



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101732956 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 14

(21) 申请号 200810197808. 8

JP 7213855 A, 1995. 08. 15,

(22) 申请日 2008. 11. 21

JP 3207427 A, 1991. 09. 10,

CN 101301560 A, 2008. 11. 12,

(73) 专利权人 胡海清

审查员 李雪

地址 435125 湖北省大冶市茗山乡袁大村一组

(72) 发明人 胡海清

(74) 专利代理机构 黄石市三益专利商标事务所
42109

代理人 瞿暉

(51) Int. Cl.

B01D 53/50 (2006. 01)

B01D 53/80 (2006. 01)

C22B 3/08 (2006. 01)

C22B 47/00 (2006. 01)

C01G 45/00 (2006. 01)

C01G 45/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1772345 A, 2006. 05. 17,

CN 1043113 A, 1990. 06. 20,

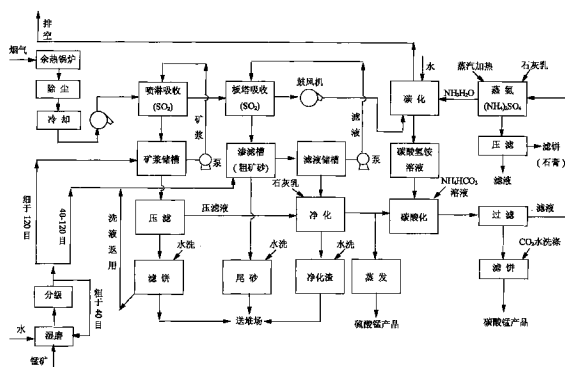
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

利用含硫烟气生产锰盐工艺

(57) 摘要

利用含硫烟气生产锰盐工艺, 包括下述步骤: ①烟气除尘冷却进入喷淋塔; ②将高价锰矿物加水湿磨, 分级; ③第一级喷淋塔吸收 SO₂; ④第二级板式塔吸收 SO₂; ⑤净化去杂, 制备 MnSO₄ 或 MnCO₃ 产品; 本发明既能解决含硫废气对环境造成污染的问题, 又能在处理过程中生产出附加值高, 经济效益好的产品, 使企业从治理污染中获得可观的效益, 实现良性循环。



1. 利用含硫烟气生产锰盐工艺,其特征在于包括下述步骤:

a. 烟气处理

将含硫烟气除尘,冷却至 50℃ 以下,进入喷淋塔;

b. 高价锰矿物前处理

将高价锰矿物加 4-6 倍水湿磨,分级,其中高于 120 目矿浆及 40-120 目粗矿砂分别送至矿浆储槽及渗滤槽中;矿浆以硫酸调整 $\text{pH} \leq 2.0$;粗于 40 目粗砂返回重磨;

c. 第一级吸收

将上述储槽中的矿浆以泵送至喷淋塔顶部并与进入喷淋塔底部的烟气逆向混合反应吸收 SO_2 ,吸收液不断由塔底进入矿浆储槽并又循环送至喷淋塔,当锰的浸出率 $> 90\%$ 时,放出矿浆,过滤,滤液至净化池待处理;水洗滤饼,水洗液返回套用,滤饼弃去;

d. 第二级吸收

将喷淋塔顶部排出的气体进入板式塔底部,先将 $\text{pH} \leq 2$ 的硫酸水从滤液储槽中送至塔顶进一步吸收 SO_2 , SO_2 饱和的吸收液不断由塔底进入渗滤槽中经过粗矿砂层流入滤液储槽内反应后再用循环泵送至板式塔顶循环吸收,当矿砂中锰的浸出率 $> 90\%$ 时,排出粗尾砂,渗滤液进入净化池与步骤 c 中的滤液混合;

e. 净化去杂,制备 MnSO_4 或 MnCO_3 产品

加入石灰乳至净化池中,调整 $\text{pH} 4.0-6.0$,搅拌,沉淀杂质,过滤,滤渣弃去,净化液可选择①蒸发浓缩结晶,得硫酸锰产品或②在滤液中加入 NH_4HCO_3 溶液,使 Mn^{2+} 沉淀为 MnCO_3 ,过滤,滤饼即为碳酸锰产品,滤液经石灰乳碱化、蒸氨后压滤,滤饼即为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 副产品;滤液经调整 pH 可直接排放;蒸氨过程中排出的 NH_3 与所述板式塔顶排出废气中的 CO_2 ,于碳化塔中混合后经水吸收,生成的碳酸氢铵可套用,气体直接排空。

利用含硫烟气生产锰盐工艺

[0001] (一) 技术领域: 本发明属于废气处理及其综合利用方法, 具体是一种利用含硫烟气生产锰盐工艺。

[0002] (二) 背景技术: 目前, 对于含硫烟气的排烟脱硫工艺很多, 其主要是将含硫烟气通过吸收塔吸收与空气在催化剂作用下氧化成硫酸, 其一是用石灰中和硫酸制成石膏产品; 其二是用氨水中和制成硫酸铵产品。上述工艺使用廉价的原料, 同时亦获得廉价的工业产品, 立足点主要是着眼于解决环境污染问题。因此, 企业往往是从主产业的利润中拿钱出来搞环保, 投入大, 收益小, 使得一些规模小, 效益较差的企业生存难保。

[0003] (三) 发明内容: 本发明的目的就是提供一种利用含硫烟气生产锰盐工艺; 该工艺既能解决环境污染又能在处理过程中生产出附加值高, 经济效益好的产品, 使企业从治理污染中获得可观的效益, 实现良性循环。

[0004] 本发明工艺包括下述步骤:

[0005] a. 烟气处理

[0006] 将含硫烟气除尘, 冷却至 50°C 以下, 进入喷淋塔;

[0007] b. 高价锰矿物前处理

[0008] 将高价锰矿物加 4-6 倍水湿磨, 分级, 其中高于 120 目矿浆及 40-120 目粗矿砂分别送至矿浆储槽及渗滤槽中; 矿浆以硫酸调整 $\text{pH} \leq 2.0$; 粗于 40 目粗砂返回重磨;

[0009] c. 第一级吸收

[0010] 将上述储槽中的矿浆以泵送至喷淋塔顶部并与进入喷淋塔底部的烟气逆向混合反应吸收 SO_2 , 吸收液不断由塔底进入矿浆储槽并又循环送至喷淋塔, 当锰的浸出率 $> 90\%$ 时, 放出矿浆, 过滤, 滤液至净化池待处理; 水洗滤饼, 水洗液返回套用, 滤饼弃去;

[0011] d. 第二级吸收

[0012] 将喷淋塔顶部排出的气体进入板式塔底部, 先将 $\text{pH} \leq 2$ 的硫酸水从滤液储槽中送至塔顶进一步吸收 SO_2 , SO_2 饱和的吸收液不断由塔底进入渗滤池中经过粗矿砂层流入滤液储槽内反应后再用循环泵送至板式塔顶循环吸收, 当矿砂中锰的浸出率 $> 90\%$ 时, 排出粗尾砂, 渗滤液进入净化池与前一步骤中的滤液混合;

[0013] e. 净化去杂, 制备 MnSO_4 或 MnCO_3 产品

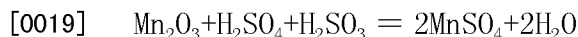
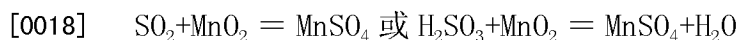
[0014] 加入石灰乳至净化池中, 调整 $\text{pH} 4.0-6.0$, 搅拌, 沉淀杂质, 过滤, 滤渣弃去, 净化液可选择 a. 蒸发浓缩结晶, 得硫酸锰产品或 b. 在滤液中加入 NH_4HCO_3 溶液, 使 Mn^{2+} 沉淀为 MnCO_3 , 过滤, 滤饼即为碳酸锰产品, 滤液经石灰乳碱化、蒸氨后压滤, 滤饼即为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 副产品; 滤液经调整 pH 可直接排放或返用; 蒸氨过程中排出的 NH_3 与前述板式塔顶排出废气中的 CO_2 于碳化塔中混合后经水吸收, 生成的碳酸氢铵可套用, 气体直接排空。

[0015] 本发明是以烟气中的有害成分 SO_2 、温室气体 CO_2 为原料, 用高价锰矿物如三价和四价锰所组成的水锰矿、褐锰矿、软锰矿和硬锰矿等, 经除尘、冷却、吸收、氧化-还原、溶液净化、碳酸化、废液处理等主要工序, 生产出高附加值的 MnSO_4 或 MnCO_3 , 使企业既能治理污染, 又能从中获取可观的效益, 一举两得。

[0016] 本工艺适应性强, 可处理各种 SO_2 浓度的烟气, 如发电厂锅炉、冶炼厂尾气等一切

含硫煤燃烧或含硫矿物冶炼等工业排放气体,脱硫率 $\geq 99\%$,最终排空尾气中 SO_2 浓度低于国家排放标准, CO_2 也有一定的减排,副产品石膏可抵偿部份石灰费用,废液可作农肥,无二次公害,真正实现脱硫减排,变废为宝。

[0017] 其主要反应式如下:



[0021] 本发明的特点还在于:①第二次吸收采用的是板式塔,烟气经第一塔(喷淋塔)吸收后尚不彻底,进入板式塔,以达到彻底脱硫。

[0022] ②对生产 MnCO_3 后废液进行处理,其意义在于:a. 回收碳酸氢铵溶液并加以套用,节约投入,提高效益;b. 降低废液中 SO_4^{2-} 浓度,有益于降低 $\text{E}^0\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ 电位,使循环液不致于影响 SO_2 的吸收;c. 降低铵盐浓度,以免排出时对作物造成伤害;d. 减少 CO_2 排放。

[0023] 本发明整个工艺过程中,原料消耗少,产品利润高,无二次污染,特别适合工业化生产。

(四) 附图说明:

[0024] 图1是本发明的工艺流程方框图。

(五) 具体实施方式:

[0025] 实施例1:

[0026] 1. 烟气处理

[0027] 将高温烟气在余热锅炉中降温后,经三个旋风除尘器串联除尘,再用换热器进一步冷却至 50°C 以下。若烟气余热有限则无需使用余热锅炉。

[0028] 2. 高价锰矿物的前处理

[0029] 将三价和四价锰所组成的水锰矿、褐锰矿、软锰矿或硬锰矿,一般含 $\text{Mn}20\%$ 左右,取其中的一种矿,加4-6倍水湿磨,分成三级,将细于120目的矿浆送至矿浆储槽中,加硫酸调 $\text{pH} \leq 2.0$,待用;再将40-120目的粗矿砂送至渗滤槽中铺垫均匀备用;粗于40目的粗砂则返回重磨。

[0030] 3. 第一级塔吸收 SO_2

[0031] 将上述储槽中的矿浆通过泵循环不断地输送至喷淋塔顶部,并与从喷淋塔底部进入烟气混合反应,在此过程中 SO_2 溶于水生成亚硫酸与矿浆中的 MnO_2 或 Mn_2O_3 发生氧化-还原反应,生成可溶性 MnSO_4 进入循环溶液中,从而达到脱硫和选锰的目的。循环矿浆中锰浸出率不断提高,当达到浸出率 $> 90\%$ 时,即可从储槽中放出矿浆,过滤,滤液至净化池中待处理。水洗滤饼,水洗液套用,滤饼弃去。

[0032] 4. 第二级塔吸收残余 SO_2

[0033] 喷淋塔顶部排出的气体中尚残存一部分 SO_2 ,为了保证脱硫完全彻底,将此气体从板式塔底部引入,将 $\text{pH} \leq 2.0$ 的硫酸水由泵从滤液贮槽中送入板式塔顶部进一步吸收 SO_2 , SO_2 饱和的吸收液从塔底流出,进入渗滤池中经过粗矿层流入滤液贮槽内反应后再循环进入本塔,其氧化-还原反应过程同上一步骤;当渗滤液中锰的浸出率 $> 90\%$ 时,即可排出粗

尾砂, 渗滤液进入净化池中与前一步骤的滤液混合, 待下步处理。

[0034] 5. 净化去杂

[0035] 加入石灰乳至上述净化池中调整 pH4.0-6.0, 过滤, 滤渣中含有铁铝及重金属等杂质, 弃去, 净化液待作进一步处理。

[0036] 6. 制备硫酸锰或碳酸锰

[0037] 一般根据烟气排放量和市场两大因素, 确定生产哪种产品。

[0038] 当烟气余热量大且 MnSO_4 市场价格高, 则以 MnSO_4 为最终产品, 这样只需将上述净化液蒸发浓缩结晶, 即制得 MnSO_4 ; 反之, 则按下述工艺生产 MnCO_3 : 在净化液中加入 NH_4HCO_3 溶液, 搅拌, 当无新沉淀产生时, 过滤, 滤饼以 CO_2 饱和水洗涤后, 即可得纯度较高 ($\text{Mn} \geq 44\%$) 的一级工业碳酸锰产品; 因其溶液中 SO_4^{2-} 浓度、铵盐浓度均较高, 如直接排放会造成污染或腌死作物, 同时经二级塔排出的废气中 CO_2 浓度依然较高, 直接排放亦对环境造成危害, 因此, 有必要对此废液作进一步处理。

[0039] 在过滤 MnCO_3 后的滤液中通蒸汽直接加热, 经石灰乳碱化、蒸氨后过滤, 滤饼即为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (石膏), 滤液可直接排放用于灌溉农田、养鱼池均可, 废液中虽有微量 Mn^{2+} , 但对动植物生长无害, 全流程中无二次污染, 同时, 蒸氨后排出的 NH_3 与前述板式塔排出废气中的 CO_2 于碳化塔中混合后经水吸收, 生成碳酸氢铵溶液可套用于碳酸锰的制备, 而 CO_2 含量较低的废气则从碳化塔中排空, 从而达到既脱硫减排, 又制备出附加值高的 MnSO_4 或 MnCO_3 的目的。

