

锰渣煅烧烟气制酸存在问题及处理措施

刘宁 周建国 马立华

宁夏天元锰业集团有限公司 宁夏省中卫市 755103

摘要: 随着电解锰产业的发展,我国已经成为世界上最大的电解锰生产和消费大国,截止2020年我国电解金属锰的产量已达150万吨。每生产1吨电解金属锰约产生6-8吨的废渣,废渣量根据锰矿的品味不同有所差异。电解锰废渣是电解金属锰生产过程中产生的过滤酸渣,废渣中主要成分为二氧化硅、硫酸钙、硫酸铵、硫酸镁,其中含有大量有害物质,是电解锰行业的重要污染物,对环境造成了严重的威胁。因此,对于电解锰废渣的资源化利用成为目前电解锰行业亟需解决的热点问题。本文主要是对锰渣煅烧烟气制酸生产过程中存在问题和原因进行分析,并提出处理措施。

关键词: 电解锰渣; 煅烧; 问题; 措施

引言:

锰被广泛应用于钢铁、有色合金、电池材料及化工等工业及农业。

我国是世界最主要的锰生产国,产品主要包括电解金属锰、电解二氧化锰、锰系铁合金及锰矿石等。2020年我国电解金属锰产能已达150万t,约占世界电解金属锰总产量的98.5%。电解锰渣是电解液制备过程中所产生的酸浸渣,是电解锰行业的重点污染物,主要含有可溶性锰及电解锰生产过程中所添加的氨水或硫酸铵等化学试剂。我国锰矿品位较低,每生产1t金属锰会产生8~10t电解锰渣。目前,我国已堆存电解锰渣量或已超1亿t,每年新增1000多万t。电解锰渣主要化学组成为石膏、二氧化硅、氧化铝、氧化铁、氧化锰及硫酸盐等,主要化学成分为:氧化铝、三氧化铝、氧化钙、三氧化二铁、氧化锰等;主要矿物相为:石英、二水石膏、白云母、黄铁矿、钙磷石、钠长石、锰铁矿、锰矾和钙长石等。通过提高电解锰渣无害化处理和资源化利用技术水平,科学合理减小电解锰渣堆存量及堆存风险,正在被广泛研究。根据电解锰渣的利用级别,可将电解锰

渣的处理方式分为安全堆存、无害化处理和资源化利用三个层次。本文针对锰渣高温煅烧制备硫酸,生产过程中存在的问题提出对策。

一、存在的问题

1、系统运行过程中产生大量升华硫。锰渣中含有大量硫酸盐,在有还原剂存在的情况下,发生氧化还原反应,生成升华硫,经冷却变成单质硫。

2、烟气中含尘量高。锰渣高温煅烧后的烟气经预热器旋风除尘固分离后,进入电收尘,后进入烟气制酸净化系统。由于系统风量大,电收尘收尘效率低,导致进入制酸系统的烟气中含尘量较高。

3、污水处理系统设计产能较小。烟气经净化系统(脱氨塔)净化后进入污水处理系统,在经过生石灰置换,汽提,吸收制备18%的氨水。污水处理系统设计产能较小,不能及时将净化后的废水处理,导致系统受阻。

二、原因分析及产生的危害

1、锰渣化学成分及物相分析

(1) 锰渣的化学成分(表1)

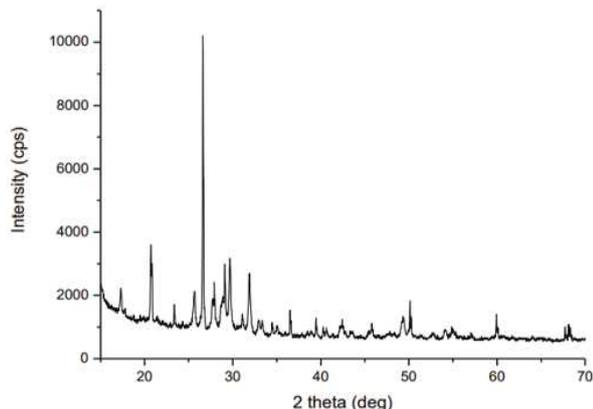
表1

名称	LOSS	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	SO ₃	Cl
锰渣1	18.84	31.26	6.54	3.54	13.91	3.03	0.64	0.8	2.47	29.16	0.010
锰渣2	23.24	27.30	5.88	4.82	13.14	4.62	0.66	0.84	3.19	28.34	0.016
锰渣3	20.40	33.24	6.3	3.4	13.26	2.89	0.64	0.64	2.75	28.04	0.023
平均值	20.83	30.60	6.24	3.92	13.44	3.51	0.65	0.76	2.80	28.51	0.016

通讯作者简介: 刘宁,1984年12月,男,汉族,宁夏中卫人现就职于宁夏天元锰业集团有限公司,高级工程师,硕士研究生,研究方向:电解锰工艺研究、三废处理和新产品开发,邮箱:liuning56700@163.com。

由表1数据可知, 锰渣的主要成分为SiO₂、SO₃ (硫酸盐)、CaO、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO等。

(2) 锰渣的矿物成分

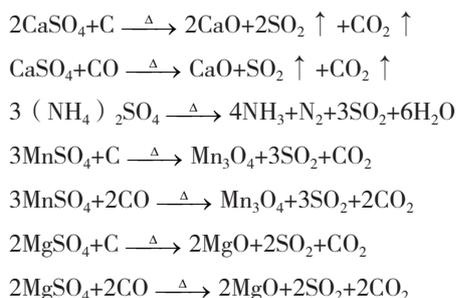


由图可知, 锰渣的主要成分为石英、二水石膏、半水石膏, 因此锰渣的煅烧脱硫主要是石膏的分解, 同时也伴有少量硫酸铵、七水硫酸镁、硫酸锰等的分解。

2、锰渣煅烧反应机理

锰渣在回转窑内发生两种化学反应, 一种是氧化还原反应, 另一种是分解反应。硫酸钙分解温度高, 分解反应的煅烧温度比氧化还原反应温度约高200℃。具体的反应过程如下:

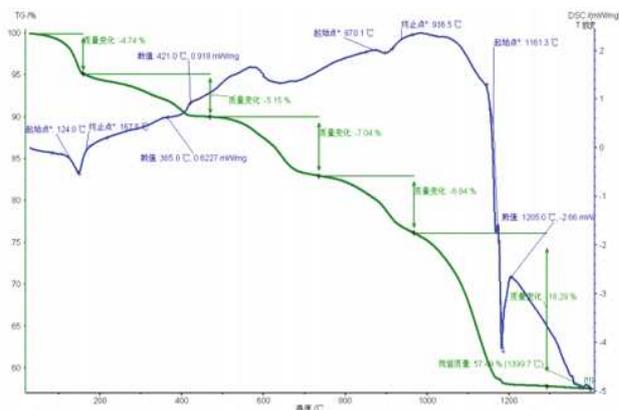
(1) 氧化还原反应



(2) 分解反应

锰渣的热重分析结果, 由图可知, 锰渣在升温过程中有5个明显的过程, 其温度区间及失重量。

温度区间 (°C)	失重量 %	可能的化学方程式
124-167	4.74	$2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$
167-421	5.15	$2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} 2\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
421-730	7.04	$3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\Delta} 4\text{NH}_3 + \text{N}_2 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
730-937	6.84	$3\text{MnSO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{Mn}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2 + \text{O}_2$
937-1205	18.29	$2\text{MgSO}_4 \xrightarrow{\Delta} 2\text{MgO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ $2\text{CaSO}_4 \xrightarrow{\Delta} 2\text{CaO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$



3、升华硫产生的原因及生成机理。

锰渣煅烧工艺在配料过程中添加一定比例的焦炭, 在系统中充当还原剂, 调节回转窑内的还原气氛, 降低煅烧温度, 稳定窑况。由于回转窑窑腔空间有限, 导致煅烧物料不充分, 使烟气中含有微粒碳和一氧化碳, 致使回转窑煅烧后的烟气动力条件不足, 并且锰渣中含有高价硫酸盐, 在有少量还原剂(碳或一氧化碳)存在的条件下, 发生氧化还原, 生成四价硫(SO₂)。如果还原剂过量, 四价硫(SO₂)被接着还原为单质硫(S)。

(1) 原因分析

a、供氧不足

回转窑内氧含量低, 供氧压力不足, 导致回转窑内熔体搅动力变弱, 锰渣中分解出的高价硫来不急氧化就被烟气带走, 烟气中单质硫含量高。

b、下料不稳定

均化库下料不稳定, 导致总供氧量不能与入窑物料匹配, 回转窑内化学反应不完全, 导致烟气中单质硫超标。

c、窑圈脱落

回转窑在运行过程中, 窑皮脱落, 会引起回转窑内温度急剧变化, 煅烧物料物理性能受到很大影响, 回转窑内化学反应不完全, 导致烟气中单质硫超标。

d、窑内动力学条件不足

窑内动力学条件不足, 也是导致生成单质硫的主要因素。所以在回转窑煅烧锰渣过程中要维持系统热工平衡。根据煤质检测报告适度调整喷煤管的位置和高温风机风量, 有利于降低烟气中的单质硫。

e、频繁开停机

频繁开停机过程中, 在不停的调整工艺, 很容易导致窑内温度过低和氧含量不足, 物料煅烧不充分, 也是烟气中含硫量高的原因。

f、燃煤煤质差

回转窑煅烧热源动力主要来源于燃煤, 如果煤质差,

不能充分燃烧，产生一氧化碳，充当了还原剂，也会导致烟气中单质硫含量较高。

(2) 单质硫生成机理

当温度高于1173k时(900°C)，发生如下反应：



温度高于1200°C时，此反应更为剧烈。

(3) 危害

a、对稀酸过滤器的影响。升华硫是无定型的胶体物质，容易对净化工段稀酸过滤器造成堵塞。现因涨破，废弃不用，在拆解检查时发现矿浆中含有大量单质硫和锰渣粉尘。

b、对电除雾的影响。升华硫凝结于阴极线及阳极管内壁，降低了电除雾的工作效率。

c、对动力波、填料塔和干燥器等冷却系统影响。

单质硫冷却凝结于填料并堵塞会导致动力波、填料塔和干燥器等冷却净化系统压差增大，气液接触面积减少，降低气体冷却和净化效果，增加带入干燥塔水分，增加设备腐蚀速率，如带入水分过多则导致吸收酸浓度降低，无法生产合格的硫酸；分酸器堵塞导致分酸不均匀，塔内气液接触面积减少，降低冷却效果；导致气体净化冷却塔压差增大，降低对烟气的抽力，增加电除雾出口负压，增大水封被抽干的风险。

d、对二氧化硫风机的影响。单质硫随着烟气进入氧化风机，沉积在前导向叶片和叶轮上，导致重力不平衡，影响风机的静动平衡，引起风机振幅增加，可能会引起风机损坏。

e、对转化电炉的影响。干燥塔内磁环、捕沫元件积硫后形成液泛，干燥塔内酸被大量吸入风机、后续烟道及转化器升温电炉内部，造成电炉短路使用和风机叶轮、管道等设备的腐蚀。

三、解决方案

1、控制系统中焦炭的添加量。

2、回转窑适度补氧。建议保证煅烧烟气中氧含控制

在2%以上，最好控制在3-8%，可有效防止单质硫的生成。

3、建立氧和碳的动态平衡关系，维持碳氧平衡。

4、使用高品质煤粉。建议煤粉发热量 $\geq 5200\text{kJ/kg}$ ，灰分小于等于12.0%。

5、建立烟气制酸系统净化工段与污水处理系统物料平衡，保证系统良性运行。

6、加大电除尘的功率，降低净化系统中的含尘量。

7、加大回转窑窑操的培训，提高操作水平，使窑况稳定。

参考文献：

[1]郑凯，路坊海，李军旗，董雄文，苏向东.电解锰渣资源化综合利用现状与展望[J].化工设计通讯，2020(04)。

[2]赵虎腾，李远霞，谭德斌，张杰，张东方，宋谋胜.电解锰渣的理化特性与物相转变研究[J].广东化工，2017(07)。

[3] Lv Ying; Li Jia, Liu Xingyu, Chen Bowei, Zhang Mingjiang, Chen Zhenxing, Zhang Tian C.Screening of silicon-activating bacteria and the activation mechanism of silicon in electrolytic manganese residue[J].Environmental Research Volume 202, 2021. PP 111659-111659.

[4]徐金荣.电解锰渣无害化处理技术及资源化利用研究进展[J].中国锰业，2020(06)。

[5]李世东.铜冶炼烟气中单质硫对制酸系统的危害以及应对措施[J].现代制造技术与装备，2020(03)。

[6]刘宝云.烟气制酸废水的处理研究及应用[J].低碳世界，2018(08)。

[7]李兆钧，刘建萍，王林枫，李华成，张均杰.铜冶炼烟气制酸工艺异常分析及技改实践[J].硫酸工业，2017(06)。

[8]张海燕，杨飞豹.高温煅烧电解锰渣资源化利用途径探究.节能与环保，2021,(09)。