

(14) 88-93

# 软锰矿浆烟气脱硫及副产硫酸锰的研究

The Study on Desulphurizing from Flue Gas  
by means of Pyrolusite Pulp

X701

梁仁杰 姚树森 唐昌敏 张世林 胡代莹  
Liang Renjie Yao Shusen Tang Changmin Zhang Shilin Hu Daiying  
(重庆大学化工学院, 重庆, 630044)

**A 摘要** 用软锰矿浆进行了吸收燃煤烟气中二氧化硫的试验结果表明, 烟气脱硫率达90%~95%, 锰浸出率达82%; 将吸收液进行过滤、除铁、除钙, 再浓缩结晶, 可得到在工农业上具有重要应用价值的硫酸锰产品。

**关键词** 软锰矿; 烟气脱硫; 硫酸锰

中国图书资料分类法分类号 X701

**ABSTRACT** The experiment of absorbing sulfur dioxide in coal flue gas by means of pyrolusite pulp show: desulphurization rate reaches 90—95%, extraction rate of manganese is up to 82%. After the absorption liquid is filtrated, and iron and calcium in the liquid are removed, manganese sulfate can be obtained.

**KEYWORDS** pyrolusite, flue gas desulphurization manganese sulfate.

## 0 引 言

我国能源结构以燃煤为主, 致使大气煤烟污染严重, 酸性降雨地区有逐年扩大之势, 已对环境和生态带来危害。治理煤烟对大气的污染已成为我国环保工作面临的紧迫而重大的课题<sup>[3]</sup>。已有的成功经验表明, 采用烟气脱硫技术是治理煤烟污染的有效途径之一。迄今国内外研究与开发的烟气脱硫技术已有多种, 但均有一定的局限性。最早由 Eshellman 开发的石灰/石灰石湿式洗涤法所排出的大量硫酸钙难于利用, 往往成为新的公害。由 Howara 提出的双碱脱硫所抛弃的沉渣含有硫酸钠, 会引起水质污染。Davy Powergas 开发的威尔曼洛德法可回收 SO<sub>2</sub>, 但技术难度大、成本高。Rammay 提出的用氨水吸收 SO<sub>2</sub> 法, 后来发展成为目前处理硫酸尾气普遍采用的氨酸法, 可得到硫酸铵肥料, 但脱硫时有氨挥发损失, 且受到必须有氨来源的限制。其它干法脱硫, 一般脱硫率低、费用高<sup>[1, 2, 5]</sup>。

针对我国锰矿丰富、分布广泛的资源特点, 我们进行了用软锰矿浆脱除燃煤烟气中二氧化硫及副产硫酸锰的实验研究, 已完成扩大试验。用软锰矿浆吸收工业废气中二氧化硫副产硫酸锰的研究已有报导<sup>[4]</sup>。

\* 收文日期 1993-12-10

## 1 实验方法

### 1.1 原料

实验用燃煤为重庆中梁山烟煤,其工业分析列在表1,元素分析列在表2.实验用软锰矿取自重钢四厂,其化学分析列在表3.

表1 烟煤工业分析 %

$W_{H_2O-r}$	$W_{C,g}$	$W_{A,g}$	$W_{V,r}$	$Q_{gr}^*/kJ\cdot kg^{-1}$
1.80	56.13	28.64	21.35	24425.9

注:下标,r——湿基;g——干基;r——应用基;A——灰分;V——挥发分

表2 烟煤元素分析 %

$W_C$	$W_H$	$W_O$	$W_N$	$W_S$
88.92	4.49	3.84	0.87	2.41

表3 软锰矿化学成分分析 %

元素、化合物名称	Mn	Fe	$SiO_2$	$Al_2O_3$	CaO	MgO
质量分数 $W$	31.04	9.12	19.28	11.06	5.62	0.01

### 1.2 燃煤烟气

燃煤烟气来自0.1 t/h 生活用固定炉排手烧炉,耗煤量12 kg/h.烟气温度433~523 K,烟气流量213~294  $m^3/h$ (235℃),空气过剩系数 $\alpha$ 为1.5~2.0.

### 1.3 矿浆配制

将软锰矿磨细至粒径小于0.15 mm,加定量水搅拌成浆.水加量的多少以液固质量比表示.

### 1.4 吸收装置

吸收实验装置由具有高度差的两个结构单元串联组成.每个结构单元下部可盛矿浆20升,装有机械搅拌喷洒器,其转速可调.上部装有筛网除沫器.该装置直接安装在锅炉的烟道上,气液两相逆流流动.在搅拌喷洒器以较高转速运转的操作条件下,具有气、液、固三相间良好的接触与反应条件.

### 1.5 脱硫率的测定

烟气脱硫率是通过测定吸收装置进口和出口烟气的二氧化硫浓度后计算得出的.进口和出口烟气的二氧化硫浓度

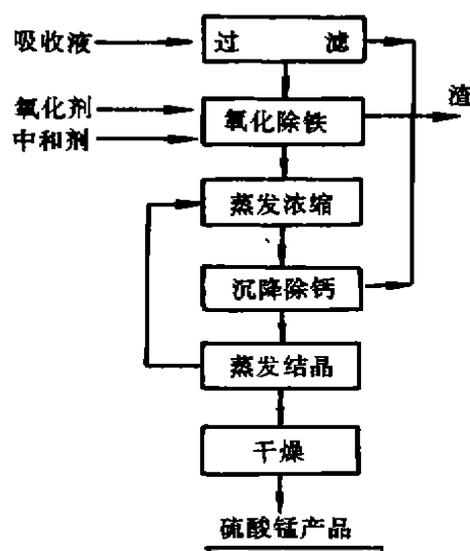


图1 硫酸锰制取工艺流程

是按照国家《污染源统一监测分析法》规定,采用上海红宇电子设备厂产 YQC 型污染源气体采样仪进行采样,用碘量法测定。

### 1.6 硫酸锰的制取

将吸收液按图1工艺流程进行化学加工,可制得硫酸锰产品(其工艺条件研究拟在另文中介绍)。

## 2 实验结果

表4 搅拌转速  $n$  对脱硫率  $D_s$  的影响  $\text{mg}/\text{m}^3$

		$n/\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	100	110	120	130	140	150
进 口	SO <sub>2</sub> 浓度 试样编号	3031 I	2053	2751	2195	2764	1879	1676
		3032 I	2894	2646	1984	2157	2411	2142
		3041 I	2542	2108	2457	2304	2053	2541
		3042 I	2187	2112	2289	2555	2243	1897
		平均值	2410	2404	2231	2445	2147	2064
出 口	SO <sub>2</sub> 浓度 试样编号	3051 I	842	534	126	138	79	47
		3052 I	551	398	180	144	107	94
		3061 I	917	703	245	97	95	79
		3062 I	774	519	194	109	121	103
		平均值	771	539	186	122	101	81
$D_s/(\%)$			68.13	77.58	91.66	95.01	95.30	96.08

注: 本表及以下各表中的  $\text{m}^3$  为标准状态下的数值

表5 矿浆液固比  $r$  对脱硫率  $D_s$  的影响  $\text{mg}/\text{m}^3$

取 样 点	$r=3.5$		$r=5.0$	
	试验编号	SO <sub>2</sub> 浓度	试验编号	SO <sub>2</sub> 浓度
进 口	3191 I	2087	3281 I	4018
	3192 I	3690	3282 I	2052
	3193 I	1940	3283 I	3164
	3201 I	1908	3291 I	3521
	3202 I	1587	3292 I	1904
	平均值	2242	平均值	2931
出 口	3231 I	29	3293 I	174
	3232 I	35	3294 I	95
	3233 I	45	3301 I	135
	3241 I	276	3302 I	258
	3242 I	106	3303 I	113
	平均值	98	平均值	155
$D_s/(\%)$		95.63	脱硫率%	94.71

2.1 搅拌喷洒器转速对脱硫率的影响

实验条件为矿浆液固比3.5,烟气流量213 m<sup>3</sup>/h(235℃),每次加煤6 kg后5分钟采样,采样时间5分钟.实验数据列在表4.由表4看出,烟气脱硫率随转速增大而提高,达130转/分后保持在95%左右,130转/分为适宜转速.

2.2 液固比对脱硫率的影响

实验条件为搅拌喷洒器转速130转/分,烟气流量及采样方法同2.1.实验数据列在表5.由表5看出,矿浆液固比3.5的脱硫率更高一些.

2.3 烟气流量对脱硫率的影响

实验条件为矿浆液固比3.5,其它同2.2.实验数据列在表6.由表6看出,实验条件下烟气脱硫率都高,而烟气流量较小时更高.

表6 烟气流量  $q_v$  对脱硫率  $D_s$  的影响  $\text{mg/m}^3$

取 样 点	$q_v = 213 \text{ m}^3/\text{h}$		$q_v = 293 \text{ m}^3/\text{h}$	
	试验编号	SO <sub>2</sub> 浓度	试验编号	SO <sub>2</sub> 浓度
进	3191 I	2087	4011 I	2706
	3192 I	3690	4012 I	2142
	3193 I	1940	4013 I	2241
	3201 I	1908	4021 I	1809
口	3202 I	1587	4022 I	2290
	平均值	2242	平均值	2238
出	3231 II	29	4023 I	95
	3232 II	35	4024 I	243
	3233 II	45	4031 I	102
	3241 II	276	4032 I	79
口	3242 II	106	4033 I	99
	平均值	98	平均值	124
$D_s / (\%)$		95.63	94.46	

2.4 液固比与运行周期

每加入一次矿浆,随吸收过程的进行,矿浆中 MnO<sub>2</sub> 含量逐渐消耗,脱硫率逐渐降低至允许值的时间称为运行周期.显然,液固比不同,运行周期也会有差异.实验测试了两种不同液固比时烟气脱硫率  $D_s$  与运行时间  $t$  的关系.见图2.烟气流量为 213 m<sup>3</sup>/h,其它实验条件同2.2.由图2看出,矿浆液固比为3.5的这次试验运行时间较长,从要求总平均脱硫率高于90%而言,运行周期以24小时为宜.

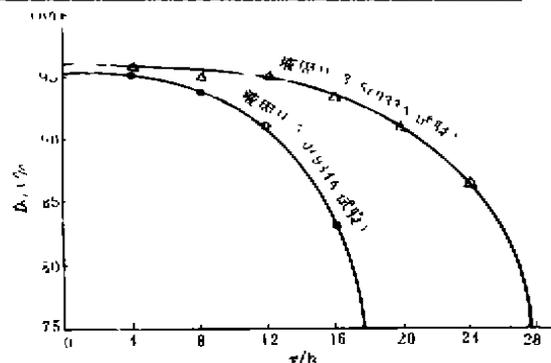


图2 烟气脱硫率  $D_s$  与运行时间  $\tau$  的关系

2.5 锰浸出率

将几批达到运行周期的吸收液放出后,经压滤水洗,对所得粗锰液进行计量和分析,数

据列在表7. 由表7看出, 在本实验条件下锰浸出率可达82%. 所得滤饼为土黄色, 呈中性, 与黄泥性质相似.

表7 锰浸出率

试验 编号	投料量			锰浸出量			浸出率 %
	锰矿 kg	Mn 含量 %	Mn 量 kg	锰液量 L	Mn <sup>2+</sup> 含量 g/L	Mn 量 kg	
933B	11.400	31.04	3.539	56.4	52.1	2.938	83.0
934A	11.400	31.04	3.539	52.9	54.8	2.899	81.9
934.	11.400	31.04	3.539	58.7	50.3	2.957	83.4

## 2.6 硫酸锰产品

将粗锰液按图1流程进行化学加工, 所得硫酸锰产品送重庆市产品质量监督检验所检验, 其结果与国家标准比较列在表8. 由表8看出, 实验产品硫酸锰质量已达 GB1622-79 二级标准.

表8 硫酸锰产品检验结果与国家标准比较 %

检验项目	工业硫酸锰 GB1622-79		实验产品 检验结果
	一级	二级	
$W_{\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}$	$\geq 98.0$	$\geq 95.0$	98.0
$W_{\text{Fe}}$	$\leq 0.004$	$\leq 0.008$	$> 0.004, < 0.008$
氯化物含量	$\leq 0.02$	$\leq 0.05$	$< 0.02$
水不溶物含量	$\leq 0.05$	$\leq 0.10$	0.006

## 3 讨论

### 3.1 锰矿浆烟气脱硫机理

已有研究对锰矿浆烟气脱硫反应机理的看法不尽一致, 但普遍认为其主反应是:



$\text{SO}_2$  易溶于水, 在293K 一体积水能溶解40体积  $\text{SO}_2$ , 相当于1.8 mol/L 或10%的溶液.  $\text{MnO}_2$  在酸性条件下具有较强的氧化性, 而  $\text{H}_2\text{SO}_3$  又具有很强的还原性, 两者进行反应的趋势很大. 反应(1)、(2)都能顺利进行. 将反应(1)和(2)合并为总反应:



通过化学热力学计算, 可得此反应在298.15 K 和323 K (操作温度) 的标准摩尔吉布斯自由能  $\Delta_r G_m(T)$ 、平衡常数  $K_r(T)$  和  $\text{SO}_2$  的平衡分压  $p_{\text{SO}_2}$ . 其数据列在表9.

由表9看出, 此反应的  $\Delta_r G_m(T)$  值如此之小,  $K_r(T)$  值如此之大, 说明不仅能自发进行, 而且反应的趋势很大, 可进行至相当彻底. 由  $\text{SO}_2$  的平衡分压如此之低说明, 即使对于燃煤烟气这样  $\text{SO}_2$  浓度很低气体的吸收过程, 仍具有很大的推动力.

表 9 总反应的热力学计算结果

$T/K$	$\Delta_r G_m / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$K_p(T)$	$p_{\text{SO}_2} / \text{Pa}$
298.15	-192.15	$4.37 \times 10^{33}$	$2.29 \times 10^{-11}$
323	-187.32	$1.95 \times 10^{30}$	$5.31 \times 10^{-11}$

从动力学分析,已有文献指出反应(2)是飞速反应。由吸收和反应过程是在气-液-固三相间进行看出,显然属于扩散控制。因此,只要在吸收设备上能创造满足强化三相间充分接触的良好条件,就可得到很高的烟气脱硫率。本实验结果充分证实了这一点。

### 3.2 连二硫酸锰的副反应



连二硫酸锰会明显降低硫酸锰产品的纯度。已有的研究表明,吸收过程生成连二硫酸锰量的多少直接与温度有关<sup>[6]</sup>。反应温度愈低,连二硫酸锰生成量愈多。反之,则愈少。同时,在有氧存在条件下,由于  $\text{Mn}^{2+}$  的催化作用及连二硫酸锰在酸性溶液中的不稳定性,还可产生如下反应:



$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  也不稳定,又可产生如下反应:



本试验烟气进口温度高达433-525 K,矿浆温度达313-333 K。因此吸收过程生成的连二硫酸锰量较少,且在后面吸收液净制过程中实际已转化为硫酸锰。由所制得的硫酸锰纯度达98.0%,也充分证实了这点。

## 4 结 语

我国硫资源短缺,每年尚需进口数十万吨以补不足。本研究将污染大气的二氧化硫转化为硫酸锰产品,实现了化害为利。硫酸锰用途广泛,在农业上重要的微量元素肥料之一,是植物合成叶绿素的催化剂,可促进作物长势,增加收获量;它还是畜牧业和饲养业的饲料添加剂,使牲畜和家禽发育良好;在工业上广泛应用于医药、油漆、造纸、陶瓷、印染、催化剂、矿石浮选、电解锰及其它锰盐生产。不仅国内市场广阔,外贸出口前景也十分良好。硫酸锰产值较高,可取得良好的经济效益。若能进一步使本法形成规模化生产,对推动燃煤烟气污染治理工作,将起到积极作用。

### 参 考 文 献

- 1 Englund H M. A History of Flue Gas Desulfurization systems since 1985. Journal of the Air Pollution Control Association. 1977,27(10),948
- 2 Satriana M. New Developments In Flue Gas Desulfurization Technology. Noyes Data Corporation. 1981,234
- 3 缪天成. 火电厂燃煤硫的回收利用. 重庆环境科学. 1988,10(2),8~13
- 4 冯国忠,葛喜臣. 软锰矿水悬浮液脱除低浓度工业废气中  $\text{SO}_2$  的研究. 广西化工. 1992,(1),8~11
- 5 余颖,陈五平. 低浓度  $\text{SO}_2$  废气除硫研究. 环境化学,1990,9(6),1~6
- 6 叶树滋. 谈谈用二氧化硫气体生产硫酸锰及碳酸锰的几个问题. 硫酸工业,1990(5),58~60