

文章编号:1009-3087(2000)05-0036-04

软锰矿烟气脱硫研究

朱晓帆¹, 苏仕军², 任志凌², 郭翠香², 金燕²

(1. 四川大学分析测试中心, 成都, 610065; 2. 四川大学环境科学及工程学院, 成都, 610065)

摘要: 在喷射鼓泡反应器(JBR)中采用软锰矿吸收烟气中SO₂, 并对影响脱硫率的因素液固比、矿浆初始pH、烟气流量、进口烟气浓度、矿粉粒度等进行了探讨。结果表明, 采用的JBR反应器作为吸收设备, 软锰矿脱除烟气中SO₂效果明显(脱硫率>90%), 吸收液经过化学加工、精制后, 可得工业上具有价值的化工原料MnSO₄。

关键词: 软锰矿; JBR反应器; SO₂; MnSO₄

中图分类号: X511

文献标识码: A

Study on Flue Gas Desulfurization with Pyrolusite Pulp

ZHU Xiao-fan¹, SU Shi-jun², REN Zhi-ling², GUO Cui-xiang², JIN Yan²

(1. Analytical Testing Center of Sichuan Univ., Chengdu 610065; 2. School of Environmental Sci. & Eng. of Sichuan Univ., Chengdu 610065, China)

Abstract: Experiment for absorbing SO₂ from flue gas with pyrolusite pulp were carried out in a jet bubble reactor. Various influence factors on remove ratio of SO₂ were investigated, including liquid-solid ratio, entrance concentration of SO₂, initial pH of the pulp, flowrate of flue gas and particle size of the pyrolusite. It is found That pyrolusite pulp can absorb SO₂ effectively with the removal rate of SO₂ greater than 90%, while, the outlet absorbent liquid can be treated further through a refining process to give the by-product MnSO₄ with the quality meeting the national standard GB1622-86.

Key words: pyrolusite pulp; SO₂; MnSO₄

我国是一个燃煤大国, 煤炭在整个能源结构中的比重高达70%, 而其中中高硫煤又占较大比例。作为一次性能源, 煤的燃烧是煤转化利用的主要途径, 这也是造成大量SO₂进入大气进而引发酸雨的主要原因。1998年我国SO₂排放量达2090万t, 酸雨问题依然严重。而在目前和今后相当长一段时间内, 我国以煤为主要能源的结构方式不会有根本转变, 故我国的大气污染特征由于大量煤燃烧而形成的煤烟型污染仍将维持较长时间。在众多烟气脱硫方式中, 煤燃烧后的烟气脱硫仍是90年代可大规模削减SO₂的有效技术之一, 寻找高效脱硫剂, 开发高效传质设备进而提高脱硫率仍是今后的主要发展方向^[1]。本试验中, 选

用中低品位的软锰矿作为脱硫剂, 采用喷射鼓泡反应器(JBR)作为吸收设备, 对软锰矿吸收SO₂进行了研究。软锰矿的主要成分是MnO₂, 它是一种良好的氧化剂, 而SO₂又是一种很好的还原剂, 故可以选用软锰矿粉作为SO₂吸收剂, 从工业角度考虑, 软锰矿在我国价廉易得, 吸收SO₂后的副产品MnSO₄又是一种很有价值的化工原料, 通过这种脱硫方式, 达到废气、贫矿综合利用的目的, 从而实现环境效益和经济效益的统一。

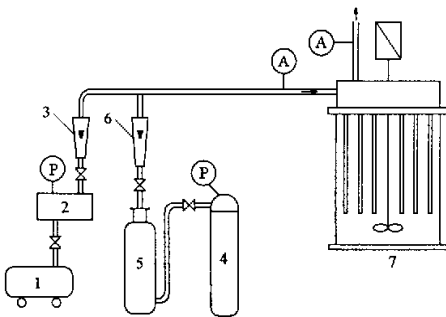
1 实验部分

1.1 实验装置及流程

实验装置及流程见图1。反应器塔体为φ:200 mm × 5 mm有机玻璃; 塔体主体高度为345 mm; 气体喷射管: PVC塑料φ: 6 mm × 1 mm; 长度: 220 mm; 喷气小孔: φ3 mm。

收稿日期: 1999-05-18

作者简介: 朱晓帆(1962-), 副研究员, 研究方向: 环境工程。



1. 空压机; 2. 空气缓冲瓶; 3. 流量计; 4. SO₂ 钢瓶;
5. SO₂ 缓冲瓶; 6. 流量计; 7. 反应器; A - 分析采样点

图 1 实验装置及流程

Fig.1 Experimental apparatus and flowchart

1.2 实验原料

模拟烟气:将钢瓶中纯 SO₂ 与空压机鼓入的空气在缓冲瓶内配成一定浓度的模拟烟气。软锰矿浆:将软锰矿粉与清水配成。矿粉取自四川省青川县某电解锰厂,筛下 200 目,其成分见表 1。

表 1 软锰矿成分

Tab.1 Contents of pyrochroite

成分	Mn	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
含量/%	26.1	41.3	13.8	3.6	1.4	0.1	0.4	3.4	30.2

1.3 实验方法

1.3.1 JBR 反应器

实验中采用的 JBR 反应器主要由机械搅拌器、烟室、气体喷射管、喷射鼓泡区及除雾器组成,其关键部件为气体喷射管。烟气进入烟室后,被气体喷射管分成若干小份,然后以一定速度从喷射管口喷出进入溶液形成气泡,气泡在浮力作用下曲折向上,与液体发生碰撞被湍动的液体细分和分散,同时液体被气泡剧烈地搅拌,由此气泡和液体发生充分接触形成喷射鼓泡层,完成 SO₂ 的吸收过程^[2]。该设备的特点是使吸收剂成为连续相而吸收质成为分散相,从而大大降低传质阻力,加快反应速度,增大设备处理能力。同时 SO₂ 的吸收、转化以及除尘可在一个吸收设备内完成。整个装置系统简单、紧凑,占地面积小,投资省,脱硫效率高^[3]。

1.3.2 实验过程

本试验采用半间歇式操作,装入一定液固比的软锰矿浆,连续通入模拟烟气,每隔一定时间取样分析 SO₂ 进、出口浓度及锰离子浓度,考察在不同试验条件

下 SO₂ 的脱硫率及锰离子浸出率。

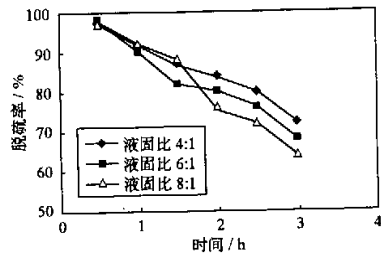
1.4 分析方法

SO₂ 浓度:采用青岛崂山电子仪器厂 KB-6C 型大气采样器,碘量法分析。锰离子浓度:GB1622-86;其余金属离子采用美国 P-E3030 型原子吸收光谱仪分析。

2 结果与讨论

2.1 液固比

在一定试验条件下,选择液固比(水/矿粉)分别为 4:1、6:1、8:1 进行试验,试验结果见图 2:



进口 SO₂ 浓度:3000μg/ml;气体空塔速度:3.0 m/min;
室温;溶液初始 pH:6.86;转速:500 r/min

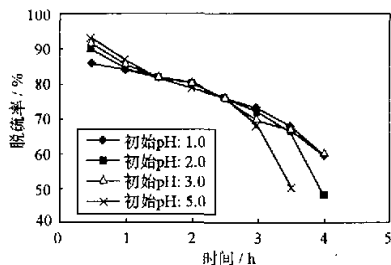
图 2 液固比对脱硫率的影响

Fig.2 Effects of liquid - solid ratio on desulfurization rate

试验结果表明,在低的液固比条件下,SO₂ 脱硫率(η)相对较高,假定 η=80% 为矿浆脱硫的穿透点,则低的液固比到达穿透点所需时间较长,即低的液固比能在相对较长的时间内维持较高的脱硫率。这是由于液固比低,即意味着单位体积液相中矿粉量较多,能增大同液相中一定浓度 H₂SO₃ 的接触机会及时间;另外液相中悬浮固体颗粒增多也能较好阻止气泡间的凝并作用,增加气液接触界面,更有利于传质^[4]。

2.2 矿浆初始 pH 值

用 HCl 调节矿浆初始 pH 值分别为 1.0、2.0、3.0、5.0,在一定试验条件下进行试验,结果见图 3。试验结果表明,矿浆初始 pH 值降低对脱硫率影响并不十分显著,尽管低的 pH 值对 SO₂ 的溶解不利,但由于溶液中存在化学吸收,反应不断地向生成 MnSO₄ 方向进行,固实际溶液中的推动力仍是较大的;另一方面软锰矿属于强氧化剂,它在酸、碱介质中均很稳定,只有在还原剂环境下才会发生反应,固矿浆初始 pH 值变化对软锰矿溶解作用不大,所以最终形成脱硫率基本不随初始 pH 值变化。固以后试验均以清水直接配制矿浆。



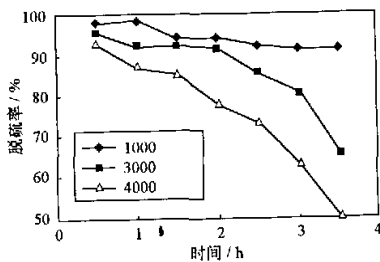
液固比:6:1;气体空塔速度:3.0 m/min;室温;
转速:500 r/min;进口 SO₂ 浓度:3000 μg/ml

图 3 矿浆初始 pH 值对脱硫率的影响

Fig.3 Effects of initial pH of the pulp on desulfurization rate

2.3 进口 SO₂ 浓度

在一定试验条件下,选择进口 SO₂ 浓度分别为 1000 μg/ml、3000 μg/ml、4000 μg/ml、考察其在 SO₂ 脱硫过程中的影响。试验结果见图 4。从试验结果可以看出,脱硫率(η)随烟气进口 SO₂ 浓度增大而降低,在相同处理时间内,进口 SO₂ 浓度较高者,η 下降较快。这是由于在半间歇操作中,单位体积矿浆中 MnO₂ 量是一定的,SO₂ 浓度越高,消耗 MnO₂ 速度越快,到达 η = 80% 穿透点时间缩短;从曲线下降坡度可以看出,浓度较低的入口烟气(如 1000 μg/ml)可以在较长的时间内维持较高的脱硫率(> 80%),曲线下降平缓;而浓度较高的入口烟气(如 4000 μg/ml)则在较短的时间内脱硫率迅速下降,曲线变陡。



液固比:6:1;气体空塔速度:3.0 m/min;室温;转速:500 r/min

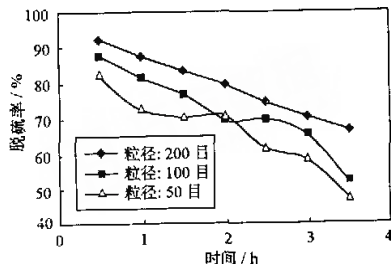
图 4 进口 SO₂ 浓度对脱硫率的影响

Fig.4 Effect of inlet concentration of SO₂ on desulfurization rate

2.4 矿粉粒度

选用粒径分别为 50 目、100 目、200 目的矿粉,在一定试验条件下进行试验,考察其对脱硫率的影响,结果见图 5。从图中可以看出,矿粉粒度越小,其比表面积越大,与气相和液相接触也愈充分,有利于传质,同时也可减小气相向固体颗粒内扩散阻力,加快反应速度,具有较高的脱硫率。不过过小的粒

径只会增大粉碎矿粉的动力消耗,所以在实际应用中可选一适宜粒径进行操作。



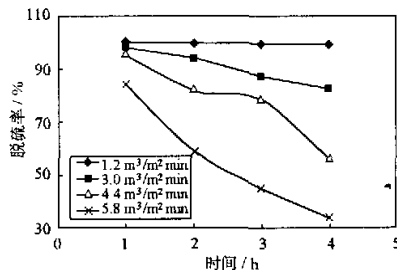
液固比:6:1;气体空塔速度:3.0 m/min;室温;
转速:500 r/min;进口 SO₂ 浓度:3000 μg/ml

图 5 矿粉粒度对脱硫率的影响

Fig.5 Effect of size of pyrolysis on desulfurization rate

2.5 烟气流量

烟气流量的大小对脱硫率也有较大影响,试验中调节烟气流量分别为 1.18 m³/(m²·min)、3.0 m³/(m²·min)、4.37 m³/(m²·min)、5.83 m³/(m²·min),考察其对脱硫率的影响,试验结果见图 6 从图中可以看出,随着烟气流量增大,气体在喷射管的喷射速度加快,尽管在单位时间内进入液相的气体量增大,但由于气体在液相中的停留时间缩短,故不能充分与矿浆接触,另外初始的大量 SO₂ 迅速消耗矿浆,使在后来的反应进程中 SO₂ 愈显得过量,造成脱硫率降低,从 1 小时的取样分析结果可清楚证明这一点。过高的烟气流量还可能造成类似填料塔或板式塔操作的“液泛点”,此时的吸收不再是鼓泡行为而形成喷射流,严重影响气体吸收。但烟气流量也不能太小,否则会造成吸收设备过大,增大投资费用,故在实际中应综合考虑二者的影响,选择一适宜值。



液固比:6:1;进口 SO₂ 浓度:3000 μg/ml;室温;
转速:500 r/min;矿粉粒度:200 目

图 6 烟气流量对脱硫率的影响

Fig.6 Effects of flow rate of flue gas on desulfurization rate

2.6 硫酸锰的制取^[5]

2.6.1 锰浸出率

综合考虑影响脱硫率及其它因素,确定出一较适宜的操作条件,在此条件下运行一定时间后,放出吸收液(呈土黄色),分析锰浸出率,结果见表2。

表2 吸收液中 Mn^{2+} 浸出率

Tab.2 Rate of Mn^{2+} produced in absorbing liquid

试样编号	加入矿粉量/kg	吸收前锰含量/mol·L ⁻¹	吸收后 Mn^{2+} 浸出量/mol·L ⁻¹	浸出率/%
1#	0.6	0.90	0.75	83.3
2#	0.6	0.90	0.77	85.6
3#	0.6	0.90	0.82	91.2

2.6.2 吸收液的精制

将几批吸收液合并,按图7的工艺流程对粗锰液进行精制。

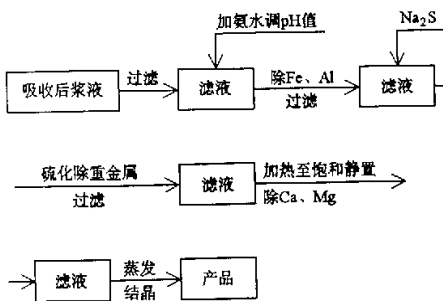


图7 吸收液精制工艺流程

Fig.7 Refining process of absorbent liquid

2.6.3 硫酸锰产品

吸收液经过上述流程加工精制后,最后得到产品 $MnSO_4 \cdot H_2O$ (粉红色),其分析结果与国家标准(GB1622-86)比较列于表3中。产品结果分析表明,脱硫后所得吸收液经过加工精制后,其质量可以达到国家一级品标准。

表3 产品 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 分析结果

Tab.3 Contents of $MnSO_4 \cdot H_2O$ product

	$MnSO_4 \cdot H_2O$	Fe	Cl ⁻	水不溶物	pH
	/%	/%	/%	/%	
GB1622-86(一级)	≥98.0	≤0.004	≤0.02	≤0.05	5~7
本实验产品	98.2	0.004	0.02	0.05	5.3

3 结论

- 1) 软锰矿烟气脱硫效果明显,可有效去除烟气中 SO_2 ($\eta > 90\%$) 同时吸收液可资源化,成为可利用的硫酸锰化工产品,对环境不产生二次污染;
- 2) 采用 JBR 反应器作为吸收设备,传质效果好,压降小,设备紧凑,脱硫效率高;
- 3) 软锰矿脱硫效率与液固比、进口烟气浓度、烟气流量及矿粉粒径等因素有关,通过试验与分析,可确定出一较优的工艺操作参数;
- 4) 脱硫后所得吸收液,经过加工、精制后,可以达到国家一级品标准。

参考文献:

- [1] 冯玲. 烟气脱硫技术的发展及应用现状[J]. 环境工程, 1997, 15(2): 19~24.
- [2] Jan D M. Reaction kinetics for the leaching of MnO_2 by sulfur dioxide[J]. Hydrometallurgy, 1983, 10: 219~242.
- [3] 钟秦. 喷射鼓泡烟气脱硫[J]. 南京理工大学学报, 1997, 21(5): 419~427.
- [4] 黄妍. 软锰矿浆脱除烟气中 SO_2 研究[J]. 环境工程, 1998, 16(4): 43~46.
- [5] 梁仁杰. 软锰矿烟气脱硫及副产品硫酸锰的研究[J]. 重庆大学学报, 1994, 17(5): 87~93.

(编辑 黄小川)

5. [胡响响](#), [苏仕军](#), [孙峻](#), [丁桑岚](#) [软锰矿浆烟气脱硫法生产电解锰的阳极液制取高纯碳酸锰的工艺研究](#)[期刊论文]-[中国锰业](#) 2007(1)
6. [孙峻](#), [苏仕军](#), [丁桑岚](#), [艾南山](#), [胡响响](#), [廖嘉玲](#) [pH值缓冲剂及烟气氧含量对软锰矿浆烟气脱硫体系的影响](#)[期刊论文]-[四川大学学报\(工程科学版\)](#) 2007(4)
7. [孙峻](#), [苏仕军](#), [丁桑岚](#), [艾南山](#) [软锰矿浆烟气脱硫吸收液制取电解锰的工艺研究](#)[期刊论文]-[高校化学工程学报](#) 2006(6)
8. [唐道文](#), [李军旗](#), [史连军](#), [吴复忠](#), [赵平原](#) [空气过剩系数对软锰矿浆脱硫反应的影响](#)[期刊论文]-[中国锰业](#) 2005(4)
9. [刘海舟](#), [蒋文举](#), [刘成军](#) [软锰矿浆催化氧化SO₂的动力学模型研究](#)[期刊论文]-[辽宁城乡环境科技](#) 2005(1)
10. [徐东慧](#), [陈志宾](#), [蔡固平](#) [硫酸锰废渣特性及综合利用研究](#)[期刊论文]-[湖南有色金属](#) 2005(1)
11. [刘成军](#), [蒋文举](#), [谭钦文](#), [童小双](#), [孙仕利](#) [软锰矿浆催化氧化烟气SO₂的动力学初探](#)[期刊论文]-[环境污染治理技术与设备](#) 2005(5)
12. [孙世利](#), [朱晓帆](#), [苏仕军](#), [邱梅](#), [蒋文举](#), [金燕](#) [用喷射鼓泡反应器进行烟气脱硫](#)[期刊论文]-[化工环保](#) 2005(4)
13. [吴江丽](#) [辉钼矿和二氧化锰共同焙烧新工艺的研究](#)[学位论文]硕士 2005
14. [吴复忠](#) [软锰矿、菱锰矿吸收SO₂废气制取硫酸锰试验研究](#)[学位论文]硕士 2005
15. [李军旗](#), [王华](#), [吴复忠](#) [脱硫副产品硫酸锰的净化研究](#)[期刊论文]-[中国稀土学报](#) 2004(z1)
16. [唐道文](#), [李军旗](#), [史连军](#), [吴复忠](#), [赵平原](#) [软锰矿吸收SO₂废气制取硫酸锰扩大化试验研究](#)[期刊论文]-[中国稀土学报](#) 2004(z1)
17. [葛晓霞](#), [蔡固平](#), [曾光明](#) [硫酸锰废渣无害化及资源化研究](#)[期刊论文]-[中国锰业](#) 2004(1)
18. [胡厚美](#), [李军旗](#), [袁华俊](#), [史连军](#), [吴复忠](#), [唐道文](#), [赵平原](#) [软锰矿湿法脱硫工艺的中试研究](#)[期刊论文]-[能源工程](#) 2004(1)
19. [刘成军](#), [蒋文举](#), [谭钦文](#), [孙仕利](#), [童小双](#) [软锰矿浆催化氧化烟气中二氧化硫产酸过程研究](#)[期刊论文]-[化工环保](#) 2004(6)
20. [周勇](#) [浆粕黑液治理与锅炉烟气脱硫研究](#)[学位论文]硕士 2004
21. [朱晓帆](#), [刘若冰](#), [蒋文举](#), [苏仕军](#), [金燕](#) [喷射鼓泡反应器在软锰矿烟气脱硫中的应用](#)[期刊论文]-[环境工程](#) 2003(1)
22. [朱晓帆](#), [涂海燕](#) [搅拌强度对软锰矿浆湿法脱硫反应的影响](#)[期刊论文]-[四川大学学报\(工程科学版\)](#) 2002(1)
23. [朱晓帆](#), [蒋文举](#), [苏仕军](#), [金燕](#), [刘兴艳](#) [软锰矿浆烟气脱硫反应机理研究](#)[期刊论文]-[环境污染治理技术与设备](#) 2002(3)
24. [朱晓帆](#), [朱冀平](#) [锰浆脱硫中搅拌强度对脱硫反应影响研究](#)[期刊论文]-[广西化工](#) 2002(1)
25. [朱晓帆](#), [蒋文举](#) [软锰矿脱除烟气中SO₂的研究及进展](#)[期刊论文]-[中国锰业](#) 2001(2)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_scdxxb-gckx200005010.aspx
授权使用: 吕先竟(wfxhdx), 授权号: 72369be1-a2ee-42d8-80dd-9e76013878eb

下载时间: 2011年1月25日

无锡伊诺特石化机械设备有限公司为无锡澳驰过滤设备有限公司于 2007 年 4 月在中国无锡成立的全资子公司，是国内领先的微米级过滤器供应商之一，同时特别擅长于苛刻工况的过滤设计。核心产品包括分**不锈钢过滤器**，**精密过滤器**，**过滤设备**，**气体过滤器**，**篮式过滤器**，**芯式过滤器**，静态混合器、视镜等。这一系列产品已经获得了中国海洋石油总公司、洛克石油、Fluor Corporation、Technip、中国石油天然气西气东输项目部、壳牌、南钢集团、巴斯夫，索尼等诸多客户的认可与好评。

伊诺特选用世界领先的过滤产品生产设备及制造工艺，融合多年滤芯制程上的研发经验，整合运用各种过滤分离技术，致力于为全球工业领域提供最经济、最专业的过滤解决方案。其烧结滤芯、不锈钢折叠滤芯、楔型滤芯、膜滤芯等过滤介质配合多样化设计的过滤器壳体，已广泛应用于石化、炼油、新能源、钢铁、化学、医药、食品、水处理等行业。

伊诺特服务工业界多年，严格执行 ISO9001 国际质量体系。并在全国设有多个项目部，可为您提供最完善的售后服务体系，在中国地区，我们能够 24 小时内到达现场为您服务。

未来，伊诺特秉承“安全、专业、创新、合作”的核心价值观，继续为客户提供更优质的产品、更高效的服务，努力为过滤技术创新做出新的贡献。

安全

我们永远坚持安全是不容妥协的理念

我们为客户提供的所有产品必须保证客户工艺的安全，在技术上我们不能忽略任何细节。

专业

我们将坚守我们的使命，不为利益而偏离我们的航向。我们不断学习，始终为寻找最佳解决之道而努力，我们力争做行业的百年企业。

创新

我们用创新的方法解决未解决的问题。我们利用新的技术、条件、服务更好的理解客户多元化的需求，同时也使我们在快速发展和竞争激烈的社会中保持领先优势。

激情

我们尊重个人，支持个人激发最大能力

只要是对的，我们就支持

我们永远感受竞争和成功的快乐

合作

未来优秀的人才团队是企业的核心竞争力之一，我们需要集中我们所有力量，发挥所有人的特长，为我们的使命而奋斗

<http://www.filter1.cn/>

江苏金湖大华自动化仪表有限公司座落于碧荷飘香、风景秀逸、人杰地灵具有“天下第一荷花”的金湖水乡。公司物资力量雄厚，生产设备先进，检测设施齐全，并且制定了科学合理的生产工艺和健全的质保体系，汇聚了许多对仪器仪表制造有着特殊追求和造诣的科技人员及职工队伍。在温度、压力、流量、显示、效验等仪表的制造均领先于同行业。公司主营产品有[有纸记录仪](#)、压力变送器、热电偶、热电阻、双金属温度计、变送器、流量计、数显仪、效验装置、自动化成套设备、电线电缆、线缆桥架等。产品主要用于电力、化工、冶金、钢铁等众多行业。业绩的取得来源于客户的厚爱，公司一直遵循着用质量打造品牌的宗旨，以诚信待人为守则。期盼着与各界友人的愉快协作，共同创造优越的的业绩篇章。

诚信：以诚信打造企业一流服务品牌

求实：以求实作为企业稳固发展的基石

合作：以合作实现与客户和伙伴共同成长

创新：以不断创新推动企业可持续发展

服务：以专业服务实现最高的客户满意度

<http://www.jsdhyb.com/>