

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B01D 53/80

B01D 53/50

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95104688.8

[45]授权公告日 2000 年 10 月 25 日

[11]授权公告号 CN 1057712C

[22]申请日 1995.4.28 [24]颁证日 2000.7.21

[21]申请号 95104688.8

[30]优先权

[32]1994.4.28 [33]US [31]234,932

[73]专利权人 德拉沃石灰公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 J·W·科列奇 S·C·程

R·C·福塞夫

[56]参考文献

JP6114232 1994. 4.26 B01D53/34

US4108959 1978. 8.22 B01D53/34

US5312609 1994. 5.17 B01D53/34

审查员 金泽俭

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

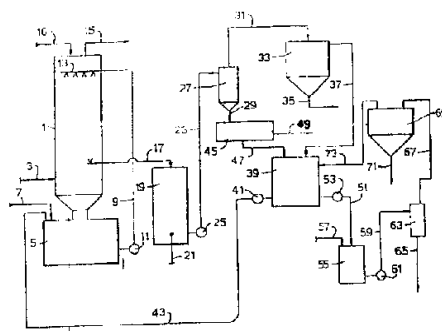
代理人 魏金玺 田舍人

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 同时生成石膏的除去二氧化硫的加镁洗涤法

[57]摘要

一种用加镁石灰洗涤水浆从气流中除去二氧化硫的湿洗法,在湿洗装置中的水浆的固体含量保持在 13—20%(重量)之间。从水性洗涤浆液中移出 pH 值 4.5—5.6 之间的液流并送入氧化装置中,在该装置中亚硫酸钙被氧化成石膏。氧化装置出料中的石膏和残留固体被分出后,得澄清溶液,该溶液又被送回湿洗装置中。



ISSN 1008-4274

说明书

同时生成石膏的除去二氧化硫的加镁洗涤法

本发明涉及从热烟道气中除去二氧化硫的方法，具体涉及从气流中除去二氧化硫的加镁石灰洗涤法，该方法可生产石膏副产物。

使用石灰从气流如从发电厂燃烧系统排出的燃烧气流中除去二氧化硫的方法是一种已经成熟的使用湿洗装置的方法。一般来讲，是将石灰水浆与正在通过湿洗装置的烟道气流呈逆流充入湿洗装置，通过石灰与烟道气中的二氧化硫的反应生成亚硫酸钙和亚硫酸氢钙。这种早期的石灰洗涤法的一个主要的改进是给水性洗涤浆液提供有效量的镁离子，这样便大大地提高了该方法的效率。例如US3,919,393和3,919,394(授予Joseph Selmiezi)所述的加镁石灰洗涤法已在工业上得到应用。在用这样的加镁石灰洗涤洗除去二氧化硫时，湿洗装置中的水性洗涤介质的固体含量通常保持在约3-10%(重量)的范围内。该加镁石灰洗涤法通常产生大量亚硫酸钙，可将亚硫酸钙在淤渣池中处理或者用这样或那样的方法转变成有用的副产生如石膏。例如在Ronald J. Rathi 和Lewis B. Benson 的US 4,976,936(已转让给本发明的受让人)中，将含有亚硫酸钙的来自加镁石灰洗涤法的水性排入物通到增稠器中，并将从增稠器出来的水性淤渣送入混合罐中。向罐中加入硫酸以溶解亚硫酸钙，将所得溶液氧化，得石膏产物，将其从水性介质中分离出来。其中还提到，在必要时，可将一部分来自洗涤器的出料在接送到与增稠器旁通的混合罐中，在氧化之前与硫酸混合。在该方法中，需要很大的增稠器来处理湿洗装置排出的水性浆液，而且必须向混合器中加入硫酸。

本发明是用加镁石灰洗涤法从烟道气中除去二氧化碳同时产生石膏和可选的氢氧化镁副产物的方法。

使加镁石灰洗涤介质的水浆与含有二氧化硫的烟道气在湿洗装置中接触，水浆的固体含量保持在13-20%(重量)范围内。产生的固体主要是亚硫酸钙和其它残留固体，而亚硫酸镁和硫酸镁则存在于溶液中。在浆液与气体接触之后但在送往储罐之前从湿洗装置和相关的储罐中的循环液中移出水浆排放液流，直接送至氧化装置。在氧化装置中排放液流中的亚硫酸钙被氧化成石膏(硫酸钙)。从水浆中除去石膏和存在的残留固体，得到澄清溶液即水溶液，使该澄清的水溶液返回到湿洗装置中并与其中的水浆混合。

通过与烟道气接触之后但在通入储罐之前从湿洗装置中移出一部分水浆或水浆排放液使得这部分水浆的pH值约为4.5-5.6，可在氧化装置中氧化而无需向氧化装置中加入硫酸或其它酸性化合物。

除去石膏和残留固体后的澄清水溶液可任选地加以处理得到畅销的氢氧化镁副产物。含有溶解的硫酸镁的澄清水溶液可以与石灰浆接触反应沉淀出石膏并提供氢氧化镁悬浮液。经分离、澄清和收集以供使用或销售。

从下述优选的实施例方案的描述可以很容易地理解本发明。附图是说明书发明的该优选方法的流程图(仅供举例)。

本发明提供从气流中除去二氧化硫的加镁石灰洗涤法，该方法同时产生副产物石膏并可选地提供副产物氢氧化镁。

本方法所用的加镁水性石灰浆液，如上述US3,919,393、US3,919,394、US-3,914,378和US4,976,936(均作为参考文献引入本文)所述的洗涤浆液。本发明方法中的水性洗涤介质中的镁离子含量约为2500-15000ppm。

现在参看附图1，它是本发明方法的示意图。图中示出了湿洗装置

1, 含二氧化硫的气体如燃烧烟道气经管线3进入其中。水性洗涤介质以加镁石灰水浆的形式经管线7加到储罐5中, 水性洗涤浆液用泵11通过管线9从储罐5送至湿洗装置1的喷嘴13。加镁石灰水浆与烟道气在湿洗装置1中接触。以从中除去二氧化硫, 而纯净气体经排气管线15从湿洗装置1中排出。如果需要, 可以经管线16将新鲜水加到湿洗装置1中, 以清洗位于湿洗装置1上部的除沫装置(未示出)。按照本发明的方法, 湿洗装置1中的水性洗涤浆液的固体允许达到13-20%(重量)的水平, 所述固体主要包括亚硫酸钙(主要是半水合亚硫酸钙: $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$), 而亚硫酸镁和硫酸镁都在液溶中。湿洗装置中的水性洗涤浆液的pH值保持在4.5-5.6之间, 优选5.0-5.5, 而储罐5(湿洗装置1的流出物被送入其中)中的介质的pH值则由于经管线7加入了加镁石灰浆而稍高一些, 如约在5.5-6.0之间。

经管线17从湿洗装置1中移出水性浆液的排放液流, 其pH值在4.5-5.6之前、优选5.0-5.5, 它含有13-20%(重量)亚硫酸钙以及溶解的亚硫酸镁和硫酸镁。该排放液流经管线17直接进入氧化装置19。在13-20%(重量)之间的固体含量下操作湿洗装置和移出具有该固体含量的排放液流的优点是在水性洗涤浆液中生成很细小的 $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ 颗粒。这些很小的颗粒(约为5微米, 而通常的固体粒径约为12-20%微米)在氧化装置中更易溶解。在氧化装置19中, 空气(可以是富氧空气)经管线21充入, 以使将亚硫酸钙和亚硫酸镁分别氧化成硫酸钙和硫酸镁, 水性浆液的固体含量增至约17-26%(重量)硫酸钙, 而硫酸镁则溶解在水性介质中。氧化的水性浆液经管线23从氧化装置19中排出, 用泵25送到固体分离器27(如水力旋流器)中, 石膏和所有残留固体在其中均被分离出, 并经管线29排出, 而产生的澄清的溶液经管线31排出。来自管线31的可以含有约1-2%(重量)细小固体的澄清溶液流入微粒分离器33。在微粒分离器33中分离出的细

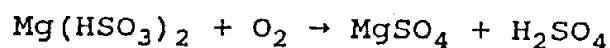
小固体作为废料经管线35排出，而其中分离产生的澄清溶液经管线37被送去供应补充过程水槽39以供湿洗装置1使用。来自补充过程水槽39的澄清溶液用管线43中的泵41最好是通过将其加到储罐5中送返湿洗装置1中。

为进一步向湿洗装置1提供后处理水，将来自固体分离器27的石膏（通常是含有约60-75%（重量）水的湿固体成分）经管线29送入过滤器45过滤，滤液经管线47流到补充过程水槽39中，而将石膏滤饼经管线49取出、收集。

本发明方法的一个好处是能够以氢氧化镁的形式从澄清溶液中收集镁，而氢氧化镁可用于湿洗装置中或者作为有用的副产物出售。正如所述，送入补充过程水槽39的澄清溶液或其一部分可经管线51排出，并被泵53送到再生槽55中。在再生槽55中，包含在澄清溶液中的硫酸镁与经管线57送入的石灰浆反应，结果产生沉淀的石膏固体和氢氧化镁。来自再生槽55的反应后的物料被泵61经管线59送到又一固体分离器63（如水力旋流器）中，石膏固体在其中被分离并经管线65排出，而所得氢氧化镁水悬浮液经过管线67流到氢氧化镁分离装置69中。在氢氧化镁分离装置69中，氢氧化镁被从所得水性介质中分离出来并经管线71排出，供再次使用或出售，而水性介质经管线73流到补充过程水槽39中，供湿洗装置1使用。

本发明方法明显优于在先有技术方法，在先技术需要将加镁石灰洗涤过程中产生的亚硫酸钙氧化。本发明的一个主要的实例是不需要大体积增稠器或固体分离器（如US 4,976,936中所用的那些）来浓缩随后将被氧化的亚硫酸钙淤渣。在水力旋流器的情况下，只需要一个小的增稠器或澄清槽从水溶液中除去微粒或残留的固体。另一个优点是避免了酸液的稀释或向氧化装置的循环。由于来自降液管的排出液流的pH值为4.5-5.6，所以约四分之三在排出液流溶液中的亚硫

酸根离子(SO_3^-)会以 HSO_3^- 的形式存在, 这种形式将易于氧化为 H_2SO_4 :



从而将就地产生足够的酸来中和在湿洗器中pH值约为6的情况下生成的所有碳酸钙。这样产生的酸将溶解碳酸钙并最终使得 CaSO_3 在氧化装置中溶解。

在系统中, 严格的水平衡得以保持, 使得在湿洗装置中溶解的盐(主要要镁盐)保持高浓度。作为可选的步骤。来自管线65的经分散的湿石膏固体可以与残留的水一道返回湿洗装置1。在随后移出排出液流后, 这些石膏固体将提供用于氧化装置19的氧化用晶种, 并且将携带一些残留氢氧化镁(约1-2%(重量))以补充加到洗涤系统中的加镁石灰中的镁。这些返回的石膏固体将随后与从管线49移出的石膏固体一起被基本上除去。

如上所述, 本发明提供从气流中除去二氧化硫并产生石膏的加镁石灰洗涤法, 同时可回收氢氧化镁, 并使用小体积处理设备, 易于除去系体中的固体。

说明书附图

图 1

