



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114558440 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 31

(21) 申请号 202210219502.8

C01C 1/16 (2006.01)

(22) 申请日 2022.03.08

G22B 19/30 (2006.01)

(71) 申请人 昆明理工大学

G22B 19/20 (2006.01)

地址 650000 云南省昆明市呈贡区昆明理工大学

C01G 9/00 (2006.01)

(72) 发明人 贾丽娟 宁平 赵群 田森林 林琳 王东 李晨

(74) 专利代理机构 昆明同聚专利代理有限公司 53214

专利代理师 张玉

(51) Int. Cl.

B01D 53/80 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

B01D 53/96 (2006.01)

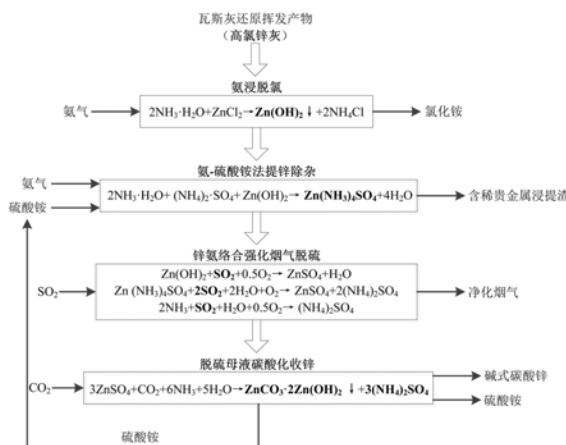
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种高氯锌灰氨-硫铵法高效提锌耦合矿浆法烟气脱硫固碳的工艺

(57) 摘要

本发明公开了一种高氯锌灰氨-硫铵法高效提锌耦合矿浆法烟气脱硫固碳的工艺,所述方法包括以下步骤:(1)向待处理高氯锌灰中加入氨水,充分混合进行氨浸脱氯,锌灰中的氯以氯化铵的形式进行脱除,固液分离得到滤渣和滤液,所得滤液经过进一步处理后可作为副产品;(2)利用氨水、硫酸铵和(氢)氧化锌反应获得具有高脱硫活性的锌氨络合物;(3)利用络合物中锌氨络合物、(氢)氧化锌、氨水协同强化脱除烟气中二氧化硫;(4)脱硫母液中硫酸锌和氨水继续与烟气中的二氧化碳反应,实现烟气脱碳,并获得碱式碳酸锌和硫酸铵,分离后的硫酸铵可部分循环用于配制锌氨络合物。本发明为钢铁及有色等相关行业含锌固废、含硫烟气、含碳废气中多污染物治理与温室气体协同减排提供新的应用依据。



1. 一种高氯锌灰氨-硫铵法高效提锌耦合矿浆法烟气脱硫固碳的工艺,其特征包括以下步骤:

(1) 向待处理高氯锌灰中加入氨水,充分混合进行氨浸脱氯,锌灰中的氯以氯化铵的形式进行脱除,之后进行固液分离得到滤渣和滤液,所得滤液经过进一步处理后作为副产品;

(2) 向步骤(1)所得滤渣中加入氨水和硫酸铵溶液,所得混合液充分搅拌浸出,氨水、硫酸铵和滤渣中的氧化锌和/或氢氧化锌反应生成硫酸锌铵络合物,选择性浸出锌,并得到具有脱硫活性的锌氨络合液;

(3) 向步骤(2)所得锌氨络合液与SO₂烟气反应,利用体系中锌氨络合物、氧化锌和/或氢氧化锌、氨水,协同强化脱除烟气中二氧化硫,得到脱硫母液和脱硫后的烟气;

(4) 所得脱硫母液中硫酸锌和氨水继续与脱硫后的烟气中的二氧化碳反应,实现烟气脱碳,固液分离,得到碱式碳酸锌和硫酸铵溶液,所得硫酸铵溶液部分返回步骤(3)循环用于配制锌氨络合液,部分进一步处理后作为副产品。

2. 根据权利要求1所述的高氯锌灰氨-硫铵法高效提锌耦合矿浆法烟气脱硫固碳的工艺,其特征步在于步骤(1)所述的高氯锌灰是将高炉瓦斯灰、瓦斯泥经火法还原挥发处理得到的产物。

3. 根据权利要求1所述的高氯锌灰氨-硫铵法高效提锌耦合矿浆法烟气脱硫固碳的工艺,其特征步在于步骤(1)所述的高氯锌灰中Zn \geq 10%,Cl \geq 0.1%。

4. 根据权利要求1所述的高氯锌灰氨-硫铵法高效提锌耦合矿浆法烟气脱硫固碳的工艺,其特征步在于步骤(1)中所述氨水为3%~28%的氨水,按固液比1(g):2-6(ml)的量加入,氨浸温度20-50℃。

5. 根据权利要求1所述的高氯锌灰氨-硫铵法高效提锌耦合矿浆法烟气脱硫固碳的工艺,其特征步在于步骤(2)中所述氨水为20%~28%的氨水,所述氨水和硫酸铵溶液的加入量为使所得混合液中氨、硫酸铵、锌的摩尔浓度比为28~38:4~10:1。

6. 根据权利要求1所述的高氯锌灰氨-硫铵法高效提锌耦合矿浆法烟气脱硫固碳的工艺,其特征步在于步骤(2)中所述氨水为20%的氨水,所述硫酸铵溶液的浓度为2mol/L,其加入量为使得高氯锌灰与加入的氨水、硫酸铵溶液的比例为1(g):2.5(ml):2.5(ml)。

7. 根据权利要求1所述的高氯锌灰氨-硫铵法高效提锌耦合矿浆法烟气脱硫固碳的工艺,其特征步在于步骤(2)中所述浸出时间为30~120min,浸出温度为20~40℃,搅拌强度为300~700 r/min。

8. 根据权利要求1所述的高氯锌灰氨-硫铵法高效提锌耦合矿浆法烟气脱硫固碳的工艺,其特征步在于步骤(3)中所述的SO₂烟气中O₂含量9-25%、SO₂浓度4000-6000mg/m³,气体流量300-600mL/min,处理温度为15-45℃。

一种高氯锌灰氨-硫铵法高效提锌耦合矿浆法烟气脱硫固碳的工艺

技术领域

[0001] 本发明属于工业固废资源化利用和烟气脱硫技术领域，具体涉及一种高氯锌灰氨-硫铵法高效提锌耦合矿浆法烟气脱硫固碳的工艺。

背景技术

[0002] 我国是世界钢铁大国，钢铁工业又是工业固体废物产生大户，以粗钢、生铁产量推算，世界钢铁行业的固体废物57%~67%集中在中国。高炉炼铁是产铁量占世界铁总产量95%以上的主导工艺。高炉炼铁过程中产生的低沸点的有色金属蒸气随着高炉煤气带出，经除尘器捕集而得粉尘称为高炉粉尘。干法和湿法除尘所捕集的粉尘分别称为高炉瓦斯灰和高炉瓦斯泥。

[0003] 2020年，我国高炉瓦斯灰产生量已高达 1000 万吨。高炉瓦斯灰的化学成分除铁和未燃烧完全的炭之外，还含有锌、铅、铋、铜、镉、锑、砷及碱金属氧化物。高炉瓦斯灰中含有大量锌、铜、铅等金属资源以及铋、镉等战略稀有金属，同时含有大量铅、镉等有害重金属，我国每年产生的高炉瓦斯灰含有锌、铅、镉等金属资源总量分别可达 100 万吨、10 万吨和 0.2 万吨，铅、镉等重金属共约 15 万吨。因而，高炉瓦斯灰既是处理处置难度最大的危废之一，又是利用价值极高的二次工业资源，其高效循环利用对保障资源安全有着重要作用。

[0004] 典型高炉瓦斯灰组成如表所示。按照锌含量的高低可分为低锌粉尘 ($Zn < 1\%$)、中低锌粉尘 ($1\% < Zn < 4\%$)、中锌粉尘 ($4\% < Zn < 8\%$)、中高锌粉尘 ($8\% < Zn < 20\%$)、高锌粉尘 ($Zn \geq 20\%$)，其中Zn的主要存在形式包括 ZnO 、 $ZnFe_2O_4$ 、 $ZnSiO_3$ 、 $ZnSO_4$ 、 $ZnCl_2$ 等。

[0005] 表1 典型高炉瓦斯灰综合成分

| 组分 | Zn | Pb | Fe | S | Bi | In | Sn | Cd | F | Cl |
|--------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| 含量 (%) | 10.00 | 2.20 | 28.00 | 3.00 | 0.30 | 0.02 | 0.37 | 0.03 | 0.31 | 2.00 |

目前，国内外高炉瓦斯灰的主要处理与利用技术包括返回铁矿烧结、选冶分离利用、湿法处理、火法处理、固化/稳定化处理等主要技术途径。返回烧结法是将高炉粉尘用于铁精矿的烧结配料，实现高炉粉尘循环利用，该方法可回收高炉粉尘中的铁和炭资源，但存在降低烧结率、Zn、Pb等易挥发金属元素堵塞管道等问题，且不适用于Zn含量 $> 1\%$ 的高炉瓦斯灰。选冶处理主要是采用磁选、重选等方法回收利用高炉瓦斯灰中的赤铁矿、磁铁矿，通过浮选回收利用粉尘中的以焦炭的形式存在碳，但该方法无法回收其中高价值的有色金属组分，分离有害重金属。固化稳定化处理主要是将高炉瓦斯灰与粘土混合，然后在高温下处理或者用于水泥原料，但无法回收利用有价金属，发挥其资源特性。

[0006] 火法处理方法主要有回转窑法、转底炉法、竖炉法、熔融炉法等，其原理是将高炉瓦斯灰进行高温还原焙烧，利用Zn、Pb、Cd等有色金属沸点较低的物性，将金属氧化物还原为蒸汽形式挥发进入烟气，在还原设备出口端再被氧化或冷凝分离。火法处理过程中铁被还原成低价铁或金属铁留在焙烧渣中，实现铁与Zn、Pb、Cd等有色金属的分离与富集和高炉

瓦斯灰减量化、资源化和无害化^[10]。火法富集获得的典型锌灰的化学组成如表2所示。分析结果表明,高炉瓦斯灰火法富集后主要成分为高氯锌灰,由于含氯量高,该锌灰无法直接通过酸浸法回收其中有价组分。

[0007] 表2 典型高氯锌灰化学组成

| 组分 | Zn | TFe | Cl | Pb | Cd | In |
|-------|-------|------|-------|------|------|------|
| 含量(%) | 43.03 | 4.15 | 23.15 | 5.19 | 0.09 | 0.07 |

湿法处理工艺利用金属氧化物易于溶于酸、碱、盐等溶液的性质,采用酸浸或碱浸方式,浸提其中的有价金属组分。酸性溶液浸出可有效分离锌,但铁等多种金属也会溶入浸出液中,浸出液后续处理难度大。利用锌灰中氧化锌含量高的特性,且易与酸性物质作用的原理,可将锌灰配制成矿浆,作为湿法烟气脱硫的脱硫剂,既可降低脱硫成本,又可有效浸出锌灰中的锌等金属元素,降低酸消耗。采用酸浸法,除了Zn之外,锌灰/瓦斯灰中Cd、Al、Mn、Fe、As、Sn、Ni等金属均能进入液相,后续净化除杂工艺复杂,锌回收率较低,成本较高。

[0008] 碱浸作为含锌物料的重要湿法处理方法,对设备的浸蚀程度轻,在处理高炉瓦斯灰及其锌灰等物料时,具有对锌、碱金属等杂质元素的浸出速率较快,浸出过程浸出剂的选择性好,铁、碳、钙等对炼铁有益的元素不被浸出等优点。高炉瓦斯灰碱法浸出工艺主要包括NaOH法、氨水法、氨-铵盐法等。氢氧化钠法存在药剂成本高、浸出渣利用困难限制了其推广与应用;单一氨水法,存在氨的挥发量大、利用率低、环境污染严重等问题。目前处理高炉瓦斯灰及其火法处理回收锌灰中的有价金属,采用最多的是氨-铵盐法,具体包括氨-硫酸铵法、氨-氯化铵法、氨-碳酸氢铵法和氨-碳酸铵法等。ALGUACIL 等发现氨/铵盐浸出锌时,锌通过与浸出剂中的配体氨配位形成稳定的 $[Zn(NH_3)_n]^{2+}$ (n=1、2、3、4)多配位物种,进而达到选择性浸出的目的。氨-碳酸氢铵法和氨-碳酸铵法具有浸剂容易再生的特点,但存在加压下净化除杂及产品质量不易保证的缺点;氨-氯化铵法的锌浓度低,且对设备的防腐要求较高,能耗大,浸出剂再生困难。而氨-硫酸铵法避免了上述问题。

[0009] 采用回转窑等火法还原挥发处理高炉瓦斯灰过程中,排放大量焙烧烟气,烟气中SO₂浓度高达2000-5000mg/m³,CO₂浓度>20%,既需要脱硫又需要脱碳。焙烧烟气治理通常采用石灰石-石膏法,治理成本高,脱硫石膏重金属污染严重,处置困难;而常规氨法脱硫氨消耗量大,二次污染严重,未见用于高炉瓦斯灰焙烧烟气脱硫的报道;以锌灰为脱硫剂的氧化锌湿法既可降低脱硫成本,又可有效浸出锌灰中的锌等金属元素,降低酸消耗,但浸出过程对锌以外的其他金属元素选择性差,且锌灰中氯元素含量高,导致脱硫母液组成复杂,难以采用电解提锌等工艺进行后续处理利用。

[0010] 综上所述,采用氨-硫酸铵湿法浸出锌灰,以氨水和硫酸铵为浸出剂,可高选择性浸出锌;采用以锌灰为脱硫剂的氧化锌湿法可就地取材,低成本实现烟气脱硫,但实际应用受制于锌灰中的高氯含量和脱硫母液的复杂性。

发明内容

[0011] 针对目前高炉瓦斯灰组分复杂,有价和有害元素含量波动大、分离纯化难度大、分离过程二次污染严重,焙烧处理后产生含有大量氧化锌及In、Ge等稀贵金属,且氯含量较高的锌灰,既是冶金行业普遍存在的危险废物,又是潜在利用价值极高的二次资源的问题,本发明的目的在于提出了一种兼具氧化锌湿法脱硫、氨法脱硫、氨法及酸法浸出提锌优势的

高氯锌灰锌氨络合法烟气脱硫耦合有价值组分分离回收新思路,以氨水脱除锌灰锌中的氯杂质,制备锌氨络合液用于烟气脱硫脱碳,同时有效分离利用锌灰中有价值组分的新方法。本发明主要针对高氯锌灰的氨浸脱氯机理及效率、基于锌灰的锌氨络合液构建及提锌除杂机制、锌氨络合烟气脱硫机理及强化途径、脱硫母液有价值元素的碳酸化定向与利用等四方面的关键工程科学问题开展研究。研究成果可为钢铁及有色行业提供既可低成本实现烟气脱硫,又可高效资源化利用冶炼烟尘的新途径。

[0012] 本发明目的是这样实现的,所述高氯锌灰氨-硫酸法高效提锌耦合矿浆法烟气脱硫固碳的工艺,包括以下步骤:

(1) 向待处理高氯锌灰中加入氨水,充分混合进行氨浸脱氯,锌灰中的氯以氯化铵的形式进行脱除,之后进行固液分离得到滤渣和滤液,所得滤液经过进一步处理后作为副产品;

(2) 向步骤(1)所得滤渣中加入氨水和硫酸铵溶液,所得混合液充分搅拌浸出,氨水、硫酸铵和滤渣中的氧化锌和/或氢氧化锌反应生成硫酸锌氨络合物,选择性浸出锌,并得到具有脱硫活性的锌氨络合液;

(3) 向步骤(2)所得锌氨络合液中通入SO₂烟气,利用络合液中锌氨络合物、氧化锌和/或氢氧化锌、氨水,协同强化脱除烟气中二氧化硫,得到脱硫母液和脱硫后的烟气;

(4) 所得脱硫母液中硫酸锌和氨水继续与脱硫后的烟气中的二氧化碳反应,实现烟气脱碳,固液分离,得到碱式碳酸锌和硫酸铵溶液,所得硫酸铵溶液部分返回步骤(3)循环用于配制锌氨络合液,部分进一步处理后作为副产品。

[0013] 优选的,步骤(1)所述的高氯锌灰是将高炉瓦斯灰、瓦斯泥等高炉粉尘经火法还原挥发处理得到的。

[0014] 优选的,步骤(1)所述的高氯锌灰中Zn≥10%,Cl≥0.1%。

[0015] 优选的,步骤(1)所述的高氯锌灰中Zn≥40%,Cl≥10%。

[0016] 优选的,步骤(1)中所述氨水为3%~25%的氨水,按固液比1(g):2-6(ml)的量加入,氨浸温度20-50℃。

[0017] 优选的,步骤(2)中所述氨水和硫酸铵溶液的加入量为使所得混合液中氨、硫酸铵、锌的摩尔浓度比为28-38:4-10:1。

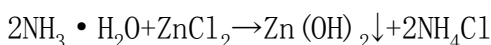
[0018] 优选的,步骤(2)中所述氨水为20%的氨水,所述硫酸铵溶液的浓度为2mol/L,加入量为使得高氯锌灰与加入的氨水、硫酸铵溶液的比例为1(g):2.5(ml):2.5(ml)。

[0019] 优选的,步骤(2)中所述浸出时间为30-120min,浸出温度为20-40℃,搅拌强度为300-700 r/min。

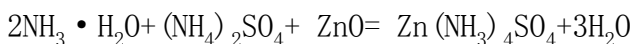
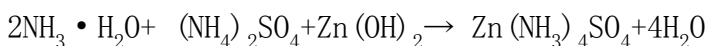
[0020] 优选的,步骤(3)中所述的SO₂烟气中O₂含量9-25%、SO₂浓度4000-6000mg/m³,气体流量400-600mL/min,反应温度为25-50℃。

[0021] 本发明所涉及到的部分化学反应如下:

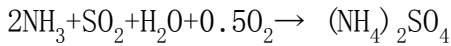
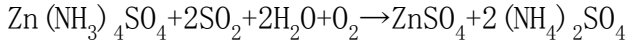
1) 高氯锌灰脱氯原理



2) 氨水-硫酸铵溶液浸出含锌物料中锌元素反应原理



3) 锌氨络合液脱硫原理



4) 碱式碳酸锌制备原理



与现有技术相比,本申请的有益效果:

1、本发明利用含硫烟气氧化锌法脱硫,氨法脱硫、脱碳的优势,利用氨对高炉瓦斯灰焙烧产物中锌的选择性浸出特性,避免了高炉瓦斯灰焙烧产物中其他重金属在湿法脱硫过程中的溶出,为提高锌产品质量奠定了良好基础;高炉瓦斯灰焙烧中主要成分经过选择性浸出后,In、Ge等稀贵金属得到富集,为稀贵金属的回收利用创造了条件;瓦斯灰焙烧锌灰经过氨浸脱氯后,锌铵络合母液用于焙烧烟气脱硫,脱硫反应由非均相变为均相,大幅提高了脱硫效率;脱硫母液可同时捕集烟气中 CO_2 ,碳酸化母液中硫酸锌为碱式碳酸锌沉淀,实现高炉瓦斯灰中锌资源的低成本高效回收。

附图说明

[0022] 图1 为本发明的技术思路图。

具体实施方式

[0023] 下面结合实施例对本发明作进一步的说明,但不以任何方式对本发明加以限制,基于本发明教导所作的任何变换或替换,均属于本发明的保护范围。

[0024] 实施例1

首先进行锌浸出实验,配置不同比例的氨水、硫酸铵和次氧化锌的混合液150 mL并置于烧杯;设置恒温水浴磁力搅拌锅, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$, $r=700\text{ r/min}$;烧杯放入水浴锅待温度升到 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 计时启动磁力搅拌 $t=60\text{ min}$ 结束,再经过真空抽滤除去渣获得锌氨络合液,具体如下表3;

表3 不同比例下混合溶液锌浸出率

| 序号 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{g}$ | 氨水/mL | 次氧化锌/g | η_{Zn} |
|----|---------------------------------------|-------|--------|--------------------|
| 1 | 13.21 | 29.94 | 11.13 | 58.62% |
| 2 | 13.21 | 29.94 | 5.57 | 83.77% |
| 3 | 13.21 | 29.94 | 2.78 | 97.89% |

由数据可知,第三组 $c(\text{NH}_3) : c(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 4.5:1$; $c(\text{NH}_3) : c(\text{ZnO}) = 33:1$; $c((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) : c(\text{ZnO}) = 7.4:1$ 。其混合溶液在此条件下次氧化锌的浸出率 $>95\%$,满足回收锌的要求。

[0025] 实施例2

待处理高氯锌灰包括以下成分:Pb2.75%、Zn54.80%、Fe3.47%、Cl10.92%、Cd0.48%、S1.10%;

(1) 向待处理高氯锌灰中按固液比1(g):3(ml)的量加入工业氨水,常温下充分混合进行氨浸脱氯,锌灰中的氯以氯化铵的形式进行脱除,之后进行固液分离得到滤渣和滤液,所得滤液经过进一步处理后即可作为副产品;此处高氯锌灰中氯的去除率为98.9%;

(2) 向步骤(1)所得滤渣中加入氨水和硫酸铵溶液,所述氨水为28%的氨水,所述氨水和硫酸铵溶液的加入量为使所得混合液中氨、硫酸铵、锌的摩尔浓度比为28:4:1;所得混合液充分搅拌浸出,浸出时间为120min,浸出温度为40℃,搅拌强度为700 r/min,氨水、硫酸铵和滤渣中的氧化锌和/或氢氧化锌反应生成硫酸锌铵络合物,选择性浸出锌,并得到具有脱硫活性的锌氨络合液;此处高氯锌灰中锌的浸出率为97.2%;

(3) 向步骤(2)所得锌氨络合液中通入SO₂烟气,利用络合液中锌氨络合物、氧化锌和/或氢氧化锌、氨水,协同强化脱除烟气中二氧化硫,得到脱硫母液和脱硫后的烟气;所述的SO₂烟气中O₂含量15%、SO₂浓度4000 mg/m³,气体流量300 mL/min,处理温度为15℃。此处烟气中SO₂净化效率稳定达到99.5%;

(4) 所得脱硫母液中硫酸锌和氨水继续与脱硫后的烟气中的二氧化碳反应,实现烟气脱碳,固液分离,得到碱式碳酸锌和硫酸铵溶液,所得硫酸铵溶液部分返回步骤(3)循环用于配制锌氨络合液,部分进一步处理后作为副产品。此处烟气中CO₂捕集效率稳定达到98.1%;所得副产品经结晶处理得到合格化工产品。

[0026] 实施例3

待处理高氯锌灰包括以下成分:Pb2.76%、Zn57.00%、Fe2.21%、Cl11.13%、Cd0.26%、S0.62%;

(1) 向待处理高氯锌灰中按固液比1(g):6(ml)的量加入3%氨水,充分混合进行氨浸脱氯,锌灰中的氯以氯化铵的形式进行脱除,之后进行固液分离得到滤渣和滤液,所得滤液经过进一步处理后作为副产品;氨浸温度40℃;此处高氯锌灰中氯的去除率为98.0%;

(2) 向步骤(1)所得滤渣中加入20%的氨水和硫酸铵溶液,所述氨水和硫酸铵溶液的加入量为使所得混合液中氨、硫酸铵、锌的摩尔浓度比为38:10:1,所得混合液充分搅拌浸出,所述浸出时间为30min,浸出温度为20℃,搅拌强度为300r/min,氨水、硫酸铵和滤渣中的氧化锌和/或氢氧化锌反应生成硫酸锌铵络合物,选择性浸出锌,并得到具有脱硫活性的锌氨络合液;此处高氯锌灰中锌的浸出率为98.9%;

(3) 向步骤(2)所得锌氨络合液中通入SO₂烟气,利用络合液中锌氨络合物、氧化锌和/或氢氧化锌、氨水,协同强化脱除烟气中二氧化硫,得到脱硫母液和脱硫后的烟气;所述的SO₂烟气中O₂含量25%、SO₂浓度6000mg/m³,气体流量600mL/min,处理温度为20℃。此处烟气中SO₂净化效率稳定达到99.8%;

(4) 所得脱硫母液中硫酸锌和氨水继续与脱硫后的烟气中的二氧化碳反应,实现烟气脱碳,固液分离,得到碱式碳酸锌和硫酸铵溶液,所得硫酸铵溶液部分返回步骤(3)循环用于配制锌氨络合液,部分进一步处理后作为副产品。此处烟气中CO₂捕集效率稳定达到98.2%;所得副产品经结晶处理得到合格化工产品。

[0027] 实施例4

待处理高氯锌灰包括以下成分:Pb2.78%、Zn54.47%、Fe3.23%、Cl10.80%、Cd0.13%、S0.75%;

(1) 向待处理高氯锌灰中按固液比1(g):2(ml)的量加入25%氨水,充分混合进行氨浸脱氯,锌灰中的氯以氯化铵的形式进行脱除,之后进行固液分离得到滤渣和滤液,所得滤液经过进一步处理后作为副产品;氨浸温度25℃;此处高氯锌灰中氯的去除率为98.1%;

(2) 向步骤(1)所得滤渣中加入20%的氨水和硫酸铵溶液,所述氨水和硫酸铵溶液

的加入量为使所得混合液中氨、硫酸铵、锌的摩尔浓度比为33.3:7.4:1,所得混合液充分搅拌浸出,所述浸出时间为60min,浸出温度为25℃,搅拌强度为400 r/min,氨水、硫酸铵和滤渣中的氧化锌和/或氢氧化锌反应生成硫酸锌铵络合物,选择性浸出锌,并得到具有脱硫活性的锌氨络合液;此处高氯锌灰中锌的浸出率为97.9%;

(3)向步骤(2)所得锌氨络合液中通入SO₂烟气,利用络合液中锌氨络合物、氧化锌和/或氢氧化锌、氨水,协同强化脱除烟气中二氧化硫,得到脱硫母液和脱硫后的烟气;所述的SO₂烟气中O₂含量20%、SO₂浓度5000mg/m³,气体流量400mL/min,处理温度为25℃。此处烟气中SO₂净化效率稳定达到99.6%;

(4)所得脱硫母液中硫酸锌和氨水继续与脱硫后的烟气中的二氧化碳反应,实现烟气脱碳,固液分离,得到碱式碳酸锌和硫酸铵溶液,所得硫酸铵溶液部分返回步骤(3)循环用于配制锌氨络合液,部分进一步处理后作为副产品。此处烟气中CO₂捕集效率稳定达到98.7%;所得副产品经结晶处理得到合格化工产品。

[0028] 实施例5

待处理高氯锌灰包括以下成分:Pb2.60%、Zn55.37%、Fe3.55%、Cl11.01%、Cd0.19%、S0.86%;

1) 锌灰脱氯。在反应器中加入20g高氯锌灰和质量分数为5%的氨水,控制反应温度为40℃、搅拌速度为200r/min、反应时间1小时,反应完全后取出反应物过滤分离得到含锌滤渣(含氢氧化锌)和氯化铵溶液。高氯锌灰中氯的去除率为98.5%;

2) 锌铵络合液制备。在反应器中加入含锌滤渣和50mL浓度为20%的氨水、50mL浓度为2mol/L硫酸铵溶液,搅拌速度为300r/min,在温度40℃条件下进一步浸锌1小时,反应完全后过滤浆液,得到锌氨络合液。高氯锌灰中锌的浸出率为94%;

3) 锌铵络合液脱硫。在反应器中加入100mL锌氨络合液,通入含SO₂模拟气,其中N₂含量79%、O₂含量20%、SO₂浓度5000mg/m³,气体流量500mL/min,反应温度为40℃,含硫烟气与锌氨络合液反应后排放。烟气中SO₂净化效率稳定达到99%;

4) 脱硫母液捕碳。脱硫反应完成后,向反应器中通入CO₂,其中N₂含量70%、O₂含量10%、CO₂含量20%、气体流量500mL/min,反应温度为40℃,CO₂与脱硫后母液反应后排放。烟气中CO₂捕集效率稳定达到98%;

5) 脱碳母液回收锌。脱碳后母液经分离可分别获得碱式碳酸锌沉淀和硫酸铵母液,经结晶处理可得到合格化工产品,检测结果表明产品质量达到工业级产品质量标准。

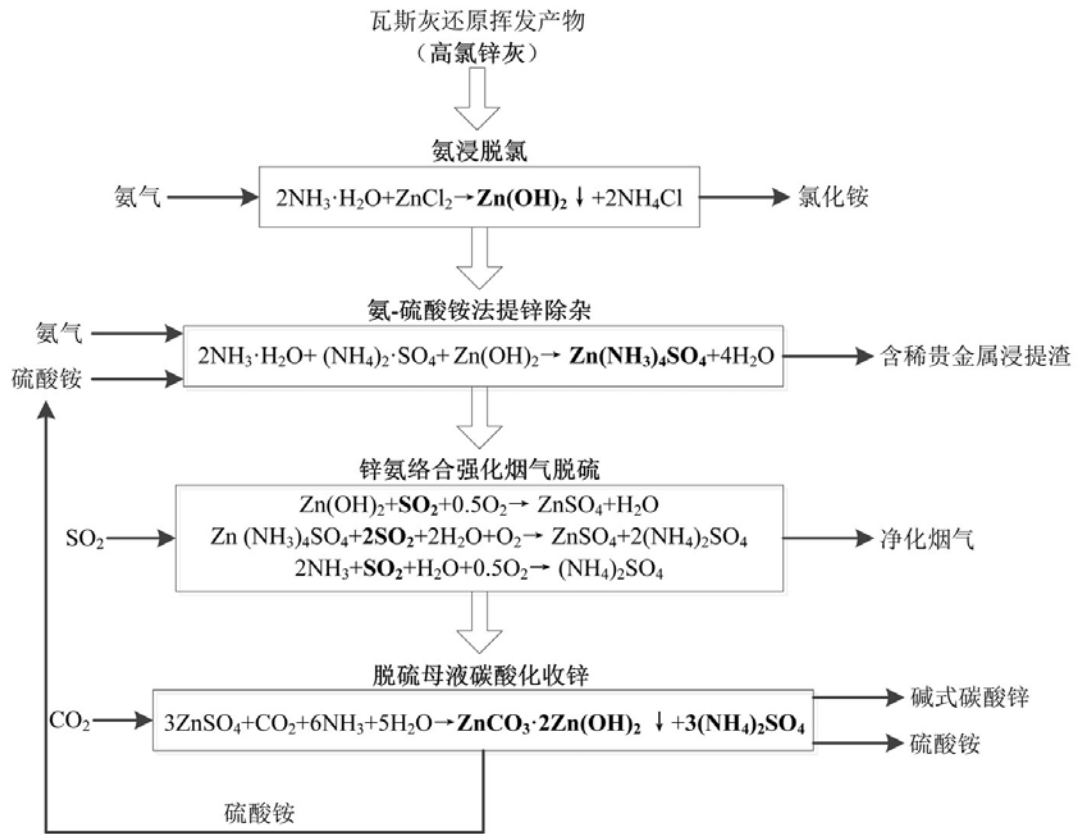


图1