



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105198000 B

(45)授权公告日 2017.07.14

(21)申请号 201510497919.0

审查员 李欣玮

(22)申请日 2015.08.13

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105198000 A

(43)申请公布日 2015.12.30

(73)专利权人 四川大学

地址 610065 四川省成都市武侯区一环路  
南一段24号

(72)发明人 蒋文举 杨林 朱晓帆 李建军

(74)专利代理机构 成都科海专利事务有限责任  
公司 51202

代理人 吕建平

(51)Int.Cl.

C01G 45/10(2006.01)

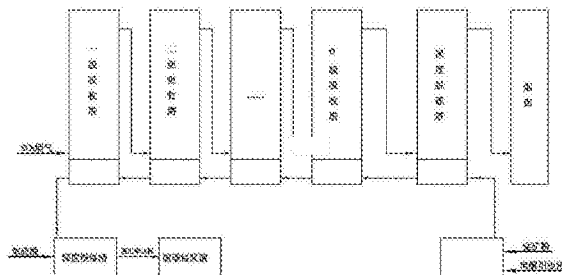
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

利用高浓度SO<sub>2</sub>烟气浸出锰矿中的锰制取锰产品的工艺方法

(57)摘要

本发明公开了一种利用高浓度SO<sub>2</sub>烟气浸出锰矿浆制取锰产品的工艺方法,其主要内容为,高浓度SO<sub>2</sub>烟气由多级喷淋塔的第一级塔段进入,锰矿浆液由多级喷淋塔的末级塔段进入,在每一级塔段内,烟气从塔段的下部进入,与由顶部通过喷淋下来的来的锰矿浆液进行接触反应,在塔底鼓入适当的空气,以强化脱硫与锰的浸出。经充分浸出的锰矿浆液最后由第一级塔段排出,得到硫酸锰溶液产品,经充分脱硫烟气由最末一级塔段排出,SO<sub>2</sub>含量达标直接排入大气,未达标的进入深度脱硫塔继续脱出气体中的SO<sub>2</sub>,直至达标排放。接触反应的操作温度为70℃~85℃,pH为2-3。本发明的方法具有资源利用率高、脱硫效率高、锰浸出率高和对氧化锰矿适应性强、成本低等优点。



1. 一种利用高浓度SO<sub>2</sub>烟气浸出锰矿中的锰制取锰产品的工艺方法,其特征在于:SO<sub>2</sub>浓度不低于15000mg/m<sup>3</sup>的烟气由多级喷淋塔的第一级塔段进入,液固重量比为4:1~9:1、温度为50℃~70℃的锰矿浆液由多级喷淋塔的末级塔段进入,锰矿浆液与烟气在多级塔各级塔段之间逆向流动,锰矿浆液与烟气的液气比为20~30L/m<sup>3</sup>,在多级喷淋塔的每一级塔段内,来自烟气源或上一级塔段的烟气从塔段的下部进入,与由塔段顶部喷淋下来的来自浆液池或下一级塔段的锰矿浆液进行接触反应,以脱出烟气中的SO<sub>2</sub>,浸出锰矿中的锰,锰矿浆液于每一级塔段内循环喷淋与烟气接触反应,接触反应的温度为70℃~85℃,pH为2-3,且在每级塔段底部鼓入空气,以强化烟气二氧化硫在液相中的催化反应;锰矿浆液于本级塔段内充分浸出之后进入上一级塔段,最后由第一级塔段排出,得到硫酸锰溶液产品;烟气于本级塔段内充分脱出SO<sub>2</sub>之后进入下一级塔段,最后由最末一级塔段排出,SO<sub>2</sub>含量达标直接排入大气,未达标的进入深度脱硫塔继续脱出气体中的SO<sub>2</sub>,直至达标排放。

2. 根据权利要求1所述的利用高浓度SO<sub>2</sub>烟气浸出锰矿中的锰制取锰产品的工艺方法,其特征在于:将由第一级塔段排出的硫酸锰溶液送入到硫酸锰生产工段,经净化除杂和固液分离后用于制取硫酸锰产品,尾液返回脱硫浆液配制工艺段用于配制锰矿浆液。

3. 根据权利要求1所述的利用高浓度SO<sub>2</sub>烟气浸出锰矿中的锰制取锰产品的工艺方法,其特征在于:将由第一级塔段排出的硫酸锰溶液送入到电解锰生产净化工段,经过净化除杂和固液分离制成合格的电解锰中性液,之后送入电解槽进行电解反应制取电解锰,电解产生的电解阳极液返回配浆工段配制锰矿浆液。

4. 根据权利要求1所述的利用高浓度SO<sub>2</sub>烟气浸出锰矿中的锰制取锰产品的工艺方法,其特征在于:在每级吸收塔段底部鼓入空气的量根据烟气中的氧含量和二氧化硫浓度确定。

5. 根据权利要求1或2或3或4所述的利用高浓度SO<sub>2</sub>烟气浸出锰矿中的锰制取锰产品的工艺方法,其特征在于:当由第一级喷淋塔排出的硫酸锰溶液锰浸出率低于设计要求,将硫酸锰溶液送如到深度浸锰槽,加入硫酸进行深度浸锰反应,使锰浸出率达到设计要求。

6. 根据权利要求1或2或3或4所述的利用高浓度SO<sub>2</sub>烟气浸出锰矿中的锰制取锰产品的工艺方法,其特征在于:锰矿浆液于多级喷淋塔的第一级塔段内循环喷淋90min~150min,于多级喷淋塔的第二级塔段内循环喷淋60min~90min,于多级喷淋塔第三级塔段内及其以后的各级塔段内循环喷淋30min~60min。

7. 根据权利要求1或2或3或4所述的利用高浓度SO<sub>2</sub>烟气浸出锰矿中的锰制取锰产品的工艺方法,其特征在于,所述多级喷淋塔为从下向上设计有多级喷淋塔段的整体结构喷淋塔,具体喷淋塔的级数根据进口烟气SO<sub>2</sub>浓度、锰矿品质以及配浆工艺多种因素综合确定。

8. 根据权利要求1或2或3或4所述的利用高浓度SO<sub>2</sub>烟气浸出锰矿中的锰制取锰产品的工艺方法,其特征在于:当浆液用于电解金属锰生产是,通过调整锰矿浆液的液固重量比和锰矿浆液与烟气的液气比,使最终得到的硫酸锰溶液中的Mn>40g/L;当浆液用于硫酸锰产品生产时,通过调整锰矿浆液的液固重量比和锰矿浆液与烟气的液气比,使最终得到的硫酸锰溶液中的Mn>100g/L。

9. 根据权利要求1或2或3或4所述的利用高浓度SO<sub>2</sub>烟气浸出锰矿中的锰制取锰产品的工艺方法,其特征在于:配制锰矿浆液的锰矿粉为过100目筛的锰矿粉,过筛率不低于95%。

10. 根据权利要求1或2或3或4所述的利用高浓度SO<sub>2</sub>烟气浸出锰矿中的锰制取锰产品的

工艺方法,其特征在于:制备锰矿粉的锰矿可以为软锰矿,或者以含 $MnO_2$ 为主,同时含有 $Mn_2O_3$ 、 $Mn_3O_4$ 和 $MnCO_3$ 成分的复合氧化锰矿。

## 利用高浓度SO<sub>2</sub>烟气浸出锰矿中的锰制取锰产品的工艺方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及湿法冶金和烟气硫资源化污染治理技术领域,特别涉及利用高浓度SO<sub>2</sub>烟气浸出锰矿中的锰制取锰产品的工艺方法。

### 技术背景

[0002] 目前很多工业窑炉排放的烟气,烟气中SO<sub>2</sub>的浓度很高,如有色金属冶炼、高含硫矿渣煅烧(锰渣煅烧)等产生的烟气,SO<sub>2</sub>的重量含量常高达15000~25000mg/m<sup>3</sup>,直接排放会导致严重的环境污染,因此所有这些烟气必须进行有效处理后方可达标排放。随着日益提高的环境保护标准,目前国内外研究开发了很多烟气脱硫方法,如石灰石石膏法。但大多数方法无法实现烟气中硫资源的有效利用,导致严重了资源浪费。近年来为了有效利用烟气中的硫资源,研究者们也做了很多相关的研究,提出的最有效的方法是采用制酸法来利用烟气中的SO<sub>2</sub>,也基于此开发出各种前处理工艺,如“KatX”工艺、“双进料”工艺、“等温”工艺、“流化床”工艺、LUREC™工艺等。利用SO<sub>2</sub>制酸,即将烟气中高浓度的二氧化硫通过催化氧化成三氧化硫后,与水反应制取硫酸,是目前应用最广泛的工艺。但通过催化氧化制取的硫酸,一般为浓度不高的稀硫酸,而稀硫酸产品存在市场、用户、储存和运输等诸多问题,因此使得该工艺的推广应用,在很多地方受到限制。

[0003] 在现有的烟气脱硫技术中,软锰矿湿法烟气脱硫被证明是一种有效的烟气脱硫技术,在一定的温度条件下,在脱出烟气中二氧化硫的同时,使软锰矿中的MnO<sub>2</sub>与烟气中的SO<sub>2</sub>有效充分反应制备硫酸锰产品。对于利用SO<sub>2</sub>浸出锰矿中锰制备硫酸锰产品,有文献报到在利用SO<sub>2</sub>浸出软锰矿中的锰制取电解锰的过程中,用于制取硫酸锰溶液的反应设备提及到板式塔、湍球塔、填料塔、喷射鼓泡塔等,但没有公开具体操作工艺参数,并且是针对低浓度的二氧化硫烟气,主要的目的是脱出烟气中的二氧化硫,治理烟气污染,锰矿中锰的浸出率不高,通常不超过90%。据发明人所知,在软锰矿湿法烟气脱硫技术领域,还未见针对高浓度的二氧化硫烟气,以喷淋塔作为反应设备,通过烟气浸出锰矿浆中的锰制取硫酸锰溶液的文献报道。人们通常认为,以喷淋塔作为烟气浸出锰矿浆中的锰反应设备,喷头喷孔易堵塞,因而不被采用。

### 发明内容

[0004] 针对烟气浸取锰矿浆制取硫酸锰产品的技术现状与不足,本发明的目的旨在提出一种新的高浓度SO<sub>2</sub>烟气脱硫和资源化利用相结合的、脱硫效率高、锰利用率高、无二次污染的利用高浓度SO<sub>2</sub>烟气浸出锰矿浆制取锰产品的工艺方法。

[0005] 本发明的上述目的通过由下述技术方案构成的利用高浓度SO<sub>2</sub>烟气浸出锰矿浆制取锰产品的工艺方法来实现:

[0006] SO<sub>2</sub>浓度不低于15000mg/m<sup>3</sup>的烟气由多级喷淋塔的第一级塔段进入,液固重量比为4:1~9:1、温度为50℃~70℃的锰矿浆液由多级喷淋塔的末级塔段进入,锰矿浆液与烟气在多级塔各级塔段之间逆向流动,锰矿浆液与烟气的液气比为20~30L/m<sup>3</sup>,在多级喷淋塔

的每一级塔段内,来自烟气源或上一级塔段的烟气从塔段的下部进入,与由顶部喷淋下来的来自浆液池或下一级塔段的锰矿浆液进行接触反应,以脱出烟气中的SO<sub>2</sub>,浸出锰矿中的锰,锰矿浆液于每一级塔段内循环喷淋与烟气接触反应,接触反应的温度为70℃~85℃,pH为2-3,在塔底鼓入适当的空气,以强化脱硫与锰的浸出;锰矿浆液于本级塔段内充分浸出之后进入上一级塔段,最后由第一级塔段排出,得到硫酸锰溶液产品;烟气于本级塔段内充分脱出SO<sub>2</sub>之后进入下一级塔段,最后由最末一级塔段排出,SO<sub>2</sub>含量达标直接排入大气,未达标的进入深度脱硫塔继续脱出气体中的SO<sub>2</sub>,直至达标排放。

[0007] 在本发明的上述技术方案中,所制取的锰产品可以为硫酸锰溶液,也可以是将硫酸锰溶液用于制取硫酸锰或电解金属锰,优选硫酸锰或电解金属锰。当制取的锰产品为硫酸锰产品,可进一步地将由第一级塔段排出的硫酸锰溶液送入到硫酸锰生产工段,经净化除杂和固液分离后用于制取硫酸锰产品,尾液返回脱硫浆液配制工艺段用于配制锰矿浆液。当制取的锰产品为电解锰产品,可在上述技术方案的基础上,将由第一级塔段排出的硫酸锰溶液送入到电解锰生产净化工段,经过净化除杂和固液分离制成合格的电解锰中性液,之后送入电解槽进行电解反应制取电解锰,电解产生的电解阳极液返回配浆工段配制锰矿浆液。所制取的锰产品为硫酸锰产品与电解锰产品,制取硫酸锰产品与电解锰产品的尾液,返回脱硫浆液配制工艺段用于配制锰矿浆液,可以使各项资源都得到充分回收利用。

[0008] 在本发明的上述技术方案中,当由第一级喷淋塔排出的硫酸锰溶液锰浸出率低于设计要求,可将硫酸锰溶液送如到深度浸锰槽,加入硫酸进行深度浸锰反应,使锰浸出率达到设计要求。所述硫酸一般为浓硫酸。

[0009] 发明人在本发明的研究中发现,提高烟气中氧浓度可以有效促进锰离子的催化性能,同时抑制连二硫酸锰的产生。因此,在本发明的上述技术方案中,在每级吸收塔底鼓入适当的空气,以强化烟气二氧化硫在液相中的催化反应,提高脱硫效率和锰矿浆液中锰的浸出,同时抑制连二硫酸锰的生成。鼓入的空气量根据烟气中的氧含量和二氧化硫浓度确定。

[0010] 在本发明的上述技术中,锰矿浆液于多级喷淋塔各级塔段的循环时间,优先采取于第一级塔段内循环喷淋90min~150min,于第二级塔段内循环喷淋60min~90min,于第三级塔段内及其以后的各级塔段内循环喷淋30min~60min。锰矿浆液于多级喷淋塔各级塔段的循环,是由位于塔段底部的液池、循环泵和位于塔段顶部的喷头通过接管构成。由于每级塔段设置有循环泵,锰矿浆液循环有足够的压力,所述喷头为旋流式喷头,喷头不易堵塞,可保证多级喷淋塔长期安全运行。

[0011] 在本发明的上述技术中,所述多级喷淋塔优先选用从下向上设计有多级喷淋塔段的整体结构喷淋塔,具体喷淋塔的级数可根据进口烟气SO<sub>2</sub>浓度、锰矿品质以及配浆工艺多种因素综合确定。多级喷淋塔的塔段一般不少于3级,但也不易太多,太多了结构复杂,一般设不多于6级。

[0012] 在本发明的上述技术中,可通过调整锰矿浆液的液固重量比和锰矿浆液与烟气的液气比,使最终得到的硫酸锰溶液中的Mn含量大于40g/L。

[0013] 在本发明的上述技术中,配制锰矿浆液的锰矿粉优先选用过100目筛的锰矿粉,过筛率不低于95%。

[0014] 在本发明的上述技术中,制备锰矿粉的锰矿可以为软锰矿,或者以含MnO<sub>2</sub>为主,同

时含有 $Mn_2O_3$ 、 $Mn_3O_4$ 和 $MnCO_3$ 等成分的复合氧化锰矿。

[0015] 在本发明的上述技术中,锰矿浆液内的 $MnO_2$ 与烟气中的 $SO_2$ 直接反应生成 $MnSO_4$ ,配制锰矿浆液的尾液中的 $Mn^{2+}$ 、反应生成的 $Mn^{2+}$ 和锰矿浆液中的 $Fe^{3+}$ 可以在有氧环境下将协同催化氧化 $SO_2$ 生成硫酸,加快氧化锰矿中 $Mn_2O_3$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $MnCO_3$ 等浸出,提高锰的浸出率。因此在每级喷淋塔底补充空气,以强化脱硫浸锰反应过程中产生亚硫酸盐以及 $Fe^{2+}$ 的氧化,从而提高锰矿中 $Mn_2O_3$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $MnCO_3$ 等浸出。

[0016] 发明人在本发明的研究中发现,用高浓度 $SO_2$ 烟气浸出锰矿浆制取锰产品,最佳的浸出反应操作条件是锰矿浆液pH值2-3,操作温度为 $70^{\circ}C$ - $85^{\circ}C$ ,在该条件下进行操作,可控制连二硫酸锰的含量低于 $5g/L$ ,进而可克服连二硫酸锰对硫酸锰溶液可电解性能的影响;如果锰矿浆液不加热就直接送入塔段内进行浸出反应,很难实现在很短的时间内以最佳的浸出反应操作条件下进行浸出反应。基于此,本发明特别采取了在锰矿浆液由多级喷淋塔的末级塔段进入之前,对锰矿浆液进行加热,将其加热至 $50^{\circ}C$ - $70^{\circ}C$ ,使其进入塔段内很快以最佳的浸出反应操作条件下进行浸出反应。

[0017] 本发明提供的利用高浓度 $SO_2$ 烟气浸出锰矿浆制取锰产品的工艺方法,通过控制浸出反应过程中的锰矿浆液pH值2-3,操作温度在 $70^{\circ}C$ - $85^{\circ}C$ 之间,进而控制连二硫酸锰的含量低于 $5g/L$ ,以克服连二硫酸锰对硫酸锰溶液可电解性能的影响。

[0018] 本发明提供的利用高浓度 $SO_2$ 烟气浸出锰矿浆制取锰产品的工艺方法,是针对目前工业炉窑产生的大量含高浓度 $SO_2$ 烟气,如电解金属锰行业大量电解锰废渣煅烧产生的高浓度 $SO_2$ 烟气,以及锰矿浸出过程消耗大量硫酸,电解后大量电解阳极液不能得到有效利用的现状而提出的。本发明提出的利用高浓度 $SO_2$ 烟气浸出锰矿浆制取锰产品的工艺方法,采用以多级喷淋塔为酸浸反应设备,通过控制合适的反应温度、反应pH值、接触反应时间,实现了锰的高浸出率和 $SO_2$ 的高脱除率,连二硫酸锰的有效控制,电解金属锰或硫酸锰生产尾液的有效利用,是一种新的烟气高浓度 $SO_2$ 脱硫和资源化相结合的、脱硫效率高、锰利用率高、无二次污染、资源再利用的经济效益与环境效益显著的湿法废气脱硫技术。实现了在减少烟气中二氧化硫的排放的同时促进电解金属锰和硫酸锰行业的发展。

[0019] 本发明提供的利用高浓度 $SO_2$ 烟气浸出锰矿浆制取锰产品的工艺方法,所具有的优势如下:

[0020] 1、资源化利用:本发明有效的实现了烟气中硫的资源化再利用。

[0021] 2、成本低:本发明制得硫酸锰溶液的成本远低于原有电解锰行业的制备硫酸锰溶液,大大降低了电解锰的生产成本,有效促进了电解锰行业的发展。

[0022] 3、脱硫效率高:采用本发明的工艺方法进行高浓度二氧化硫烟气脱硫,实验表明,脱硫效率达到99%以上,出口 $SO_2$ 浓度低于 $100mg/m^3$ 。

[0023] 4、锰浸出率高:通过整个脱硫过程,锰矿石中锰的浸出率可达90%以上,再通过深度浸锰段,可使锰矿中锰的浸出率达到93%以上;

[0024] 5、提高锰和硫酸的利用率:传统电解金属锰,阳极液中含有 $10-20g/L$ 不等的锰离子和 $30\sim 40g/L$ 的酸,阳极液的弃置造成这部分金属锰无法得到充分利用,本发明的工艺方法有效的解决了这一问题,极大的提高了锰元素和硫酸的的利用率。

[0025] 本发明是结合电解金属锰行业的浸出工艺,提出以电解锰阳极液与氧化锰锰矿粉配浆,多级湿法烟气脱硫制备可供电解锰需求的硫酸锰新工艺,为电解锰行业的循环 经济

发展提供了坚实的技术支持。

### 附图说明

[0026] 附图1是本发明以硫酸锰溶液为锰产品的工艺流程示意图；

[0027] 附图2是本发明以硫酸锰为锰产品的工艺流程示意图；

[0028] 附图3是本发明以电解锰为锰产品的工艺流程示意图。

### 具体实施方式

[0029] 下面通过实施例对本发明进行具体的描述,但有必要在此指出的是,实施例只用于对本发明进行进一步的说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,该领域的技术人员根据上述本发明的内容作出一些非本质的改进和调整进行具体实施是不需付出创造性劳动的,应仍属于本发明的保护范围。

[0030] 在本发明的各实施例中,各组分的百分数含量和份数含量,除特别说明之外,均为重量百分数含量和重量份数含量

[0031] 实施案例1:

[0032] 本实例采用的氧化锰矿来自南非锰矿,以电解锰阳极液配置脱硫矿浆,含硫烟气为锰渣煅烧烟气,锰矿石中成分分析见表1,电解锰阳极液的成分见表2,锰渣煅烧烟气组成见表3,工艺流程如附图3所示。

[0033] 表格1 锰矿石成分分析

元素	Mn	Ca	Fe	Mg	Zn	Co	Cu	Ni
含量(%)	34.5	11.0	5.37	1.49	0.0107	0.003	0.0025	0.0020

[0035] 表格2 电解锰阳极液成分表及参数

成分	Mn <sup>2+</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sup>+</sup>	Fe	Mg	Ca
含量(g/L)	17	80	40	0.04	21	0.8

[0037] 表格3 锰渣煅烧烟气组成成分表

成分	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
含量(%)	8.16	15.38	2.73	63.73	10

[0039] 具体实施方式如下:

[0040] 1、将锰矿进行研磨并过100目筛得到原料矿粉备用;

[0041] 2、锰矿粉与电解锰阳极液通过计量按液固重量比8:1混合制成锰矿浆液,在70℃条件下充分搅拌使其达到均匀状态以备用;

[0042] 3、脱硫系统由设计有五级塔段的喷淋塔构成,烟气由第一级塔段进入反应系统,锰矿浆液由第五级塔段进入反应系统,烟气和锰矿浆液在多级喷淋塔系统内逆向接触反应。硫烟气从第一级塔段底部进入塔内,锰矿浆液由浆液循环泵提升至塔段顶部的旋流式喷头喷淋下来,喷淋液气比为20L/m<sup>3</sup>。

[0043] 4、每一级塔段底部设置浆液池,由浆液循环泵提升至喷头,使浆液在本级内循环流动与烟气接触反应,在和烟气接触的过程中达到烟气脱硫净化以及锰矿浆液中的锰浸出,脱硫浸出操作温度在70℃-90℃之间,浆液的pH值2-3。

[0044] 5、脱硫过程中,在第一级塔段内,作为吸收液的锰矿浆液的循环时间为120min,在第二级塔段内,锰矿浆液的循环时间为60min,在第三级至第五级塔段内,锰矿浆液的循环时间分别为30min。

[0045] 6、通过五级塔段脱硫浸出反应后,第五级塔段出口烟气SO<sub>2</sub>浓度小于1000ppm,通过活性炭或双氧水法深度净化脱硫后,出口SO<sub>2</sub>浓度可低于100mg/m<sup>3</sup>达标排放。

[0046] 7、由第一级塔段出口排出的经浸出反应后的浆液再经过深度浸锰后,浆液的Mn<sup>2+</sup>浓度可达46g/L以上,锰矿浆液中锰浸出率最低可达93%,在该控制反应条件下,浆液中的连二硫酸锰浓度为1.6g/L,远小于5g/L,浸出反应后的浆液可以直接通过固液分离和净化后用于电解锰的生产,净化方式采用电解锰厂已有的传统方法进行即可。

[0047] 8、小试电解实验结果表明,采用电解锰阳极液配浆脱除锰渣煅烧烟气中高浓度SO<sub>2</sub>制备硫酸锰的浆液,通过固液分离和净化工序后,能电解得到合格的电解金属锰产品。其电解金属锰品质产品质量见表4。

[0048] 表格4 电解金属锰产品检测结果

[0049]

元素	Mn	Fe	P	C	S	Si	Se
含量(%)	>99.9	<0.01	<0.001	<0.01	<0.03	<0.0015	<0.001

[0050] 实施案例2:

[0051] 本实例采用的氧化锰矿来自南非锰矿,以水配制脱硫矿浆用于脱硫,烟气采用实验室模拟烟气,锰矿中成分分析见表5,模拟烟气组成见表6,工艺流程如附图1所示。

[0052] 表格5 锰矿石成分分析

元素	Mn	Ca	Fe	Mg	Al	Co	Na	Ni
含量(%)	41.4	0.012	3.2	0.26	0.31	0.0014	0.43	0.14

[0054] 表格6 锰渣煅烧烟气组成成分表

成分	SO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O	H <sub>2</sub> O
体积含量	7.5%	77.5%	5%	10%

具体实施方式如下:

[0056] 1、将锰矿进行研磨并过100目筛得到原料矿粉备用;

[0057] 2、锰矿粉与水通过计量按液固比4:1混合制成锰矿浆液,在约70℃条件下充分搅拌使其达到均匀状态以备用;

[0058] 3、脱硫系统由设计有五级塔段的喷淋塔构成,烟气由第一级塔段进入反应系统,锰矿浆液由第五级塔段进入反应系统,烟气和锰矿浆液在多级喷淋塔系统内逆向接触反应。硫烟气从第一级塔段底部进入塔内,锰矿浆液由浆液循环泵提升至塔段顶部的旋流式



喷头喷淋下来,喷淋液气比为25L/m<sup>3</sup>。

[0059] 4、每一级塔段底部设置浆液池,由浆液循环泵提升至喷头,使浆液在本级内循环流动与烟气接触反应,在和烟气接触的过程中达到烟气脱硫净化以及锰矿浆液中的锰浸出,脱硫浸出操作温度在70℃-90℃之间,浆液的pH值2-3。

[0060] 5、脱硫过程中,在第一级塔段内,作为吸收液的锰矿浆液的循环时间约100min,在第二级塔段内,锰矿浆液的循环时间约70min,在第三级至第五级塔段内,锰矿浆液的循环时间分别约45min。

[0061] 6、通过五级塔段脱硫浸出反应后,第五级塔段出口烟气SO<sub>2</sub>浓度小于1000ppm,通过活性炭或双氧水法深度净化脱硫后,出口SO<sub>2</sub>浓度可低于100mg/m<sup>3</sup>达标排放。

[0062] 7、由第一级塔段出口排出的经浸出反应后的浆液再经过深度浸锰后,浆液的Mn<sup>2+</sup>浓度可达35g/L以上,锰矿浆液中锰浸出率最低可达93%,在该控制反应条件下,浆液中的连二硫酸锰浓度为3.3g/L,远小于5g/L,浆液可以通过固液分离和净化后用于硫酸锰产品的生产。实验得到硫酸锰产品的品质见表7。

[0063] 表格7 产品MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O质量分析

[0064]

项目	MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O/%	Fe/%	Cl <sup>-</sup> /%	水不溶物/%	pH
国标 GB 1622-86	≥98.0	≤0.004	≤0.004	≤0.05	5-7
产品	98.1	0.004	0.002	0.03	5.7

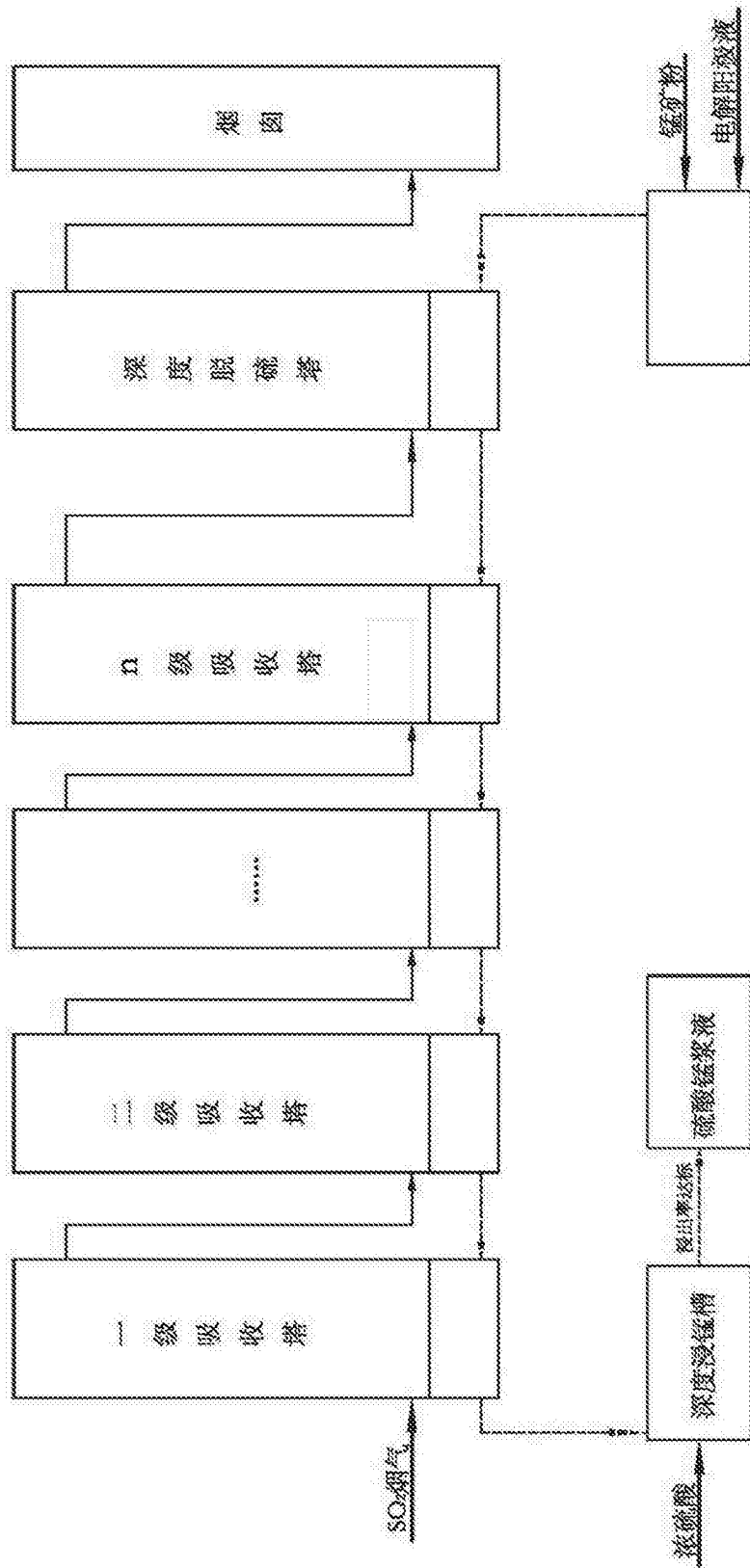


图1

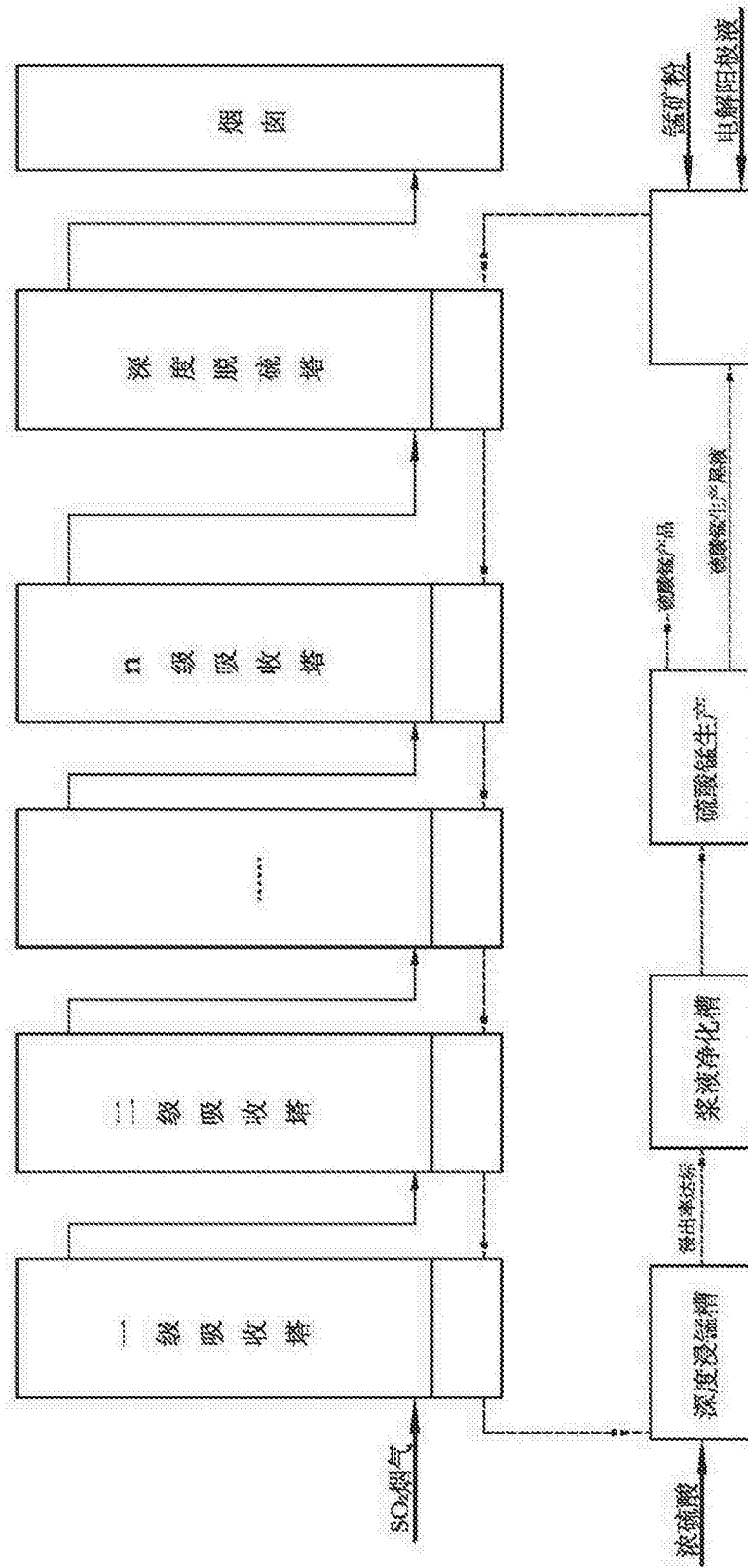


图2

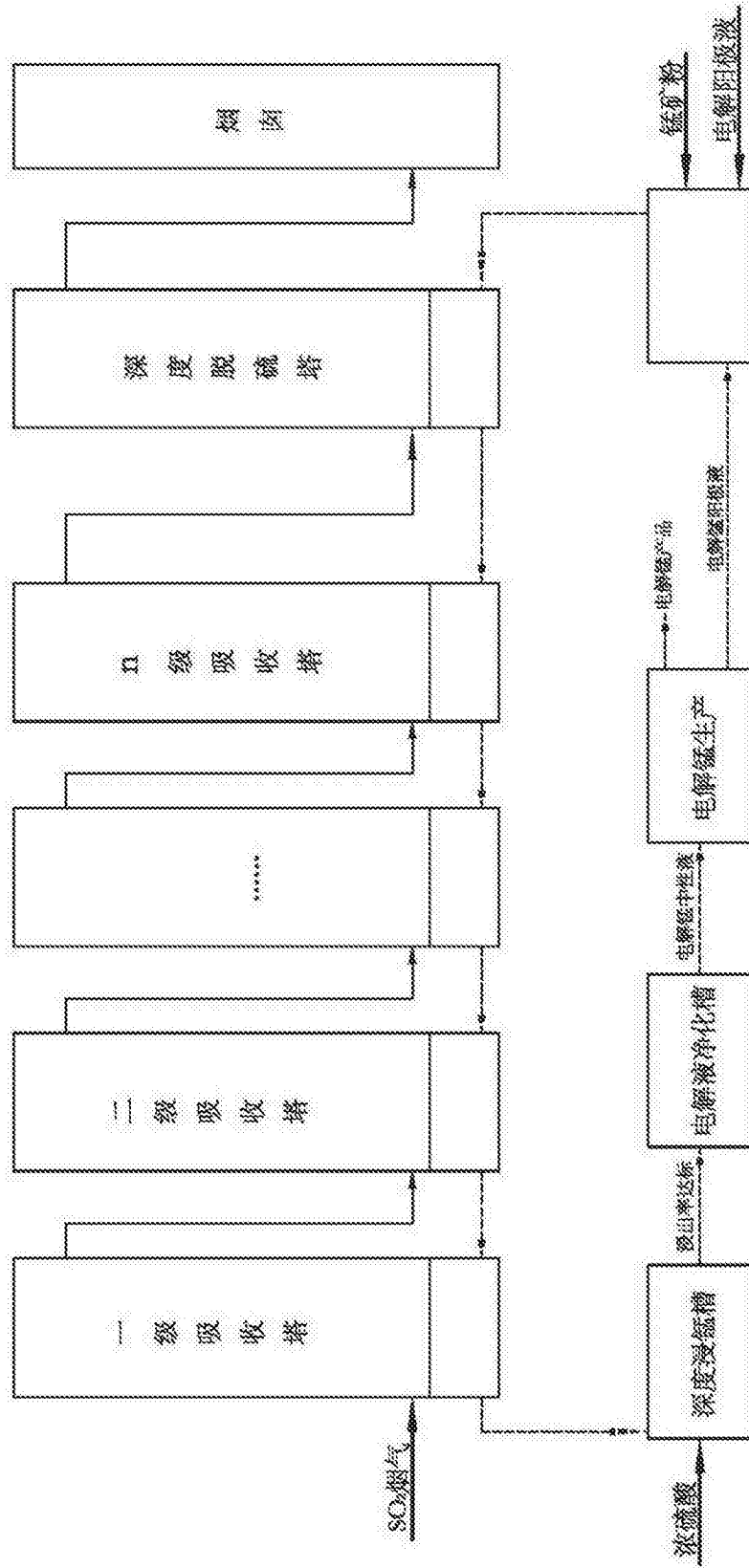


图3