

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B01D 53/50

B01D 53/78



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98115205.8

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1104932C

[22] 申请日 1998.6.23 [21] 申请号 98115205.8

[30] 优先权

[32] 1997. 6. 24 [33] JP [31] 167469/1997

[32] 1998. 3. 19 [33] JP [31] 70335/1998

[71] 专利权人 东洋工程株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 道木英之 宫川久司 大崎功三

[56] 参考文献

CN1126105A 1996.07.01 B01D53/34

JP52076273A 1977.06.01 B01D53/34

US3897540A 1975.07.01 B01D47/06

US5039499A 1991.08.01 B01D53/14

审查员 付明星

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

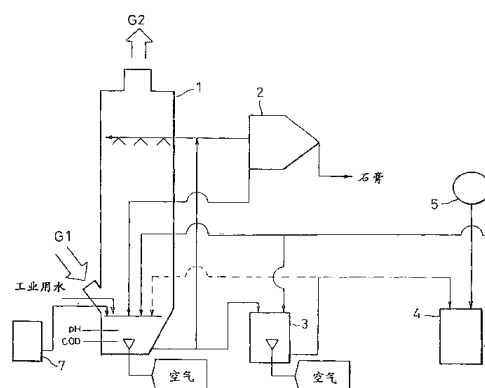
代理人 卢新华 钟守期

权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图 8 页

[54] 发明名称 烟道气脱硫方法

[57] 摘要

一种烟道气的脱硫方法，该方法包括：脱硫步骤，其中，使包含二氧化硫的烟道气与包含镁化合物的吸收液体接触，吸收并除去烟道气中的二氧化硫；氧化步骤，其中，来自脱硫步骤处理过的液体用含氧气体进行处理；双分解步骤，其中，来自所述氧化步骤处理过的液体再与碱性钙化合物反应，来自双分解步骤并在双分解步骤中再生的包含氢氧化镁的浆液以包含石膏二水合物的状态返回脱硫步骤和/或氧化步骤，其中脱硫步骤吸收液体的 pH 值保持在 5.5—7.0，其化学需氧量保持在不超过由吸收液体中硫酸镁浓度所确定的上限值。



1、一种烟道气的脱硫方法，该方法包括：脱硫步骤，其中，使包含二氧化硫的烟道气与包含镁化合物的吸收液体接触，吸收并除去烟道气中的二氧化硫；氧化步骤，其中，来自脱硫步骤处理过的液体用含氧气体进行处理；双分解步骤，其中，来自所述氧化步骤处理过的液体再与碱性钙化合物反应，来自双分解步骤并在双分解步骤中再生的包含氢氧化镁的浆液以包含石膏的状态返回脱硫步骤和/或氧化步骤，该方法还包括石膏分离步骤，其中使石膏从来自脱硫步骤和/或氧化步骤处理过的液体中排出，其中，测量脱硫步骤吸收液体的 pH 值和硫酸镁浓度的当前值，根据引入脱硫步骤中的物质的数量和组成以及排出脱硫步骤的物质的数量和组成，计算在一段固定时间后脱硫步骤吸收液体的 pH 值和硫酸镁浓度的预期值，根据当前值与预期值间的差异，使用下述任何一种方法以保持脱硫步骤吸收液体的 pH 值和硫酸镁浓度稳定：

- 1) 调节从氧化步骤送至双分解步骤的浆液的数量；
- 2) 调节从双分解步骤返回脱硫步骤和/或氧化步骤的浆液的数量；
- 3) 调节向脱硫步骤供应的氢氧化镁的数量；和
- 4) 组合使用上述方法中的两种或所有上述方法。

20

2、一种烟道气的脱硫方法，该方法包括：脱硫步骤，其中，使包含二氧化硫的烟道气与包含镁化合物的吸收液体接触，吸收并除去烟道气中的二氧化硫；氧化步骤，其中，来自脱硫步骤处理过的液体用含氧气体进行处理；双分解步骤，其中，来自所述氧化步骤处理过的液体再与碱性钙化合物反应，来自双分解步骤并在双分解步骤中再生的包含氢氧化镁的浆液以包含石膏的状态返回脱硫步骤和/或氧化步骤，该方法还包括石膏分离步骤，其中使石膏从来自脱硫步骤和/或氧化步骤处理过的液体中排出，其中脱硫步骤吸收液体的 pH 值保持在 5.5-7.0，其化学需氧量保持在不超过由吸收液体中硫酸镁浓度所确定的上限值。

30

3、根据权利要求 2 所述的烟道气的脱硫方法，其中连续或周期性测量脱硫步骤吸收液体的 pH 值和化学需氧量，并根据引入脱硫步骤

中的物质的数量和组成以及排出脱硫步骤的物质的数量和组成, 通过使用下述任一种方法将脱硫步骤吸收液体的 pH 值保持在 5.5-7.0, 化学需氧量保持在不超过由脱硫步骤吸收液体中硫酸镁浓度所确定的上限值:

- 5        1) 安装一种向脱硫步骤处理过的液体中吹入含氧气体的装置以调节吹入的气体量;
- 2) 将一部分氧化步骤处理过的液体返回脱硫步骤; 和
- 3) 组合使用上述方法 1) 和 2)。

10       4、根据权利要求 3 所述的烟道气的脱硫方法, 其中测量脱硫步骤吸收液体的 pH 值和化学需氧量的当前值, 根据引入脱硫步骤中的物质的数量和组成以及排出脱硫步骤的物质的数量和组成, 计算在一段固定时间后脱硫步骤吸收液体的 pH 值和化学需氧量的预期值, 根据当前值与预期值间的差异, 通过使用下述任一种方法将脱硫步骤吸收液体的 pH

15       值保持在 5.5-7.0, 化学需氧量保持在不超过由脱硫步骤吸收液体中硫酸镁浓度所确定的上限值:

- 1) 安装一种向脱硫步骤处理的液体中吹入含氧气体的装置以调节吹入的气体量;
- 2) 将一部分氧化步骤处理过的液体返回脱硫步骤; 和
- 20       3) 组合使用上述方法 1) 和 2)。

         5、一种烟道气的脱硫方法, 该方法包括: 脱硫步骤, 其中, 使包含二氧化硫的烟道气与包含镁化合物的吸收液体接触, 吸收并除去烟道气中的二氧化硫; 氧化步骤, 其中, 来自脱硫步骤处理过的液体用含氧

25       气体进行处理; 双分解步骤, 其中, 来自所述氧化步骤处理过的液体再与碱性钙化合物反应, 来自双分解步骤并在双分解步骤中再生的包含氢氧化镁的浆液以包含石膏的状态返回脱硫步骤和/或氧化步骤, 其中, 在湿分离器中, 部分来自脱硫步骤处理过的液体被分离成粗颗粒浆液和细颗粒浆液, 所述的细颗粒浆液再分成两部分, 一部分返回脱硫步骤, 另

30       一部分返回与所述的氧化步骤分开设的第二氧化步骤中, 经第二氧化步骤处理的液体与来自所述湿分离器的粗颗粒浆液合并后送至石膏分离器, 在该分离器中分离出石膏, 残余的液体返回脱硫步骤。

6、根据权利要求1-5任一项所述的烟道气的脱硫方法，其中被送至双分解步骤中的石膏量为双分解步骤中形成的石膏量的20-80重量%

5        7、根据权利要求6所述的烟道气的脱硫方法，其中，在石膏分离步骤中，控制从脱硫步骤处理和/或氧化步骤处理过的液体中排出的石膏量，以调节被送至双分解步骤的浆液中石膏的浓度。

10       8、根据权利要求1-7任一项所述的烟道气的脱硫方法，其中在所述的~~双分解步骤~~之后，设置除钙离子步骤，部分经氧化步骤处理过的液体被加至在双分解步骤中再生的石膏与氢氧化镁的混合浆液中，从而通过包含于处理过的液体中的硫酸镁来降低所述混合浆液中钙离子的浓度，将形成的混合物返回脱硫步骤和/或氧化步骤。

15       9、根据权利要求1-8任一项所述的烟道气的脱硫方法，其中所述的脱硫步骤和氧化步骤在同一个设备中进行。

## 烟道气脱硫方法

5 本发明涉及一种用于各种包含硫化合物的烟道气的脱硫方法，如重油、煤等燃烧产生的废气的脱硫方法。

一种公知的可用于各种烟道气的脱硫方法采用镁化合物如氢氧化镁和轻质煅烧氧化镁作为脱硫剂。

10 (1)在该方法中，首先在脱硫步骤中使烟道气与包含上述脱硫剂的吸收液体进行接触，使液体吸收二氧化硫；然后，用含氧气体处理形成的吸收液体，将包含于其中的镁盐转化成硫酸镁与硫酸的水溶液，然后该水溶液再用镁化合物中和。中和后的硫酸镁水溶液被排放至大海中。这种处理方式会导致镁化合物的浪费，有些时候还需考虑对环境的影响。

15 (2)公开号为 155263/1996 的日本专利申请公开了另一种作为常规技术的方法，在该方法中，硫酸镁的水溶液无需排放。也就是说，如图 7 所示，在氧化装置 3 中形成的硫酸镁水溶液被加至双分解装置 4 中，向所述水溶液中加入氢氧化钙、生石灰等使其与硫酸镁反应，形成石膏和氢氧化镁。在湿分离器 8 中将这些化合物的混合物分离成为主要包含氢  
20 氧化镁的细颗粒浆液和主要包含石膏的粗颗粒浆液。将得到的细颗粒浆液作为脱硫剂返回脱硫塔 1 中，少量存在于粗颗粒浆液中的氢氧化镁用硫酸处理，或者用脱硫步骤处理过的液体进行氧化而形成的硫酸进行处理，或者在吹入空气的同时用脱硫步骤处理过的液体进行处理，从而将氢氧化镁转化成硫酸镁。在沉降器 9 中使不溶性石膏从包含硫酸镁和石  
25 膏的浆液中分离出来，再将硫酸镁水溶液返回双分解装置 4 中进行处理。

(3)通过上述步骤(2)将在双分解装置 4 中形成的石膏与氢氧化镁的混合物被分离成为两种成份，但由于该分离过程是固/固分离，因而分离效率难以提高。因此，如图 8 所示，无需从石膏中分离氢氧化镁而将  
30 混合物返回塔 1 中，而包含于其中的氢氧化镁被用作脱硫剂以与二氧化硫反应并将其转化成亚硫酸镁、亚硫酸氢镁和硫酸镁。将形成的脱硫步骤处理过的液体送至石膏分离器 2 中，通过过滤分离出不溶性石膏。另

外, 虽然在图8中未示出, 包含于脱硫步骤处理过的液体中的亚硫酸镁和亚硫酸氢镁在氧化装置3中被转化成水溶性硫酸镁, 氧化装置处理过的液体再被送至石膏分离器2中, 通过过滤分离出不溶性石膏。

通过上述方法(3)可以解决将固体颗粒分离成为细颗粒与粗颗粒的问题。但是, 由于氢氧化镁和石膏以混合态被返回到脱硫塔1中, 因此, 根据脱硫塔的条件不同, 钙离子就有可能与亚硫酸根离子反应形成不溶性的亚硫酸钙。形成的亚硫酸钙会阻碍石膏的结晶, 从而不仅使形成的石膏难于分离, 而且会降低石膏的质量。

针对在双分解步骤中形成的石膏与氢氧化镁并不进行分离而直接循环至脱硫步骤的脱硫方法, 本发明的目的是提供一种所述方法的改进方法, 本发明的方法可以抑制亚硫酸钙的形成, 改善副产物石膏的质量, 便于对形成的石膏进行分离, 同时操作过程稳定。

本发明的发明人发现: (a)保持脱硫步骤吸收液体的pH在固定的范围、保持硫酸镁在液体中的数量稳定和保持由吸收液体中硫酸镁的浓度所确定的液体中化学需氧量不超过其上限定值, 可以生产出作为副产物的优质石膏产品; (b)从脱硫步骤处理过的液体中分离出细颗粒浆液, 再使细颗粒浆液进行氧化以实现有效氧化, 并将伴随的亚硫酸钙的量降低至石膏产品可以忽略的程度, 从而可以生产出作为副产物的优质石膏产品; (c)在石膏分离步骤中将显著长大的石膏分离出来, 并将其余的细结晶送回至双分解装置中作为晶种使用, 从而可以生产出作为副产物的优质石膏产品。以下, 本发明涉及(a)(以下的(1)-(4)、(8)和(9))的, 也称作第一发明; 涉及(b)(以下的(5)、(8)和(9))的, 也称作第二发明; 涉及(c)(以下的(6)-(9))的, 也称作第三发明。

(1)一种烟道气的脱硫方法, 该方法包括: 脱硫步骤, 其中, 使包含二氧化硫的烟道气与包含镁化合物的吸收液体接触, 吸收并除去烟道气中的二氧化硫; 氧化步骤, 其中, 来自脱硫步骤处理过的液体用含氧气体进行处理; 双分解步骤, 其中, 来自所述氧化步骤处理过的液体再与碱性钙化合物反应, 来自双分解步骤并在双分解步骤中再生的包含氢氧化镁的浆液以包含石膏的状态返回脱硫步骤和/或氧化步骤, 该方法还包括石膏分离步骤, 其中使石膏从来自脱硫步骤和/或氧化步骤处理过的液体中排出, 其中, 测量脱硫步骤吸收液体的pH值和硫酸镁浓度

的当前值, 根据引入脱硫步骤中的物质的数量和组成以及排出脱硫步骤的物质的数量和组成, 计算在一段固定时间后脱硫步骤吸收液体的 pH 值和硫酸镁浓度的预期值, 根据当前值与预期值间的差异, 使用下述任何一种方法以保持脱硫步骤吸收液体的 pH 值和硫酸镁浓度稳定:

- 5        1) 调节从氧化步骤送至双分解步骤的浆液的数量;
- 2) 调节从双分解步骤返回脱硫步骤和/或氧化步骤的浆液的数量;
- 3) 调节向脱硫步骤供应的氢氧化镁的数量; 和
- 4) 组合使用上述方法中的两种或所有上述方法。

- 10        (2) 一种烟道气的脱硫方法, 该方法包括: 脱硫步骤, 其中, 使包含二氧化硫的烟道气与包含镁化合物的吸收液体接触, 吸收并除去烟道气中的二氧化硫; 氧化步骤, 其中, 来自脱硫步骤处理过的液体用含氧气体进行处理; 双分解步骤, 其中, 来自所述氧化步骤处理过的液体再与碱性钙化合物反应, 来自双分解步骤并在双分解步骤中再生的包含氢
- 15        氧化镁的浆液以包含石膏的状态返回脱硫步骤和/或氧化步骤, 该方法还包括石膏分离步骤, 其中使石膏从来自脱硫步骤和/或氧化步骤处理过的液体中排出, 其中脱硫步骤吸收液体的 pH 值保持在 5.5-7.0, 其化学需氧量保持在不超过由吸收液体中硫酸镁浓度所确定的上限值。

- 20        (3) 根据上述第 (2) 项所述的烟道气的脱硫方法, 其中连续或周期性地测量脱硫步骤吸收液体的 pH 值和化学需氧量, 并根据引入脱硫步骤中的物质的数量和组成以及排出脱硫步骤的物质的数量和组成, 通过使用下述任一种方法将脱硫步骤吸收液体的 pH 值保持在 5.5-7.0, 化学需氧量保持在不超过由脱硫步骤吸收液体中硫酸镁浓度所确定的上限
- 25        值:

- 1) 安装一种向脱硫步骤处理过的液体中吹入含氧气体的装置以调节吹入的气体量;
- 2) 将一部分氧化步骤过处理的液体返回脱硫步骤; 和
- 3) 组合使用上述方法 1) 和 2)。

30

- (4) 根据上述第 (3) 项所述的烟道气的脱硫方法, 其中测量脱硫步骤吸收液体的 pH 值和化学需氧量的当前值, 根据引入脱硫步骤中的物质

的数量和组成以及排出脱硫步骤的物质的数量和组成计算在一段固定时间后脱硫步骤吸收液体的 pH 值和化学需氧量的预期值，根据当前值与预期值间的差异，通过使用下述任一种方法将脱硫步骤吸收液体的 pH 值保持在 5.5-7.0，化学需氧量保持在不超过由脱硫步骤吸收液体中硫酸镁浓度所确定的上限值：

- 1) 安装一种向脱硫步骤处理的液体中吹入含氧气体的装置以调节吹入的气体量；
- 2) 将一部分氧化步骤处理过的液体返回脱硫步骤；和
- 3) 组合使用上述方法 1) 和 2)。

10

(5) 一种烟道气的脱硫方法，该方法包括：脱硫步骤，其中，使包含二氧化硫的烟道气与包含镁化合物的吸收液体接触，吸收并除去烟道气中的二氧化硫；氧化步骤，其中，来自脱硫步骤处理过的液体用含氧气体进行处理；双分解步骤，其中，来自所述氧化步骤处理过的液体再与碱性钙化合物反应，来自双分解步骤并在双分解步骤中再生的包含氢氧化镁的浆液以包含石膏的状态返回脱硫步骤和/或氧化步骤，其中，在湿分离器中，部分来自脱硫步骤处理过的液体被分离成粗颗粒浆液和细颗粒浆液，所述的细颗粒浆液再分成两部分，一部分返回脱硫步骤，另一部分返回与所述的氧化步骤分开设的第二氧化步骤中，经第二氧化步骤处理的液体与来自所述湿分离器的粗颗粒浆液合并后送至石膏分离器，在该分离器中分离出石膏，残余的液体返回脱硫步骤。

15

20

25

(6) 根据上述第(1)项-第(5)项所述的烟道气的脱硫方法，其中被送至双分解步骤中的石膏量为双分解步骤中形成的石膏量的 20-80%。

(7) 根据上述第(6)项所述的烟道气的脱硫方法，其中，在石膏分离步骤中，控制从脱硫步骤处理和/或氧化步骤处理过的液体中排出的石膏量，以调节被送至双分解步骤的浆液中石膏的浓度。

30

(8) 根据上述第(1)项-第(7)项所述的烟道气的脱硫方法，其中在所述的双分解步骤之后，设置除钙离子步骤，部分经氧化步骤处理过的液体被加至在双分解步骤中再生的石膏二水合物与氢氧化镁的混合浆液中，

从而通过包含于处理过的液体中的硫酸镁来降低所述混合浆液中钙离子的浓度，将形成的混合物返回脱硫步骤和/或氧化步骤。

- (9)根据上述第(1)项-第(8)项所述的烟道气的脱硫方法，其中所述  
5 的脱硫步骤和氧化步骤在同一个设备中进行。

图1为本发明一种实施方案的示意图。

图2为本发明另一种实施方案的示意图。

图3为本发明另一种实施方案的示意图。

10 图4为本发明另一种实施方案的示意图。

图5为脱硫步骤吸收液体的pH值与化学需氧量最佳值的示意图。

图6为本发明另一种实施方案的示意图。

图7为现有技术一种实施方案的示意图。

图8为现有技术另一种实施方案的示意图。

15

代码说明：

1. 脱硫塔

2. 石膏分离器

3. 氧化装置

20 4. 双分解装置

5. 氢氧化钙进料槽

6. 除钙离子装置

7. 氢氧化镁浆液进料槽

8. 湿分离器

25 9. 沉降器

10. 第二氧化装置

G1. 烟道气

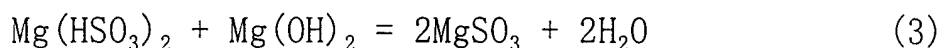
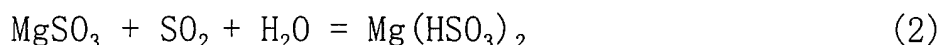
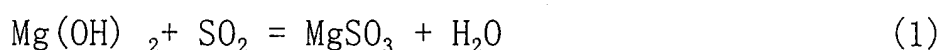
G2. 处理过的气体

30 下面，根据说明第一发明实施方案的附图1-5描述第一发明。

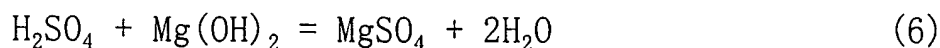
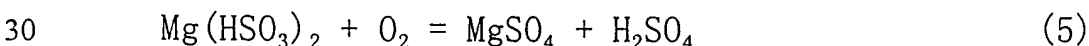
如图1和2所示，用于实施第一发明的方法的主要部分包括：对应于脱硫步骤的脱硫塔1和氢氧化镁浆液进料槽7、对应于石膏分离步骤

的石膏分离器 2(可使用过滤器、离心分离器、沉降器等)、对应于氧化步骤的氧化装置 3、对应于双分解步骤的双分解装置 4 和氢氧化钙进料槽 5, 及辅助泵和管路。脱硫塔 1 设有对脱硫塔吸收液体进行测量的 pH 值测量装置和化学需氧量测量装置。本文中, 化学需氧量(以下简称为 COD)为亚硫酸根离子和亚硫酸氢根离子浓度的总和, 按照 JIS K0102-40(亚硫酸根离子), 通过滴定碘法测量, 以 mg/l 表示化学需氧量。COD 测量装置是根据滴定碘法, 由滴定过程中液体的电导值等读数的变化来测量所测液体 COD 值的。如果连续或适当地测量 COD 值, 并据此保持由吸收液体中硫酸镁浓度确定的该值不超过其上限值, 就完全可能实现本发明的目的, 即防止形成亚硫酸钙。本文中, 如果吸收液体中硫酸镁的浓度发生变化, 则由吸收液体中硫酸镁浓度确定的 COD 值也同时会发生变化。因而, 优选控制硫酸镁的浓度稳定。当该过程稳定时, 建议 1 小时至 1 天测量 1 次。

将双分解装置 4 中再生的氢氧化镁与石膏的混合物引至脱硫塔 1 中, 如果需要的话, 加入来自氢氧化镁浆液进料槽 7 的氢氧化镁, 以调节吸收液体的 pH 值。在脱硫塔 1 中, 包含氢氧化镁的脱硫步骤吸收液体作为浆液以喷淋方式流下并被循环, 从而使所述液体与包含二氧化硫的烟道气 G1 进行逆流或并流接触, 以吸收和固定二氧化硫, 成为亚硫酸镁和亚硫酸氢镁。

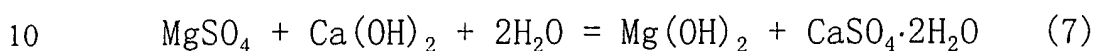


用泵将脱硫步骤处理过的液体送至氧化装置 3 中, 用空气进行氧化以将亚硫酸镁和亚硫酸氢镁转化成为硫酸镁和硫酸。形成的硫酸再与为调节 pH 值而加入的氢氧化镁反应, 转化成为硫酸镁。



同时从脱硫塔的底部将含氧气体(可使用空气或富氧空气, 但通常使用空气)吹入脱硫塔 1 中, 从而按照上述反应式(1)、(2)和(3)形成的亚硫酸镁和亚硫酸氢镁在脱硫塔 1 中被氧化, 而将其转化成为易溶性的硫酸镁, 在氧化装置 3 中进行的反应也是如此。这种操作过程对于烟道气中二氧化硫浓度较高的情形显得特别必要。

在氧化装置 3 中处理过的液体被送至双分解装置 4 中, 在此, 所述液体与通过氢氧化钙进料槽 5 供给的氢氧化钙进行反应, 从而使包含于液体中的硫酸镁被转化成氢氧化镁和石膏, 它们再次被返回脱硫塔 1 中。



部分脱硫步骤处理过的液体通过泵(图中未示出)被排放至石膏分离器 2 中, 在此, 所述液体被分离成石膏和一种返回脱硫塔 1 的液体。测定从泵中排出的液体量以使得在处理过的液体中的石膏量可相应于在双分解装置 4 中形成并被引入脱硫塔 1 中的石膏量。在脱硫塔 1 的操作条件下, 形成的亚硫酸镁和亚硫酸氢镁浓度保持在其溶解度之下, 因而, 在脱硫步骤吸收液体中逐渐悬浮的物质仅为石膏。在图 1 中, 借助脱硫步骤处理过的液体将石膏排出系统。但是, 也可以将一部分氧化步骤处理过的液体直接送至石膏分离器, 在此, 石膏从系统排出(图 2), 进而, 这两条路线也可组合采用。

由于在双分解装置 4 中再生的氢氧化镁未与同时形成的石膏分离即被返回脱硫塔 1 中, 因而脱硫步骤吸收液体是一种氢氧化镁、石膏、作为氢氧化镁与包含于烟道气中的二氧化硫反应产物的亚硫酸镁和亚硫酸氢镁、硫酸和硫酸镁的混合溶液。进而, 当空气被吹入吸收液体中, 可将亚硫酸镁和亚硫酸氢镁转化成硫酸镁, 而由于副产物硫酸的作用, 处理过的液体的 pH 值降低, 从而石膏的溶解度增加, 增大了钙离子在处理过的液体中的浓度。亚硫酸钙的溶解度比石膏的溶解度低, 因而, 根据吸收液体的 pH 值和 COD 值的差异, 有可能由吸收液体中的钙离子和亚硫酸根离子形成并沉淀出亚硫酸钙。

形成亚硫酸钙会严重阻碍石膏的结晶性和质量。为了使设备操作稳定且连续, 必须保持石膏具有优良的过滤性能, 为此, 需要防止亚硫酸钙的沉淀。图 5 示出了 pH 值和 COD 值的最佳范围, 在该范围内, 可防

止亚硫酸钙的形成，且不会损害脱硫率。

也就是说，为了防止形成亚硫酸钙，有必要保持脱硫步骤吸收液体的 pH 值为 5.5-7.0，基于图 5 所示吸收液体中硫酸镁的浓度，硫酸镁的浓度为 5wt% 时其 COD 值保持在 1,500 mg/l 或更小，硫酸镁的浓度为 1wt% 时其 COD 值保持在 600 mg/l 或更小。图 5 显示了石膏呈饱和状态时的 COD 值。如图 5 所示，当低于由酸镁浓度确定的 COD 值时，由于会产生饱和石膏，不会形成亚硫酸钙。

亚硫酸根和亚硫酸氢根合在一起表示作 COD，但是，亚硫酸氢根离子并不能够吸收吸收二氧化硫，而亚硫酸根离子则能够吸收二氧化硫，如方程式(2)所示。亚硫酸根离子与亚硫酸氢根离子相互间处于平衡状态，当 pH 值较低时，亚硫酸氢根离子占优势，而当 pH 值较高时，则亚硫酸根离子占优势。降低 pH 值会增加  $\text{HSO}_3^-$ 。(也包括通过氧化从  $\text{HSO}_3^-$  变为硫酸) 因而，在吸收二氧化硫过程中，并不优选 pH 值太低。

如果 pH 值低于 5.5，则脱硫步骤吸收液体中氢氧化镁和亚硫酸镁的量会减少，脱硫率将会降低。而如果 pH 值大于 7.0，则由于同时吸收二氧化碳，难于控制 COD 值。如果 COD 值小于 100 mg/l，脱硫性能会变坏，除非增加循环返回脱硫步骤吸收液体的量，而如果 COD 值大于 1,500 mg/l，石膏中亚硫酸钙的量会增加，会损坏石膏的质量，同时石膏的结晶性被阻碍而沉淀出细的结晶，这使得过滤及脱水均很困难。当引入脱硫塔的烟道气中的二氧化硫浓度极低(例如，300 ppm)时，根据烟道气中二氧化硫的浓度及二氧化硫与脱硫步骤吸收液体间的物料平衡，COD 值有时会变为 100 mg/l 或更少。但是，当脱硫性能不会降低时，100 mg/l 也可以是允许的。

如图 5 所示，脱硫步骤吸收液体的 pH 值和 COD 值的允许范围会随着吸收液体中硫酸镁的浓度而变化。虽然硫酸镁的浓度可在 1-10wt% 内调节，但通常在 3-8wt% 内调节。由于 COD 的预设值是根据硫酸镁的浓度确定的，因而，很容易通过保持硫酸镁浓度稳定而控制 COD 值。

改变脱硫步骤吸收液体的 pH 值、硫酸镁浓度和 COD 值的因素包括烟道气中的二氧化硫酸量、从双分解步骤返回的氢氧化镁量、补充的氢氧化镁量、吹入的空气量、被排放至氧化步骤中的吸收液体量等。在这些数量均固定的条件下，脱硫步骤吸收液体的 pH 值、硫酸镁浓度和 COD 值处于假平衡态。

在吸收液体中硫酸镁的浓度以这样一种方式进行调节以测量吸收液体的 pH 值和硫酸镁浓度的当前值，同时根据引入脱硫步骤中含二氧化硫的烟道气的数量和组成以及排出的脱硫步骤处理过的液体的数量，计算在一段固定时间后脱硫步骤吸收液体的 pH 值和硫酸镁浓度的预期值，

5 如果硫酸镁浓度的预期值降低至低于其当前值，则

(1)降低从氧化装置 3 送往双分解装置 4 的浆液量；

(2)增加从双分解装置 4 返回脱硫塔 1 的浆液量；或

(3)增加向脱硫塔供给的氢氧化镁量。进而，上述 (1)、(2)和 (3)中任意两种或所有三种方式可组合使用。当吸收液体中硫酸镁浓度增加时，

10 操作过程与上述过程正好相反。

吸收液体中的 COD 值应当这样调节以便首先测量吸收液体的 COD 值，并且如果 COD 值大于图 5 所示值时，(1)增加含氧气体的进料量，以氧化亚硫酸根离子和亚硫酸根离子，从而降低 COD 值；或者 (2) 将部分氧化步骤处理过的液体返回脱硫塔中以稀释吸收液体，从而降低 COD 值。

15 进而，上述 (1)和 (2)中可组合使用。当吸收液体的 COD 值较小时，操作过程与上述过程正好相反。

当引入脱硫塔 1 的烟道气中二氧化硫浓度变化时，吸收液体的 COD 值会迅速变化。根据引入脱硫塔 1 的烟道气的组成和数量、氢氧化镁浆液的数量及排出的脱硫步骤吸收液体的数量，可计算吸收液体的 pH 值和 COD 值，以估算它们的当前值和未来值。依据与其预设值的差异，改变吹入的含氧气体量及被返回的氧化步骤处理过的液体量，从而防止吸收液体的 pH 值和 COD 值变化。

当吸收液体的 pH 值较低时，通过增加供给的氢氧化镁量可调节吸收液体的 pH 值，而当其较高时可进行相反的操作。

25 上述对硫酸镁浓度的调节手段、对 COD 值的调节手段以及对 pH 值的调节手段可适当地进行相互组合以保持两个数值在预定范围内。

图 3 示出了另一种实施方案，其中在图 1 方法的基础上增加了除钙离子装置 6。在图 1 的双分解装置 4 中得到的混合浆液被引入除钙离子装置 6 中，向其中加入脱硫步骤处理过的液体和氧化步骤处理过的液体中的一种或两种，以通过包含于其中的硫酸镁来降低石膏的溶解度，从而减少溶液中的钙离子浓度。以后，将形成的混合浆液送至脱硫塔 1 和氧化装置 3 中。脱硫步骤处理过的液体通常包含亚硫酸根离子，从而产

生了形成不溶性亚硫酸钙的可能性。因而，最好通过加入部分氧化步骤处理过的液体来降低钙离子浓度。其它过程与图 1 相同。

图 4 示出了一种从图 3 中去掉氧化装置的实施方案，当烟道气 G1 中的二氧化硫浓度较小时采用该实施方案。在此情形下，有时脱硫步骤吸收液体的 COD 值可能会小于 100 mg/l。对上述反应式 (4) 和 (5) 的反应的氧化必要性完全受脱硫塔的影响，因此，脱硫步骤处理过的液体中 COD 值可能会基本上为零，从而来自石膏分离器 2 的液体可分别被送至脱硫塔 1 和双分解装置 4 中，或同时送至这两个装置中。在双分解装置 4 中得到的混合浆液被引入除钙离子装置 6 中，向该装置中加入部分来自脱硫塔 1 或石膏分离器 2 的液体，以通过其所包含的硫酸根离子降低石膏的溶解度，从而减少溶液中的钙离子。然后，将混合浆液送至脱硫塔中。其它过程与图 3 相同。

下面，根据说明第二发明实施方案的附图 6 描述第二发明。

如图 6 所示，用于实施第二发明的方法的主要部分包括：对应于脱硫步骤的脱硫塔 1 和氢氧化镁浆液进料槽 7、对应于氧化步骤的氧化装置 3、对应于双分解步骤的双分解装置 4 和氢氧化钙进料槽 5、湿分离器 8、构成石膏分离系统的第二氧化装置 10 和石膏分离器 2，及辅助泵和管路。

由于脱硫机理与第一发明相同，以下仅描述作为第二发明要点的石膏分离系统。

部分脱硫步骤处理过的液体由泵(图中未示出)排出，并被送至湿分离器 8 中，在此，所述液体被分离成为粗颗粒浆液和细颗粒浆液。大部分的细颗粒浆液再次被返回脱硫塔，少部分余下的细颗粒浆液被送至第二氧化装置 10 中，并在该氧化装置中用空气氧化，从而将包含在其中的亚硫酸钙氧化为石膏，石膏以细颗粒存在会促进石膏的长大。被送至第二氧化装置中的细颗粒量根据脱硫塔中形成的亚硫酸钙量确定。来自湿分离器 8 的粗颗粒浆液与来自第二氧化装置 10 的处理过的液体一起被送至石膏分离器 2 中，并在该分离器中分离成为石膏和返回脱硫塔的残余溶液。通过这种石膏分离系统，可防止过程中细石膏和亚硫酸钙的积累。

在脱硫塔 1 的操作条件下，保持所形成的亚硫酸镁和亚硫酸氢镁的浓度在其溶解度之下，从而在脱硫步骤吸收液体中悬浮的物质通常仅为

石膏，这与第一发明的情形相同。吸收液体是一种亚硫酸镁、亚硫酸氢镁、硫酸和硫酸镁的混合溶液。当向液体中吹入空气而将亚硫酸镁和亚硫酸氢镁转化成硫酸镁后，处理过的液体的 pH 值因副产物硫酸而降低，石膏的溶解度增加，使在处理过的液体中钙离子的浓度增加。由于亚硫酸钙的溶解度低于石膏，因而就存在吸收液体中的钙离子和亚硫酸根离子形成亚硫酸钙沉淀的可能性，这取决于处理过的液体的 pH 值和亚硫酸根离子的浓度。通过上述手段可以防止亚硫酸钙的积累。同时，即使存在操作过程中石膏的结晶颗粒变细的趋势，但通过向系统外排放部分结晶颗粒可使系统中的石膏结晶长大，并且增大颗粒的尺寸。

在第二发明中，也可以向除钙离子装置 6 中引入在双分解装置 4 中得到的混合浆液，并且向其中引入部分氧化步骤处理过的液体，以通过包含于液体中的硫酸镁降低石膏的溶解度，从而减少溶液中的钙离子，并以与第一发明相同的方式将形成的混合浆液返回脱硫塔 1。

进而，当包含于烟道气 G1 中的二氧化硫量较少时，去掉氧化装置 3 也可实施本发明。

此外，参考附图对第三发明进行说明。在第三发明中，将细石膏作为晶种加至双分解装置 4 中以改善副产物石膏的性能。本文中，将送至双分解装置 4 中的脱硫步骤处理过的液体或氧化步骤处理过的液体中石膏的量保持在预定需作为晶种的数量范围内。由于通过加入上述内容于第一发明或第二发明中即可实施第三发明，因此，第三发明可根据图 1 进行说明。

由于脱硫机理与第一发明所述内容相同，因此，下面仅对第三发明的要点进行说明；也就是说，以下仅说明被送至双分解装置 4 的浆液中石膏浓度的控制方法。

以双分解装置 4 中形成的石膏量为基准，送至双分解装置 4 的浆液中的石膏量为 20-80%，优选为 30-70%。如果送至双分解装置 4 的浆液中的石膏量超过 80%，则结晶数目会超量，从而细结晶会不适宜地分离出去。另一方面，如果该值小于 20%，就不会有预期的促进结晶生长作用。

被送至双分解装置 4 中的硫酸镁量被稳定于平衡态，其浓度也被稳定。在该状态下，为了保持以双分解装置 4 中形成的石膏量为基准，被送至双分解装置 4 的石膏浆液中的石膏量于预定范围，必须控制被送至

双分解装置4的浆液中石膏的浓度。为此,需调节被送至石膏分离器4中脱硫步骤处理过的液体或氧化步骤处理过的液体的流速,即,控制被送至石膏分离器2的石膏量。例如,如果送至石膏分离器2的石膏量增加,则浆液中石膏的浓度会降低。

5 部分脱硫步骤处理过的液体通过泵(图中未示出)被排放至石膏分离器2中,在此,所述液体被分离成石膏和残余液体。来自石膏分离器2的残余液体伴随着未分离出去的石膏细结晶。这种细石膏返回脱硫塔1中,然后经氧化装置3被送至双分解装置4中,在此,这种细石膏用作晶种,从而使双分解装置4中形成的石膏结晶显著长大,并可防止继续  
10 操作过程中形成泥浆状石膏。显著长大的石膏在石膏分离器2中除去,同时细石膏作为晶种被送至双分解装置4中。

在图1中,虽然石膏是借助脱硫步骤处理过的液体从系统中排出,但是,部分氧化步骤处理过的液体也可直接送至石膏分离器2中以用于排出石膏(图2)。进而,可以通过两种处理过的液体进行所述的排出过  
15 程。

在第三发明中,也可以将双分解装置4中得到的混合浆液引入除钙离子装置6中,向浆液中加入部分经氧化步骤处理过的液体以由包含于液体中的硫酸镁降低石膏的溶解度,从而减少溶液中的钙离子浓度,并且将形成的混合浆液返回脱硫塔1中,这与第一发明和第二发明的情形  
20 相同。

此外,当包含于烟道气中的二氧化硫量较小时,无需氧化装置3也可实施本发明。以下,结合附图,由下述实施例更为详细地描述本发明的烟道气脱硫方法。

## 25 实施例 1

在图1所示的设备中进行实验。将悬浮氢氧化镁与石膏颗粒的吸收液体在21,000 l/h的流速下,以喷淋方式从脱硫塔的上部流下,并与从塔下部引入的含二氧化硫的烟道气G1进行接触。结果,二氧化硫以亚硫酸镁、亚硫酸氢镁等被吸收和固定于吸收液体中,经处理的已除去  
30 二氧化硫的烟道气G2从塔顶部排出。

由于烟道气的温度较高,因此,进入脱硫塔的烟道气需要通过喷嘴喷洒工业用水进行冷却。烟道气的流速为3,000Nm<sup>3</sup>(湿)/hr,二氧化硫

的浓度为 500 ppm.

将已向下流过脱硫塔 1 底部并吸收了二氧化硫的脱硫步骤吸收液体与来自氢氧化镁浆液进料槽 7 新供给的并已向下流过塔底的氢氧化镁浆液一起送至脱硫塔的上部。重复操作该过程以使吸收液体循环而连续通过脱硫塔。将来自脱硫塔 1 的部分经处理过的液体以 300 l/hr 引入石膏分离器 2, 悬浮于处理过的液体中的石膏在此分离, 并以 11 kg/hr 的流速排出系统外, 同时残余的液体返回脱硫塔。将双分解装置 4 中得到的包含氢氧化镁和石膏的混合浆液以 250 l/hr 的流速返回脱硫塔 1 以保持吸收液体的 pH 值为 6.2, 脱硫步骤处理过的液体从脱硫塔 1 以 200 l/hr 的流速加入氧化装置 3 中。

供给氧化装置 3 中的脱硫步骤处理过的液体中石膏浆液的浓度为 4wt %, 以双分解装置 4 中形成的石膏总量计, 石膏的量为 70%。空气以 20 Nm<sup>3</sup>/hr 的流速吹入脱硫塔的底部以保持 COD 值为 700 mg/l。通过 pH 计连续测量 pH 值, 而通过滴定碘法对每小时取样的吸收液体样品测量其 COD 值。

脱硫塔中吸收液体的温度为 52℃, 作为盐浓度, 以硫酸镁表示的硫总含量为 4wt %。在处理过的烟道气 G2 中二氧化硫的浓度为 20ppm, 脱硫率为 96%。

对以 200 l/hr 的流速从脱硫塔 1 送入氧化装置 3 的脱硫步骤处理过的液体进行吹气氧化, 以形成 4wt %的硫酸镁水溶液及少量硫酸。通过加入来自双分解装置 4 的浆液, 将氧化装置 3 中的 pH 值设置为约 6.2。氧化步骤处理过的液体以 200 l/hr 的流速加入双分解装置 4 中。向双分解装置 4 中加入来自氢氧化钙进料槽 5 的包含 10wt% 氢氧化钙的含水浆液, 从而使双分解装置 4 中的 pH 值控制在 10.5, 在搅拌器进行搅拌/混合的同时使硫酸镁与氢氧化钙反应。从而形成石膏和氢氧化镁的固体颗粒。反应温度约为 50℃。

双分解装置 4 中得到的氢氧化镁与石膏的混合浆液被返回脱硫塔 1 和氧化装置 3 中。

在本实施例中得到的石膏具有优良的过滤性能, 因而, 石膏中的亚硫酸钙的含量小至可忽略的程度。

## 实施例 2

在图 2 所示的设备中进行实验。

将悬浮氢氧化镁与石膏颗粒的吸收液体在 21,000 l/h 的流速下，以喷淋方式从脱硫塔的上部流下，并与从塔下部引入的含二氧化硫的烟道气 G1 进行接触。结果，二氧化硫以亚硫酸镁、亚硫酸氢镁等被吸收和固定于吸收液体中，经处理的已除去二氧化硫的烟道气 G2 从塔顶部排出。

由于烟道气的温度较高，因此，进入脱硫塔的烟道气需要通过喷嘴喷洒工业用水进行冷却。烟道气的流速为 3,000Nm<sup>3</sup>(湿)/hr，二氧化硫的浓度为 500 ppm。

将已向下流过脱硫塔 1 底部并吸收了二氧化硫的脱硫步骤吸收液体与来自氢氧化镁浆液进料槽 7 新供给的并已向下流过塔底的氢氧化镁浆液一起送至脱硫塔的上部。重复操作该过程以使吸收液体循环而连续通过脱硫塔。将在下述双分解装置 4 中处理过的混合浆液以 250 l/hr 的流速返回脱硫塔以保持吸收液体的 pH 值为 6.2。空气以 20 Nm<sup>3</sup>/hr 的流速吹入脱硫塔的底部以保持 COD 值为 700 mg/l。通过 pH 计连续测量 pH 值，而通过滴定碘法对每小时取样的吸收液体样品测量其 COD 值。

脱硫塔中吸收液体的温度为 52℃，作为盐浓度，以硫酸镁表示的硫总含量为 4wt %。在处理过的烟道气 G2 中二氧化硫的浓度为 20ppm，脱硫率为 96%。

对以 200 l/hr 的流速从脱硫塔 1 送入氧化装置 3 的脱硫步骤处理过的液体进行吹气氧化，以形成 4wt %的硫酸镁水溶液及少量硫酸。通过加入来自双分解装置 4 的浆液，将氧化装置 3 中的 pH 值设置为约 6.2。部分在氧化步骤处理过的液体以 300 l/hr 的流速加入石膏分离器 2 中，悬浮于处理过的液体中的石膏从液体中分离出来，并以 11 kg/hr 的流速排出系统外。进而，石膏已被分离出去的氧化装置 3 经处理的液体以 200 l/hr 的流速加至双分解装置 4 中。向双分解装置 4 中加入来自氢氧化钙进料槽 5 的包含 10wt% 氢氧化钙的含水浆液，从而使双分解装置 4 中的 pH 值控制在 10.5，在搅拌器进行搅拌/混合的同时使硫酸镁与氢氧化钙反应。从而形成石膏和氢氧化镁的固体颗粒。反应温度约为 50℃。

如前述，将双分解装置 4 中得到的氢氧化镁与石膏的混合浆液返回

氧化装置 3 和脱硫塔 1 中。

在本实施例中得到的石膏具有优良的过滤性能，因而，石膏中的亚硫酸钙的含量小至可忽略的程度。

5

### 实施例 3

在图 1 所示的具有点划线的设备中进行实验。

将悬浮氢氧化镁与石膏颗粒的吸收液体在 21,000 l/h 的流速下，以喷淋方式从脱硫塔的上部流下，并与从塔下部引入的含二氧化硫的烟道气 G1 进行接触。结果，二氧化硫以亚硫酸镁、亚硫酸氢镁等被吸收和  
10 固定于吸收液体中，经处理的已除去二氧化硫的烟道气 G2 从塔顶部排出。

由于烟道气的温度较高，因此，进入脱硫塔的烟道气需要通过喷嘴喷洒工业用水进行冷却。烟道气的流速为 3,000Nm<sup>3</sup>(湿)/hr，二氧化硫的浓度为 500 ppm。

15

将已向下流过脱硫塔 1 底部并吸收了二氧化硫的脱硫步骤吸收液体与来自氢氧化镁浆液进料槽 7 新供给的并已向下流过塔底的氢氧化镁浆液一起送至脱硫塔的上部。重复操作该过程以使吸收液体循环而连续通过脱硫塔。将来自脱硫塔 1 的部分经处理过的液体以 600 l/hr 的流速引入石膏分离器 2，悬浮于处理过的液体中的石膏在此分离，并以 11  
20 kg/hr 的流速排出系统外，同时残余的液体返回脱硫塔。

25

将双分解装置 4 中得到的包含氢氧化镁和石膏的混合浆液以 250 l/hr 的流速返回脱硫塔 1 以保持吸收液体的 pH 值为 6.2，脱硫步骤处理过的液体从脱硫塔 1 以 400 l/hr 的流速加入氧化装置 3 中。供给氧化装置 3 中的脱硫步骤处理过的液体中石膏浆液的浓度为 2wt %，以双  
分解装置 4 中形成的石膏总量计，石膏的量约为 30%。空气以 16 Nm<sup>3</sup>/hr 的流速吹入脱硫塔的底部以保持 COD 值为 700 mg/l，并向其中以 200 l/hr 的流速加入氧化步骤处理过的液体。通过 pH 计连续测量 pH 值，而  
通过滴定碘法对每小时取样的吸收液体样品测量其 COD 值。

30

脱硫塔中吸收液体的温度为 52℃，作为盐浓度，以硫酸镁表示的硫总含量为 4wt %。在处理过的烟道气 G2 中二氧化硫的浓度为 20ppm，脱硫率为 96%。

对以 400 l/hr 的流速从脱硫塔 1 送入氧化装置 3 的脱硫步骤处理

过的液体进行吹气氧化，以形成 4wt % 的硫酸镁水溶液及少量硫酸。通过加入来自双分解装置 4 的浆液，将氧化装置 3 中的 pH 值设置为约 6.2。氧化步骤处理过的液体以 200 l/hr 的流速加入双分解装置 4 中。向双分解装置 4 中加入来自氢氧化钙进料槽 5 的包含 10wt% 氢氧化钙的含水浆液，从而使双分解装置 4 中的 pH 值控制在 10.5，在搅拌器进行搅拌/混合的同时使硫酸镁与氢氧化钙反应。从而形成石膏和氢氧化镁的固体颗粒。反应温度约为 50℃。

双分解装置 4 中得到的氢氧化镁与石膏的混合浆液被返回脱硫塔 1 和氧化装置 3 中。

10 在本实施例中得到的石膏具有优良的过滤性能，因而，石膏中的亚硫酸钙的含量小至可忽略的程度。进而石膏的结晶在长期操作过程中也不会出现泥浆状。

#### 实施例 4

15 在图 1 所示的设备中以与实施例 3 相同的方式进行实验。

加入脱硫塔 1 中的烟道气的流速为 1,500Nm<sup>3</sup>(湿)/hr。这里，烟道气的流速、进入的烟道气(G1)中二氧化硫的浓度值及经脱硫塔处理过的烟道气(G2)中二氧化硫的浓度值通过计算机测量和记录，其中从吸收于脱硫塔中的二氧化硫量进行计算以调节从氧化装置 3 送至双分解装置 4 中的液体量，从而使吸收液体中的硫酸镁的浓度可为 4wt%。至于吸收液体的 COD 值，控制吸收液体 COD 值的方法也是由吸收的二氧化硫量以前规定的，而向计算机中引入一个程序，根据所要控制的 COD 值来调节从氧化装置 3 返回进入脱硫塔 1 的液体量。按照引入的烟道气量的变化情况，从氧化装置 3 送入双分解装置 4 中的液体量可通过操作计算机从 20 200 l/hr 调节至 100 l/hr。同时，也调节从氧化装置 3 返回脱硫塔 1 的液体量，通过控制器控制氧化装置 3 中液体含量的变化，并且自动调节从脱硫塔 1 送至氧化装置 3 中的液体量。通过自动控制器控制从双分解装置 4 送至脱硫塔 1 的浆液量，以使吸收液体的 pH 值可为 6.2。

1 小时后，分析氧化步骤处理过的液体中硫酸镁的浓度为约 4wt%，  
30 操作继续正常进行。

### 实施例 5

在图 3 所示的设备中进行实验。

图 3 的设备为图 1 的设备中加入了除钙离子装置 6。基本条件与实施例 1 相同，因而，仅对由于在双分解装置 4 的下游设立了除钙离子装置 6 这唯一的差异进行描述。

将来自双分解装置 4 的氢氧化镁与石膏的混合浆液送至除钙离子装置 6 中，以 80 l/hr 的流速向其中加入部分氧化步骤处理过的液体，通过搅拌器搅拌并混合均匀，从而，通过同时存在于处理过的液体中的硫酸镁可将溶解的钙离子浓度减少至处理过的液体中石膏溶解度的水平。

10 本实施例得到的石膏的性能与实施例 1 得到的石膏的性能相当。

### 实施例 6

在图 4 所示的设备中进行实验。

15 图 4 的设备为图 3 的设备中除去了氧化装置 3。基本条件与实施例 1 相同，只是引入的烟道气的量改为 2,000 Nm<sup>3</sup>(湿)/hr。

将已向下流过脱硫塔 1 底部并吸收了二氧化硫的脱硫步骤吸收液体与来自氢氧化镁浆液进料槽 7 新供给的并已向下流过塔底的氢氧化镁浆液一起送至脱硫塔的上部。重复操作该过程以使吸收液体循环而连续通过脱硫塔。将来自脱硫塔 1 的部分经处理过的液体以 200 l/hr 的流速引入石膏分离器 2，悬浮于处理过的液体中的石膏在此分离，并以 8 kg/hr 的流速排出系统外，同时残余的液体送至双分解装置 4 中。将双分解装置 4 中得到的包含氢氧化镁和石膏的混合浆液以 250 l/hr 的流速，经过除钙离子装置 6 后返回脱硫塔 1，以保持吸收液体的 pH 值为 6.2，空气以 20 Nm<sup>3</sup>/hr 的流速吹入脱硫塔以保持 COD 值为 50 mg/l。通过 pH 计连续测量 pH 值，而通过滴定碘法对每小时取样的吸收液体样品测量其 COD 值。

脱硫塔中吸收液体的温度为 50℃，作为盐浓度，以硫酸镁表示的硫总含量为 3wt %。在处理过的烟道气 G2 中二氧化硫的浓度为 20ppm，脱硫率为 96%。

30 向双分解装置 4 中加入来自氢氧化钙进料槽 5 的包含 10wt% 氢氧化钙的含水浆液，从而使双分解装置 4 中的 pH 值控制在 10.5，在搅拌器进行搅拌/混合的同时使硫酸镁与氢氧化钙反应。从而形成石膏和氢

氧化镁的固体颗粒。反应温度约为 50℃。

将来自双分解装置 4 的氢氧化镁与石膏的混合浆液送至除钙离子装置 6 中，向浆液中以 70 l/hr 的流速加入部分脱硫步骤处理过的液体，通过搅拌器搅拌并混合均匀，从而，通过同时存在于处理过的液体中的硫酸镁可将溶解的钙离子浓度减少至处理过的液体中石膏溶解度的水平。

将在除钙离子装置 6 中减少了钙离子浓度的氢氧化镁与石膏的混合浆液返回脱硫塔中。

本实施例得到的石膏的性能与实施例 1 得到的石膏的性能相当。

10

### 实施例 7

在图 6 所示的设备中进行实验。

将悬浮氢氧化镁与石膏颗粒的吸收液体在 21,000 l/h 的流速下，以喷淋方式从脱硫塔的上部流下，并与从塔下部引入的含二氧化硫的烟道气 G1 进行接触。结果，二氧化硫以亚硫酸镁、亚硫酸氢镁等被吸收和固定于吸收液体中，经处理的已除去二氧化硫的烟道气 G2 从塔顶部排出。

由于烟道气的温度较高，因此，进入脱硫塔的烟道气需要通过喷嘴喷洒工业用水进行冷却。烟道气的流速为 3,000Nm<sup>3</sup>(湿)/hr，二氧化硫的浓度为 500 ppm。

20

将已向下流过脱硫塔 1 底部并吸收了二氧化硫的脱硫步骤吸收液体与来自氢氧化镁浆液进料槽 7 新供给的并已向下流过塔底的氢氧化镁浆液一起送至脱硫塔的上部。重复操作该过程以使吸收液体循环而连续通过脱硫塔。将来自脱硫塔 1 的部分经处理过的液体以 300 l/hr 的流速引入石膏分离系统中。首先，将处理过的液体送到湿分离器 8 中，从该分离器的底部以 30 l/hr 的流速排出粗颗粒浆液，从其顶部以 270 l/hr 的流速排出细颗粒浆液。将细颗粒浆液以 250 l/hr 的流速直接送至脱硫塔 1 中，在脱硫塔中使其向下以喷淋方式作为脱硫步骤吸收液体流下，其余的细颗粒浆液被送至第二氧化装置 10 中，并向该装置中吹入 2Nm<sup>3</sup>/hr 的空气以将包含于其中的亚硫酸钙氧化成石膏。第二氧化装置的温度为 50℃，pH 值为 4.0-4.5。同时，细颗粒浆液中的细石膏颗粒会长大。来自湿分离器 8 的粗颗粒浆液与来自第二氧化装置 10 的经处理过的液体合并，然后引入石膏分离器 2 中，得到 11 kg/hr 的石膏和

25

30

约 400 l/hr 的残余液体。将残余液体作为脱硫步骤的吸收液体返回脱硫塔 1 中。

将双分解装置 4 中得到的包含氢氧化镁和石膏的混合浆液以 250 l/hr 的流速返回脱硫塔 1 以保持吸收液体的 pH 值为 6.2, 脱硫步骤处理过的液体从脱硫塔 1 以 200 l/hr 的流速加入氧化装置 3 中。空气以 20 Nm<sup>3</sup>/hr 的流速吹入脱硫塔的底部以保持 COD 值为 700 mg/l。

脱硫塔中吸收液体的温度为 52℃, 作为盐浓度, 以硫酸镁表示的硫总含量为 4wt %。在处理过的烟道气 G2 中二氧化硫的浓度为 20ppm, 脱硫率为 96%。

10 对以 200 l/hr 的流速从脱硫塔 1 送入氧化装置 3 的脱硫步骤处理过的液体进行吹气氧化, 以形成 4wt % 的硫酸镁水溶液及少量硫酸。通过加入来自双分解装置 4 的浆液, 将氧化装置 3 中的 pH 值调节为约 6.2。氧化步骤处理过的液体以 200 l/hr 的流速加入双分解装置 4 中。向双分解装置 4 中加入来自氢氧化钙进料槽 5 的包含 10wt% 氢氧化钙的含水浆液, 从而使双分解装置 4 中的 pH 值控制在 10.5, 通过搅拌器进行搅拌和混合, 使硫酸镁与氢氧化钙反应。从而形成石膏和氢氧化镁的固体颗粒。反应温度约为 50℃。

双分解装置 4 中得到的氢氧化镁与石膏的混合浆液被返回脱硫塔 1 和氧化装置 3 中。

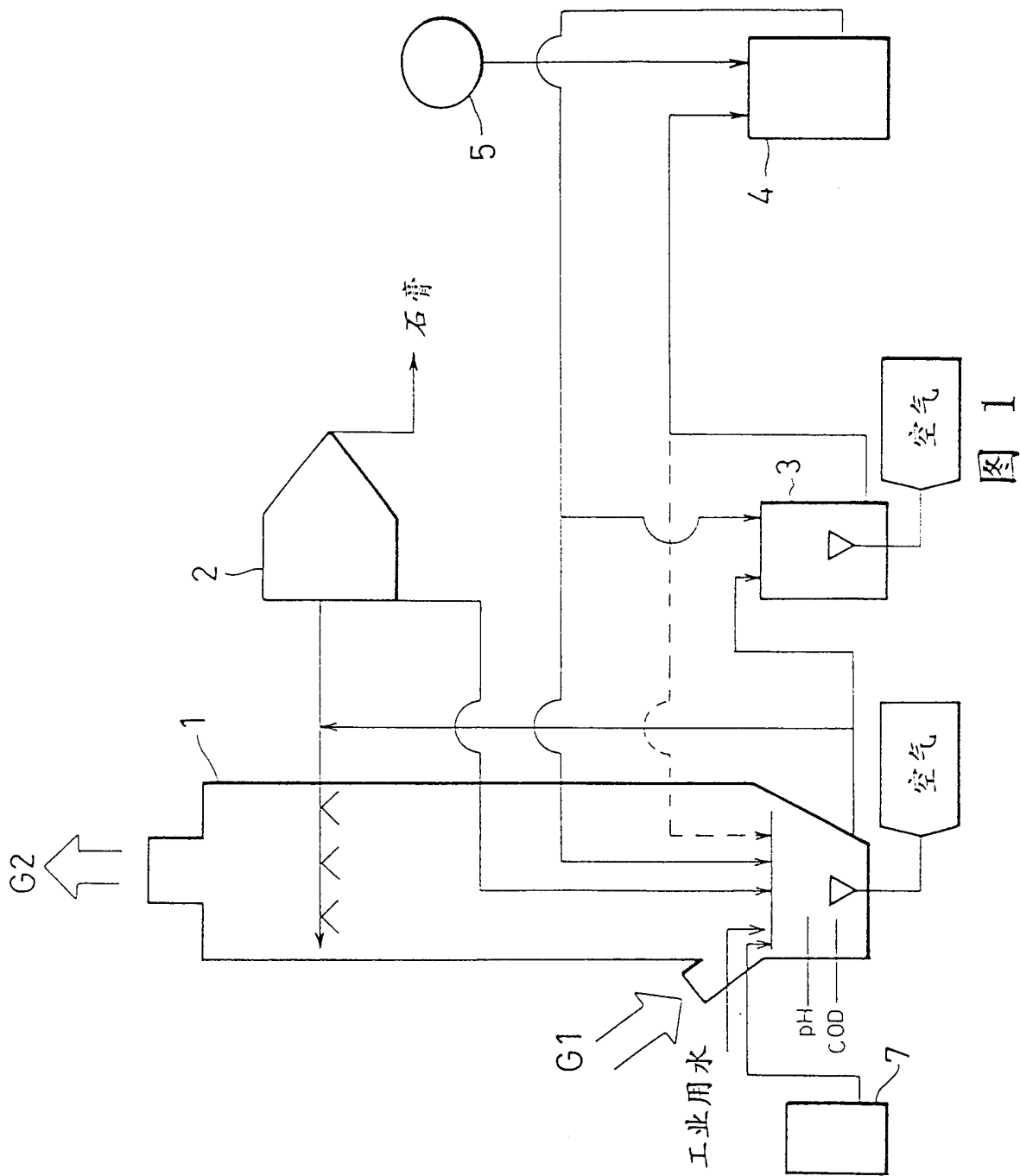
20 本发明中得到的石膏具有优良的性能, 与实施例 1 得到的石膏相当。

本发明的效果为:

在第一发明中, 通过控制引入脱硫塔中的烟道气的组成和数量、供给的氢氧化镁的数量、从双分解装置返回的浆液量、送至氧化装置或双分解装置的溶液的数量、吹入脱硫塔中的空气量, 使得脱硫步骤吸收液体的 pH 值保持在 5.5-7.0, 而其 COD 值保持在根据吸收液体中硫酸镁的浓度确定的范围内。结果, 可以抑制伴随石膏的亚硫酸钙量, 同时还保持脱硫率不变。从而, 石膏的质量得到改善, 使石膏的过滤极为便利。

30 在第二发明中, 细颗粒浆液稳定地从脱硫塔中排出, 从而除去了脱硫塔条件下形成的亚硫酸钙与细石膏。相应地, 石膏颗粒的尺寸与质量均得到改善。

在第三发明中，对送至双分解装置中的细石膏颗粒量进行控制，使得颗粒在最适宜的作为晶种条件下工作。结果，石膏颗粒的尺寸与质量均得到改善。



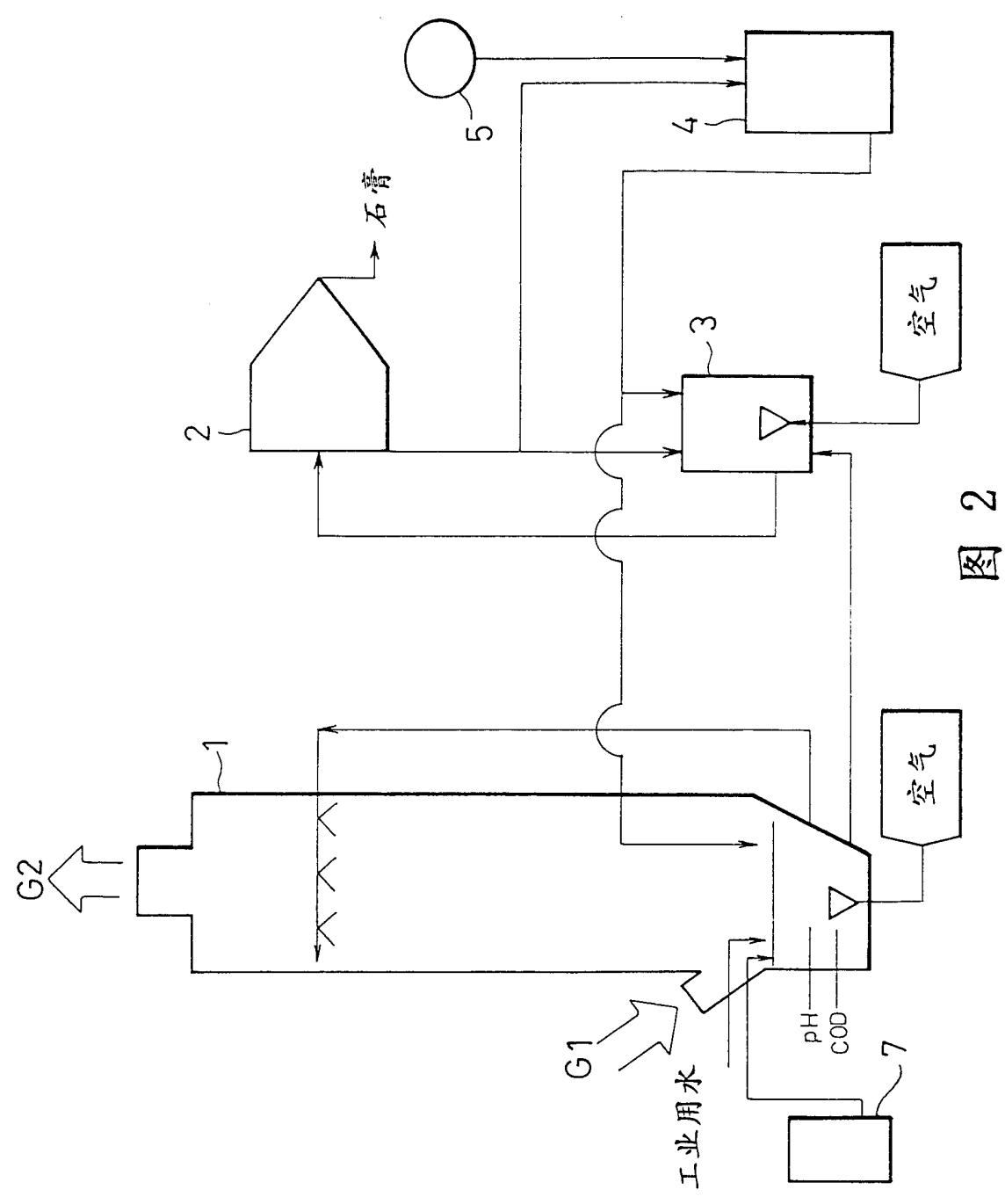
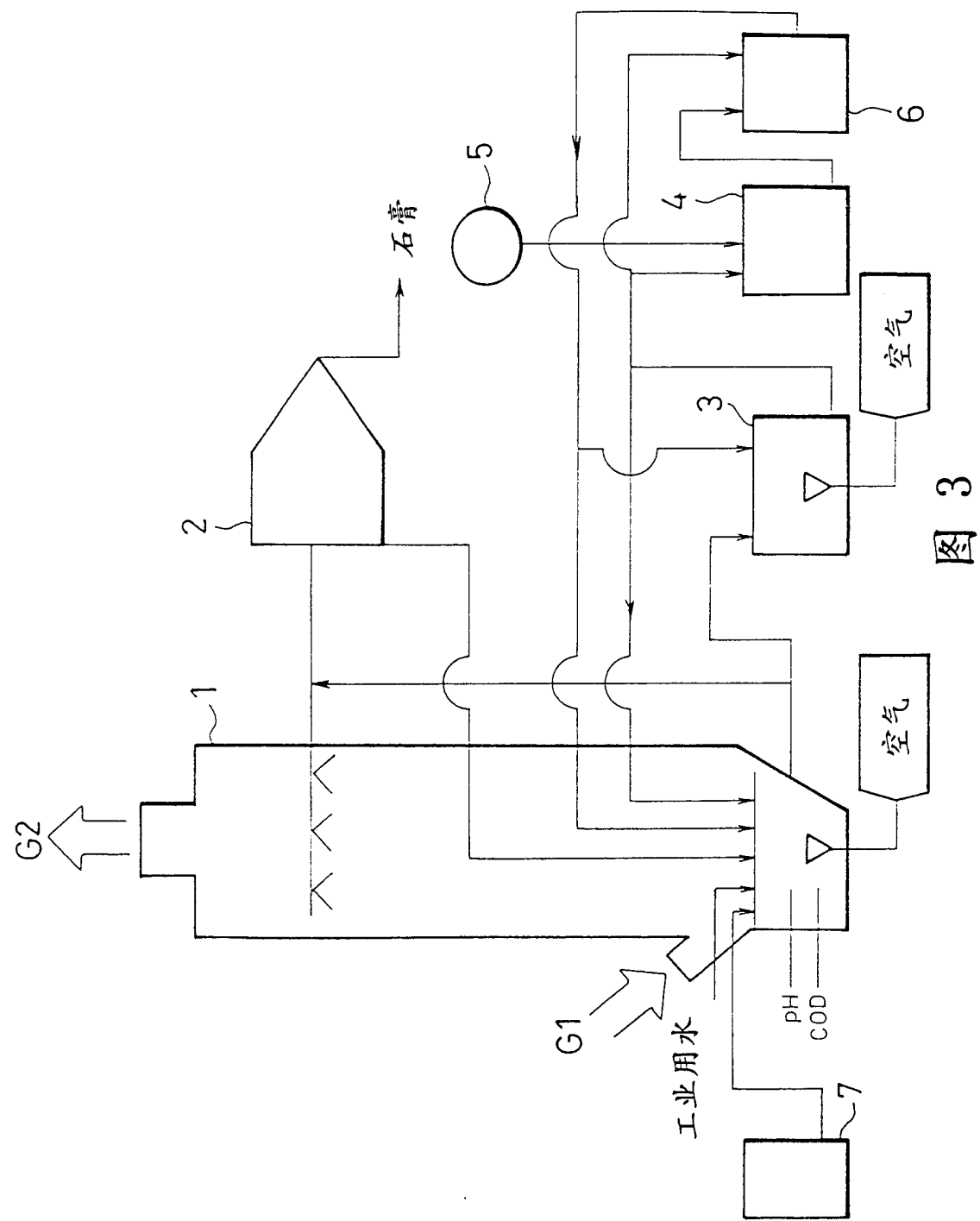
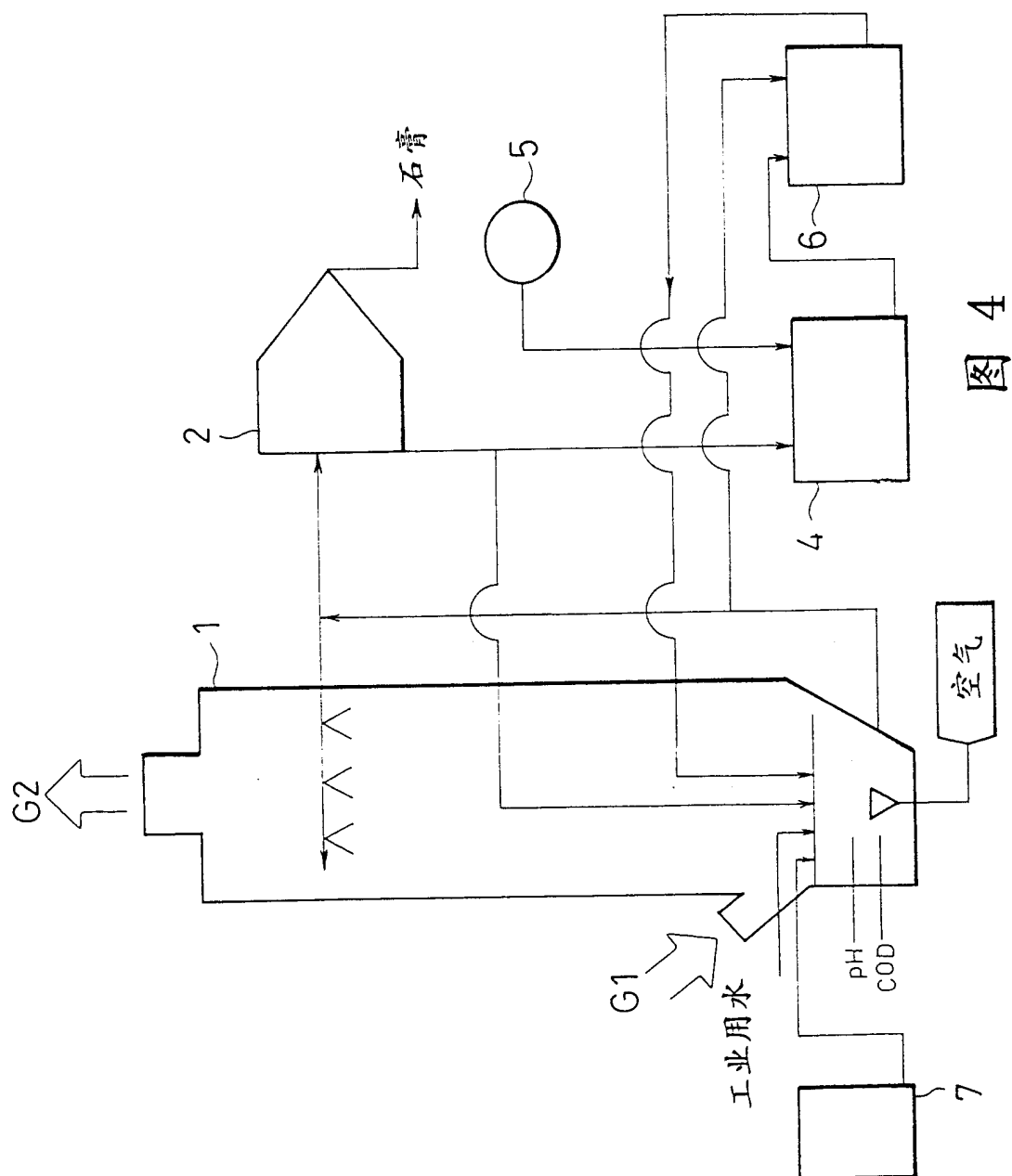


图 2





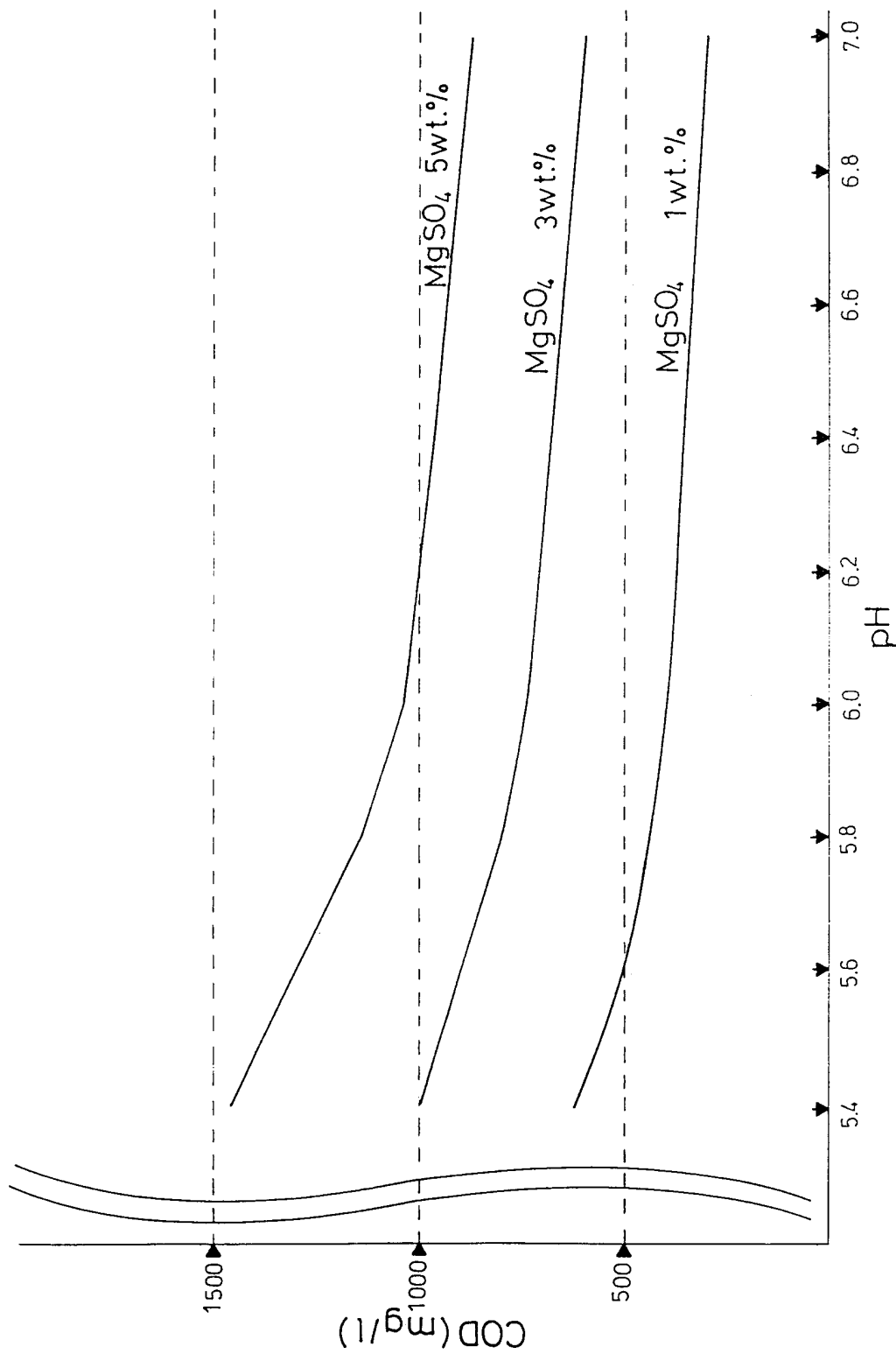
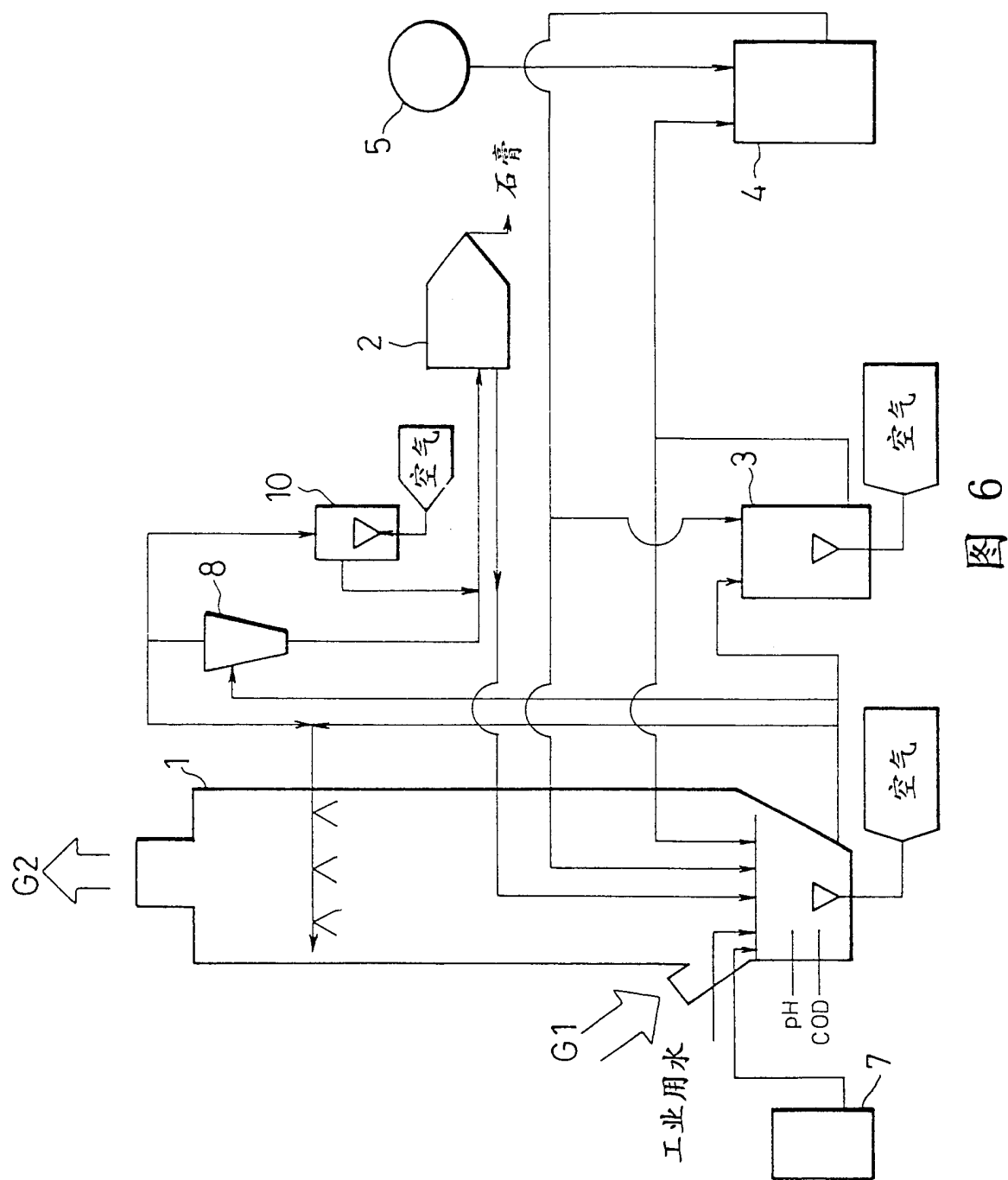


图 5



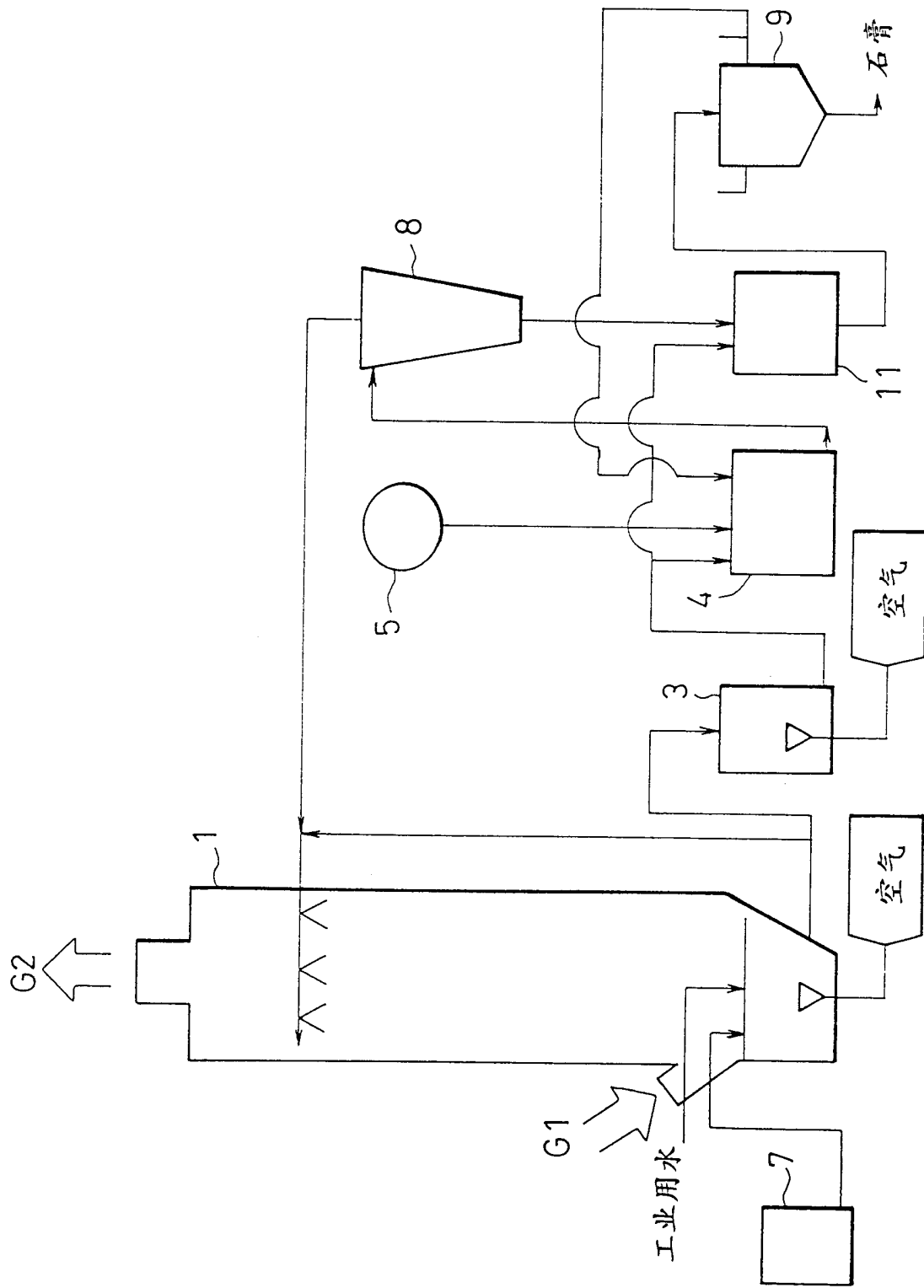


图 7

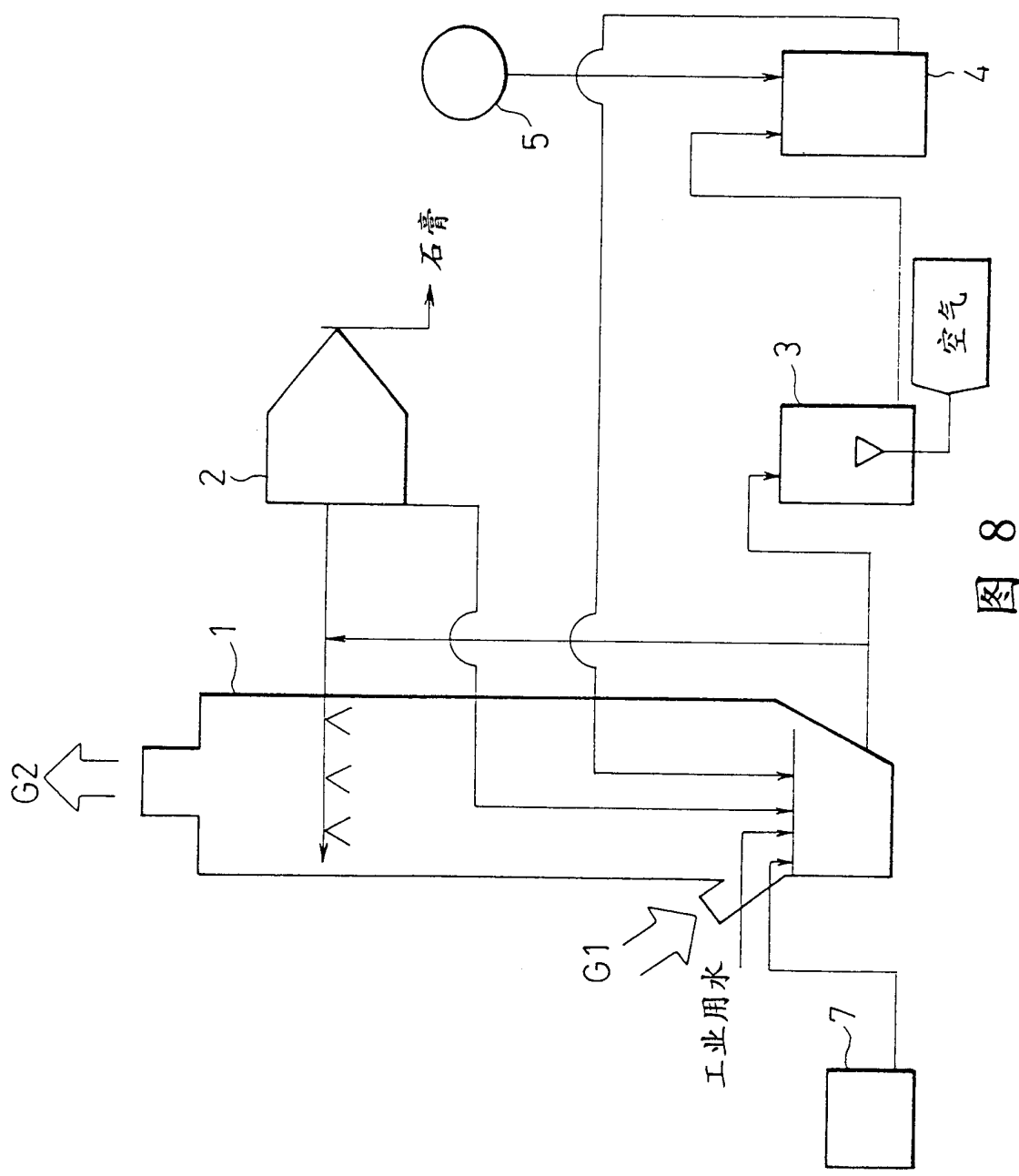


图 8