

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680023135.3

[51] Int. Cl.

C01F 11/02 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

C04B 2/06 (2006.01)

B01D 53/68 (2006.01)

B01J 20/04 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 2 月 18 日

[11] 公开号 CN 101370735A

[22] 申请日 2006.6.26

[21] 申请号 200680023135.3

[30] 优先权

[32] 2005.6.28 [33] BE [31] 2005/0328

[86] 国际申请 PCT/EP2006/063542 2006.6.26

[87] 国际公布 WO2007/000433 法 2007.1.4

[85] 进入国家阶段日期 2007.12.27

[71] 申请人 勒瓦研究开发股份有限公司

地址 比利时奥蒂尼-勒芬-拉-讷沃

[72] 发明人 A·洛代 A·甘宾

[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 张力更

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 2 页

[54] 发明名称

粉末状石灰组合物，其生产方法及其用途

[57] 摘要

本发明涉及 BET 比表面积大于或等于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 且氮解吸 BJH 总孔体积大于或等于 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 的粉末状石灰组合物，并且该组合物还包含碱金属。本发明涉及其制备方法及其组合物用于减少烟道气的用途。

1. 粉末状石灰组合物, 该组合物包含 BET 比表面积大于或等于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 且氮解吸 BJH 总孔体积大于或等于 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 的氢氧化钙颗粒, 其特征在于该组合物还包含基于组合物总重量为小于或等于 3.5% 的碱金属含量。

2. 权利要求 1 的组合物, 其特征在于残余水分含量小于或等于 3% 重量。

3. 上述权利要求之一的组合物, 其特征在于碱金属来自于碱金属化合物, 该碱金属化合物选自碱金属的氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐、硝酸盐、磷酸盐、过硫酸盐、单羧酸盐, 以及它们的混合物。

4. 权利要求 1-3 中任一项的组合物, 其特征在于该碱金属是钠、钾和/或锂。

5. 权利要求 1-4 中任一项的组合物, 其特征在于基于组合物的总重量, 碱金属的含量等于或大于 0.2%。

6. 权利要求 1-5 中任一项的粉末状石灰组合物的制备方法, 该方法包括:

- 借助于足以获得残余水分为 15-35% 重量的氢氧化钙的消化水的量来消化粒度小于或等于 10mm 的 CaO 颗粒, 并且

- 干燥所述氢氧化钙, 获得粉末状石灰组合物,

其特征在于该方法还包括在消化之前、之中和/或之后向 CaO 颗粒、向消化水和/或相应地向氢氧化钙中添加一定量的碱金属化合物, 这个量足以在所述粉末状石灰组合物中获得小于或等于 3.5% 重量的碱金属含量, 基于组合物的总重量计。

7. 权利要求 6 的方法, 其中在所述消化之前向消化水中添加所述量的碱金属化合物。

8. 权利要求 6 的方法, 其中在所述消化的同时向消化水中添加所述量的碱金属化合物。

9. 权利要求 6-8 中任一项的方法, 其中碱金属化合物选自碱金属的氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐、硝酸盐、磷酸盐、过硫酸盐和单羧酸盐, 以及它们的混合物。

10. 权利要求 6-9 中任一项的方法, 其中借助温度为 $100-550^\circ\text{C}$ 的气体进行干燥, 残余水分降低到小于或等于 3% 重量的值。

11. 权利要求6-10中任一项的方法, 还包括在消化之后研磨所述氢氧化钙的至少一部分。

12. 权利要求11的方法, 其中在干燥之后和/或干燥过程中进行研磨。

13. 权利要求1-5中任一项的粉末状石灰组合物的制备方法, 该方法包括:

- 将 CaO 和/或 Ca(OH)_2 与一定量的水混合, 这个量足以获得固含量为10-50%重量的石灰乳,

- 从所述石灰乳分离水,

- 干燥如此与水分离的所述石灰乳, 获得粉末状石灰组合物, 并且

- 在混合之前、之中或之后, 向 CaO 和/或 Ca(OH)_2 、向混合水和/或相应地向石灰乳中添加一定量的碱金属化合物, 这个量足以在所述粉末状石灰组合物中获得小于或等于3.5%重量的碱金属含量, 基于组合物总重量计。

14. 权利要求1-5中任一项的粉末状石灰组合物用于净化烟道气的用途。

15. 权利要求14的用途, 用于降低所述烟道气中存在的含硫和卤化化合物。

16. 权利要求14或15的用途, 包括使所述粉末状石灰组合物成形以用于烟道气的所述净化。

粉末状石灰组合物，其生产方法及其用途

技术领域

本发明涉及粉末状熟石灰组合物，其生产方法及粉末状石灰组合物用于降低烟道气(gaz de fumées)的含硫和卤化化合物的用途。

背景技术

熟石灰(chaux hydratée)也被称作粉末状消石灰(chaux éteinte)，其为主要由氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 构成的固体颗粒的整体。

这种消石灰当然可以包含杂质如镁的氧化物或氢氧化物、二氧化硅、氧化铝等，含量为几十克/千克。通常，这种粉末状物质的颗粒尺寸全部地小于1mm并且通常小于250 μm 。消石灰可包含游离水，即没有与化合物化学结合，含量最高达大约50g/kg。

粉末状消石灰被用在众多应用中，尤其是用作在烟道气中存在的酸性化合物(HCl 、 SO_2 、 HF 、 SO_3 ...)的中和剂。在这种通过“干途径”的简单且不太贵的方法中，用作吸收剂的粉末状石灰直接与待净化的气体接触。不过，气体与固体物质之间的中和反应并不容易并且相对于待中和的酸的量来说需要过大量的含钙试剂，以便遵守越来越严格的排放标准。这种过量的反应物特别带来了额外产生需要在下游处理的副产物或残余物的问题。

为了减少过量的要使用的试剂或吸收剂，已经开发了大量的基于粉末状消石灰的产品，以便获得更好的通过干途径(被称作“干法”)捕获酸性气体的能力。

特别地，已知使用传统消石灰，通过将其与添加剂如碱金属氢氧化物或碳酸盐或碱金属氯化物结合来促进气态 HCl 的捕获[CHEN, D等, International Academic Publishers, 1999, 第337-342页]。在这个文献中，在制备熟石灰的过程中将所考虑的添加剂添加到生石灰的消化(extinction)水中。作者们观察到，在大于200°C的使用温度下，相对于不存在添加剂，如此获得的消石灰的降低气态 HCl 的性能得到了改善。相反，没有提及对 SO_2 的降低的任何作用。

例如在专利US4604269中提供的其它工作推荐在生石灰的消化水中加入添

加剂如氢氧化钠 (NaOH)，其量相对于生石灰为5%-10%重量，或者氯化物如氯化钙 (CaCl₂)。如此获得的消石灰有利于在“低”温下，也就是在低于230°C，优选低于175°C的脱硫。这是因为，当吸收剂的使用温度与露点相差低于25°C，优选低于10°C时，添加剂的作用得到证实。在这些条件下，添加剂的作用是使吸收剂在水分存在下潮解，这有利于在固-气界面存在液体膜并且改善了SO₂的捕获。

文献W088/09203重新采用了添加碱金属化合物如NaOH或氯化物如CaCl₂到生石灰的消化水中的这个概念。这些添加剂的用量和作用并未真正评述。首先具有提高吸收剂的碱度的作用，其次是保持水，就如上述美国专利US4604269的情况中一样。

该文献[用于生产反应性Coolside吸附剂的方法 - Cool-size工艺的反应性吸附剂的生产 - 通过利用含氯化钠水溶液的水来水合生石灰而进行，Research Disclosure, 1988, 295 (898), No. 29564, ISSN: 03744353]确认了通过把以大于吸收剂的5%重量提供的添加剂如Na₂CO₃、NaOH、CaCl₂以及更特别的NaCl添加到消化水中而在接近饱和（优选比露点高20°C以下）的条件下对脱硫的正面影响。不过，如此改性的消石灰具有比无添加剂所获得的传统熟石灰要小的BET比表面积。在所研究的使用条件下，有机添加剂如糖和表面活性剂的使用并没有改善消石灰的脱硫。

在此将基于消石灰的现有技术吸收剂定为“第一代”，通过添加上述类型的添加剂，也即通过“化学”途径改性，该现有技术吸收剂的捕获酸性气体的能力相比于“传统”或“标准”消石灰来说得以改善。

存在另外类型的基于消石灰的吸收剂，该吸收剂的捕获酸性气体的能力大于传统熟石灰。这些吸收剂的优点因而源于改变物理性能，在这种情况下是组织 (texture)，也即更高的BET比表面积和/或更高的BJH孔体积。将这些吸收剂定为“第二代”，其通过“物理”途径的改性获得，参见[OATES, J. A. H. Lime and limestone (石灰和石灰石), Weinheim: Wiley-VCH, 1998, 455, 第219-221页]。

例如由文献W097/14650已知一种粉末状石灰组合物，该组合物包含氢氧化钙颗粒，该氢氧化钙颗粒具有大于25m²/g的BET比表面积以及至少0.1cm³/g的氮解吸的BJH总孔体积。

这个文献尤其描述了基于熟石灰的产品，其BJH孔体积和BET比表面积相比标准氢氧化钙来说得到更显著地发展。这种熟石灰捕获酸性气体的能力相对于传统熟石灰同时相对于第一代消石灰均得到明显改善。根据国际专利申请W097/14650的第二代熟石灰目前被认为是在大范围操作条件下对于通过干途径捕获酸性气体来说性能最好的含钙试剂。

不过，这种第二代石灰对于在烟道气中可能存在的所有酸性气体来说并不具有如此大的上述捕获性能的提高。特别地，这些第二代吸收剂在降低含硫化合物如SO₂方面的性能增益并不象降低HCl的相关增益那样高。

发明内容

本发明的目的在于克服现在技术的缺陷，这是通过提供粉末状熟石灰的组合物来实现的，除了具有优良的捕获HCl的性能之外，该组合物具有比第二代吸收剂更好的捕获含硫化合物的能力。

为了解决这个问题，根据本发明提供粉末状石灰组合物，该组合物包含BET比表面积大于或等于25m²/g且氮解吸BJH总孔体积大于或等于0.1cm³/g的氢氧化钙颗粒，这种组合物还包含基于组合物总重量为小于或等于3.5%的碱金属含量。

优选地，提供具有基于组合物总重量为大于或等于0.2%的碱金属含量的粉末状组合物。

在该基于消石灰的粉末状组合物的情况下，由于存在碱金属，该组合物相比第二代已知吸收剂来说具有更好的捕获SO₂的性能。而且，这种粉末状组合物保持了其例如BET比表面积和BJH孔体积二者均高的优良性能，尤其是二者均高于传统熟石灰的这些同样的性能，这表明其捕获酸性化合物如HCl的能力并没有改变。存在碱金属的结果是具有改进的组织的基于消石灰的粉末状石灰，其具有的碱金属量基于组合物总重量为优选2-35g/kg。

有利地，残余水分含量小于或等于3%重量，优选小于或等于2.5%重量，特别是小于或等于2%重量。

出人意料地，如果使用数量小于或等于3.5%的碱土金属且无碱金属，则相对于第二代产品在SO₂降低率方面并没有表现出明显的优势（利用Mg(OH)₂和MgSO₄），甚至出现劣化（使用CaCl₂）。同样地，如果碱金属含量超过3.5%，则性能不再优于第二代产品的性能。

特别有利地，该碱金属来自于碱金属化合物，该碱金属化合物选自氢氧化

物、碳酸盐、碳酸氢盐、硝酸盐、磷酸盐、过硫酸盐、单羧酸盐如碱金属的乙酸盐，以及它们的混合物，尤其是碱、钾和/或锂的那些。

这些碱金属化合物使得能够提高含硫化合物的降低性能，同时出人意料地保持由现有技术产品的组织的物理改善所产生的性能增益。

优选地，该组合物可以具有小于或等于5%重量，有利地小于或等于3%重量的CO₂含量。

在某些实施方式中，氢氧化钙颗粒呈现混合物的形式，该混合物包含粒度小于32 μm的第一级分的颗粒和粒度大于32 μm的第二级分的颗粒，在32 μm的筛余物(refus)的重量百分数为10-50。

在这样的粒度分布下，本发明的组合物具有优良的流动性和剂量确定的容易性(精确且容易)，这改善了处理(尤其是烟道气的处理)的效率。

而且，在某些情况下，在32 μm的粒度筛余物可以是20-40%。

根据本发明，BET比表面积大于或等于25m²/g；这表示包括25m²/g在内的所有值，例如大于30m²/g，大于35m²/g，甚至高达45或50m²/g的值均是包含在本发明范围内的BET比表面积的值。

同样地，解吸BJH总孔体积大于或等于0.1cm³/g，这表示包括0.1cm³/g在内的所有值，例如大于0.15cm³/g，大于0.17cm³/g，大于0.19cm³/g，甚至高于0.20cm³/g的值均是包含在本发明范围内的解吸BJH总孔体积。

根据本发明的组合物的其它实施方式在所附的权利要求中指出。

本发明的粉末状组合物可以根据下面的方法制备，该方法包括：

- 借助于足以获得残余水分为15-35%重量的氢氧化钙的消化水的量来消化粒度小于或等于10mm的CaO颗粒，并且
- 干燥所述氢氧化钙，获得粉末状石灰组合物。

这种方法还包括在消化之前、之中或之后向CaO颗粒、向消化水和/或相应地向氢氧化钙中添加一定量的碱金属化合物，这个量足以在所述粉末状石灰组合物中获得小于或等于3.5%重量的碱金属含量，基于组合物的总重量。

这种方法使得能够根据与文献W097/14650中描述的类似方法获得第二代吸收剂，也即尤其是在显著过量的水的存在下消化生石灰，之后干燥多余的水，不过还添加碱金属化合物。以此方式获得基于具有改进的组织的消石灰的粉末状石灰，其包含碱金属。根据本发明的粉末状石灰具有针对含硫化合物的改善

的捕获性能,同时优异地保持其在HCl型酸性化合物方面的性能。出人意料地,看来这种石灰还具有良好的捕获HBr和HF的良好能力。

有利地,借助温度为100-550°C的气体进行干燥,残余水分降低到小于或等于3%重量的值。

碱金属添加剂可有利地添加到消化水中。这种向消化水中的添加可以在消化之前或与其同时进行。

还可以设想在消化之前将碱金属添加剂干混合入氧化钙颗粒中。还可以尤其规定与消化后获得的氢氧化钙混合。还可以在该方法的几个不同时刻添加该添加剂。

在一种有利的实施方式中,碱金属优选是钠、钾和/或锂。

特别优选地,碱金属化合物选自碱金属的氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐、硝酸盐、磷酸盐、过硫酸盐或者单羧酸的盐如乙酸盐或者甲酸盐,或者它们的混合物。

有利地,本发明的方法还包括在消化之后研磨所述氢氧化钙的至少一部分,该研磨在干燥之后和/或在其过程中进行。

本发明的组合物还可以借助下述方法获得,该方法包括:

- 将CaO和/或Ca(OH)₂与一定量的水混合,这个量足以获得固含量为10-50%重量的石灰乳,
- 从所述石灰乳分离水,
- 干燥如此与水分离的所述石灰乳,获得粉末状石灰组合物,并且
- 在混合之前、之中或之后,向CaO和/或Ca(OH)₂、向混合水和/或相应地向石灰乳中添加一定量的碱金属化合物,这个量足以在所述粉末状石灰组合物中获得小于或等于3.5%重量的碱金属含量,基于组合物总重量计。

在某些实施方式中,该方法可有利地包含研磨、弄碎(émottage)或解聚基于石灰的混合物或组合物的步骤。根据该情况,分离水的步骤(脱水)尤其通过蒸发、通过过滤或者通过二者的组合来进行。

根据本发明方法的其它实施方式在所附权利要求中指出。

本发明的目的还在于本发明的粉末状石灰组合物用于净化烟道气,尤其是用于降低这些烟道气的含硫和卤化化合物的用途。上述降低所针对的烟道气的含硫和卤化化合物尤其是SO₂、SO₃和HCl、HF和HBr。

通过下述的非限制性描述并且通过参考附图可以清楚本发明的其它特性、细节和优点。

附图说明

图1是吸收剂试验批次的生产试验设备的示意图。

图2是吸收剂试验装置的示意图。

具体实施方式

在这些图中，相同或类似的元件具有相同的标号。

为了有效地比较本发明组合物与现有技术的吸收剂，这些不同吸收剂的批次是在相同的试验设备上利用类似的操作条件和基础原料（水和生石灰）进行生产的。图1示出了熟石灰制备的这种试验设备。

图1示出的装置包括单阶段的消化单元1，也被称作水合器。这种单阶段的水合器1经供给装置（alimentation）2以100kg/h供应研磨的生石灰，并且经供给装置3给应水。在生产使用添加剂的吸收剂的情况下，该添加剂通过供给装置4供应，并且其在储器5中溶解，在该储器中，其借助泵12泵送并且在进入到水合器1中之前供应消化水。

可供选择地，在必要时，添加剂还可以借助供给装置6直接添加到水合器1中。

在水合器的出口，产物的水分（游离水）比率通过红外仪器7连续测量。如果这个水分大于20g/kg，则该产物被导入到经供给装置9给应热空气的研磨器/干燥器8中，这使得能够解聚和干燥该产物，以具有不超过10g/kg的残余水分。成品因而在筒式布滤器10中与干燥空气流分离，然后引导向储存仓11。

为了比较在上述试验设备中生产的不同吸附剂的相应性能，看来有必要适当地调节测试吸收剂降低酸性气体的手段。因此，在图2所示的装置中，在确定的温度下并流注入在合成气体流中已知流量的粉末状吸收剂，该合成气体流的初始酸组成和流量是被控制的。这个吸收剂试验装置尽可能接近在工业规模上的实施条件。判别基准是对不同的吸收剂根据它们的相应性能进行相对分类。

正如图2中可以看到，该吸收剂试验装置包括四个气体供给线路13、14、15和16，它们的流量受到质量流量调节器17的控制：第一线路13输送在氮气中具有1摩尔%SO₂的混合物；第二线路14输送在氮气中5%HCl的混合物，第三线路15输送在氮气中15%CO₂的混合物并且最后线路16传送氮气。过热水蒸汽供应装

置18使得能够调节气体流的水分。酸性气体的浓度根据氮气和酸性气体的相应流量确定。借助于粉末计量器19,在反应器的顶部注入吸收剂,经由24供应一部分的氮气流。

长度大约为3m且内径为4cm的管状反应器20使得能够达到大约数秒的气/固接触时间。其上放置将气体加热到反应温度的线圈(bobine)21。通过温度调节控制的加热电阻保证在整个反应器的长度上保持这个温度。

在反应器的出口,在玻璃过滤器22上收集反应产物,并且气体流的HCl、SO₂和CO₂的浓度通过红外分析仪23连续测定。

在实验开始时,上游HCl和SO₂的含量通过红外分析仪测定。当测量的这个浓度稳定在指定值的±3%时,将待测试吸收剂以给定的质量流量Q注入到反应器中,这对应于实验的零时间。从下游HCl或SO₂的浓度稳定在渐近值的±2%开始停止吸收剂的注入,这对应于实验的最终时间。

对于流量Q的试剂的脱硫和/或脱氯性能通过测量以百分数计的最终降低率来确定,也即在实验的零时间HCl或SO₂的浓度与在实验的最终时间HCl或SO₂的浓度之间的差相比于在实验的零时间HCl或SO₂的浓度的比率。

要指出:在其它条件都相同的情况下,相同流量的第一代吸收剂使得能够达到比传统消石灰更高的SO₂降低率。同样,第二代的吸收剂的脱硫性能总是高于第一代熟石灰的相应性能。不过,所获得的SO₂降低率有时对于达到越来越严格的排放标准来说是不足的,除非使用禁止的试剂量。事实上,使用非常过量的吸收剂不仅本身是昂贵的,而且还会在吸收剂与酸性气体反应之后带来更大量副产物的后续处理问题。

在根据本发明的组合物中,碱金属添加剂的加入比例使得组成添加剂的碱金属的含量为最终组合物的2-35g/kg,这取决于所考虑的添加剂的类型和金属的类型。

根据本发明的这些粉末状组合物因而使得能够结合高BET比表面积(>25m²/g)和BJH孔体积(>0.15cm³/g)的迫切需要,同时有益于由通过添加碱金属化合物所赋予的SO₂降低性能的增益。

本发明的组合物在图2装置中的使用显示出:相对于第二代的消石灰来说,HCl降低性能并没有显著劣化,甚至这些性能得到了改善。

本发明组合物的更好的SO₂降低性能使得能够将简单不太贵的干法的应用

范围拓展到用于净化设备的烟道气，而该烟道气的脱硫率在以前是不可能通过这种方法达到的。

下面将借助非限制性的实施例更详细地描述本发明。

实施例

实施例1

选择工业生产的消石灰作为参比的粉末状化合物（传统或标准石灰）。其BET比表面积是 $18\text{m}^2/\text{g}$ 并且其BJH总孔体积是 $0.08\text{cm}^3/\text{g}$ 。

正如在本文中所示的所有情况中一样，BET比表面积按照公知的BET法在77K下通过氮吸附测定，使用预先真空脱气的样品，采用*Micromeritics ASAP 2010*型设备。总孔体积在相同的设备上在77K下通过氮解吸测定，并且按照BJH法解释（孔的圆柱形几何形状的假定）。

此外，第一代的两种消石灰在图1的试验设备中由生石灰生产，该生石灰类似于用于生产上述参比消石灰的生石灰并且依照相同的方法但存在添加剂。对于第一代来说，添加剂是NaOH，对于第二代来说则是 Na_2CO_3 ，添加的量使得最终产品含有大约15g添加剂/kg吸收剂。添加NaOH的石灰具有的BET比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ ，BJH总孔体积为 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ ；添加了 Na_2CO_3 的石灰具有 $9\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积，孔体积为 $0.04\text{cm}^3/\text{g}$ 。

正如在先前引述的现有技术[用于生产(...)的方法ISSN: 03744353]中所示的，相比于参比物，添加剂的加入导致第一代消石灰的比表面积降低。本实施例显示出孔体积也随之降低。

这个实施例的三种消石灰的脱硫性能借助于图2的吸收剂试验装置在下面的操作条件下进行比较：

要净化的气体的组成：

SO_2 ： $1500\text{mg}/\text{Nm}^3$

水分：10%，以体积计

CO_2 ：9%，以体积计

吸收剂的流量：Q

化学计量因数（SR）：6.5

吸收剂流量Q对应于中和 SO_2 流量所需的石灰的流量，如果反应收率是100%的话（化学计量平衡）；乘以“化学计量”因数（SR），考虑到注入的吸收剂的一部分并不真正参与反应。

在图2所示的装置中利用上述三种石灰的SO₂降低率随反应器温度的变化汇总于下表1中。

表1: SO₂降低率

温度 °C	参比	石灰+NaOH	石灰+Na ₂ CO ₃
150	29%	31%	33%
200	29%	33%	34%
240	30%	36%	35%
350	42%	49%	54%

表1显示出: 在图2的装置中, 第一代吸收剂与参比石灰相比具有更好的脱硫能力。

实施例2

按照与文献W097/14650中所述类似的方法, 在图1的试验设备中生产第二代消石灰, 也即, 在过量的大量水存在下消化生石灰(干燥前的残留水分为200-300g/kg), 之后干燥最终产品的过量水。

此外, 根据本发明的五种消石灰在同样的设备中由与生产上述第二代消石灰类似的生石灰来生产, 采用类似的方法但存在添加剂。添加剂分别是NaOH、Na₂CO₃、Na₃PO₄、NaCOOH(甲酸钠)和NaNO₃, 添加的量使得最终产品含有大约7g钠/kg吸收剂。

实施例2的六种消石灰的脱硫性能以与实施例1相同的方式在相同的操作条件下评估, 不同的是化学计量因数为2.5, 温度设定为220°C, 该温度被认为是更为区别性的。

实施例2的五种石灰的BET比表面积和BJH总孔体积以及它们在图2装置中在上述条件下降低SO₂的性能汇总于表2中。

表2: BET比表面积、BJH孔体积以及SO₂降低率

吸收剂	BET比表面积[m ² /g]	BJH孔体积[cm ³ /g]	SO ₂ 降低率
根据W097/14650的第二代石灰	40	0.21	20%
添加NaOH的本发明石灰	36	0.21	27%
添加Na ₂ CO ₃ 的本发明石灰	38	0.20	29%
添加Na ₃ PO ₄ 的本发明石灰	29	0.17	25%
添加NaCOOH的本发明石灰	29	0.19	26%
添加NaNO ₃ 的本发明石灰	30	0.17	25%

表2的结果显示出：并不能仅由本发明吸收剂的比表面积和/或孔体积的值预测SO₂降低性能。这是因为，在这两个参数的相当值的情况下，本发明的吸收剂具有比往常明显更好的SO₂降低率。

出人意料地，尽管制备条件类似，尤其是本发明的五种粉末状组合物的钠含量相当（大约7g/kg），但比表面积和孔体积的值以及脱硫性能的增益看来是不同的。

尽管比表面积和/或孔体积有时更小，但在图2的装置中，本发明的吸收剂总是具有比第二代石灰更好的脱硫能力。而这种第二代石灰已经具有比传统或第一代石灰显著更好的脱硫能力。

事实上，应当指出，实施例1的吸收剂在实施例2的操作条件（220°C-SR=2.5）下只可以达到6%-8%的脱硫率。

实施例3

实施例2的六种消石灰的HCl降低性能在图2的试验装置中在实施例2的相同操作条件下评估，不同的是要净化的气体的组成包含1200mg/Nm³的HCl，并且没有SO₂。

实施例2的六种石灰的BET比表面积和BJH总孔体积以及它们在图2装置中在上述条件下降低HCl的性能汇总于表3中。

表3: BET比表面积、BJH孔体积以及HCl降低率

吸收剂	BET比表面积[m ² /g]	BJH孔体积[cm ³ /g]	HCl降低率
根据W097/14650的第二代石灰	40	0.21	90%
添加NaOH的本发明石灰	36	0.21	88%
添加Na ₂ CO ₃ 的本发明石灰	38	0.20	88%
添加Na ₃ PO ₄ 的本发明石灰	29	0.17	85%
添加NaCOOH的本发明石灰	29	0.19	85%
添加NaNO ₃ 的本发明石灰	30	0.17	85%

表3的结果显示出：相对于参比的第二代产品，HCl降低率没有受到或者很少受到本发明处理的影响。

实施例4

根据与实施例2类似的制备方法,利用 Na_2CO_3 获得的与实施例2类似的第二代粉末状组合物以及本发明的粉末状组合物在排放 SO_2 的工业设备中使用。

要净化的气体的主要特征如下:气体流量: $22000\text{Nm}^3/\text{h}$, 气体的水分: $\sim 15\%$, SO_2 : $5000\text{mg}/\text{Nm}^3$ 并且温度: 165°C 。

要遵守的 SO_2 的最终浓度是 $400\text{mg}/\text{Nm}^3$, 这要求大于90%的 SO_2 降低率。

本发明的组合物使得能够在使用相对于其它试剂(第二代石灰)来说吸收剂消耗降低大约15%的情况下,在上述条件下达到 SO_2 降低90%的设定目标。此外,按照与本发明组合物相同的剂量使用传统熟石灰会导致不超过40%的 SO_2 降低率。

实施例5

制备与根据本发明获得的相类似的粉末状组合物,制备方法类似于实施例2的制备方式,使用类似的生石灰,但利用碱土金属添加剂替代基于碱金属的添加剂来获得,添加的量类似(大约7g碱土金属/kg最终组合物)。分别使用碱土金属添加剂 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgSO_4 和 CaCl_2 制备三种组合物。

实施例5的三种消石灰的脱硫性能以与实施例2相同的方式进行评价,并且与实施例2一样与第二代石灰(根据W097/14650)的性能进行比较。

实施例5的三种石灰的BET比表面积和BJH总孔体积以及它们在图2装置中在上述条件下降低 SO_2 的性能汇总于表4中。这个表作为比较给出了第二代石灰的特性和性能。

表4: 添加了碱土金属的石灰的BET比表面积、BJH孔体积以及 SO_2 降低率

吸收剂	BET比表面积 [m^2/g]	BJH孔体积 [cm^3/g]	SO_2 的降低率
根据W097/14650的第二代石灰	40	0.21	20%
添加 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的石灰	36	0.20	18%
添加 MgSO_4 的石灰	21	0.16	8%
添加 CaCl_2 的石灰	12	0.09	6%

表4的结果显示出这些吸收剂的比表面积和/或孔体积的值并不能使得单独地预测 SO_2 降低性能。这是因为,在远高于传统石灰并接近第二代石灰(其制备方法类似但无添加剂)的这两个参数尤其是孔体积的值的条件下,添加了碱土金属的石灰所具有的 SO_2 降低率远小于第二代石灰并且并不好于第一代的石灰。

实施例5非常清楚地教导：与根据本发明的添加碱金属添加剂相反，使用类似量的碱土金属添加剂相对于第二代石灰并没有提供SO₂降低性能的任何增益，甚至将添加了添加剂的石灰完全损害到具有与第一代石灰或传统石灰相类似的降低率。该实验显示出碱土金属添加剂的这种不利影响在存在其它剂量的碱土金属添加剂的情况下也出现了。

实施例6

根据与实施例2类似的制备方式制备与根据本发明所获得的类似的粉末状组合物，并且使用类似的生石灰，但利用碱金属添加剂获得，添加的量大于在本发明中推荐的量，在这种情况下是50g碱金属/kg最终组合物。分别利用添加剂NaOH和Na₂CO₃制备两种组合物。

实施例6的两种消石灰的脱硫性能以与实施例2相同的方式进行评价，并且与实施例2一样与第二代石灰（根据W097/14650）的性能进行比较。

实施例6的两种石灰的BET比表面积和BJH总孔体积以及它们在图2装置中在上述条件下降低SO₂的性能汇总于表5中。这个表作为比较给出了第二代石灰的特性和性能。

表5：添加了过量添加剂的石灰的BET比表面积、BJH孔体积以及SO₂降低率

吸收剂	BET比表面积[m ² /g]	BJH孔体积[cm ³ /g]	SO ₂ 降低率
根据W097/14650的第二代石灰	40	0.21	20%
添加过量NaOH（50g/kg）的石灰	5	0.03	15%
添加过量Na ₂ CO ₃ （50g/kg）的石灰	16	0.12	13%

表5的结果再次显示出这些吸收剂的比表面积和/或孔体积的值并不能使得单独地预测SO₂降低性能。这是因为，由这两个参数来看，以5%重量添加NaOH的石灰应当具有远小于以5%添加Na₂CO₃的石灰的SO₂降低率。

此外，表5还显示出添加了过量碱金属添加剂的石灰具有没有第二代石灰好的性能。

应当理解：本发明并不限于如上所述的实施方案，并且可以对其进行改变而不背离所附权利要求的范围。

例如可以预期使用本发明的粉末状石灰组合物以在例如通过挤出进行成形之后用于净化烟道气。

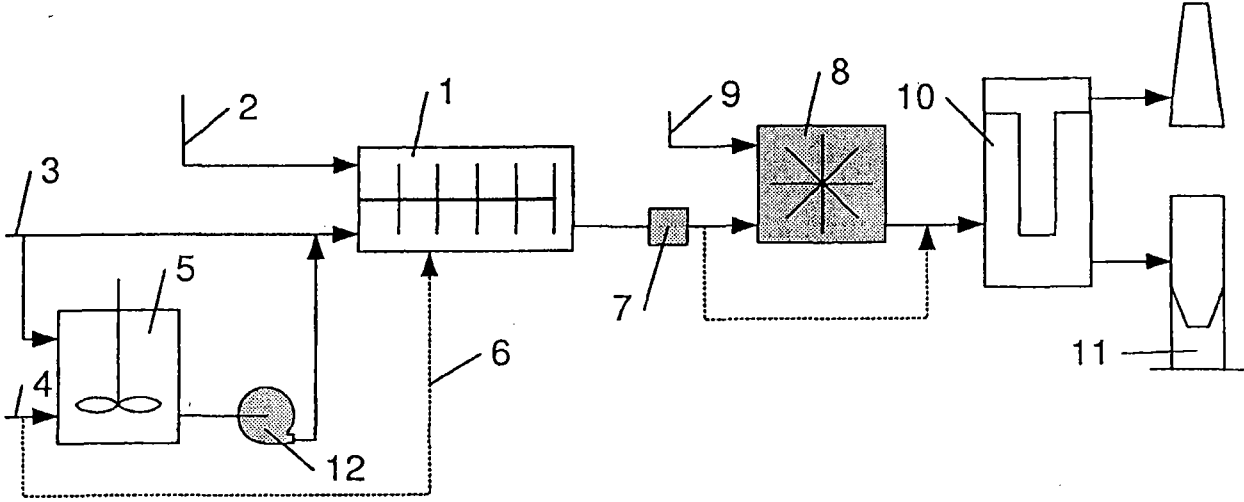


图1

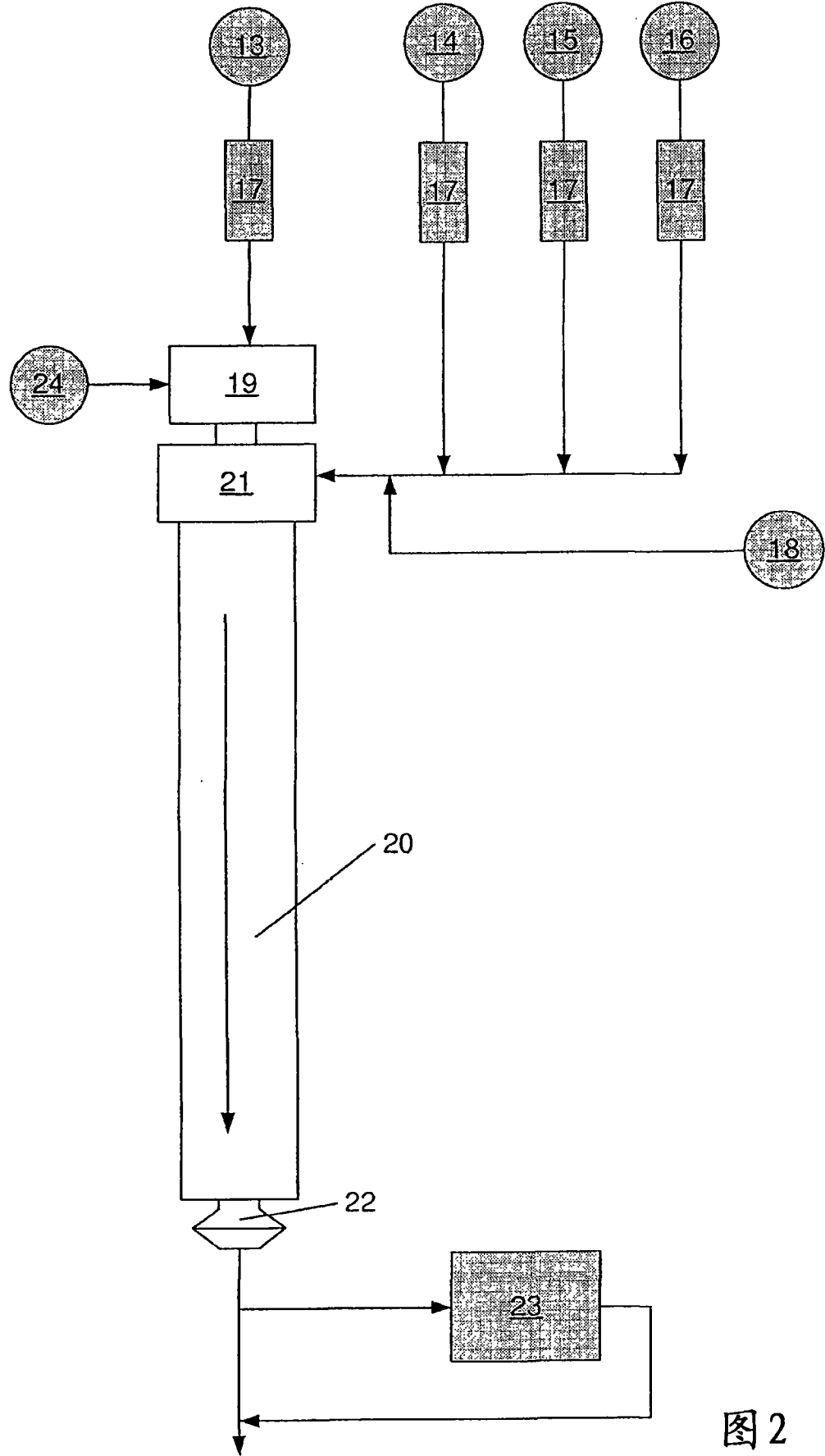


图2