



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95194199.2

[43]公开日 1997年7月2日

[11] 公开号 CN 1153482A

[22]申请日 95.6.7

[30]优先权

[32]94.6.9 [33]US[31]08/257,160

[32]94.6.9 [33]US[31]08/257,698

[86]国际申请 PCT/US95/07167 95.6.7

[87]国际公布 WO95/33547 英 95.12.14

[85]进入国家阶段日期 97.1.17

[71]申请人 ABB环境系统公司

地址 美国亚拉巴马州

[72]发明人 乔纳斯·S·克林斯波尔 埃文·巴基

杰拉尔德·E·布雷索瓦

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

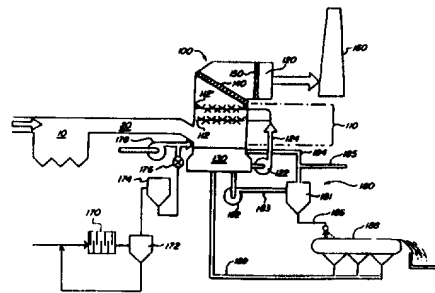
代理人 杨 梧

权利要求书 7 页 说明书 17 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 用于清除燃烧废气中硫的氧化物的改进湿法清洗方法和装置

[57]摘要

利用水成石灰石浆以更高的效率和投资运行经济性从燃烧废气中清洗硫的氧化物  $SO_x$ 。在单循环、开式塔逆流石灰石湿法清洗塔中，废气流的速率大大增加，同时  $L/G$  值和反应罐中滞留时间减小。改进的分离器设计、新的喷嘴位置和间距以及使用水力旋流器来把石灰石的更细颗粒与副产品石膏分离并循环使用前者，都促成了上述优点。石灰石变成非常细的颗粒，例如约  $8\mu$  或更小，其中按重量计算 99% 的颗粒小于  $44\mu$ ，它们被引入与含  $SO_x$  的废气接触的清洗浆中。保持着清洗浆的反应能力，并既使是在较低的 pH 值下，这是通过不断地运行一个水力旋流器来保证含钙的化合物和含硫的化合物的摩尔比大于约 1.3:1，同时也保持低的氯化物和低的非反应固体的含量来实现的。水力旋流器除去大颗粒硫酸钙并提供一股细磷酸钙和非反应固体颗粒的循环流，若要保持所希望的低氯化物和非反应固体的含量，可排掉部分循环流。



# 权 利 要 求 书

1、一种用于减少废气中  $\text{SO}_x$  浓度的单循环、开式塔、逆流石灰石湿法清洗方法，包括：

5 (a) 引导含  $\text{SO}_x$  的废气流以大于 4.5 米/秒整体速度通过一立式清洗塔向上流动；

(b) 在上述塔中的一竖直清洗区中，引入细碎碳酸钙、硫酸钙和惰性固体的水成喷射浆，使之逆废气流方向通过塔中向下流动，同时和废气接触；

(c) 和废气接触以后，将液浆收集在一反应罐中；

10 (d) 从反应罐中抽出液浆；

(e) 对从反应罐中引出的液浆进行处理，使之分成两股，一股是循环流，它富含碳酸钙细颗粒；另一股流中富含硫酸钙颗粒；

(f) 向处理过程中返回大部分富含碳酸钙颗粒的循环流；

15 (g) 向系统中加入作为供料的新鲜的碳酸钙，使它足以弥补抽出和未循环再用、以及溶解和与清洗区中液相所吸收的  $\text{SO}_x$  反应的钙。

2、如权利要求 1 所述的方法，其中，作为供料所引入的细碎碳酸钙的加权平均颗粒大小小于  $8 \mu$ 。

3、如权利要求 1 所述的方法，其中，引进清洗塔中液浆的 pH 值在约 5.0 ~ 约 6.3 之间。

20 4、如权利要求 1 所述的方法，其中，废气流经过清洗塔的整体速度达到约 6 米/秒。

5、如权利要求 1 所述的方法，其中，塔中包含一个单程分离器，它能有效地减少液滴的数量并把气流的方向改变为可高效地使用一立式除雾器。

25 6、如权利要求 5 所述的方法，其中，塔还包括一个立式除雾器，并且上述分离器能把废气流的方向从塔的垂直轴转向至少  $30^\circ$  角。

7、如权利要求 1 所述的方法，其中，从反应罐中抽出的液浆被送到一个水力旋流器中，从而提供一股循环流和一股排放流，循环流富含碳酸钙细颗粒，其加权平均直径约  $6 \mu$  或更小，并且该股流含钙的化合物和含硫的化合物的摩尔比至少为 1.3；排放流富含较大的亚硫酸钙颗粒，其加权平均直径在约 25 ~ 约 55  $\mu$  之间。

30

8、如权利要求 1 所述的方法，其中，液浆在经过小于 8 小时的平均滞

留时间以后，从反应罐中抽出。

9、如权利要求1所述的方法，其中，循环流中至少一部分液浆被返送到反应罐中，其含钙的化合物和含硫的化合物的摩尔比至少为1.3，并且固体浓度小于10%。

5 10、如权利要求9所述的方法，其中，循环流中含钙的化合物和含硫的化合物的摩尔比大于约1.4。

11、如权利要求9所述的方法，其中，循环流包括至少5%的悬浮固体。

12、如权利要求1所述的方法，其中，液浆通过喷嘴引入，这些喷嘴排成两层，两层之间的间距少于2米，相邻的喷嘴喷流方向向上和向下相互交替。

13、如权利要求1所述的方法，其中，反应罐中的细粉碳酸钙加权平均颗粒大小保持在约2~约6 $\mu$ 之间，引入的细碎碳酸钙的加权平均颗粒大小小于约8 $\mu$ ，按重量计算有99%的颗粒小于44 $\mu$ 。

14、如权利要求1所述的方法，其中，反应罐中液浆的pH值在约5.8~约6.3之间。

15 15、一种用于减少废气中SO<sub>x</sub>浓度的单循环、开式塔、逆流石灰石湿法清洗方法，它包括：

(a)引导含SO<sub>x</sub>的废气以大于4.5米/秒到约6米/秒的整体速度通过一立式清洗塔向上流动；

20 (b)在上述塔中的一竖直清洗区，引入细碎碳酸钙、硫酸钙和惰性固体的水成喷射浆，使它逆废气流方向通过塔向下流动，同时和废气接触；

(c)在和废气接触以后，将液浆收集在反应罐中；

(d)在小于约8小时的平均滞留时间后，从反应罐中抽出液浆；

25 (e)对从反应罐中抽出的液浆进行处理而形成两股，一股是循环流，富含碳酸钙细颗粒，另一股富含硫酸钙颗粒；

(f)将大部分富含碳酸钙的循环流返回到处理过程中；以及

(g)在系统中引入新鲜的碳酸钙作为供料，使它足以弥补抽出和未循环再用、以及溶解和与清洗区内液相所吸收的SO<sub>x</sub>反应的钙，作为供料所引入的细碎碳酸钙颗粒的加权平均颗粒大小在引入时小于约10 $\mu$ 。

30 16、如权利要求15所述的方法，其中，引入清洗塔中的液浆的pH值在约5.0~约6.3之间。

17、如权利要求 16 所述的方法，其中，反应罐中液浆的 pH 值保持在约 5.8 ~ 约 6.3 之间。

18、如权利要求 15 所述的方法，其中，塔还包括一个单程分离器，它能有效地减少雾滴的数量，并把废气流的方向改变成能高效地利用一立式除雾器。

19、如权利要求 18 所述的方法，其中，塔还包括一个立式除雾器，并且上述分离器能把废气流方向从塔的垂直轴转向至少 30° 角。

20、如权利要求 15 所述的方法，其中，从反应罐中抽出的液浆被送到一个水力旋流器中，而形成一股循环流和一股排放流，循环流富含碳酸钙细颗粒，其加权平均直径约 8 μ 或更小，并且其含钙的化合物和含的硫化化合物的摩尔比至少为 1.3；排放流富含较大的亚硫酸钙颗粒，其加权平均直径在约 25 ~ 约 55 μ 之间。

21、如权利要求 20 所述的方法，其中，循环流中的液浆至少一部分被送回到反应罐中，其含钙的化合物和含的硫化化合物的摩尔比至少为 1.3。

22、如权利要求 21 所述的方法，其中，循环流中含钙的化合物和含硫的化合物的摩尔比大于约 1.4，并且循环流中包括少于 5 % 的悬浮固体。

23、如权利要求 15 所述的方法，其中，碳酸钙在作为供料提供到液浆中之前要研磨，以保持 99 % 的碳酸钙颗粒小于 44 μ，反应罐中碳酸钙颗粒的加权平均大小在约 2 - 约 6 μ 之间，作为供料引入的细碎碳酸钙的加权平均颗粒大小小于约 8 μ，按重量计算 99 % 的颗粒小于 44 μ。

24、一种用于减少废气中 SO<sub>x</sub> 浓度的单循环、开式塔、逆流石灰石湿法清洗方法，它包括：

(a) 引导含有 SO<sub>x</sub> 的废气流通过一垂直清洗塔向上流动；

(b) 在上述塔中的一垂直清洗区中，引入细碎碳酸钙、硫酸钙和惰性固体的水成浆喷射液滴，最好，碳酸钙的加权平均直径约为 6 μ 或更小，并且含钙的化合物和含硫的化合物的摩尔比至少为 1.1，该浆液逆废气流的方向通过塔中向下流动，同时和废气流接触；

(c) 在和废气接触以后，将液浆收集在一反应罐中，浆液的 pH 值保持在约 5.0 ~ 约 6.3 之间；

(d) 当在反应罐中经小于 6 小时的平均滞留时间后，从反应罐中抽出液浆；

(e)在水力旋流器中对从反应罐中抽出的液浆进行处理，而形成两股，一股是循环流，它富含碳酸钙细颗粒，其加权平均颗粒大小小于 $6\ \mu$ ；另一股富含硫酸钙颗粒，其加权平均直径在约 $25\sim$ 约 $55\ \mu$ 之间；

(f)将富含碳酸钙且含钙的化合物和含硫的化合物的摩尔比至少为1.4的循环流的一部分返回到处理过程中；

(g)在系统中引入新鲜的碳酸钙作为供料，使之足以弥补抽出和未循环再用、以及溶解和与吸收在清洗区液相中的 $\text{SO}_x$ 反应的钙，上述细碎碳酸钙的加权平均颗粒大小在引入时小于约 $8\ \mu$ 。

25、如权利要求24所述的方法，其中，塔还包括一个单程分离器，它能把气流的方向改变为能高效地使用一立式除雾器。

26、如权利要求24所述的方法，其中，液浆是通过喷嘴引入竖直清洗区的，这些喷嘴排成两层，两层之间的间距小于2米，两个相邻喷嘴的流向向上和向下相互交错。

27、如权利要求24所述的方法，其中，碳酸钙在作为供料加入液浆之前要研磨，保持99%的碳酸钙颗粒小于 $44\ \mu$ ，反应罐中碳酸钙的加权平均大小保持在约 $2\sim$ 约 $6\ \mu$ 之间，作为供料加入的细碎碳酸钙的加权平均颗粒大小小于约 $8\ \mu$ ，按重量计算99%的颗粒小于 $44\ \mu$ 。

28、一种用于减少废气中 $\text{SO}_x$ 浓度的单循环、开式塔、逆流石灰石湿法清洗方法，它包括：

(a)引导含有 $\text{SO}_x$ 的废气流以大于4.5米/秒的整体流速通过一竖直清洗塔向上流动；

(b)在上述塔中的一竖直清洗区中，引入细碎碳酸钙、硫酸钙和惰性固体的水成浆喷射液滴，使它与废气接触并通过塔逆废气流方向向下流动，上述液浆是通过喷射嘴引入的，这些喷射嘴分成两层，两层间距小于约2米，相邻喷嘴的流向向上和向下交错；

(c)和废气接触以后，将液浆收集在一反应罐中；

(d)从反应罐中抽出液浆；

(e)对从反应罐中排出的液浆进行处理而形成两股，一股是循环流，其富含碳酸钙颗粒；而另一股流富含硫酸钙颗粒；

(f)将至少一部分富含碳酸钙的循环流返回到处理过程；

(g)在系统中引入新鲜的碳酸钙作为供料，其数量以弥补抽取和未循环再

用、以及溶解和与清洗区液相所吸收的  $\text{SO}_x$  反应的钙。

29、一种通过湿法清洗来减少废气中  $\text{SO}_x$  浓度的方法，它包括：

(a) 引导含有  $\text{SO}_x$  的废气流通过一清洗塔向上流动；

5 (b) 引进细碎碳酸钙、硫酸钙和亚硫酸钙及非反应固体的水成喷射浆，使之穿过塔逆废气流向向下流动，碳酸钙的加权平均大小在约  $1 \sim 8 \mu$  之间；

(c) 和废气接触以后，将液浆收集在一反应罐中；

10 (d) 从反应罐中抽出液浆并将抽出的液浆送到一个水力旋流器中进行处理而形成两股流，一股是循环流，其富含碳酸钙细颗粒，另一股液富含硫酸钙，两股液流中都包含溶解的氯化物，并将作为固体的硫酸钙和循环流的一部分排出，从而除去溶解的氯化物或非反应固体，或者两者都被除去，用上述方法保持浆液的高反应能力；以及

(e) 在系统中引进新鲜的碳酸钙作为供料，其数量足以弥补由于上述硫酸钙的分离和上述一定比例的循环流的排出而消耗的钙，上述细碎碳酸钙的加权平均颗粒大小引入时小于约  $10 \mu$ 。

15 30、一种减小燃烧废气中  $\text{SO}_x$  浓度的方法，其包括：

(a) 提供一个清洗塔，它包括一个气体进口烟道、一个气体出口烟道和一个竖直清洗区，构造成可以引导气流通过上述竖直清洗区向上流动；

20 (b) 在上述清洗区中配上一喷射装置阵列，上述阵列用于引进细碎碳酸钙、硫酸钙、亚硫酸钙和非反应固体的水成喷射浆，使之逆气流方向通过塔向下流动；

(c) 作为供料供给加权平均颗粒大小小于  $8 \mu$  的碳酸钙；

25 (d) 在上述喷射装置阵列下面提供一个反应罐，其能在上述竖直清洗区内和废气接触一段时间后收集液浆，所述反应罐具有适当的尺寸，以允许  $\text{SO}_x$  与碳酸钙反应，而形成硫酸钙晶体，该硫酸钙晶体的加权平均粒径至少 2 倍于作为供料加入的碳酸钙的粒径；

(e) 从反应罐中抽出液浆，将液浆送到位于上述清洗区的喷射装置阵列中；以及

30 (f) 从上述反应罐中抽出液浆，将反应罐中抽出的液浆送到一个水力旋流器中而形成两股流，一股是循环流，它富含碳酸钙细颗粒，另一股流中富含较大的硫酸钙，确定循环流中氯化物的含量，根据已确定的氯化物含量排出一部分循环流，以此来保持反应罐内液浆低的氯化物含量。

31、一种通过湿法清洗来减少废气中  $\text{SO}_x$  浓度的方法，它包括：

(a) 引导含有  $\text{SO}_x$  的废气流通过一清洗塔向上流动；

(b) 引进细碎碳酸钙、硫酸钙、亚硫酸钙和非反应固体的水成喷射浆，使之逆废气流方向通过塔向下降落，反应罐中液浆的 pH 值在约 5.0 ~ 约 6.3 之间；

(c) 将液浆收集在一反应罐中；

(d) 从上述反应罐中抽出液浆，将从反应罐中抽出的液浆送到一个水力旋流器中而形成两股流，一股是循环流，其富含碳酸钙细颗粒，另一股流富含较大的硫酸钙颗粒，确定循环流中氯化物含量，根据该氯化物含量排出一部分

的循环流，以此来保持反应罐中液浆低的氯化物含量。

(e) 返回一部分循环流到反应罐中，该流含钙的化合物和含硫的化合物的摩尔比大于 1.3；

(f) 从水力旋流器中抽出富含硫酸钙的流来回收硫酸钙；以及

(g) 在系统中引进新鲜的碳酸钙，其数量足以弥补排出的钙，上述细碎碳酸钙的加权平均颗粒大小小于约  $10 \mu$ 。

32、一种用于减少废气中  $\text{SO}_x$  浓度的湿法清洗装置，它包括：

(a) 一个清洗塔，它包括一个气体入口烟道；一个气体出口烟道和一个竖直清洗区，构造成可以引导废气通过上述清洗区向上流动；

(b) 一个喷射装置阵列，它位于上述清洗区内，用以引导细碎碳酸钙的水成喷射浆逆气流方向通过塔向下降落；

(c) 一个反应罐，它位于上述喷射装置阵列下面，在上述竖直清洗区内和气体接触一段时间以后它能收集液浆，上述反应罐的大小适合于允许碳酸钙和  $\text{SO}_2$  反应而形成石膏晶体，该石膏晶体的加权平均颗粒直径比作为供料加入的碳酸钙颗粒大至少 2 倍；

(d) 提供碳酸钙的装置，作为供料加入到上述反应罐中的碳酸钙的加权平均颗粒大小小于约  $10 \mu$ ；

(e) 一个喷射浆提供装置，它包括至少一个泵和联接管道，用于从反应罐中抽出液浆并送到位于上述清洗区内的喷射装置阵列中；

(f) 一个液浆质量保持系统，它包括，一个水力旋流器，该水力旋流器能把反应罐中的上述液浆分成两股流，一股富含碳酸钙小颗粒，另一股富含较大颗粒的硫酸钙；至少一个泵和联接管道，用于从反应罐中抽出液浆并送到

水力旋流器中；一个循环管道，它连接上述水力旋流器和上述反应罐而从上述水力旋流器中送出一股富含碳酸钙的循环流；一个排放管道，它和上述循环管道相连，适合于从上述循环管道中排出一部分循环流；和一个硫酸钙液浆回收通道，它与上述水力旋流器连接而从上述水力旋流器中排出硫酸钙液浆。

5



# 说明书

## 用于清除燃烧废气中硫的氧化物的改进湿法清洗方法和装置

5

本发明涉及清除燃烧废气中硫的氧化物(SO<sub>x</sub>)的改进,其具有更高的效率并且投资和运行花费都更经济。

含硫量相当多的碳质材料如矿物燃料和废物的燃烧,在世界范围内正受到政府的严格控制。这些材料的燃烧会导致硫和氧的原子团在高温下结合,生成各种硫的氧化物,它们也就是所指的SO<sub>x</sub>。许多国家也施行各种法规减少排放到大气中的硫的氧化物,从而减轻与酸雨有关的问题。

目前,正采取多种策略来减少排放到大气中的SO<sub>x</sub>,其有在燃烧之前清除燃料中硫的方法;燃烧过程中用化学方法“钝化”硫的方法;和从燃烧废气中清除硫的氧化物的方法。这些处理燃烧废气来除去SO<sub>x</sub>的方法是湿法或干法清洗。湿法清洗技术发展良好,也很有效;然而,需要很大的设备而成本则成比例上升。

用湿法清洗消除燃烧废气中SO<sub>x</sub>的技术提供了多种不同结构形式的气-液接触。最主要的有单循环和双循环逆流喷射塔和采用顺流和逆流区的塔。

采用碳酸钙和SO<sub>x</sub>反应的单循环、开式塔系统在结构和操作方面是最简单的。这些系统通常被优化采用,因为它们操作时压力降低,并且产生结垢或堵塞的趋势小。然而,它们简单而可靠的优点在有些场合被它们的较大尺寸所抵消。例如,因为它们采用任何塔盘或填料来改进废气和清洗塔之间的接触,塔高通常很高,并采用多层喷嘴来保证良好的接触。

在开式喷射塔中,清洗液从气体中吸收SO<sub>x</sub>的能力取决于液体的有效碱度。湿法清洗系统中碱性的最有效来源通常是碳酸钙。然而,随洗液的碱性提高,碳酸钙的溶解性能通常下降。带有填料和塔盘的塔通过使碳酸钙在气-液接触区停留较长时间而提高吸收,从而为更多地溶解提供了机械作用,结果,就能更高效地使用清洗液。另一方面,开式喷射塔通常设计得较高,从而提供尽可能长的接触时间,通常使用多个喷射层以便最有效地将清洗液引入塔中。

人们希望改进采用碳酸钙来处理含SO<sub>x</sub>的燃烧废气的单循环,开式塔湿

法清洗，即通过改进工艺效率，并相应带来较高的处理效益，同时减小塔的外形尺寸；提高碳酸钙的利用率，保持高可靠性，减少能量消耗；和取得高的生产率和高的  $\text{SO}_x$  减少百分率来实现。

5 人们还希望通过不依靠化学添加剂而提高清洗浆的反应能力的方法，来改进采用碳酸钙来处理含有  $\text{SO}_x$  的燃烧废气的单循环、开式塔湿气清洗法。

Rader 和 Bakke 在 “Incorporating Full-Scale Experience Into Advanced Limestone Wet FGD Designs” 一文中讨论了采用石灰石的单循环逆流喷射塔的设计和操作系统，该论文是 1991 年 9 月 12 日在华盛顿特区举行的 IGCI Forum 91 上发表的(以前是工业废气清洗协会，现在是清洁空气公司协会，在华盛顿特区)。开式喷射塔(也就是，那些没有填料，塔盘和其它实现气-液接触装置的塔)设计起来很简单，并能提供高可靠性。它们特别用于燃煤电站，其中氯化物的生成和发展已带来了若干问题，它包括：降低了清洗液的反应能力和对清洗塔内部的严重腐蚀。喜欢利用开式塔的另一因素在于它们固有的低压力降和随之而来的风机动力经济性。

15 已经有人建议使用各种各样的反应物，但是，最好的反应物是那些用起来很有效、又不需要高的添加层、价格便宜、储存和运输没有特殊要求的反应物。碳酸钙(市场上有多种形式，包括石灰石)是一种可选择材料，因为它满足这些要求。当经适当处理时，生成的工艺副产品可以简单地填埋处理，或当作石膏出售。

20 在 Rader 和 Bakke 讨论的那种单循环、逆流、开式清洗塔中，碳酸钙基的清洗液向下流动，而含有  $\text{SO}_x$  的废气向上流动。他们为一些参数总结了经验值，包括吸收气体的速度(给出了最小值为 6 英尺/秒，最大值为 15 英尺/秒，也就是大约 2 米/秒到小于 5 米/秒之间)，指明吸收气体的速度对液-气比例(L/G)的影响很小，L/G 比是投资和运行花费的一个关键因素。在这些塔中，喷射接触区的高度没有给出，但是典型的值在 6 ~ 15 米的量级，在设计一个可望能从燃烧废中可靠地清除至少 95 % 的  $\text{SO}_x$  的高效系统时，它一直被认为是一个重要的因素。

25 在这种类型的现有的塔中，浆液量和气体量的比例(L/G)被认为是唯一最重要的设计参数，L/G 比影响泵的花费、接受罐的花费和其它运行和经济因素。泵送石灰浆的花费和塔的高度成比例。最好减小对 L/G 的要求并减低开式喷射塔的高度。

硫的氧化物( $\text{SO}_x$ ), 主要是  $\text{SO}_2$ , 被吸收到清洗浆中, 并收集到一个反应罐中, 在这里形成固态亚硫酸钙和固态硫酸钙。最好, 反应罐中充氧, 以强制生成硫酸盐。一旦硫酸盐晶体长到足够大, 它们从反应罐中的浆液里分离出来。

- 5 在 K. R. Hegemann 等所著的一篇名为 “THE BISCHOFF FLUE GAS DESULFURIZATION PROCESS” (比肖夫法废气除硫方法, 于 1988 年 10 月 25 ~ 28 日在由 EPA 和 EPRI 共同举办的第一届废气除硫和二氧化硫控制联合研讨会上发表的)的论文中, 介绍了一种清洗塔, 它包括一个水力旋流器循环, 该循环把来自一湿法清洗塔中的一股石膏浆, 分离成一股粗固体流和一股细固体流, 并将细固体流送回到清洗塔中。在美国专利 US No. 5,215,672 中, Rogers 等介绍了一个和 Hegemann 等所介绍的相似的工艺过程, 其中, 它采用一个水力旋流器当作一个主脱水器, 在后一种情况下, 在从富含石膏的粗固体流中分离出细固体流以后, 对作为稠化细流的一部分的水进行处理, 同时, 除去至少一部分细流, 然而两种方法都没有表明如何采用水力旋流器当作主脱水器来改进整个处理效率及相应更高的处理效益并减小塔的整体尺寸要求、改进反应物的利用、保持高可靠性、减少能量消耗、并取得高的生产率和高的  $\text{SO}_x$  减低百分率。
- 10
- 15

该工艺还提供了填料塔, Radar 和 Bakke 指出虽然这种类型的塔就降低成本来说有某些优点, 但同时存在另外的危险。填料和其它气-液混合装置可能会堵塞或腐蚀, 并造成意想不到的旁路或压力降, 导致停机时间的延长。最好, 采用一种开式塔, 它具有填料塔的优点却不需要填料, 并且比现有结构的开式塔小。

20

现有技术并没有直接指出取得下述改进所需的技术要点, 在用于减少  $\text{SO}_x$  的单循环、开式塔、逆流石灰石湿气清洗塔, 其效果可与填料塔所得的效果相媲美, 但不用填料, 也没有与其有关的问题。

25

在 Rader 和 Bakke 所讨论的那种单循环、逆流、开式清洗塔中, 包含碳酸钙、硫酸钙、亚硫酸钙和其它非反应固体的清洗浆向下流动, 同时, 含  $\text{SO}_x$  的废气向上流动。  $\text{SO}_x$ , 主要是  $\text{SO}_2$ , 被吸收到下降的清洗浆中, 收集到一个反应罐中, 在此形成亚硫酸钙和硫酸钙。最好, 对反应罐中充氧而迫使从亚硫酸钙生成硫酸钙。一旦硫化物晶体长到足够大, 他们从反应罐中取走并从浆液中分离出来。回溶杂质, 如氯化物, 也被抽出。这些塔制造和运行起

30

来比较经济，但在该两个方面的花费取决于清洗浆的反应能力。事实上，这些花费受到清洗浆中的高度溶解的氯化物浓度的有害影响，它抑制了碳酸钙的反应能力。

人们都知道采用排污流来减少清洗浆中氯化物的含量。典型地，排污流  
5 来自反应罐或来自工艺过程中石膏回收中所得到的回收水。

例如，在美国专利 US No. 3,995,006 中 Downs 等从一个吸收储槽中抽出浆液，将它送到一水力旋流分离器中，从一股富含较大的碳酸钙颗粒的流中分离出一股富含细亚硫酸钙颗粒的流。在亚硫酸钙的第二次分离以后，排放  
10 出一股含有亚硫酸钙的稠化流。在大多数情况下，用这种方法排放出大量的水来控制系统中氯化物的积聚。然而，从环境和经济角度出发，并不希望排出大量的水。

在美国专利 US No. 5,215,672 中 Rogers 等介绍了一种和 Downs 等所介绍的相似的处理工艺，其中，它采用一水力旋流器从通过与从燃烧废气中清洗下的  $SO_x$  反应而形成的钙盐中分离出非反应的碳酸钙。在这种情况下，在  
15 从一股富含石膏的粗固体流中分离出一股细固体流以后，在至少有一部细粒被带走的同时，水作为稠化细流的一部分来处理。如果足够的水被带走，那么用这种方式来排污足以控制系统中氯化物的聚积，这种方法会清除高比例的细粒量。Rogers 等力求将这些细粒当作废物处理。然而，从本发明的介绍中可以明显看出，修改这种策略，同时仍排出一定比例的水来控制氯化物，  
20 可有利于增加系统中的反应能力。

在 Rosenberg 和 Koch 的一篇登在第 93 期烟囱排气控制协调中心小组双月报道(93 rd Bimonthly Report of the Stack Gas Emissions Control Coordination  
Center Group)1989 年 7 月的文章中，在荷兰的一个 FGD(废气脱硫 flue gas desulfurization)工厂安装的一个水力旋流器循环，象 Rogers 等所介绍的那样，  
25 把一股从湿气清洗塔来的石膏浆分离出一股粗固体流和一股细固体流，让所有的细固体流返回到清洗塔中。通过用这种方式来运行，不从这股流中排污，但必须在其它地方排污。该文中图 2 所示的工艺图表示出，从一个真空带式过滤器处排污。在工艺过程的这一点处排水来控制氯化物，但是它通过这种方法带走多于需要量的水量，因为这样排走的水被用于冲洗石膏的新鲜补充  
30 水所稀释。

在用于减少  $SO_x$  的单循环、开式塔、逆流石灰石湿法清洗塔中，现有技

术并没有直接指出实现反应能力改进所需的技术要点。

本发明的一个目的是为湿法清洗废气，特别是来自燃煤锅炉的废气，提供改进的方法和装置来清除硫的氧化物。

5 本发明一优选实施例的另一目的是提供改进的用于减少  $\text{SO}_x$  的单循环、开式塔、逆流石灰石湿法清洗塔。

本发明又一个目的是使单循环、开式塔、逆流石灰石湿法清洗塔运行于低 L/G 值的状态。

本发明再一目的是减小单循环、开式塔、逆流石灰石湿法清洗塔的尺寸。

10 本发明还有一具体目的是增加气体经过单循环、开式塔、逆流石灰石湿法清洗塔的废气流速度。

本发明又另一目的在于改进单循环、开式塔、逆流石灰石湿法清洗塔中分离器和除雾器的设计和位置，从而有效地对经清洗的废气除雾，并将其方向从清洗塔的塔顶转开。

15 本发明再另一目的是改进单循环、开式塔、逆流石灰石湿法清洗塔，减小石膏晶体在清洗塔中的滞留时间，并且能够使用水力旋流器将它们从更小的石灰石颗粒中分离出来。

20 本发明一优选实施例的另一个目的是从减少石膏晶体在清洗塔中的滞留时间和利用水力旋流器来保持在高钙和硫当量比状态下运行、同时促进高效利用碳酸钙的方面来改进单循环、开式塔、逆流石灰石湿法清洗塔的操作。

本发明优选实施例的再一个目的是通过在减小的高度的清洗区使用较少的喷射层而实现有效液体和气体间的接触，来改进单循环、开式塔、逆流石灰石湿法清洗塔的操作工艺效率。

25 本发明一优选实施例还另有一目的是通过改进喷嘴的排列而最低限度地减少未经处理的气体通过量及用较少喷嘴取得有效的气-液接触的方式，来改进单循环、开式塔、逆流石灰石湿法清洗塔的操作。

本发明一优选实施例更另有一目的是通过保持清洗浆的高反应能力、改进对石灰石的利用和提供处理效率上的整体改进，来改进单循环、开式塔、逆流石灰石湿法清洗塔的操作。

30 本发明更进一步的目的是通过采用用于从清洗液中清除氯化物的装置来改进单循环、开式塔、逆流湿法清洗塔的运行。

本发明实现了这些目的以及其它目的，它为湿法清洗特别是象煤和固态废料这样含硫的燃料的燃烧废气的清洗提供了改进的方法和装置。

一方面，本发明改进了用于减少废气中  $\text{SO}_x$  (主要是  $\text{SO}_2$ ) 的浓度的单循环、开式塔、逆流石灰基湿石法清洗方法。另一方面，本发明提供了一种达到上述改进的装置，下面将对其作详细介绍。概括起来说，本方法包括：(a) 引导含有  $\text{SO}_x$  的废气流以大于 4.5 米/秒，最好能到 6 米/秒的整体速度通过一  
5 竖直清洗塔向上流动；(b) 在上述塔的一竖直清洗区中引进细碎碳酸钙、硫酸钙、亚硫酸钙和其它非反应固体的水成浆喷射液滴，碳酸钙最好具有  $6\mu$  或更小的加权平均粒径(weight median diameter)，按重量计算 99 % 的颗粒小于  
10  $44\mu$ ，并且固体中含钙的化合物和含硫的化合物的摩尔比为至少 1.1 至 1.2，这些喷射液滴逆废气流方向通过塔向下降落时和废气接触；(c) 和气体接触以后，将液浆收集在一个反应罐中；(d) 从反应罐中抽出液浆，最好是在 8 小时或更少的平均滞留时间以后抽出；(e) 对从反应罐中抽出的液浆进行脱水处理，最好是在一个水力旋流器中进行，从而提供一个循环流，它包括一个富  
15 含细碳酸钙颗粒的水力旋流器溢流，含钙化合物和含硫化合物的总体摩尔比至少为 1.3；和另一个流，它包括一个富含硫酸钙颗粒的水力旋流器底流，最好硫酸钙颗粒的加权平均直径在约 25 ~ 约 55  $\mu$  之间，(f) 把富含碳酸钙的循环流返送进处理过程中；以及(g) 向系统中引入新的碳酸钙和其它非反应固体作为供料，其数量足以弥补被抽出和没有利用、以及被溶解并与在清洗塔  
20 液相中吸收的  $\text{SO}_x$  反应的钙，上述引入细碎碳酸钙颗粒加权平均尺寸小于 10  $\mu$ 。

最好液浆从喷射嘴引进，喷嘴在两个相距约 1 - 2 米的喷射层上在向上和向下方向交错排列。最好在喷射接触区的整个塔高小于约 6 米，最好高度小于约 4 米，因为已确认从燃烧废气中消除 95 % 或更多的  $\text{SO}_x$ ，塔高并不是  
25 那样重要。本发明的一个优点是塔的直径可以较小，从而，仅按横截面积计算而忽略喷射头和喷嘴所占用的面积，废气竖直通过喷射接触区的整体运行速度不少于 4.5 米/秒，最好到 6 米/秒。该较高的速度提供了一种在塔中悬浮液体的方式，而不需要增加塔高，也不需要为盛载液体而增加填料和塔盘，并且这样悬浮的液体由于增加了溶解碳酸钙的时间，所以更具有反应力。所  
30 以，本发明的明显优点是增加了塔的接触时间而不增加塔的高度，同时还保留着开式喷射塔的设计、建造、运行、和维修的简单性。

在更优选实施例中，反应罐中碳酸钙的平均大小保持在约 2 - 约 6  $\mu$  之间，所引入的碳酸钙加权平均颗粒大小小于约 8  $\mu$ ，按重量计算至少 99 % (如 99.5 %) 的颗粒小于 44  $\mu$ 。

5 所有逆流开式塔、填料塔或带有塔盘的塔最好清洗浆的固相中含钙的化合物和含硫的化合物的摩尔比高。该摩尔比高就能有用于清除  $\text{SO}_x$  的更强的碱性，所以，改进了液体吸收能力。然而，在目前的处理工艺中，该摩尔比高是不经济的，因为昂贵的含钙的化合物，具体是指碳酸钙，将通过脱水系统而随清除硫的化合物被浪费掉。本发明允许在喷射塔中运用下述清洗浆，其固态碳酸钙的浓度比其它系统上经济可行的浓度要高得多。当使用优先采  
10 用的颗粒大小和气-液接触时，水力旋流器在增加罐中有效钙的相对浓度和碱性方面是很有效的。

在优选的实施例中，清洗塔中包括至少一个第一分离器(entrainment separator)，用于除去大量夹带的雾，和把废气的方向从垂直轴转向至少 30  $^\circ$ 。在优先采用的实施例中，直径少于 100  $\mu$  的大部分液滴要么通过让它们  
15 从废气中降下，要么让它们凝聚形成可以用下游除雾器轻易除去的较大颗粒的方法来清除。最好第一分离器后面有一个大致垂直的除雾器。

另一方面，本发明提供了一种用于减少废气中  $\text{SO}_x$  浓度的改进湿法清洗方法，它包括：(a) 引导废气流通过一清洗塔向上流动；(b) 引进细碎碳酸钙、硫酸钙、亚硫酸钙和非反应固体的水成喷射浆，其逆气流方向穿过塔向下降  
20 落；碳酸钙颗粒的加权平均直径在约 2 ~ 约 6  $\mu$  之间；(c) 在和废气接触之后，将液浆收集在一反应罐中；(d) 从反应罐中抽出液浆，并在一水力旋流器中对它进行处理，而形成两股流，一股循环流中富含碳酸钙和非反应固体的细颗粒，另一股流富含硫酸钙，上述两股流中都含有溶解的氯化物，将作为固体的硫酸钙和富含碳酸钙和非反应固体的循环流的一部分排出去，从而除去溶  
25 解的氯化物和非反应固体，用这种方法来保持液浆的高反应能力；(f) 在系统中引进新的碳酸钙作为供料，其数量足以弥补由于上述硫酸钙的分离和上述部分的循环流排出而带走的碳酸钙，上述引入的细碎碳酸钙的加权平均颗粒大小小于约 10  $\mu$ 。

上述处理工艺方法也可以在提高反应能力的 pH 值下运行，优选地，反  
30 应罐中液浆的 pH 值在约 5.0 ~ 约 6.3 之间，最好在约 5.8 ~ 约 6.3 之间。

所希望的是，循环流中含钙的化合物和含硫的化合物的摩尔比应保持大

于 1.3，最好大于 1.4。另外，保持循环流中悬浮固体的浓度应小于约 15%，最好小于约 5%。优选地，该方法还包括下述各步，确定液浆中氯化化合物的含量，若该值超过一个预定的最大氯化物浓度则排放出一部分循环流。更好的是，该方法还包括下述各步，确定循环流中固体的浓度，并且只要固体浓度超过一个预定的控制值，就排出一部分循环流。在该最后的方式中，非反应固体的含量得到控制。

另一方面，本发明提供了一种改进的用于减小废气中  $\text{SO}_x$  浓度的湿法清洗装置，它包括：(a) 一个清洗塔，它包括一个气体入口烟道、一个气体出口烟道和一个竖直清洗区，用以引导含有  $\text{SO}_x$  的废气流通过上述清洗区向上流动；(b) 一个位于清洗区内的喷射装置阵列，该阵列用以引进细碎碳酸钙、硫酸钙、亚硫酸钙和非反应固体的水成喷射浆，其逆废气流通过塔向下降落；(c) 一个反应罐，它位于上述喷射装置阵列之下，其能在上述竖直清洗区中与废气接触一段时间以后来收集液浆，上述反应罐的大小适合允许  $\text{SO}_x$  与碳酸钙反应形成下述石膏晶体，其加权平均颗粒直径至少是作为供料加入的碳酸钙颗粒直径的两倍；(d) 向所述的反应罐中作为供料供应碳酸钙的装置，碳酸钙的加权平均直径小于约  $10\ \mu$ ，至少 99% 的颗粒小于约  $44\ \mu$ ；(e) 一个提供喷射浆的装置，它包括至少一个泵和联接管道，用以从反应罐中抽出液浆并将液浆传送到上述清洗区内的上述喷射装置阵列中；(f) 一个液浆质量保持系统，它包括一个把上述反应罐中的上述液浆分离成两股流的水力旋流器，该两股流分别富含碳酸钙和非反应固体的细颗粒和较大的硫酸钙颗粒；用于从反应罐中抽出液浆并将它送到一个水力旋流器中的至少一个泵和联接管道；一个循环管道，它连接上述水力旋流器和上述反应罐而从上述水力旋流器中传输富含碳酸钙和非反应固体的循环流；一个硫酸钙回收管道，它从上述水力旋流器中引出而从上述水力旋流器中排走富含硫酸钙的液浆；和一个排污管道，它和上述循环管道相连接，而用于排出上述循环管道中的一部分循环流。

这种改进的一个效果是塔的重量和体积是目前开式清洗塔的大约一半。既提高了处理效率，也提高了处理效益，同时，反应物的利用也得到了改进，并提高了可靠性，减小了能量消耗，达到高的生产率，且大幅度减小了  $\text{SO}_x$  的含量。

通过下面的介绍，特别是下面的附图，就能更好地理解本发明及其优



点，这些附图包括：

图 1 是本发明方法的优选实施例的示意图，它采用了一个单循环、开式塔、逆流石灰石湿法清洗塔；

图 2 是图 1 所示类型的清洗塔的详图；

5 图 3 是图 2 所示的两个喷射层中喷嘴排列的局部侧视图；

图 4 是用于图 2 所示类型的喷射塔中两个喷射层的喷嘴底视图；

图 5 是图 1 和图 2 喷射塔中所示分离器的透视图。

本发明中的改进优先采用用于以煤作燃料的民用锅炉废气，在某些方面对象焚化炉之类的高氯化物运行非常有效。尽管这种优势对该类型的运行最为  
10 明显，但本发明并不限于这些应用。来自所有类型碳质材料的燃烧废气都可以处理，还包括天然气、合成气、燃油、沥青和残余燃油、家庭或工业固体或其它可燃烧废料，以及诸如此类的物质。

下面集中介绍图 1 所示的优选实施例，它是用于从燃烧废气中清除硫的氧化物，主要是  $\text{SO}_2$ 、的单循环、开式塔、逆流石灰石湿法清洗运作。

15 石灰石是碳酸钙的优先采用形式，但是，如果需要的话，也可以用其它形式替代。除了石灰石，碳酸钙的其它形式包括蚝壳、雯石、方解石、白垩、大理石、泥灰和凝灰石。它们可以开采，也可以制造。在本篇介绍中，碳酸钙和石灰石两个术语是可以相换的。

重要的是必须指出自然界中发现的碳酸钙的几乎所有可采集到的形式  
20 含有少量的较为惰性的材料，如单质硅、碳酸镁或白云石、铁的氧化物、氧化铝等等。原则上、总希望为石灰石湿法清洗工艺找到非常纯的碳酸钙，但是，事实上，经常会有一些杂质，它们在湿法清洗工艺中形成非反应固体。进入处理过程中的非反应固体的其他来源是从颗粒收集器 10 中逸出而捕获于清洗塔 100 之中的飞灰。

25 石灰石粉碎成细末，最好利用下述的研磨方法，而达到加权平均直径为  $10\ \mu$  或更小，其中 99 % 在  $44\ \mu$  以下。对于具有石灰浆逆流的开式塔中的湿法清洗，这种粉末是极细的。现有技术中比较普遍的研磨粒度是加权平均直径为  $15\ \mu$  或更少，其中不超过 95 % 的颗粒小于  $44\ \mu$ 。和现有技术作进一步比较，可以看出本发明优先采用的研磨粒度为加权平均颗粒尺寸小于  $8\ \mu$ ，  
30 其中按重量计 90 % (如 99.5 %) 的颗粒小于  $44\ \mu$ ，使用优先采用的颗粒度有若干优点。

图 1 所示优先采用的工艺设计显示, 从燃煤民用或工业锅炉中排放的废气进入一个用于清除尘粒的适合的装置 10, 如静电除尘器或纤维过滤器, 装置 10 在相当程度上清除掉夹带固体。经过除尘的逆气然后经过一烟道 20 进入湿法清洗塔 100, 在这里气体向上流动, 与通过竖直清洗区 110 中从两层  
5 喷嘴排出的含有细粉石灰石的水成喷射浆形成逆流。废气从清洗区 110 继续流动而经过气体出口烟道 120。塔的结构引导废气流通过竖直清洗区向上流动。通过竖直清洗区 100 下落的浆液收集在反应罐 130 中。反应罐 130 的大小最好能适合于允许  $\text{SO}_2$  和碳酸钙反应生成下述粒度的石膏晶体, 其加权平均直径至少 2 倍, 最好为 5 ~ 10 倍于作为进料加入的碳酸钙颗粒。

10 保证这种颗粒度的差异有利于该优选实施例, 它要求最好是在约 6 个小时的平均滞留时间之后抽取一股浆液, 并从碳酸钙(成细粉粒, 最好加权平均直径小于  $6\ \mu$ )含量上来浓缩液浆且除去石膏。

竖直清洗区 110 包括一个位于其中的喷射装置阵列。本阵列的结构可引入细粉碳酸钙的水成石灰喷射浆而逆废气流下落。图中显示一组喷嘴, 如图  
15 所示, 它包括两层 112, 112' 喷嘴。向每个喷嘴 114(见图 2)供给来自喷头 116, 116' 或 116'' 中的液浆。典型地, 通常还包括一个第三层喷嘴, 而允许有一层歇下来修理或清洗, 但有两层仍在运作。

最好喷嘴各层之间有 1 ~ 2 米的间距, 并且在某一层上相邻喷嘴的方向交互向上和向下。本发明优选实施例减小了喷嘴之间的间距, 减少任何时候  
20 的投用层数(最好为 2 层), 增大了气体沿竖直清洗区向上流动的速率。图 4 中显示了喷射浆和沿塔向上流动的废气的流动方式的优选形式。

喷嘴的优先采用形式为一种离心式喷嘴, 它形成一个喷射浆, 其角度  $\alpha$  在约  $90^\circ$  - 约  $140^\circ$  之间, 最好为约  $120^\circ$ 。一种合适的喷嘴是 Whirljet 300 加仑/分钟的喷嘴, 它可以从伊利诺斯的 Wheaton 的 Spraying System Co. 买到。  
25 液滴大小最好为约 100 - 约  $6000\ \mu$ , 通常为约  $2000\ \mu$ , 其 Sauter 平均直径是由 Malvern 颗粒分析仪来测定的。

每个喷头 116 与下一个上层和下层的排架上的喷头成一定角度, 当采用两层或三层时, 最好为  $90^\circ$ 。

本发明的一个新的和改进的特征是, 在反应罐中的滞留时间从通常的 15  
30 个小时或更多小时的商用值减小到大约 8 个小时, 典型地大约为 6 个小时。这是由提高的细粉碎碳酸钙颗粒的溶解速率及在一定程度上由形成石膏颗粒

的较快的硫酸钙沉淀速率所带来的。由此，从液浆中的碳酸钙中分离出硫酸钙和把碳酸钙回收成在反应罐中很快溶解的细颗粒式的浆液，来提高液浆的反应能力。在反应罐中滞留时间的减少对整体处理效率和处理的简便性、设备大小和副产品石膏的质量等方面的若干优点有积极的影响。

5 通过竖直清洗区 110 流动的废气的整体气流速度大于 4.5 米/秒，最好能达到约 6 米/秒。该气流速度对于单循环、开式塔湿法石灰石清洗塔中的应用方面是很高的，且最好通过本发明和其它改革措施一起使用来提高总体处理效率。本发明的优选清洗塔能够用相当低的压力降和较低的水成浆的相对量，如低 L/G 比来处理废气。

10 废气中硫的氧化物被吸收到液浆的液相中，形成亚硫酸氢盐离子和氢离子。有些亚硫酸氢盐氧化成硫酸盐，同时释放更多的氢离子。随着液滴中氢离子变得饱和时，碳酸钙的溶解速度开始加快，而形成钙离子和碳酸氢盐。细粉碳酸钙能很有效地吸收氢离子，所以提高了塔喷射区中液相的吸收能力。本发明中使用了高气流速度，而优先采用的喷射方式，能使液滴保持有一定流化程度，而得到较好的接触。

15 图 1 中示出，石灰石在一台研磨机 170 中进行细磨，由一旋风分离器 172 分类，收集在一袋状室(bag house)174 中，并经过一气闸 176 计量，进入管道 178 中的压缩气流。在刚好进入清洗塔之前对石灰石研磨，引入反应罐以补充碳酸钙的石灰石可制备得很细，其中不含大于 44  $\mu$  的大颗粒。事实上，一般情况下可以取得干磨碳酸钙颗粒的加权平均粒度小于 8  $\mu$ ，且 99 % 或更多的颗粒小于 44  $\mu$ 。从反应罐里的石灰石中除去大颗粒是一个重要特征，它允许本发明所用的反应罐比现有清洗塔中所用反应罐小许多。

管线 178 中的空气为亚硫酸盐和亚硫酸氢盐离子氧化成硫酸盐提供氧。罐最好用现有装置来搅拌，图中没有显示这种装置。

25 正如图 1 所示的本发明的方法的另一方面，从反应罐 130 中抽出浆液来浓缩可反应的碳酸钙以便回收再用和减少固体的含量，这主要是通过去除石膏来完成。图 1 中所示液浆是通过管线 183 从反应罐 130 中抽取，并传送到水力旋流器 181 中。水力旋流器在本发明的运行中十分有效，因为它能快速有效地把较大的硫酸钙颗粒与非常细粉的石灰石分离开来。硫酸钙颗粒的加权平均直径最好在约 25  $\mu$  - 约 55  $\mu$  之间。分离出较小石灰石颗粒来形成一股富含碳酸钙的循环流 174 和一股富含硫酸钙的排放流 176。最好是，反应

罐中以及循环流 184 中碳酸钙的加权平均颗粒大小在约 2 - 约 6  $\mu$  之间。

图 1 显示了本发明优选实施例的形式，其中循环流内碳酸钙和有用的处理水的含量在水力旋流器 181 中得到提高。最好碳酸钙颗粒的加权平均直径在约 2 - 约 6  $\mu$  之间。硫酸钙颗粒的加权平均直径在约 25 - 约 55  $\mu$  之间。

5 反应罐 130 位于喷射装置阵列的下面，这样在垂直清洗区 110 内和废气接触一段时间以后可以收集液浆。反应罐 130 的大小可以允许  $\text{SO}_2$  和碳酸钙反应而生成下述粒度的石膏晶体，其加权平均直径为至少 2 倍，最好为 5 到 10 倍于作为供料所加入的碳酸钙颗粒。

10 根据碳酸钙和石膏之间颗粒大小的不同，下面将详细介绍用于分离石膏和浓缩碳酸钙的装置，碳酸钙的固体浓度比现有技术的逆流设计中所达到的浓度增加约 20 % 到约 50 %。本发明还有一个优点是，和现有系统相比，它的含钙化合物和含硫化合物的当量比更高，通常为至少 1.3，最好为约 1.4 或更大。这个系统包括至少一个泵 182 和联接管道 183，用于从反应罐中抽出液浆和把液浆送到水力旋流器中。

15 废气中硫的氧化物在竖直清洗区 110 中被吸收到液浆的液相内，并和呈碱性的氢氧根离子反应生成亚硫酸氢盐，其中部分亚硫酸氢盐可在清洗区 110 内氧化并在反应罐中几乎完全氧化成硫酸盐。碱性主要来自碳酸钙的水解而生成碳酸氢盐和氢氧根离子，其既可以在清洗区 110 中也可以在反应罐 130 中发生。和现有技术相同，最好采用一种氧气喷射器来保证充分的反应，  
20 尽管从清洗区 110 中的废气本身中也能得到一些氧气。在下落的液滴中也发生一定的反应，但是主要是在收集液浆的反应罐 130 中进行反应。本发明的一个新的和改进的特征是在反应罐中的滞留时间从典型的工业上用的约 15 小时减少到约 6 小时。反应罐中滞留时间的减小在处理简便、设备大小和副产品石膏的质量等方面有若干优点。

25 反应罐 130 中液浆的 pH 值应在约 5.0 ~ 约 6.3 之间，最好为约 5.8 ~ 约 6.3 之间。高的 pH 值表示液浆具有较强的有效碱性，相应地具有较强的吸收  $\text{SO}_2$  的能力。这是本发明的一个优点，因为所提供的碳酸钙是细粉颗粒，并且也以细粉颗粒形式来循环回收，这一点将在后面介绍，所以可获得更高的有效碱度。以前的系统中通常采用低的 pH 值来增加碳酸钙的反应速度，  
30 但是，由于有效碱性降低，这样通常会减小在清洗区中对  $\text{SO}_2$  的吸收。本发明的小颗粒度提高了有效碱性，甚至在比所希望的 pH 值还低的情况下，从而

很大程度上减小了低 pH 对液浆清洗能力的影响。

和反应罐 130 及竖直清洗区 110 中的喷射装置阵列相连的是一部喷射浆提供装置，它包括至少一个泵 122 和联接管道 124，用于从反应罐 110 中抽出浆液和向位于竖直清洗区内的喷射装置阵列中传送浆液。

- 5 图 1 中示出，石灰石在一台研磨机 170 中磨成细粉，由一旋风分离器 172 分类，收集在袋状室 174 中，并经过气闸 176 计量而进入管道 178 中的压缩气流，而后它又直接喷入清洗塔 100 中或紧邻清洗塔上游的烟道 20 中。另一方面，来自袋状室 174 中的石灰石可在一罐中进行混合，然后泵送到反应罐 130 中。通过在喷射点或其邻近处磨碎石灰石，粉碎材料的大小可以严格控
- 10 制。颗粒大小对本发明十分关键。最好是，碳酸钙的补给流的加权平均颗粒大小约  $8\ \mu$  或更小，99% 以上的颗粒小于  $44\ \mu$ ，加进去以补充由于和  $\text{SO}_x$  反应、副产品石膏和可溶氯化物所失去的碳酸钙，后面将介绍这一点。

管线 178 中的空气有助于供给用来将亚硫酸盐氧化成硫酸盐的氧气。反应罐最好是以传统的装置进行搅动，这未在图中示出。

- 15 和反应罐 130 连接的还有一个浆液质量保持系统，由标号 180 表示。为了保持系统中的高反应能力，所提供的碳酸钙是所介绍的细碎颗粒，并用水力旋流器 181 来去除反应罐 130 中的部分浆液，从而浓缩碳酸钙的细粉颗粒来循环再用和排出石膏。水力旋流器 181 将来自反应罐中的浆液分成两股，
- 20 一股是富含碳酸钙和非反应固体细颗粒的循环流 184；另一股含有大部分相对大的硫酸钙颗粒。最好，碳酸钙和非反应固体的颗粒度的加权平均直径为约  $1\sim 8\ \mu$  之间，最好是在约  $2\sim 6\ \mu$  之间。硫酸钙颗粒的加权平均直径在约  $25\sim 55\ \mu$  之间。最好，硫酸钙的加权平均直径比碳酸钙颗粒大至少 2 倍，最好是 5 - 10 倍。该系统至少包括一个泵 182 和联接管道 183，用于从反应罐中抽出浆液并向水力旋流器传送浆液。

- 25 图中所示循环管道 184，它将水力旋流器 181 连接到反应罐 130 上，而从水力旋流器中送出富含碳酸钙的一股循环流。本系统的一个重要特征是从循环溢流中即从循环流 184 中排污。和循环管道 184 相连的是一个排泄管道 185，它适用于从循环管道中排走一部分循环流。最好在管道 183 上或其它地方提供一个浆液氯化物含量监测器，控制从管道 185 所排出的浆液量，从
- 30 而将浆液中氯化物含量控制在合理范围内，如低于  $30,000\ \text{mg/l}$ ，最好小于  $20,000\ \text{mg/l}$ ，高的氯化物含量会降低碳酸钙的溶解速度，也降低了清洗浆的

有效碱性。流 185 中氯化物的浓度最高，它和反应罐中氯化物浓度相同，所以，它是系统中氯化物消除的最佳方法。

反应罐 130 中随碳酸钙或夹在气流 20 中进入系统的非反应固体是由相对小的颗粒组成，它的加权平均粒度在 4 - 12  $\mu$  之间，这些非反应固体，将会在循环流 184 中不断积累，其浓度在循环罐 130 中随之增加。可以通过化学方法(也就是分析特性物质，例如，硅，铁或其它)或物理方法(也就是，要么用颗粒大小分布分析，总体颗粒浓度，要么用其它合适的方法)来监测循环流中的非反应固体。本发明的一个特征是用这样的方式来调节排污流 185，即控制上述氯化物，控制反应罐中非反应固体的浓度，或同时控制上述两方面。5  
10 优先采用的控制方法是按要求向上或向下调节流 185 的流速，来满足氯化物或非反应固体的最严格的限值。最好能在反应罐 130 中保持非反应固体的含量通常重量比低于总固体量的 20%，最好是 15% 以下。

通过管道 185 从反应罐中除走的固体可以和排污液一起处理，从液体中分离出来，或用其它方法处理和使它适合于弃用或作其它用途。排污液体也可以  
15 用某种方法处理而使该流弃用或作其它用途。本发明决不限制排污流 185 的可能的处理方法，但是，要知道有许多方法可以处理它，将它分离为多股，整体循环或部分循环再用，等等。用于处理流 185 的这类方法和装置不在本发明的范畴之内。

另外，还提供了硫酸钙浆回收管道 186，它和水力旋流器相连，而  
20 从水力旋流器中除去硫酸钙，其中，硫酸钙的颗粒比碳酸钙颗粒大。

图 1 显示了本发明优先采用的实施例，其中循环流 184 返回到反应罐 130 中。根据本发明，这样运行的优点是能大幅度增加与含有  $SO_x$  废气接触的液滴的有效碱性。通过使用直接来自水力旋流器的循环流，还可在很短的接触  
25 时间内处理富含硫的氧化物的废气，此循环流高度富含很细小的碳酸钙颗粒、高的 pH 值和高的钙和硫的当量比。

最好，循环流 184 中含钙化合物和含硫化合物以当量比在约 1.2 - 约 2.0 之间，最好为约 1.3 - 约 1.4 之间。循环流中悬浮固体的浓度通常为 1 - 10 % 重量百分比之间，最常见为约 2 - 约 6 %。用水力旋流器 182 从石灰石中  
30 分离出大部分硫酸钙，除了提高上述当量比及有效碱性之外，同时还减小了液浆中固体的含量。

本发明处理工艺方法中所用技术结合的一个优点是反应罐中含钙化合

物和含硫化合物的当量比很高，例如，在约 1.1 - 约 1.6 的量级之间，最好在约 1.2 - 约 1.3 之间。当这一优点与碳酸钙的颗粒非常小的优点结合起来时，就可能得到较好的整体处理效率，同时在设备大小以及原材料利用方面都很经济。

5       最好来自反应罐 130 的流 183 中固体的含量在约 10 - 约 20 % 之间，最好在约 13 - 约 17 % 之间。并且，流 186 中固体的含量最好在约 30 - 约 55 % 之间。流 186 供入到滤器 188 或其它合适的装置中而脱除液浆中的水。固体石膏的质量高，可以用于建筑材料。滤液可以通过管道 189 排出，并可以循环到反应罐 130 中或者一部分可以作为污物排出，但本发明的一个优点是  
10       在本系统没有必要为了控制氯化物积累而排出该流。

清洗过的废气中基本上没有夹带的液滴，并被分离器 140 改变方向。在本发明达到的高气流速度下，若不采取措施，将会遇到现有结构的塔顶 102 和除雾器的结垢问题，在分离器 140 中采用更高效除雾器是不可行的，因为在 4.5 ~ 6 米/秒的整体运行速度下，尚没有实用的高效除雾器，为这种位置  
15       特殊设计的商用装置会出现排污不良和溢满，所以，增加了堵塞的可能性和降低了可靠性。所以，分离器 140 是为本发明所需的特殊目的而设计的。

最好，分离器 140 清除相当大部分的夹带的雾，并把废气流方向从塔的竖直轴向偏转至少 30°，并为立式除雾器 150 产生一个更均匀的速度场。在其优先采用的形式中，直径小于 100 μ 的大部分(按重要计算)液滴或者通过  
20       使它们从废气中滴落或者让它们凝聚成可由下游除雾器轻易除去的更大的液滴来排除。

最好在分离器 140 后面是一个立式除雾器，如图中标号 150 所示。废气的整体速度被分离器 140 从竖直方向改变成接近于水平方向。这有若干优点，包括减少液滴对清洗塔顶部 102 的碰撞，以便防止形成沉积，这种沉积  
25       经一定时间往往会长大到一定程度，它会大块脱裂，通常直径有一米或几米，不是损坏喷头，就是会落入反应罐 130 中而最终引起层 112 和 112' 中的喷嘴堵塞。另外，重要的是，它允许通过立式除雾器 150 来实现基本上水平的气流的高效除雾。高效水平气流除雾器 150 本质上排污良好，所以允许比相似设计的竖直气流除雾器以更高的速度运行。另外，它还能得到水平气流取向  
30       的优良除雾。尽管不是独一无二的，但是除雾程度高是本发明的一个特征，因为水平气流除雾器通常用在需要高效除雾的 FGD 系统和其它行业中。然

而，分离器 140 和高效除雾器 150 的结合通过为除雾器提供一相对均匀的速度场和在高效除雾器中最终除雾之前将大多数小液滴凝聚成更大液滴而提供高级除雾是独一无二的特征。

5 图 5 显示了改进的分离器 140 的优选形式，它能有效地消除或凝聚大部分小液滴(也就是，直径小于 100  $\mu$  的液滴)并引导废气的垂直流偏离塔的上壁面。图 2 中显示的分离器 140 和清洗塔 100 的水平面构成一个角度 $\gamma$ 。该角度最好在约 10° - 约 45° 之间，例如，约 20°。

10 分离器 140 使用单程分离器叶片 142 通过碰撞来收集液滴，并把气流改变到使之最适合后面除雾的方向。各个叶片 142 和由叶片 142 组成的组件 144, 144', 144"等的下表面成一个  $\delta$  角。通常，这种叶片是平行四边形条，其短边约 0.15 ~ 约 0.23 米，长边约 0.6 ~ 约 1.5 米。各个叶片的间距通常为各叶片短边的约 40 ~ 约 70 %。 $\delta$  角最好在约 20° ~ 约 40° 之间，精确值取决于  $\delta$  角和废气流的理想角度值。

15 组件 144 等的结构和方位都有利于良好排污。各个组件按图示的人字形排列。组件 144 等最好相互之间成  $\theta$  角，通常在约 125 ~ 约 145° 之间，最好为约 140°。分离器结构由横贯各组件长度的构件 146 支撑。支撑结构也可采用其它设计方式。

20 分离器 140 的结构允许通过固定喷枪 147 对叶片直接接触清洗，固定喷枪具有能从上面向下和下面向上对叶片直接喷射清洗水的喷射嘴 148。清洗通常通过分别和有顺序地与其他清洗头一起操作每个清洗头来完成。清洗水要品质好且水量足够，来减少在分离器表上饱和的溶解盐水平。组件 144 等的人字形排列所提供的优良的排污及使用高质量清洗水和频繁的清洗相结合，可做到基本上无沉积运行。

25 本发明的一个特点是第一分离器 140 的分离效率没有必要和以前工艺中所用的多程分离器中的那么高，这是因为把气流从竖直方向变到水平方向能够使用高效率、立式除雾器 150。所以，尽管分离效率比湿法清洗所希望的要低，但分离器只产生很小的压力降，例如，小于 0.15 英寸水柱，另外还有下述方面的优点，清洁性、排污、高的整体气流速度以及气流从塔的上壁导向高效立式除雾器 150。除雾器 150 最好是折流板型，如“之”字形折流板。

30 经清洗和除雾的废气然后就可以通过象烟囱 160 等排到大气中。在另一个优先采用的实施例，经除雾的废气在排放之前经过加热，如在立式气 -



气换热器里受热，正如未审的，共同转让的美国专利申请 S. N. 08/257,158(代理人案号 1930 - P0020)，1994 年 7 月 9 日以同一发明人的名义申请的。

5 本发明的改进的效果是能够使用下述单循环、湿法清洗开式喷射塔，它的净重量大约只有目前所用开式喷射塔净重量的一半。这种尺寸的不同以及结合由液浆所提供的改进的  $\text{SO}_x$  吸收能力导致了比现有系统提高大约 30 % 或更多的总处理效率。总体处理效率是由从未处理气流中清除一个单位  $\text{SO}_x$  所花费的资源价值来测量的。这些包括投资和运行花费。

10 上面的介绍旨在教会本领域的普通技术人员如何实施本发明，并不在于详细介绍本发明的各种明显的变化和修改，这些对普通技术人员经过阅读上面的介绍就一目了然了。然而，必须指出所有这些明显的修改和变化都在由下述权利要求书所限定的本发明范畴内，权利要求书旨在覆盖能够实现所述目的各种设置或顺序中的已要求权利的要素和步骤，在全文中另有具体与此相反的说明除外。

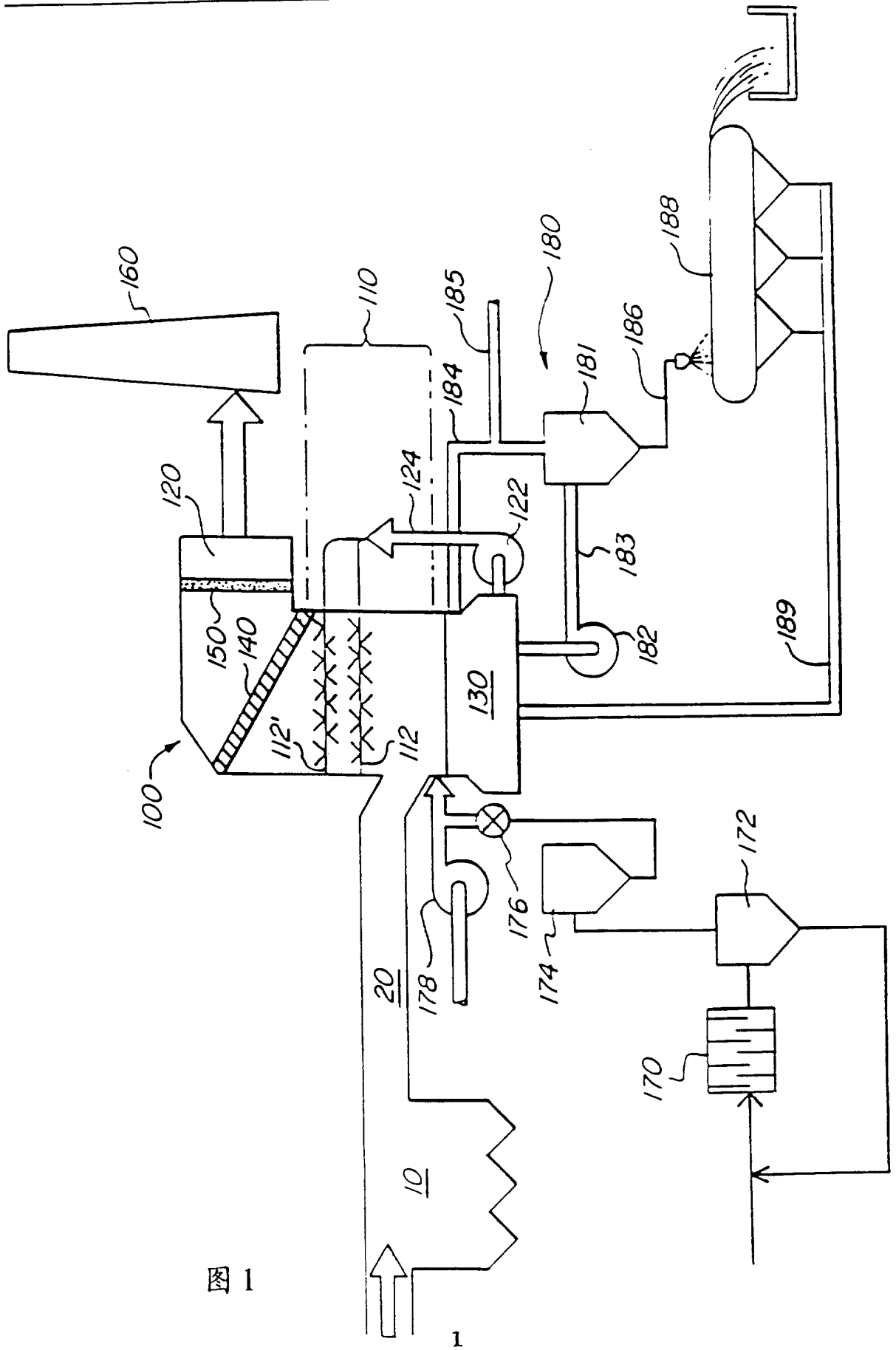


图 1

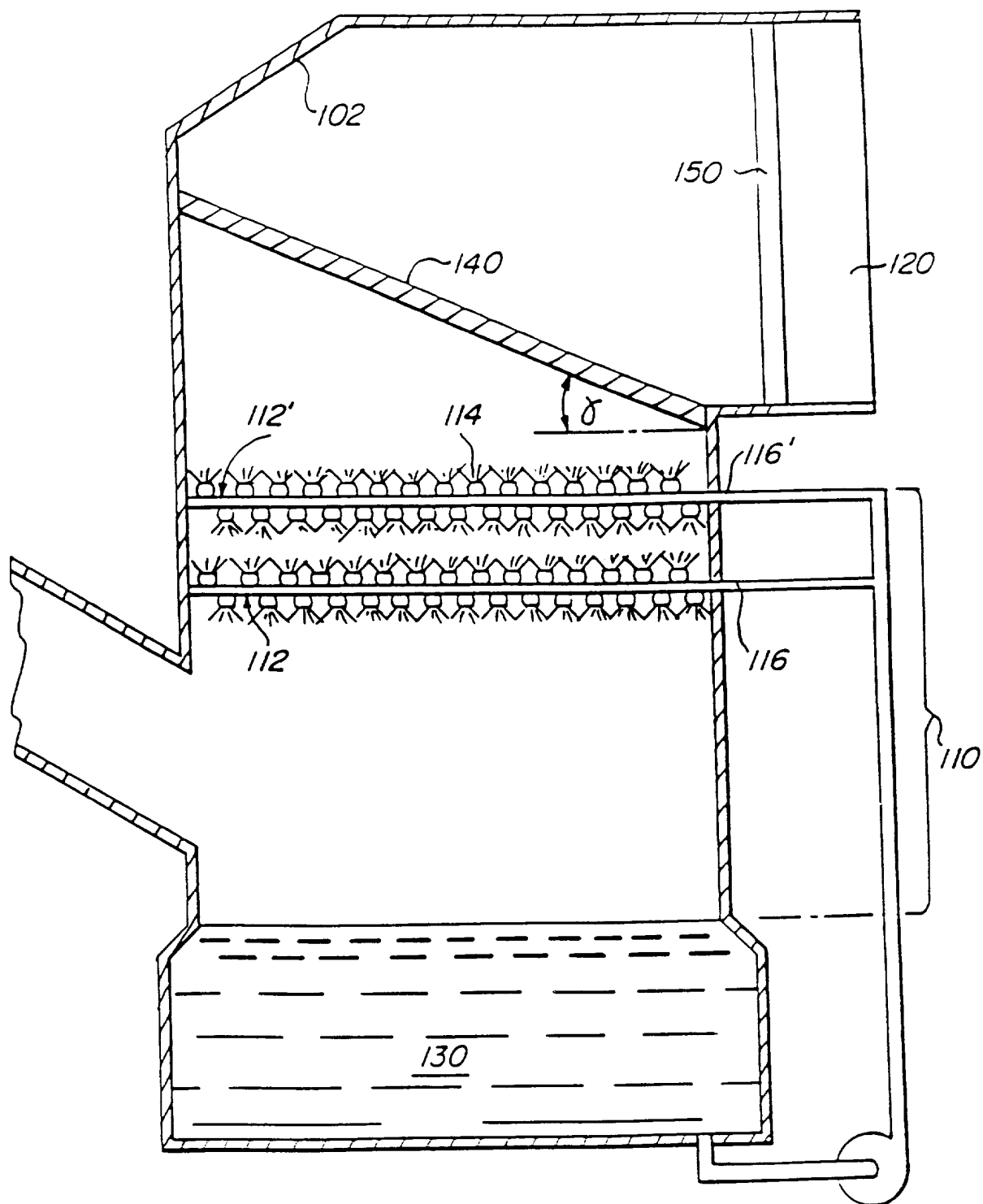


图 2

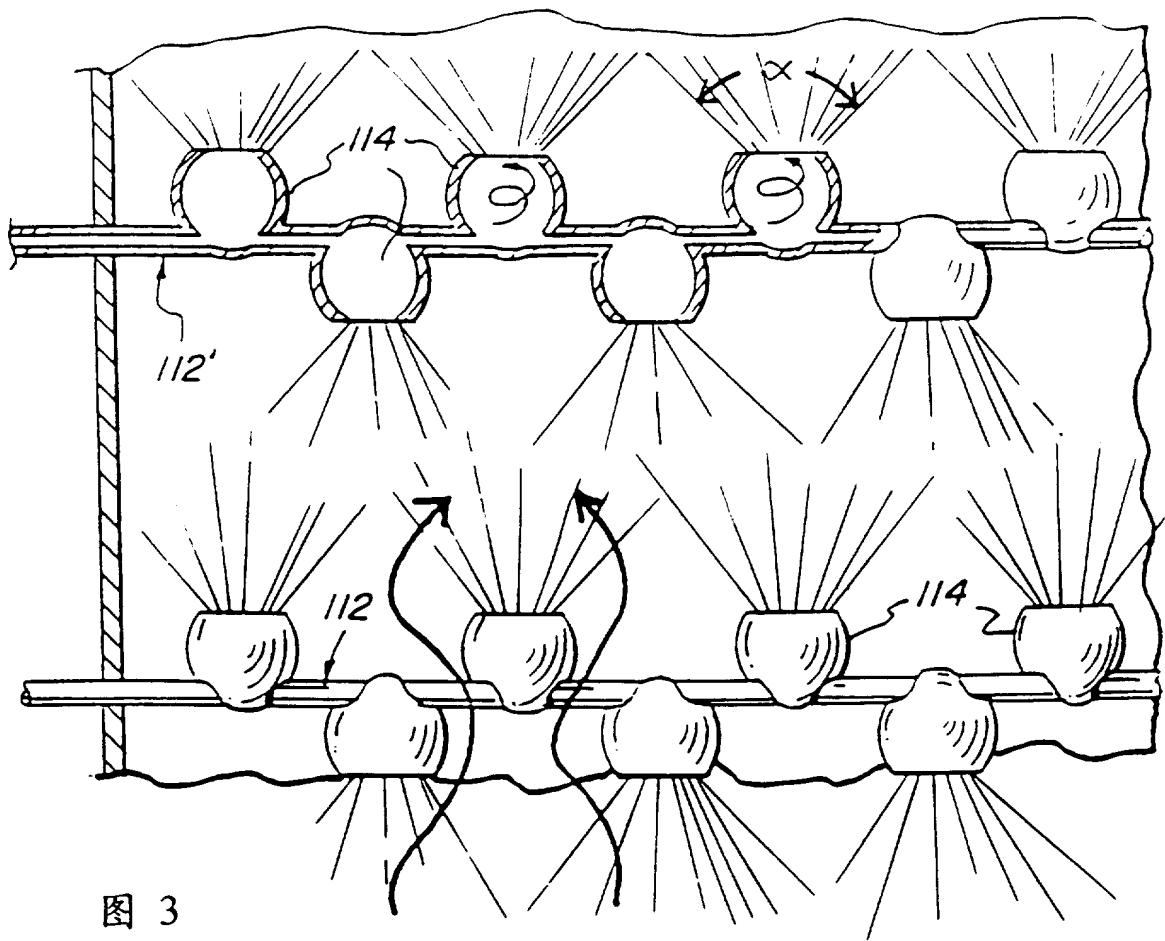


图 3

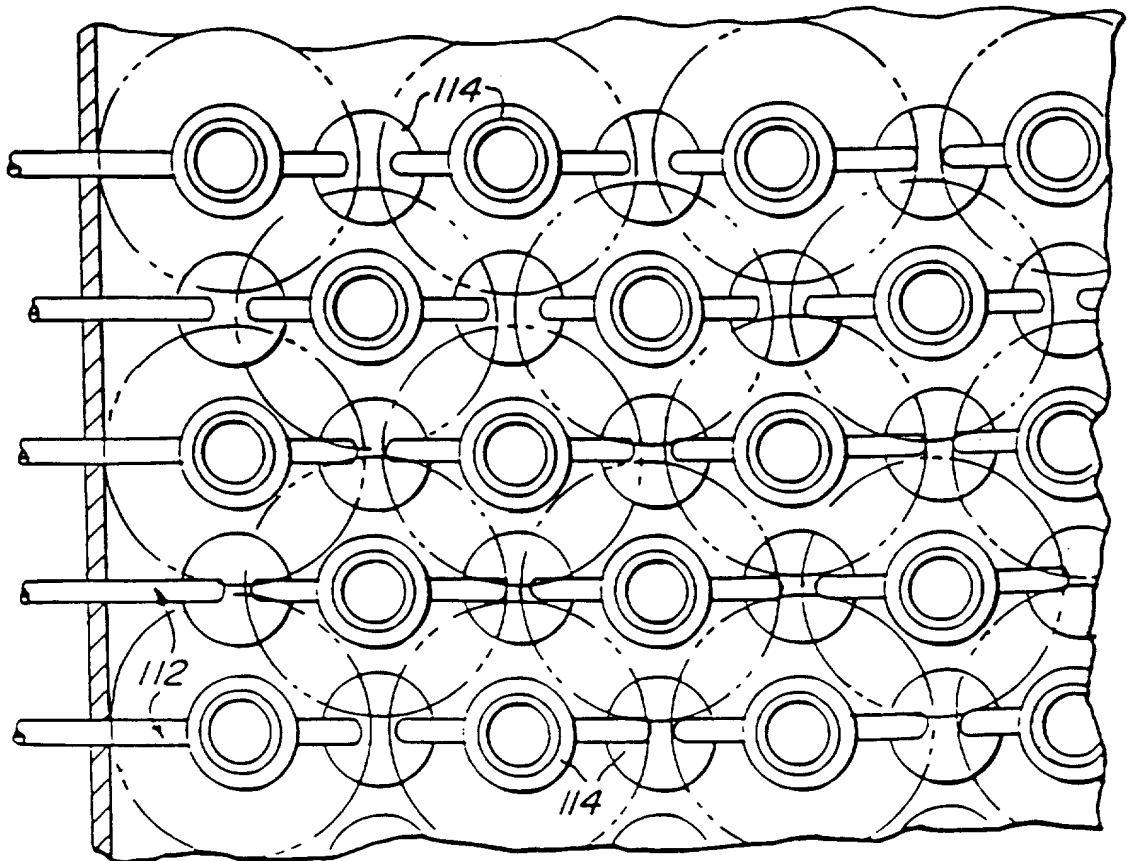


图 4

