

## 软锰矿浆烟气脱硫技术

孙文寿 施 耀 汤乐萍 谭天恩

(浙江大学环境科学与工程系, 杭州 310027)

**摘 要** 软锰矿浆烟气脱硫技术不仅脱硫率高,而且可以获得硫酸锰等产品。本文对这种脱硫技术的研究工作进行综述,介绍其反应原理,评价已用吸收器的性能,并就有关参数对脱硫率和连二硫酸锰的生成的影响进行讨论。

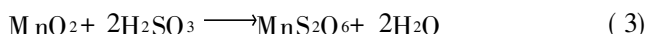
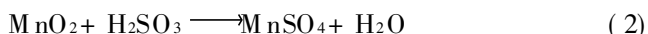
**关键词** 软锰矿 烟气脱硫 二氧化硫 硫酸锰

国内外研究开发了许多烟气脱硫技术<sup>[1-2]</sup>,在我国也有少量工业规模的烟气脱硫装置在运行,其中主要是石灰石—石膏法。但其设备投资和运行费较高,回收的石膏产品销售困难,多用抛弃法,而我国国土资源宝贵是抛弃法的大问题。进一步开发投资和运行费用较低、能回收有较高价值副产品、运行稳定可靠、符合我国国情的脱硫技术,是当前的迫切需要。

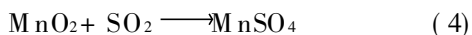
近年来,软锰矿浆烟气脱硫技术在我国逐渐引起了重视,研究较多。此法脱硫率高,所得副产品硫酸锰在工农业上具有广泛应用价值;且我国锰矿资源丰富,分布较广,所以该法是一种值得进一步着重开发的脱硫技术。

### 1 反应原理

$MnO_2$  和  $SO_2$  在水溶液中会发生氧化还原反应<sup>[3-5]</sup>,对有关的反应机理,观点尚不尽一致。一般认为软锰矿浆烟气脱硫过程中发生的反应如下<sup>[6]</sup>:

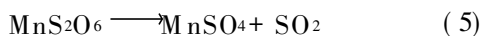


式(1)、(2)可合并为反应式:

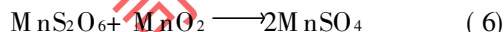


式(3)生成的是连二硫酸锰。有文献指出式(2)、(3)为极快反应<sup>[5]</sup>。

实际反应过程则相当复杂,在有氧存在时,因  $Mn^{2+}$  对  $H_2SO_3$  的催化氧化作用<sup>[7-9]</sup>,会有硫酸生成。连二硫酸锰在温度较高时或酸性介质中易分解:



反应产物  $SO_2$  再按反应(4)生成硫酸锰;也可发生下述反应<sup>[7]</sup>:



由反应(5)可知,连二硫酸锰的存在,会使吸收液在蒸发、结晶及产品干燥过程中放出  $SO_2$ ,且使产品的纯度降低,故希避免其生成。

为生产硫酸锰,传统的常用方法是将软锰矿在炉内用炭粉还原,再用硫酸浸取。依此,宁平等<sup>[10]</sup>也是先将软锰矿还原,再用来脱硫。但还原工序的能耗高、劳动强度大,又有粉尘问题,所以,直接用软锰矿浆脱硫应是发展方向之一。

### 2 脱硫装置

到目前为止,研究中用作软锰矿浆烟气脱硫的吸收器已有不少类型。为同时满足脱硫率和锰浸出率的要求,需串联的主副两台吸收器同时进行吸收,烟气或模拟烟气先进入主(第一)吸收器;其吸收液需保证锰浸出率的要求,可来自副(第二)吸收器,其中加入新鲜矿浆,以保证所需的脱硫率。这样锰浸出率和脱硫率都可达 80% 以上。

冯国忠<sup>[11]</sup>、葛喜臣等<sup>[12]</sup>采用两台串联的主副卧式机械喷洒器间歇操作, $SO_2$  浓度范围为 0.4% ~ 3% 的模拟废气经过主副吸收器后放空。当吸收率达不到要求时,卸出主吸收器吸收液,装入新矿浆,再主副位置对调进行操作。其  $SO_2$  脱除率和锰浸出率可分别达 95% 和 80% 以上。梁仁杰等<sup>[6]</sup>在研究用软锰矿浆来脱除燃煤烟气中的  $SO_2$  时,采用的吸收装置由具有高度差的两个结构单元(实为装有转速可调的机械搅拌喷洒器)串联组成,对  $SO_2$  浓度为  $2300\text{mg}/\text{Nm}^3$  左右的烟气,其脱硫率和锰浸出率可分别达 94% 和 80% 以上。何锋等<sup>[13]</sup>采用两串联的鼓泡床来连续脱除模拟烟气中浓度约为 0.3% 的  $SO_2$ ,其脱硫率可达 85% 以上,

收稿日期: 1998-10-12

作者简介: 孙文寿,男,38岁,1989年毕业于浙江大学,现为在读博士生。

锰浸出率也可达 80% 左右。

采用以上这几种类型的装置可以省去耐腐蚀的循环泵。但冯国忠等所用的卧式机械喷洒器断面气速只有  $0.043 \sim 0.077 \text{ m/s}$ ，如用于工业规模的烟气脱硫，所需吸收器的尺寸太大。何锋等所用的鼓泡床断面气速提高到  $0.55 \sim 0.83 \text{ m/s}$ ，仍嫌不足。文献[6]未提及吸收器内的气速。

文献[14]在研究用软锰矿浆吸收铜冶炼烟气制酸尾气中的  $\text{SO}_2$  时，采用了湍球塔，设计空塔气速为  $4.33 \text{ m/s}$ ，实际气速随制酸尾气流而波动。入塔尾气  $\text{SO}_2$  浓度亦经常波动，从不到 0.2% 至高于 0.6%。采用喷淋密度为  $60 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$  的吸收液吸收后，排空气体浓度均低于 0.04%，吸收率在 90% 以上。

黄妍等<sup>[15]</sup>在用软锰矿浆吸收模拟烟气中浓度为 0.35% 左右  $\text{SO}_2$  的研究中，所用吸收设备为筛板塔，通过实验确定的适宜空塔气速为  $1.5 \sim 1.6 \text{ m/s}$ ，利用双塔循环吸收工艺，可使脱硫率和锰浸出率分别达 85% 和 80% 左右。

根据以上分析可知，板式塔的允许空塔气速较大；尤其湍球塔最大，但其缺点是球易破损而使脱硫率下降、空塔气速达  $4 \text{ m/s}$  后雾沫夹带严重、压降较大、有噪声等。而在湍球塔基础上由浙江大学开发、获得国家发明奖的旋流板塔，消除了这些缺点。除成功地用于多种行业，也在废气处理中获得广泛应用，新近发表的如文献[16, 17]；由我们设计的 35t/h 及 130t/h 锅炉烟气脱硫装置也已运行了两年以上，通过了环保部门的验收或省科委组织的鉴定。故以软锰矿浆脱除烟气中的  $\text{SO}_2$  同时副产硫酸锰时，推荐采用旋流板塔。

### 3 软锰矿浆烟气脱硫的主要影响因素

#### 3.1 矿浆温度

提高软锰矿浆温度，反应速率和传质速率都加快，但  $\text{SO}_2$  溶解度却下降。实验表明，在室温至 80 范围内两方面的影响基本抵消而对吸收率的影响不大<sup>[15, 18]</sup>。

适当提高矿浆温度，有利于减少  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  的生成<sup>[4, 19, 20]</sup>，但考虑到能耗等问题，新鲜矿浆不必特意加热；因烟气温度一般较高，矿浆在与烟气接触传质的同时，也会被加热而升温，湿法烟气脱硫循环吸收液温度通常为 50 左右。 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  的生成还可采取调节料浆的酸度等措施加以抑制，见以下“3.4pH 值”。

#### 3.2 液固比

液固比的选择应考虑设备类型、能耗、操作温度以及循环周期等诸方面因素。

何锋等<sup>[13]</sup>用鼓泡床进行的单床实验表明，在矿浆体积等条件一定时，液固比减小即矿浆浓度提高时，脱硫率有所提高。黄妍等<sup>[15]</sup>在筛板塔上进行实验，在一定的液气比和空塔气速等条件下，液固比减小，脱硫率亦有所提高。梁仁杰等<sup>[6]</sup>的实验结果类似。但贾荣宝<sup>[18]</sup>在板式塔上的实验结果表明，液固比减小，脱硫率稍有下降。这种矛盾的结果可能主要起因于反应温度和反应时间的不同。总之，综合有关文献的实验结果，液固比对脱硫率的影响不甚大。

从能耗的角度考虑，对同样体流量的循环矿浆，液固比增大，循环固相量减少，循环泵能耗下降；但需注意保证最终滤液中的硫酸锰浓度在 25% 以上，否则将使溶液蒸发浓缩的能耗增大。

对间歇操作，液固比的选择还应考虑矿浆循环时间的长短。对同样体积的矿浆，在  $\text{SO}_2$  浓度和废气流量一定的条件下，液固比增大，矿量减少，若吸收过程中不更新固相，循环周期将缩短。同理，在其它条件一定时， $\text{SO}_2$  浓度高，循环周期也将缩短。

另外，液固比的选择还要考虑设备是否易于堵塞等问题。

综合各方面因素的影响，文献中的液固比一般在 3~10(重量比)范围内。

#### 3.3 液气比

对于连续操作的设备，液气比  $L/V$  是一个重要参数。 $L/V$  大，则  $\text{SO}_2$  的吸收率高，但输送液体的能耗大，泵、管道等的设备费也较大。文献[14]液气比的设计数据为  $3.85 \text{ L/m}^3$ 。文献[15]建议，对  $\text{SO}_2$  浓度为 0.35% 左右的烟气，液气比应不小于  $4 \text{ L/m}^3$ 。

#### 3.4 pH 值

因 pH 值下降反应(1)向左移动，故脱硫率将下降，何锋、黄妍等的实验结果证实了这一点，但影响不大。

$\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  的生成量与料浆的初始 pH 值有关<sup>[19]</sup>。初始 pH 值降低，最终生成的  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  减少，在文献[19]的实验条件下，当初始 pH 值由 7 变为 1 时，最终生成的  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  摩尔数占初始  $\text{MnO}_2$  摩尔数的百分数约从 34% 下降到 9%。文献[14]介绍，用废酸配浆可有效地抑制  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  的生成。钟淦逢等<sup>[20]</sup>的实验结果亦证明，软锰矿浆酸度增大， $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  的生成量降低。随着吸收过程的进行，不断有硫酸产生，这有利于抑制  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  的生成。

#### 3.5 二氧化硫入口浓度

入口气体中  $\text{SO}_2$  浓度增大，脱硫率下降<sup>[13, 15]</sup>，这符合一般的脱硫规律。

根据文献[19]的实验结果,  $\text{SO}_2$  浓度对  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  的生成有影响, 这是通过改变料浆的酸度来起作用的。若  $\text{SO}_2$  浓度低, 对同样一批矿浆, 要达到一定的锰浸出率, 矿浆循环时间延长, 通入矿浆的总氧量增多, 亚硫酸氧化成硫酸的量增多, 矿浆酸度增大, 从而生成的  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  减少。

### 3.6 软锰矿杂质

低品位软锰矿中  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等含量较高, 文献[18]提及这些杂质有利于脱硫, 但这些杂质的存在会减少  $\text{MnO}_2$  与  $\text{SO}_2$  的接触机会而降低其间的反应速率。又因这些杂质会与反应过程中生成的硫酸反应, 从而减慢料浆酸度的增大, 使生成的  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  比纯  $\text{MnO}_2$  在相同条件下生成的多。

### 3.7 系统压降

何锋等的双床串联吸收的总阻力降较高, 约 5500Pa。文献[21]介绍的喷射鼓泡器阻力降约 2900~3900Pa。冯国忠等的卧式机械喷洒器单器阻力降在 300Pa 以下。其他文献未提及系统压降问题。

## 4 硫酸锰产品质量

梁仁杰等将吸收液经过过滤、氧化除铁、蒸发浓缩、沉降除钙、蒸发结晶及干燥几步处理后, 所得硫酸锰产品的各项检验结果均达到 GB1622-79 二级标准。何锋等所得产品中硫酸锰纯度为 97.35%, 亦达到国家二级产品指标。文献[14]介绍, 所得锰盐产品已批量出口。

实践证明, 从吸收液中提取硫酸锰产品, 要达到国家二级产品质量指标并不难。因一级品与二级品差价较大, 使产品达到国家一级品标准, 对提高经济效益有较大意义。文献[20]介绍, 吸收矿浆过滤除杂后, 加入 DS 净化助剂可将其中的  $\text{MnS}_2\text{O}_6$  转化为  $\text{MnSO}_4$ , 从而使产品质量达到国家一级品标准。

## 5 结语

5.1 软锰矿浆烟气脱硫工艺不仅脱硫率高, 而且可获得硫酸锰等产品, 具有较好的环境效益和经济效益。

5.2 利用软锰矿浆进行脱硫, 可采用两个板式塔串联吸收的方式, 这样可同时满足脱硫率和锰浸出率都达到 80% 以上的要求。

5.3 操作温度、液固比和 pH 值对脱硫率的影响都不大。

5.4 控制连二硫酸锰的生成是本工艺的一个重要因

素。采用双塔流程, 保持主塔中温度及酸度都较高, 有利于抑制连二硫酸锰的生成。

5.5 有关传质-反应速率的实验数据和理论分析尚感缺乏, 加强和完善这方面的研究, 对于工程设计和操作具有重要意义。

## 6 参考文献

- 冯玲等. 烟气脱硫技术的发展及应用现状. 环境工程, 1997, 15(2): 19~24
- 李忠于. 国外烟气脱硫技术. 硫酸工业, 1996, (4): 1~12
- Bassett, H., et al. The Oxidation of Sulphurous Acid. J. Chem. Soc., 1951, 1540~1560
- CA, 62: 15745f
- CA, 67: 57593h
- 梁仁杰等. 软锰矿浆烟气脱硫及副产品硫酸锰的研究. 重庆大学学报, 1994, 17(5): 88~93
- 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
- Huss, A., et al. Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide. I. Homogeneous Manganese( ) and Iron( ) Catalysis at Low pH. J. Phys. Chem., 1982, 86(21): 4224~4228
- 陈昭琼等. 锰离子催化氧化脱除烟气中  $\text{SO}_2$  的研究. 环境科学, 1995, 16(3): 32~34
- 宁平等. 冶炼厂  $\text{SO}_2$  软锰矿湿法脱硫研究. 环境科学, 1997, 18(5): 68~70
- 冯国忠等. 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, 21(1): 8~12
- 葛喜臣等. 用软锰矿治理硫酸尾气中  $\text{SO}_2$  的试验研究及经济评价. 硫酸工业, 1995, (3): 29~31
- 何锋等. 在鼓泡床中用软锰矿浆脱除烟气中  $\text{SO}_2$  的研究. 跨世纪论丛——湖南省首届研究生学术研讨会论文集. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1997, 365~370
- 罗锡如. 用锰矿吸收  $\text{SO}_2$  尾气装置的设计与实践. 无机盐工业, 1993, (4): 33~36
- 黄妍等. 软锰矿浆脱除烟气中  $\text{SO}_2$  的研究. 环境工程, 1998, 16(4): 43~46
- 吴泽安. 旋流板塔及其在废气处理中的应用. 环境工程, 1997, 15(6): 28~31
- 谭亚军等. 旋流板塔在碱性黑液烟气脱硫中的应用. 环境工程, 1998, 16(1): 33~36
- 贾荣宝. 用锰矿浆吸收烟道气中  $\text{SO}_2$  气体的研究. 无机盐工业, 1996, (4): 10~13
- 欧阳昌伦等. 锰矿湿法脱硫过程中影响连二硫酸盐生成的主要因素. 广西化工, 1983, (3): 60~67
- 钟淦逢等. 用软锰矿浆吸收  $\text{SO}_2$  过程中  $\text{MnS}_2\text{O}_6$  的抑制和清除研究. 广东化工, 1997, (2): 28~29
- 刘太镇. 用软锰矿粉处理  $\text{SO}_2$  尾气. 硫酸工业, 1988, (5): 64

(下转第 33 页)



环境,使得游离  $H_2S$  浓度进一步降低,从而使其毒性也进一步降低,系统处于良性状态。

### 3.3 工艺可行性分析

二相 UASB 反应器的工艺特点,就是将有机物的酸化和甲烷化过程分别定向在酸化相反应器和甲烷相反应器中进行,使各自获得最佳的生殖和工作条件,使其发挥最佳的效能和作用。

从表 2 可知,酸化相产气率最高  $1.31L/g$ ,最低  $0.84L/g$ ,平均值为  $1.04L/g$ ,大于  $0.5L/g$  的理论值,说明相当一部分  $SO_4^{2-}$  在酸化相被还原为  $H_2S$  气体逸出,酸化相 COD 平均去除率为  $43.07\%$ ,比前一实验  $29.30\%$  有明显提高,甲烷相 COD 平均去除率为  $58.14\%$ ,比前一实验略低,整个二相系统 COD 去除率平均值为  $76.18\%$ 。

本实验条件下,酸化相反应器使高浓度硫酸盐得到较好的去除,消除了  $SO_4^{2-}$  对甲烷相 MPB 的初级抑制和次级抑制,二相 UASB 反应器运行较稳定。

## 4 结论

### 4.1 当酸化相进水 COD 浓度为 $5513 \sim 9550mg/L$ 时,硫酸盐浓度为 $8370 \sim 10410mg/L$ 且 pH 值为 5.5 时,二相 UASB 反应器处理含高浓度硫酸盐草浆黑液是可行的。

为  $8370 \sim 10410mg/L$  时 ( $COD/SO_4^{2-} = 0.66 \sim 0.92$ ),控制进水 pH 值为 5.5,即可保持体系的酸碱平衡。

4.2 在本实验条件下,二相系统 COD 去除率最高为  $79.95\%$ ,平均为  $76.18\%$ 。

4.3 二相 UASB 反应器处理含高浓度硫酸盐草浆黑液是可行的。

## 5 参考文献

- 1 左剑恶,胡纪萃.含硫酸盐有机废水的厌氧生物处理.环境科学,1991,12(3):67~71
- 2 徐洪峰,姜文,车培枝等.硫酸盐对高浓度有机废水厌氧处理的影响.水处理技术,1992,18(4):271~274
- 3 赵剑强,赵方周.厌氧消化中硫酸盐毒性的控制.化工环保,1997,17(1):12~15
- 4 王子波,杨玉杰,孙剑辉.二相 UASB 反应器的启动.华侨大学学报(自然科学版),1998,19(1):82~84
- 5 申立贤.高浓度有机废水厌氧处理技术.北京:中国环境科学出版社,1991,54~55
- 6 贺延龄.废水的厌氧生物处理.北京:中国轻工业出版社,1998,429~431

### Effect of Sulfate on Two-phase Anaerobic Treatment of High Strength Black Liquor

Wang Zibo Yang Yujie

(Yang Zhou University, Yang Zhou, 225009)

(Hua Qiao University, Quan Zhou 362011)

**Abstract** The black liquor containing a high level of sulfate was treated with two-phase UASB reactor. A general upflow reactor with  $8.87L$  was used as acidification phase, the UASB reactor with  $28.75L$  was used as methane phase. The reaction temperature was  $35 \pm 1$ . The results showed: when the influent in acidification phase was in the concentration of  $5513 \sim 9550mgCOD/L$ ,  $SO_4^{2-}$  was in the concentration of  $8370 \sim 10410mg/L$  and pH was 5.5, the COD removal efficiency in two-phase system was  $76.18\%$ .

**Key words:** Two-phase UASB reactor, COD removal efficiency, Sulfate.

\* \* \*

\* \* \*

\* \* \*

\* \* \*

\* \* \*

(上接第 27 页)

## Pyrolusite Slurry Flue Gas Desulfurization Technique

Sun Wenshou, Shi Yao, Tang Leping, Tan Tianen

(Department of Environmental Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract** Pyrolusite slurry flue gas desulfurization (FGD) technique can not only achieve high  $SO_2$  removal efficiency but also produce manganese sulfate. In this paper, advances in research on pyrolusite slurry FGD are reviewed. The mechanism of reaction is introduced and the performance of various scrubbers is evaluated. The effect of main factors on the  $SO_2$  removal efficiency and on the formation of  $S_2O_6^{2-}$  is discussed.

**Key words:** Pyrolusite, Flue gas desulfurization, Sulfur dioxide, Manganese sulfate.