

# 冶炼厂 SO<sub>2</sub>软锰矿湿法脱硫研究

宁平 孙佩石 宋文彪

(昆明理工大学环境与化学工程系, 昆明 650093)

**摘要** 用自制的还原软锰矿作湿式净化 SO<sub>2</sub> 的吸收剂, 在某冶炼厂用泡沫吸收塔进行了还原软锰矿湿法脱硫生产 MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 的现场扩大试验, 研究了软锰矿还原的最佳实验室条件及 SO<sub>2</sub> 吸收的最佳扩大试验条件, 用吸收液 1 次结晶得到纯度为 95% 的 MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 产品。

**关键词** SO<sub>2</sub>, 软锰矿, 湿法脱硫, 冶炼烟气, 泡沫吸收塔。

以 MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 为目的产品, 用软锰矿还原后湿法吸收 SO<sub>2</sub>, 只有针对高浓度的研究报告<sup>[1-4]</sup>, 且很少用于冶炼厂。笔者将该法用于低浓度冶炼烟气制酸尾气净化, 在小试基础上进行了扩大试验<sup>[3]</sup>, 研究表明该法对低浓度冶炼烟气净化具有 SO<sub>2</sub> 吸收效率高, MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 产品质量好, 产率高等优点, 是一种经济有效的冶炼烟气制酸尾气净化方法。

## 1 实验方法及条件

### 1.1 软锰矿的实验室还原

软锰矿采用云南建水软锰矿, 原料成分如表 1 所示。原矿经研磨得到粒径为 100 目的粉料, 粉料用火法还原, 试验流程如图 1 所示。还原焙烧在 φ80 管式电炉内进行, 由变阻器控制还原

温度, 升温前用 N<sub>2</sub> 吹扫系统管道, 降温过程中由缓冲贮气袋向管式电炉内供给还原气体。反应期间产生气体部分进入贮气袋, 部分经吸收瓶排空。火法还原在接近大气压 (81325. 28Pa) 下进行, 采用焦炭与煤粉混合还原剂, 所用还原剂成分如表 1 所示。

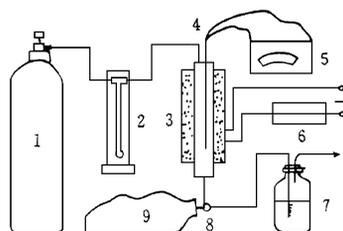


图1 还原装置及流程

1. N<sub>2</sub>钢瓶 2. 流量计 3. 管式电炉 4. 热电偶 5. 电流计  
6. 变阻器 7. 吸收瓶 8. 三通阀 9. 贮气袋

表1 还原过程主要原材料

软锰矿粉	MnO <sub>2</sub> 73.18%	93%, 100目	MnO 1.31%	Fe 4.45%	CaO 5.21%	SiO <sub>2</sub> 9.19%
焦粉	C 84.51%	91%, 100目	S 1.46%	灰份 1.6%	H <sub>2</sub> O 1.2%	其它 11.23%
煤粉	C 51.59%	95%, 100目	S 2.6%	灰份 18.65%	H <sub>2</sub> O 19.9%	其它 7.26%

锰矿中 Mn% 分析采用硝酸铵氧化法, 还原率据 Mn% 计算。

### 1.2 SO<sub>2</sub>吸收扩大实验

SO<sub>2</sub>吸收扩大试验在云南冶炼厂硫酸车间尾气管道上进行, 常温常压下操作, 试验烟气成分: SO<sub>2</sub> 0.1%—0.67%, SO<sub>3</sub> 0.018%, O<sub>2</sub> 7.8%—17%, N<sub>2</sub> 86%—91%, 试验装置如图 2 表示。尾气由抽风机从尾气管道中引入缓冲罐,

经计量后引入泡沫吸收塔, 气体自下而上经过穿流筛板, 在鼓泡状态下与还原软锰矿接触反应, 生成 MnSO<sub>4</sub> 母液。吸收前后气体用碘法测定其中 SO<sub>2</sub> 含量。吸收液间歇取样, 用 NaOH 标准溶液分析 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 含量用标准碘液滴定, Mn 浸出率用 Mn% 计算, 产品 MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O

按 GB1622-86标准检测. 分析用试剂均为分析纯化学试剂, 用蒸馏水配制. 还原软锰矿悬浮液用云冶自来水配制, 吸收母液循环使用, 还原软锰矿成分为: 100目 砂粉 93%,  $MnO_2$  5.25%,  $MnO$  54.2%,  $Fe$  4.45%,  $CaO$  5.21%.

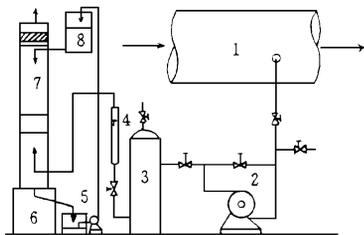


图2 吸收装置及流程

1. 制酸尾气管道
2. 风机
3. 缓冲罐
4. 流量计
5. 循环槽
6. 底座
7. 泡沫塔
8. 高位槽

为便于控制, 只进行单板吸收操作.  $SO_2$ 吸收效率为单板吸收效率, 原料气温度 $30^\circ C$ ; 压力 $40 Pa$ ; 入塔压力 $85058.16 Pa$ ; 吸收液温度 $30^\circ C$ ; 吸收段压损 $1066.56 Pa$ . 当地大气压 $81325.2 Pa$ , 泡沫层高 $20 mm$ . 操作状态: 鼓泡-泡沫状态.

## 2 试验结果及分析

### 2.1 还原实验

软锰矿采用焦炭及褐煤还原, 反应如下:



根据热力学及动力学分析, 在还原剂选定后, 其还原影响因素主要为还原时间及还原温度<sup>[2]</sup>.

#### (1) 还原温度对 $MnO_2$ 还原效率的影响

锰矿还原焙烧温度范围较宽, 还原温度一方面要考虑还原效率, 另一方面应保证炉况良好, 热损失低, 另外还应考虑提高还原剂利用率和提高产量等因素. 本研究在 $600-905^\circ C$ 范围内考查了温度对还原效率的影响, 所用软锰矿粒度为80目, 锰矿·焦炭·煤粉=  $700 \cdot 15 \cdot 3$ , 还原时间 $60 min$ , 实验结果如图3所示.

实验结果表明, 温度对还原焙烧过程影响较大. 随温度升高, 锰还原率在低温升高,  $750^\circ C$

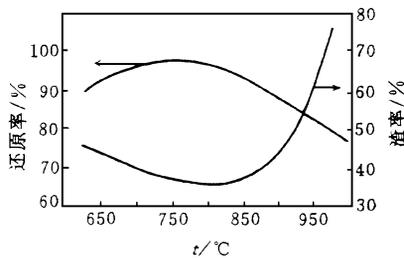


图3 还原温度对  $MnO_2$ 还原效率的影响

达到最大值. 温度大于 $750^\circ C$ 时还原率有所下降. 从渣率曲线分析, 在高温 $950^\circ C$ 时渣率极高, 说明软锰矿烧结严重, 影响了还原焙烧中  $Mn$  的浸出. 从渣率曲线还可看出, 软锰矿开始烧结的温度为 $850^\circ C$ . 因此, 还原温度应低于 $850^\circ C$ , 否则因烧结将影响  $Mn$  的还原效率.

#### (2) 还原时间对锰还原效率的影响

在 $30-120 min$ 范围内考查了时间对焙烧过程的影响, 实验温度为 $750^\circ C$ , 其它条件同前, 实验结果如图4所示.

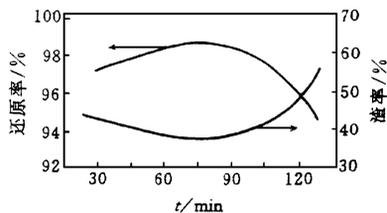
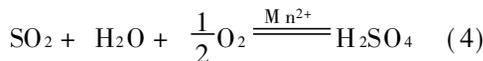


图4 还原时间对  $MnO_2$ 还原效率的影响

实验结果表明, 在 $30-120 min$ 范围内, 锰的还原率均可达到 $94%$ 以上, 还原 $90 min$ 时还原效率最高( $98.5%$ ), 而还原 $120 min$ 后锰的还原率反而下降, 这是由于还原剂加入量有限, 时间过长还原后期还原剂耗尽, 还原气氛变差, 使已还原的锰再氧化, 影响了锰的浸出效率. 从渣率在 $120 min$ 为最大可以证明这一点.

### 2.2 $SO_2$ 吸收实验

用还原软锰矿悬浮液吸收低浓度  $SO_2$ 主要存在以下反应:



反应(4)属于  $SO_2$ 液相催化氧化反应, 受液

气比、吸收液硫酸浓度及  $\text{SO}_2$  浓度变化影响较大<sup>[4]</sup>。反应(5)为 Mn 的浸出反应,受固液比影响较大<sup>[2]</sup>。

(1) 液固比对  $\text{SO}_2$  吸收效率的影响 在液固比为 10—60 范围内,取液气比为  $0.6\text{L}/\text{Nm}^3$ ,考查液固比对  $\text{SO}_2$  吸收效率的影响,在 Mn 浸出率 92% 条件下得到实验结果如图 5 所示。实验结果表明,随液固比增加,  $\text{SO}_2$  吸收效率降低。当液固比 10 时,随液固比增加  $\text{SO}_2$  吸收效率迅速下降,至液固比为 60 时曲线变平,在液固比小于 10 时,在 92% 的 Mn 浸出率条件下,  $\text{SO}_2$  单板吸收效率仍可维持在 85% 以上,说明  $\text{SO}_2$  在液相中与  $\text{MnO}$  反应完全,  $\text{MnSO}_4$  产率及 Mn 利用率较高。但考虑到料浆输送等问题液固比取 10 为宜。

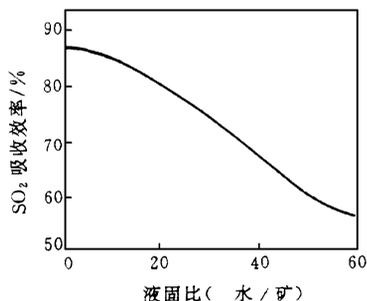


图5 液固比对  $\text{SO}_2$  吸收效率的影响

(2) 液气比对  $\text{SO}_2$  吸收效率的影响 在液固比等于 10 条件下考查液气比对  $\text{SO}_2$  吸收效率的影响,结果如图 6 所示。结果表明,液气比对  $\text{SO}_2$  吸收效率影响十分明显,液气比小于  $0.1\text{L}/\text{Nm}^3$  时,  $\text{SO}_2$  吸收效率随液气比降低迅速下降,液气比高于  $0.1\text{L}/\text{Nm}^3$  时变化平缓,液气比  $> 0.4\text{L}/\text{Nm}^3$  时  $\text{SO}_2$  吸收效率变化不大。根据实验结果,液气比应大于  $0.4\text{L}/\text{Nm}^3$ ,此时可保证单板  $\text{SO}_2$  吸收效率在 80% 以上。

(3) 液气比对母液余酸浓度的影响 软锰矿湿法吸收  $\text{SO}_2$  过程中,随吸收液液固比不同,在  $\text{Mn}^{2+}$  催化作用下,生成硫酸浓度也不同,最大可达 30% 左右<sup>[1]</sup>。但本实验因目的产品为  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,过多的余酸生成不利后续工序,如中和除铁、产品提纯等,因此本试验在用

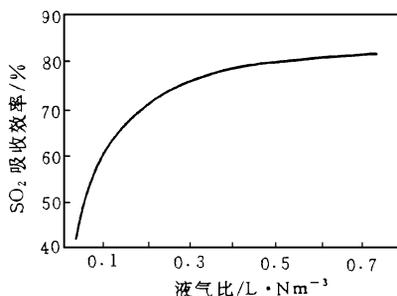


图6 液气比对  $\text{SO}_2$  吸收效率的影响

还原软锰矿湿法吸收  $\text{SO}_2$  过程中,在等  $\text{SO}_2$  吸收效率条件下 ( $\eta_{\text{SO}_2} = 60\%$ ),考查了液固比对母液余酸浓度的影响,结果如图 7 所示。结果表明液固比 10 时,余酸量  $0.025\text{mol}/\text{L}$ ,余酸量对后续工序影响不大。

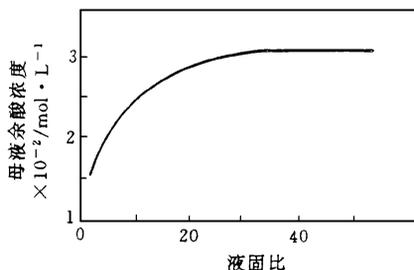


图7 液固比对母液余酸浓度的影响

(4)  $\text{SO}_2$  浓度波动对  $\text{SO}_2$  吸收效率的影响 现场考查了  $\text{SO}_2$  浓度变化对  $\text{SO}_2$  吸收效率的影响,试验结果如图 8 所示。结果表明,在现场  $\text{SO}_2$  浓度波动范围内,  $\text{SO}_2$  吸收效率随  $\text{SO}_2$  浓度增加明显下降。尤其在  $\text{SO}_2$  浓度大于  $0.67\%$  以后,  $\text{O}_2 \cdot \text{SO}_2$  比例已不能维持反应(4)所需  $\text{O}_2$  量<sup>[5]</sup>,导致  $\text{SO}_2$  吸收效率很快下降。因一般硫酸厂  $\text{SO}_2$  排放浓度多在  $0.7\%$  以下,故该法用于制酸尾气  $\text{SO}_2$  净化回收受  $\text{SO}_2$  浓度波动影响不大,是完全可行的。若  $\text{SO}_2$  浓度在正常波动范围内,  $\text{SO}_2$  吸收单板效率可保证 80%。

(5) 产品制取初步研究 母液中  $\text{MnSO}_4$  浓度达到 25% 左右时取出吸收母液进行过滤中和加热静置沉降再过滤浓缩结晶的简单处理后得到  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  产品,与国标二级品比较如表 2 所示。

分析结果可知,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  含量基本达

(下转第 74 页)

也较多。

#### 4 结束语

LPWCO 的作用原理可初步看作是基于加温加压下硫酸与 Fenton 试剂的协同催化作用,适于高浓度难降解有机废水处理,特别适用于农药、染料、石油化工生产中含硫酸的高浓度有机废水处理。

LPWCO 法处理高浓度难降解有机废水的适宜条件为:  $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{COD}$ (重量比) = 0.2-1.0,  $\text{Fe}^{2+} = 0.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  左右,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.5 \text{ mol/L}$  左右, 废水  $\text{COD} > 1 \times 10^4 \text{ mg/L}$ , 操作压力 0.1-0.6 MPa, 温度 104-165。

与 Fenton 试剂法相比,本法在  $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{COD} = 0.2-0.8$  范围内 COD 去除率提高 40% 左右,故将该法作高浓度难降解有机废水的预处理,然后再进行生化处理,将是一种有效实用的处理工艺。该工艺避免了 Fenton 法  $\text{H}_2\text{O}_2$  消耗过高的问题,废水中剩下的 COD 主要是小分子易降解有机物(如甲酸、乙酸、丙酸等),可用

廉价的生化法进行处理。

与湿式氧化法(WAO)相比,本法虽然消耗了一些  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,但操作压力仅为 WAO 法的 1/10,设备投资费大大降低,操作条件较易达到,易于实现工业化。

#### 参 考 文 献

- 1 温东辉,祝万鹏.高浓度难降解有机废水的催化氧化技术发展,环境科学,1994,15(5):88
- 2 王永仪,杨志华等.废水湿式催化氧化处理研究进展,环境科学进展,1995,3(2):35
- 3 Devlin H R, Harris I I. Mechanism of the Oxidation of Aqueous Phenol with Dissolved Oxygen, Ind. Eng. Chem. Fundam. 1984, 23(4): 387-392
- 4 Yang Runchang, Zhou Shutian. Hydraulic and Carboniaing Actions of Sulfuric Acid to Straw Pulp and Paper Black Liquor. Journal of Environmental Sciences, 1995, 7(1): 101-106
- 5 杨润昌,周书天.石油炼厂污水污泥硫酸催化炭化研究.环境科学,1996,17(4):54-56
- 6 Fraser J A L. Hydrogen Peroxide in Municipal, Landfill and Industrial Effluent Treatment. Effluent Water Treat., 1984, 24(5): 184-188

(上接第70页)

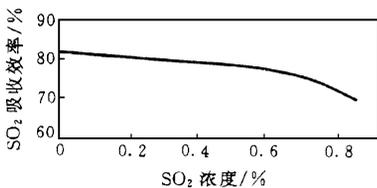


图8 制酸尾气中  $\text{SO}_2$  浓度波动对  $\text{SO}_2$  吸收效率的影响  
固液比: 1/10, 液气比: 0.6L/Nm<sup>3</sup>

表2 产品质量比较

项 目	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} / \%$	$\text{Fe} / \%$	pH
国标二级 <sup>1)</sup>	95	0.008	5-7
本产品 <sup>2)</sup>	94.58	1.78	6

1) GB1622-86 标准 2) 按 GB1622-86 检验

标, Fe 超标, 这主要是因为产品制取过程未设置氧化除铁所致。若设置专门工序除铁, 用软锰矿 ( $\text{MnO}_2$ ) 氧化母液中  $\text{Fe}^{2+}$  为  $\text{Fe}^{3+}$  后再中和及静置沉淀, 然后将母液过滤浓缩, 产品质量可望达到国家二级标准。

#### 3 结论

(1) 软锰矿经还原再吸收  $\text{SO}_2$  生产  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  具有  $\text{SO}_2$  吸收效率高、Mn 利用率高及产品  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  含量高等特点, 用于处理低浓度  $\text{SO}_2$  是完全可行的。

(2) 所采用的软锰矿, 在最佳操作条件下, 还原效率可以保证大于 94%。用筛板塔吸收  $\text{SO}_2$  能保证反应充分、迅速。产品制取不需复杂工艺。因此, 该法具有工艺简单、操作控制方便、便于推广应用等优点。

#### 参 考 文 献

- 1 E·J·津罗克诺普. 从工业气体中回收  $\text{SO}_2$ . 北京: 化学工业出版社, 1966: 96
- 2 天津化工研究院. 无机盐工业手册. 北京: 化学工业出版社, 1982: 185
- 3 宁平等. 无机盐工业, 1991, 2: 41
- 4 南化公司研究院. 低浓度  $\text{SO}_2$  烟气脱硫. 上海: 上海科学技术出版社, 1981: 50
- 5 Huss A. J. Phys. Chem., 1982, 86: 4224

### Groundwater Pollution near Waste Ash Ponds of Coal-fired Power Plant—A Case Study for F<sup>-</sup> Pollution in Paoche Ash Ponds of Xutang Power Plant, Jiangsu Province.

Li Li, Hai Huang (Dept. of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093), Fahua Zhu (Nanjing Environmental Protection Research Institute for Electric Power, Nanjing 210031): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 59—61

A 2-dimensional pollutant transport model for groundwater pollution in the aquifer near ash ponds of Xutang Coal-fired Power Plant was established in this paper, and selecting F<sup>-</sup> as the simulating factor, the variations of groundwater hydraulic heads and F<sup>-</sup> concentration were simulated. At last, the polluted area and pollution degree of F<sup>-</sup> were predicted by the model. According to the simulating results, the model is reasonable, reliable and practicable. It provides a scientific method to predict the polluted area and pollution degree caused by the waste ash ponds.

**Key words:** groundwater pollution, pollutant transport model, numerical simulation, pollution prediction, coal-fired power plant.

### A Study of Pulsed Corona Discharges for Methylene Chloride Destruction.

Zheng Lei and Jiang Xuanzhen (Dept. of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou, 310027): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 62—64

In this paper, High voltage pulsed corona Discharges has been used for destruction of methylene chloride with concentration of 42.8 μmol/L in air. Both positive and negative pulse generators were tested and found that the positive one can give much higher destruction efficiency than that on the negative one. The value of capacitors for pulse formation (C<sub>p</sub>) and the material of electrodes also influence the destruction efficiency. A packed bed corona reactor with 2—3 mm spherical BaTiO<sub>3</sub> pellets as a catalyst was used in this experiments. Enhancement of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> destruction and the conversion of 90% were demonstrated. It may be attributed to the partial corona discharge induced by the contacted points between BaTiO<sub>3</sub> pellets, and then the density of corona was enhanced. The corona and catalyst combined technology gives a better destruction efficiency compared with that without BaTiO<sub>3</sub> catalyst.

**Key words:** pulse corona discharge, destruction, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>.

### Comparison of Effect for Removing Mutagens and Inorganic Ions in Tap Water by Reverse Osmosis and Nanofiltration.

Li Lingzhi (Dept. of Chem., Pingdingshan Teachers College, Henan, 467002), Zhou Rong and Wang Zhan-

sheng (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Uni., Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 65—67

In order to get superior drinking water, tap water was treated respectively by reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) in the laboratory. The removal effects of mutagens and ions by RO and NF were compared. The Ames test results showed that both RO and NF could convert mutagenicity from positive to negative, while the ions removal effects of the RO and NF membranes are different, the removal rate of one-valence positive ions (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) by NF is tenpercent lower than that by RO, the removal rate of two valence positive ions (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) is a little lower than that by RO. More ions which are beneficial to human health pass through nanofiltration membrane into drinking water.

**Key words:** reverse osmosis, nanofiltration, advanced water, mutagens, inorganic ions, Ames test.

### Study on Wet Desulphurization with Pyrolusite to Produce MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in Smelting Plant.

Ning Ping, Sun Peishi et al. (Dept. of Environ. and Chem. Eng., Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 68—70

An additional experiment, in which reduced pyrolusite (made in laboratory) is used as absorption agent in wet desulphurization to produce MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, has been done in a foam tower at a smelting plant. Optimum conditions for both reduction of pyrolusite and absorption of SO<sub>2</sub> are obtained and pure of 95% MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O has been produced by primary crystallization of the absorption mother liquor.

**Key words:** sulfur dioxide, reduced pyrolusite, wet desulphurization, smelting gas, foam tower.

### Study on the Low Pressure Wet Catalytic Oxidation Treatment of High Concentration and Refractory Organic Wastewater.

Yang Runchang, Zhou Shutian (Dept. of Environ. Eng., Dept. of Chem. Eng. Xiangtan University, Xiangtan 411105): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(5), 1997, pp. 71—74

Based on catalytic wet air oxidation and Fenton reagent, a new wet catalytic oxidation (LPWCO) method, which requires low pressure for the treatment of high concentration and refractory organic wastewater was studied. The method compared with general catalytic wet air oxidation, the pressure of the treatment is 0.1—0.6 MPa, and the latter is 3.5—10 MPa. In addition, its temperature is