



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93100959.6

[45]授权公告日 1997年6月18日

[11] 授权公告号 CN 1035156C

[22]申请日 93.2.4 [24]颁证日 97.4.10

[21]申请号 93100959.6

[30]优先权

[32]92.2.5 [33]JP[31]20002 / 92

[73]专利权人 三菱重工业株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 多谷淳 藤田浩 峰元雅树 小竹进一郎

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 全 菁

[56]参考文献

EP409761

B01D53 / 34

US4454102

B01J8100

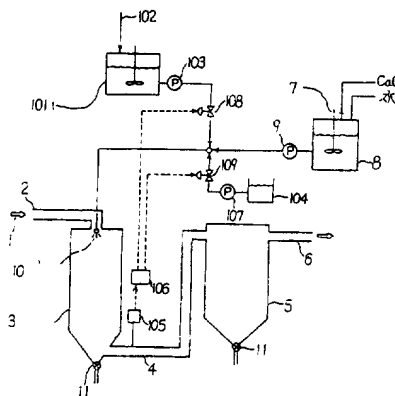
审查员 金泽俭

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 处理烟道气的方法

[57]摘要

一种利用含碱性化合物的吸收剂浆泥的半干法从烟道气中去除二氧化硫的方法，其特征在于测量反应塔出口处烟道气的温度，根据所测温度值而计算的水蒸汽压值来调节向吸收剂浆泥中添加的吸湿物质的数量或其水溶液数量同时考虑沸点升高，以保持反应塔内的相对湿度低于100%。可以改进脱硫效率而不会由于结垢而产生有害影响。



权 利 要 求 书

1.一种利用半干法处理烟道气的方法,在该方法中使烟道气中的硫氧化物同反应塔内含有其主要成分为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碱性化合物的吸收剂浆泥接触,从烟道气体中去除硫氧化物,所述方法还包括以下步骤:

测量所述反应塔出口处上述烟道气的温度;

根据所测温度值,计算水蒸汽压值同时考虑沸点升高;

将由海水, CaCl_2 、 MgCl_2 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 CaI_2 、 CaBr_2 、 NaCl 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 中至少一种所构成的水溶液添加到直接导入反应塔的、将所述吸收剂浆供入反应塔的管线中;

根据所述水蒸汽压值调节所述水溶液数量以保持所述反应塔内的相对湿度低于 100 %; 以及

将所述吸收剂浆混合物喷入所述反应塔内。

处理烟道气的方法

本发明涉及使用碱性介质浆泥的半干法从烟道气中去除 氧化硫的方法。

在图2中说明了通过半干法从烟道气中去除 氧化硫(下文简称为“ SO_2 ”)的常规技术。如图所示,通过烟道气入口管2将含有 SO_2 的燃烧废气1导入反应塔3,通过排放管4将塔3的反应产物输进反应产物收集器(袋滤器或电集尘器)5,然后通过气体排放管6使已清洁过的气体向大气释放。

同时,将用作 SO_2 吸收剂的生石灰(CaO)粉同水一起供入配有搅拌器7的碱槽8。在槽中将上述混合物制成浆泥,通过浆泥泵9将所生成的浆泥输进反应塔3,通过塔内的喷雾器10进行喷射使浆泥同烟道气接触。进入的烟道气中的 SO_2 同 $Ca(OH)_2$ 发生化学反应生成 $CaSO_4$ 。在排放以前,通过喷洒水使处于约 $170\sim 180^\circ C$ 高温的烟道气冷却到 $50\sim 60^\circ C$ 。 SO_2 溶入水中生成 SO_3 离子,该 SO_3 离子再同溶于水中的 Ca 离子反应生成 $CaSO_3$ 。然后该产物氧化生成更稳定的 $CaSO_4$,当水蒸发后就变成粉状反应产物。完整的系统还包括产物排放出口11,通过11就可得到最终产物。

上述常规系统 从烟道气中去除的 SO_2 最多不过约 $70\%\sim 80\%$,而且不可能获得比这更高的效率。

现在来说明从烟道气中去除 SO_2 的机理。当 SO_2 这种酸性气

体同碱性试剂[$\text{Ca}(\text{OH})_2$]接触时，即发生中和反应。使 CaO 同水混合生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 部分地溶于水生成 Ca^{++} 和 $(\text{OH})^-$ 离子。由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 仅稍稍溶入水所以大部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为固体剩留下来。另一方面， SO_2 溶于水形成 SO_4^{2-} 和 H^+ ，而且只要在水中 Ca^{++} 和 SO_4^{2-} 就反应生成中性盐 CaSO_4 。因此，喷射 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的水浆引起上述反应，在初期阶段(2~3秒内)去除约60%的 SO_2 。下一阶段的机理是这样的，即水蒸发后留下了尚未反应的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉同 SO_2 气体进行固/气反应生成 CaSO_4 。然而这种反应进行非常缓慢，并且普通反应塔被设计成允许7—8秒的反应。因此，在常规装置中，固/气反应率仅约20~30%，总的 SO_2 去除率不超过70~80%。因为初期阶段水中的反应受 SO_2 气体扩散和溶入水中(液滴)的速度限定，因而增供 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 并不能改进反应速率。

考虑到上述技术状况，本发明的目的在于提供一种从烟道气中去除二氧化硫的方法，由此可以提高二氧化硫去除过程较后阶段的固—气反应效率。

本发明提供一种利用半干法处理烟道气的方法，该方法中使烟道气中的二氧化硫同反应塔内含有碱性化合物的吸收剂浆泥接触，从而去除二氧化硫，该方法的特征在于，对反应塔出口处烟道气的温度进行测量，可按照所测温度值而计算的水蒸汽压值来调节向供入反应塔的吸收剂浆泥中添加的吸湿物质的数量或其水溶液的数量，同时考虑沸点升高，以使相对湿度保持低于100%。

在其最佳实施方案中本发明方法使用海水作为吸湿物质的水溶

液。

以下将对本发明进行详细说明。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (固体粉末) 和 SO_2 气体之间的固 / 气反应主要取决于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中的含水量。当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有大量水时，反应持续进行直到全部 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 转变成 CaSO_4 ，但当含水量少时则反应率低。如果含水量几乎没有时则不发生反应。因此，根据本发明使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 同吸湿物质例如 CaCl_2 、 MgCl_2 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 CaI_2 、 CaBr_2 、 NaCl 、 Na_2CO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 K_2CO_3 混合，以使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末含有一些水。吸湿物质从待处理的烟道气中吸收水从而增加了固体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含水量，以致 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 有足够高的含水量进行固 / 气反应。

为了更好地固结，使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的水浆和吸湿物质的水溶液的混合物从位于反应塔顶部的喷雾器进行喷射。由此产生水蒸发后所留下的尚未反应的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末和吸湿物质粉末的混合物。用此方法可使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有足够的水以快速地完成固 / 气反应。

在本文中所用的术语“半干法”意指一种在反应塔内使水进行喷射但水却完全被蒸发的操作方法。

吸湿物质从气体中吸收水蒸汽使其本身形成溶液。当含有固体物质的饱和水溶液的水蒸汽压低于同溶液接触的气体的水蒸汽分压时，该吸湿物质就从气体中吸收水。图3〔取自 KAGAKU KOGAKU BINRAN (化工手册)，出版者：Maruzen, 1968, P35〕示出了各种盐的饱和水溶液的蒸汽压。可看出

NaCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 等的饱和溶液的蒸汽压同水的蒸汽压相比较是很低的，从而提供了上述现象的出现。对于实际的烟道气体，要求反应塔出口处的气体保持为水不饱和状态，最好相对湿度约为 70%，以防止反应产物 CaSO_4 在反应塔壁或管壁上沉积。当相对湿度高时，通常降低吸湿物质供入量来调节吸湿量从而调节 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的含水量，反之亦然。

由于吸湿物质升高水的沸点，应对反应塔出口处的气体温度进行测量并计算已测气体温度下水的饱和蒸汽压，从而调节输入吸湿物质溶液的速率，以使得相对湿度不达到 100%。富含吸湿物质的吸收剂浆泥升高水的沸点，而在输入相同数量的水的情况下，它在较高的出口气体温度下（高于无吸湿物质的吸收剂浆泥）也会达到露点。因此，为了防止吸收剂和反应产物的湿垢在反应塔壁上沉积，保持出口气体中水的相对湿度低于 100% 是必要的。为此，关键是调节吸湿物质的水溶液供入量同时监测出口气体温度和计算水平衡。

根据本发明在反应塔内喷射 添加吸湿物质的碱性浆泥使之同包含在烟道气 内的 SO_2 气体接触。然后吸湿物质的吸水（固水）作用结合沸点升高的蒸发推迟作用通过水介质加速 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 SO_2 之间的反应。因此，促进了固 / 气反应从而改进了 SO_2 的去除效果。

同样，通过测量反应塔出口气体温度从而调节吸湿物质的添加量，使相对湿度可保持低于 100% 以致允许吸湿物质引起的沸点升高，则可防止吸收剂或反应产物的湿垢在反应塔壁上沉积。

图 1 是说明用于烟道气处理的本发明方法的示意图；

图 2 是说明用于烟道气处理的常规方法的示意图；和

图3是表示各种盐的饱和水溶液的蒸汽压的曲线图。

现在参考图1解释本发明的实施例。基本方法类似于常规方法，系统的大多数部件和工艺流程也如上所述。为了提高固—气反应率，安装如下辅助部件。

将吸湿剂槽101充满吸湿物质102的水溶液并通过泵103将其联接到Ca(OH)₂浆泥管。用以下方法控制供入量。安装在气体排放管4上的温度传感器105探测气体温度，计算机106根据传感器的信号计算沸点升高的蒸汽压和保持相对湿度低于100%的流量，并将信息传给阀门108，以调节吸湿物质溶液102的供入量。

通过泵107将来自水槽104的新鲜水按相应于从吸湿剂槽101供入的溶液量变化的不同数量输入到Ca(OH)₂浆泥管内。最好通过计算机106计算水流率，以便将通过喷雾器10喷射的水量维持在要求的水平，将结果传送到阀门109以适当控制水的供入量。通过阀门109供入量的增加或减少分别相应于通过阀门108供入量的减少或增加。控制吸湿剂和新鲜水的供入速率并将出口气体温度调节到预定值，以便在沸点升高后使出口气体的相对湿度低于100%。

图1说明的工艺流程是在以下一组条件下从烟道气中去除SO₂：

待处理气体流量=20 m³N/h；气体温度=140℃；SO₂浓度=500 ppm；H₂O浓度=10%；CO₂浓度=13%；O₂浓度=5%；以及N₂浓度=其余。

当吸湿剂的供入随着阀门108完全关闭而被切断时，排放管4

内的气体温度为 60°C 而排放管内的 SO_2 浓度为 270 ppm 。然后使供入的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浆泥的数量同输入到反应塔3内的 SO_2 的数量的体积克分子浓度相等。换言之，进行调节使供入的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 摩尔数保持等于输入到反应塔内的 SO_2 摩尔数。

随后，根据在排放管4内所探测到的 60°C 的气体温度，开启阀门108在保持相对湿度低于100%的条件下输入吸湿剂。利用海水作为吸湿剂并以 0.3 l/h 的流量输入。调节阀门109使新鲜水量降低到等于输入的海水量。

事实上由反应塔出口处气体内没有任何冷凝水以及不存在由于反应产物沉淀导致的结垢麻烦而证实了由温度传感器105测得的温度为 60°C 和维持相对湿度低于100%。此时排放管6内气体中的 SO_2 浓度为 170 ppm ，这明显地显示出对脱硫性能的改进效果。

当从喷雾器10喷出的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浆滴的含水量蒸发后，在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浆泥含水量增加情况下由于海水中 MgCl_2 的作用升高沸点使蒸发速度降低。已证实出口 SO_2 浓度显著地从 270 ppm 降低到 170 ppm 。

该产物含有约10%（按重量）的 Cl_2 并能加工成粉末状。

在另一轮试验中重复上述程序，但由 CaCl_2 饱和水溶液代替海水充满吸湿剂槽101。当停止供入吸湿剂水溶液时，排放管6内气体中的 SO_2 浓度为 150 ppm 或低于观测到的 SO_2 浓度值。

同样地，用 MgCl_2 饱和水溶液充注吸湿剂槽101进行试验，然后用 K_2CO_3 ， $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的各种饱和水溶液进行试验。在全部这些试验中，排放管6内气体中的

SO_2 浓度都低于不供入吸湿剂水溶液时得到的 SO_2 浓度。

对于所试验的全部吸收剂，发现相对湿度均低于根据反应塔出口气体测量的温度而计算的水平衡的 100%，这些试验证明能稳定地保持对脱硫的有益作用，不会在反应塔壁上发生吸收剂或反应产物的湿垢沉积。

说明书附图

图 1

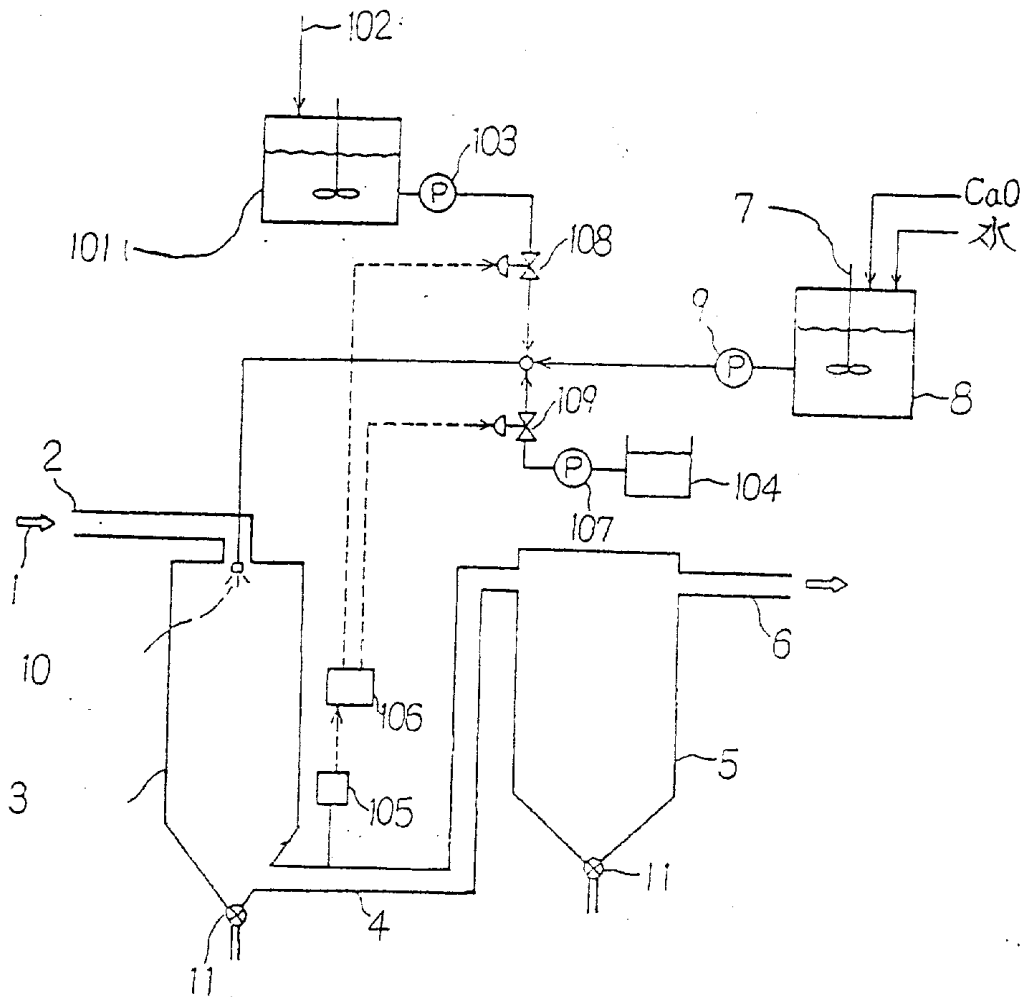


图 2

~~基础技术~~

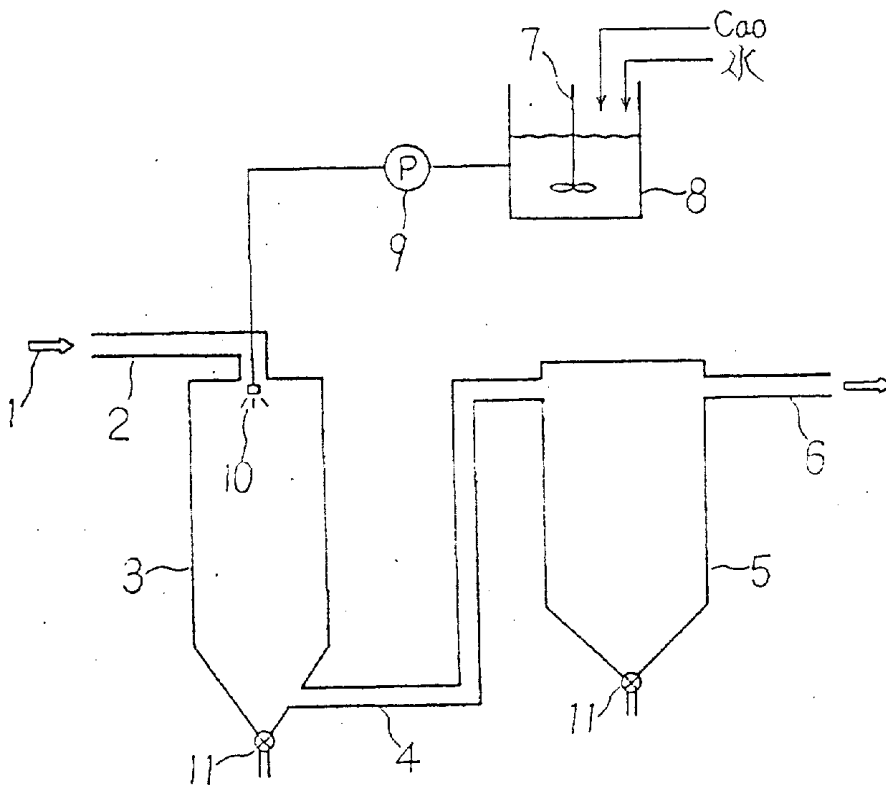


图 3

