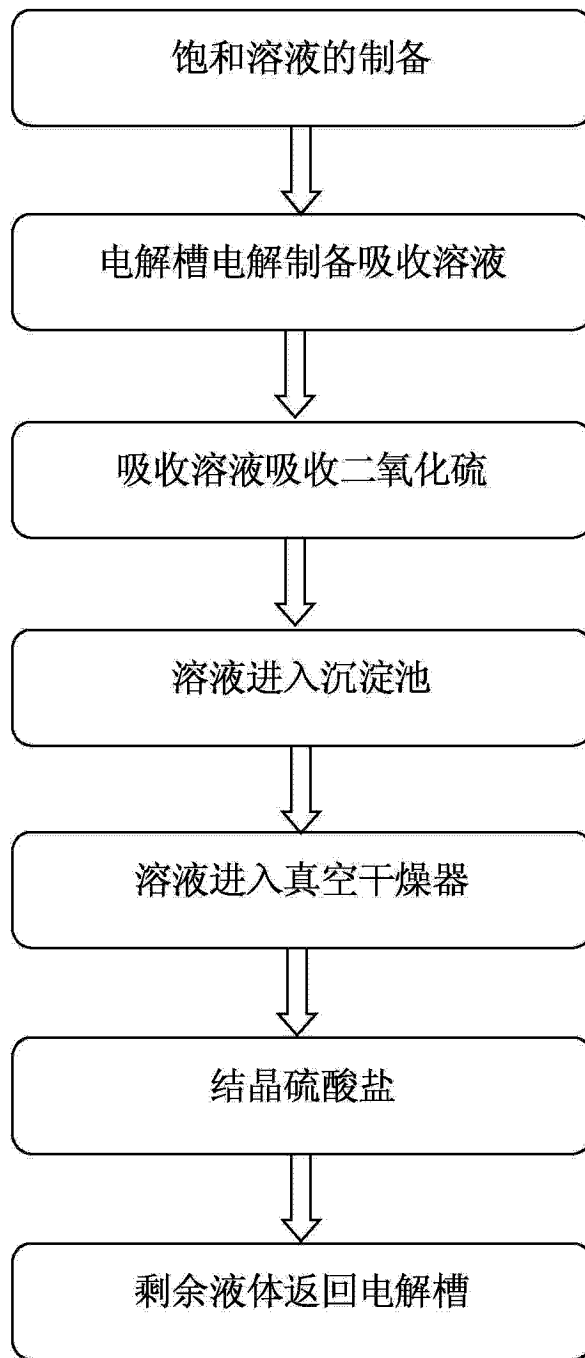


图 1