

# 湘西地区锰渣污染及防治措施

沈 华

(长沙环境保护职业技术学院 工程系,湖南 长沙 410004)

**摘要:**通过对湖南省湘西地区49家锰制品生产企业生产工艺及锰渣处理的调查研究,剖析了企业发展的环境制约因素,为中小民营企业可持续发展提出了防治锰渣污染的措施及建议,对全省及国内其它地区的锰渣污染防治有较好的启迪和借鉴。

**关键词:**锰渣污染;防治;对策

**中图分类号:**X7 **文献标识码:**C **文章编号:**1002-4336(2007)02-0046-04

湖南省锰资源居全国第2位,多年来锰矿开采量及锰制品业在全国处于领先地位,但生产后的锰渣一直未能得到妥善处理处置,锰渣尾矿坝占地面积大、对周边环境影响大,尤其是锰渣污染地表水、地下水及土壤,已造成了严重的环境污染。2003年全省固废统计单项污染物排放量前10位的企业有5家为锰渣排放大户<sup>[1]</sup>,虽然含锰废渣未列入《国家危险废物名录》,但其渣中含铅、镉、锌等对土壤、作物及水环境的影响已突出显现,尤其在湘西地区锰业<sup>[2]</sup>生产对相关流域水质产生了严重污染,锰渣造成清水江、兄弟河等相关水域中锰、氨氮、六价铬和COD等污染因子超标,水质功能下降。本次调查研究中以湘西地区中小民营企业锰废渣的产生及处理处置情况为例,重点调查了解锰渣的处理处置现状。

## 1 生产工艺

本次调查的湘西自治州49家电解锰<sup>[3]</sup>生产企业,目前电解锰生产主要工序包括原料准备工序、制液工序和电解工序。

生产工艺流程简述如下:

### (1) 原料准备工序

原料工序主要作用是准备生产所用原料,如碳酸锰矿粉、硫酸和液氨等。

### (2) 制液工序

制液工序主要由浸出、氧化、中和、净化(由粗滤、净化和精滤)组成。

### (3) 电解工序

电解后经过短时钝化,接着进行漂洗、剥离、烘干和整装,即可得金属锰产品。

上述生产过程中除有大量含锰等废水需进行污染治理外,本工程主要废渣为锰渣,一般排放系数为单位产品排放锰渣7t左右,由于生产工艺过程中需加入重铬酸钾,因此废渣中含大量铬,一般排放系数为单位产品排放铬渣约0.05t。

## 2 环境现状监测

为调查锰渣对周围水环境的影响,2005年对相关企业的锰渣及锰渣库内的积水(渗水)水质进行监测分析,分析结果见表1和表2。

表1 锰渣成分分析结果 %

项目	含量	项目	含量
有机质	5~7	Zn	0.0075~0.0112
N	0.95~1.4	Pb	0.0114~0.0166
P	0.95~1.4	Mt	0.0011~0.0012
K	0.57~0.63	Cu	0.0050~0.0054
Ca	12	As	0.001~0.002
Mg	3	Se	0.0031~0.0033
S	8~11	Ge	$2.2 \times 10^{-5}$
Si	13	Co	0.0042~0.0064
Mn	3	—	—
Fe	2.3	—	—
O	25	—	—

监测结果显示:锰渣成分复杂,不仅含有机质和氮、磷、钾等元素,还含有锌、铅、铜、砷等危险废物名

收稿日期:2007-03-20

基金项目:湖南省省级环保专项资金项目(湘财建指[2005]150号)

作者简介:沈华(1961-),女,安徽淮北人,高级工程师,多年从事环境质量研究及环境影响评价工作,电话:13975879684, E-mail:shhpk@126.com.

录中的因子。

锰弃渣堆场的锰渣经降水的冲刷、浸泡后,锰渣库内的积水(渗水)水质分析结果见表2。

表2 渣库积水水质分析结果 mg/L

项目	甲渣库	乙渣库	污水综合排放标准(一级)
pH	6.85	7.08	6~9
SS	309	48.75	100
NH <sub>3</sub> <sup>-</sup> N	402.5	795.77	15
COD <sub>Cr</sub>	1 900	100	100
Cr <sup>6+</sup>	0.004	0.004	0.5
Mn	531	531	2.0
Pb	0.392	0.392	1.0
Zn	0.207	0.207	2.0
Cd	0.037	0.037	0.1

监测结果表明,锰渣库渗水的水质极差, Mn、NH<sub>3</sub><sup>-</sup>N、SS、COD、Cd等污染物超过《污水综合排放标准》GB 8978-1996一级标准。

在对4家锰制品生产企业的电解锰渣进行浸出试验,监测样品为4个企业的压滤渣,监测指标6个,分别为总锰、总铅、总镉、总锌、总铜和砷,其中总铅的浓度范围为0.256 00~0.339 00 mg/L,均值为0.301 25 mg/L;总镉的浓度范围为0.037 00~0.055 00 mg/L,均值为0.044 50 mg/L;总锌的浓度范围为0.059 0~0.158 0 mg/L,均值为0.108 2 mg/L;总铜的浓度均为0.100 00 mg/L;砷的浓度范围为0.001 0~0.005 1 mg/L,均值为0.003 4 mg/L,本次监测鉴别上述物质的浓度均低于《危险废物鉴别标准——浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-1996)中的浸出毒性鉴别值,总锰的浓度范围为1 208.000~1 542.000 mg/L,均值为1 381.000 mg/L,分析结果详见表3。

表3 浸出液分析结果统计表 mg/L

分析项目	总 锰	总 铅	总 镉
锰 渣	1 208.000~ 1 542.000	0.256 00~ 0.339 00	0.037 00~ 0.055 00
平均值	1 381.000	0.301 25	0.044 50
执行标准	—	3	0.3
分析项目	总 锌	总 铜	砷
锰渣	0.059 0~ 0.158 0	0.100 00	0.001 0~ 0.005 1
平均值	0.108 2	0.100 00	0.003 4
执行标准	50	50	1.5

由表3浸出液分析结果可知,锰渣无腐蚀性、无浸出毒性,属于一般工业固体废弃物(Ⅱ类)。

为进一步了解锰渣对周边河流域的影响和重金属的沉积状况,现将花垣河流域河床(底泥)与洞庭湖水系沅江河床沉积物(底泥)进行比较,其分析结果见表4。

表4 河床沉积物(底泥)监测结果 mg/kg(干)

采样断面	锰	铅	锌	镉	
花垣河流域	红卫电站	3 151.081	85.277	123.047	3.637 9
	虎渡口	1 906.218	52.038	115.189	2.599 4
	双溶滩	4 700.213	149.330	1 846.289	76.980 8
	狮子桥	5 555.556	180.184	2 236.376	89.596 6
	均值	468.7	20.0	91.7	0.33
沅江背景值	范围	190.5~ 746.9	13.3~ 29.8	51.4~ 127.1	0.08~ 0.76

注:沅江背景值取值洞庭湖水系沅江河床沉积物(底泥)。

分析结果显示:

虎渡口底泥:该断面处于花垣河上游,该上游水质较好,底泥中锰含量为1 906.218 mg/kg(干),铅52.038 mg/kg(干),锌115.189 mg/kg(干),镉2.599 4 mg/kg(干),但仍分别高于洞庭湖水系沅江河床沉积物背景值的4.07,2.60,1.26,7.88倍。

红卫电站底泥:由于该断面上游的重金属污染物的沉积,及电站大坝的阻截,在该断面锰、铅、锌、镉的沉积较多,分别为3 151.081 mg/kg(干)、85.277 mg/kg(干)、123.047 mg/kg(干)、3.637 9 mg/kg(干),分别为背景值的6.72,4.26,1.34,11.02倍。

狮子桥底泥:该断面处是花垣河及兄弟河汇合后的下游,“两河”水质中重金属污染物在狮子桥电站大坝的阻截下,大量沉积,底泥中锰、铅、锌、镉分别为5 555.556 mg/kg(干)、180.184 mg/kg(干)、2 236.376 mg/kg(干)、89.596 6 mg/kg(干),分别为背景值的11.85,9.00,24.34,706.89倍。

双溶滩底泥:双溶滩位于狮子桥下游,由于在狮子桥电站的阻截作用下,双溶滩断面重金属的沉积有所减少,底泥中锰、铅、锌、镉<sup>[4-5]</sup>含水量量分别为4 700.213 mg/kg(干)、149.330 mg/kg(干)、1 846.289 mg/kg(干)、76.980 8 mg/kg(干),分别为背景值的10.03,0.25,20.10,233.30倍。

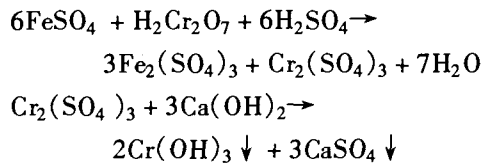
上述监测结果显示,花垣河流域河流底泥已受到了锰渣中的锰及其中的铅、锌、镉因子的污染。

由于国家对环保的重视,对区域锰污染进行集

中整治,集中整治阶段主要是对涉锰企业的含锰废水进行处理,电解锰生产中含铬废水主要含六价铬,六价铬毒性很大,具有致癌作用,对人体的健康和植物的生长都有严重危害,且铬对人体的危害是潜在的,能在体内累积引起疾病。六价铬通常以铬酸盐和重铬酸盐的形式存在。目前,对含铬废水的处理主要采用生物法、离子交换法、化学还原法、电解法、化学沉淀法、电渗析法和吸附法。

目前电解锰企业处理含铬废水基本上采用还原—沉淀工艺。由于六价铬无论在酸性环境还是在碱性环境中都以稳定的离子存在,且高价铬离子毒性大于低价铬离子,所以不能像其他金属一样用简单的氢氧化物沉淀法除去,需将六价铬还原成三价铬,再用碱中和,使铬生成氢氧化铬沉淀,从而使六价铬从水中去除。还原剂优选硫酸亚铁。利用硫酸亚铁作还原剂,其优点是药剂来源广、成本低,其投加量为  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} : \text{Cr}^{6+} = 18 \sim 30 : 1$ 。该技术成熟、工艺可行,在电解锰行业废水治理中大量使用。

主要处理反应为:



加碱中和方式大致分为两类,一类是在废水处理时加石灰处理;另一类是在废水中加氢氧化钠处理,其区别在于加石灰废渣产生量更多,而加氢氧化钠则成本更高一些。经两种工艺路线处理后的废水六价铬均可达标排放,废水中的铬转化为铬渣。铬渣属危险固体废物<sup>[2],[5]</sup>。

2005 年在对花垣县一家经济效益和环境治理做得较好锰业公司的含铬废渣进行浸出试验,共监测指标 6 个,分别为总锰、总铅、总镉、总锌、总铜和砷,其中总铅的浓度为 0.165 00 mg/L;总镉的浓度为 0.021 00 mg/L;总锌的浓度为 0.020 0 mg/L;总铜的浓度为 0.100 00 mg/L;砷的浓度为 0.000 1 mg/L,总锰的浓度为 1 134.000 mg/L,见表 5。

表 5 铬渣浸出液监测分析结果

分析项目	mg/L					
	总锰	总铅	总镉	总锌	总铜	砷
铬渣	1 134.000	0.165 00	0.021 00	0.020 0	0.100 00	0.000 1
超标倍数(倍)	—	0	0	0	0	0
执行标准	—	3	0.3	50	50	1.5

监测结果显示,铬渣浸出液中总铅、总镉、总锌、总铜和砷的浓度均低于《危险废物鉴别标准——浸出毒性鉴别》(GB 5085.3 - 1996)中的浸出毒性鉴别值。

若按企业生产建设规模满负荷生产。(目前有少数生产厂家未达到设计生产能力),则年产生锰废渣量为 300 多万 t,按吨产品产铬渣 0.05 t 计,则年新增铬渣约 15 t,历年累积量则非常可观。同时锰渣及铬渣中所含的总铅、总镉、总锌、总铜和砷等物质,虽然在本次浸出毒性鉴别实验中其浸出液浓度低于《危险废物鉴别标准——浸出毒性鉴别》(GB 5085.3 - 1996)中的浸出毒性鉴别值。但历年累积量及在环境中是否迁移转化仍不可忽视。花垣河流域底泥中锰、铅、锌、镉明显高于对照水域,其污染源除生产废水外,生产废渣应是重要的另一污染源。被列入督查的 49 家锰制品生产企业,虽然锰渣的处理正按照环境影响评价的要求进行,但含铬废渣目前各企业仅是相对集中堆放,存在极大的环境安全

隐患。若不尽快进行资源化利用及无害化处理,则锰渣等污染将成为湘西州锰业生产的环境制约因素。

### 3 锰渣污染防治措施及建议

(1) 对企业产生的锰渣应分类处理,电解后产生的阳极泥含锰量高,可作为  $\text{MnO}_2$  生产厂家的原料,应回收综合利用。精滤工序产生的硫化残渣含硫量高,可外卖综合利用。

(2) 锰渣场的建设要严格按照《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》的有关规定,渣场卫生防护距离不得小于 500 m;做好渣场场底及周边的防渗处理,严禁渗漏液污染源及土壤;渣场堆存的锰渣达到设计标高后,应及时逐层覆土、压实并绿化。

(3) 为防止雨水径流进入渣场内,避免渗滤液量增加和滑坡,渣场周边要设置导流渠;在渣场的下游要设置水质监控井,定期监测地下水质的变化情况。

(4) 在锰渣坝下游应建渗滤液收集装置,并把废渣渗滤液引入生产废水处理池(或回用池),禁止渗滤液直接外排。

(5) 为避免渣场内积水过多,减小渗滤液收集装置的负荷,避免污染地下水,在生产过程中严禁用水直接冲洗压滤机滤布,经压滤机压滤过后的废渣含水率不得大于 30%。

(6) 现有锰渣堆存场,如确认渣场未造成地下水污染,则对渣场已填满的区域及时覆土、绿化,对仍需继续使用的区域采取有效的防渗措施。

(7) 对现有的渣场要设监测井,对渣场周围地下水进行监测,根据监测结果,若确认已造成地下水污染,则渣场要停止使用,并应采取补救措施,消除污染,并承担相应的法律责任。

(8) 湖南省环境保护局及下属相关机构和部门,应在政策、资金和技术上给予扶持和帮助,督促湘西自治州环境保护局组织协调含铬废渣的安全处理处置,各级环境保护行政主管部门应积极帮助企业研究无铬钝化工艺或含铬废水处理工艺,实现“清洁生产”,从源头上减少或消除铬废渣的产生。

(9) 现有的含铬废渣,属于危险废物。严禁混入锰渣或生活垃圾之中,必须严格按照危险废物的处理处置方法进行,湘西自治州环境保护局应合理规划含铬废渣贮存场所,方便各电解锰企业的铬废渣统一收集,集中处理。对铬废渣贮存场所的选址建设必须符合《危险废物贮存污染控制标准》(GB 18597-2001)的要求,暂时存放于各企业内的铬废渣也应参照该标准执行,严禁露天堆放。防止污染事故的发生。同时应积极探索含铬废渣的回收及综合利用途径,化害为利。

(10) 建议湖南省环境保护局将锰渣的管理作为全省的特征固体废物纳入危险废物的管理体系之中,在已实施的环境保护“三同时”(同时设计、同时施工、同时投产)的保证金基础上,针对电解锰行业制定出可操作性强的环境生态恢复保证金制度,由湘西自治州环境保护局负责收取并监督企业负责实施,该笔专款专项用于环境保护和生态恢复的建设。

(11) 省、市、县三级环境保护局对目前 44 家电解锰生产企业投入的近 2 个亿的污染治理资金,应帮助企业用好获得最大的收益。在各相关企业进行污染治理投资,如废水处理装置及渣库、渣坝的修建中,应督促企业委托具有相关资质的设计和施工单位设计和建设,避免浪费。

湘西自治州的电解锰行业已经成为当地经济的支柱产业之一,各级政府应帮助和扶持涉锰企业开展产品的深加工提高其产品的附加值。同时对固体废物的回收利用及污染治理尤其是危险铬废渣应统一收集,集中处理。确保“十一五”期间区域及流域不再因电解锰生产造成环境污染,并逐步恢复湘西山青水秀的自然风貌。

#### 参考文献:

- [1] 湖南省环境保护局. 湖南省环境统计年报[R]. 湖南:湖南省环境保护,2003.
- [2] 化学工业部环境保护设计技术中心站. 化工环境保护设计手册[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [3] 国家发展和改革委员会. 电解金属锰企业准入条件[R]. 北京:国家发展和改革委员会,2006.
- [4] 国家环境保护总局科技标准司. 危险废物污染防治技术指南[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [5] 国家环境保护总局危险废物管理培训与技术转让中心. 危险废物管理与处置技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

## Pollution of Mn - dregs and Measurement in Xiangxi Region

SHEN Hua

(*Environmental Engineering Department of Changsha Environmental Protecting & Vocational Technology College, Changsha, Hunan 410004, China*)

**Abstract:** This article has an investigation into 49 manganese manufacturers and their technology in production, including how to deal with manganese dregs. It analyses the restricted factors to develop enterprises, also proposes some measurements and suggestions for middle or small - type enterprises to develop in preventing from pollution. It sets a good example in this province or other regions to prevent manganese dregs from pollution.

**Key words:** pollution of Mn dregs; prevent; measurement