

电解金属锰生产中的污染问题及对策研究

胡武洪

(长江师范学院.化学及环境科学系,重庆 涪陵 408003)

摘要: 电解金属锰生产中,工业废弃物排放量大,成分复杂,直接排放严重污染环境。本文以重庆秀山电解金属锰为例,调查了电解金属锰工业生产中的污染问题,并从措施、规划、循环经济理念、管理、教育等方面研究提出了实现电解金属锰工业可持续发展的对策。

关键词: 电解锰;可持续发展;对策

Study and Countermeasure of the pollution problems from Electrolytic Manganese Production Precession

HU Wu-hong

(The Department of Chemistry & Environmental science Yangtze Normal university, Fuling Chongqing 408000)

Abstract: During the production of electrolytic metal manganese, the quantity of discharged industrial waste is very large and the components of waste are complicated. It would pollute environment seriously to discharge the waste directly without any treatment. In this article, the pollution problems in the production of electrolytic metal manganese in Chongqing Xiushan are investigated, and the countermeasures of sustainable development of electrolytic metal manganese industry are put forward according to the researches of several aspects such as measures, projects, circular economy, management, education and so on.

Key words: EMM industry; sustainable development; countermeasure

经过近半个世纪的发展,我国已成为全球最大的电解锰生产国、消费国、出口国^[1]。电解金属锰作为一种重要的冶金、化工原材料,为我国工业快速发展做出了较大贡献。但电解锰工业也属于资源、能源消耗高,环境污染重的工业行业。日本、美国等发达国家从节约能源和保护环境的角度出发,靠市场和行政手段纷纷关停已有生产企业。我国是发展中的大国,不但不可能效仿发达国家的关停模式,而且还应该借此机会将电解锰工业做强做大,以满足市场需求、增加就业机会、促进经济发展。

纵观电解锰工业发展现状,我国拥有一定的锰矿资源和电力资源,较强的工程技术人员队伍并开发了拥有全部知识产权的适合我国锰矿资源品质的电解锰生产工艺技术,拥有丰富的廉价劳动力和广阔的国内市场,这些都是我国电解锰工业可持续发展的有利条件。但无序发展、市场混乱、乱采滥挖、环境污染等现象依然严重,如何解决此类问题,实现我国电解锰工业的持续稳定发展是亟待认真研究和解决的问题。锰矿是重庆市秀山县优势矿产资源,已探明能开采的主要矿产资源有20余种,锰矿资源探明储量2400万t^[2],远景储量2600万t,合计5000万t,与毗邻湖南花垣县、贵州松桃县并称为中国“锰业金三角”。

秀山县锰矿开采从2001年前的25万t增至2004年的100万t。电解锰企业从1999年的10家13万t发展到2004年的18家18万t;硅锰合金发展到8家7万t。锰矿业成为秀山县经

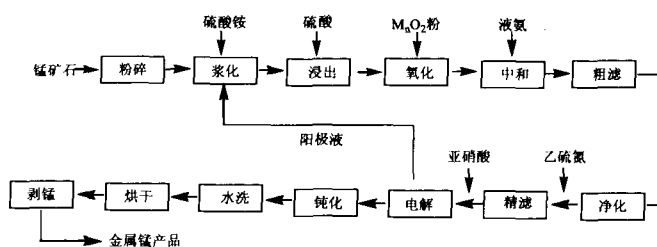
济发展的重要支柱产业。

电解锰工业给秀山县带来可观的经济效益,但也给厂区及附近的环境厂造成严重的破坏。为治理电解锰工业所造成的环境污染,我们对电解锰工业的生产流程及产生的环境污染情况进行了详细调查并对主要污染物和可持续发展战略提出了防治措施和对策^[3]。

1 电解金属锰生产中工业废弃物及其环境影响

由于使用原料的不同,电解金属锰有二种生产工艺^[4]:火法湿法工艺以软锰矿为原料,通过焙烧还原后酸浸、净化、电积生产金属锰;湿法工艺以菱锰矿为原料,直接酸浸、净化、电积生产金属锰。以菱锰矿为原料的湿法生产电解金属锰工艺中,其主要工业废弃物主要有三类:工业废水、固体废弃物和工业废气。

秀山金属锰生产企业大都采取第二种工艺。其工艺流程为:



收稿日期: 2007-03-14 修回日期: 2007-04-13

基金项目: 教育部“春晖计划”资助项目(NO: z2005-1-55005)

作者简介: 胡武洪(1957-),男,重庆涪陵人,教授,研究方向:环境化学。

其主要反应为:

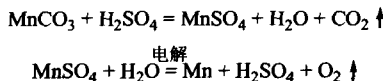


图1 电解金属锰工艺流程

Fig 1. electrolytic metal manganese technological process

从以上可知, 电解锰生产包括粉碎、酸解压滤、电解钝化、剥离干燥等工艺过程。粉尘、有毒废气产生于粉碎、干燥、酸解、电解过程; 废水主要有废电解液、废钝化液、酸解压滤废水以及电解钝化过程的极板清洗水; 主要固体废弃物为酸解产生的尾矿及电解过程产生的阳极泥。目前每生产1t电解金属锰要消耗610~710 t碳酸锰矿粉(含Mn18%~20%), 1170~1195t硫酸, 5800~6600 kW/h直流电, 80 kg 以上的液氨, 以及其它药剂, 部分企业还超过上述指标。每生产1t电解金属锰要产生5t左右的废渣和300t左右的废水。据此估计秀山县电解锰行业产生的固体废弃物和废水分别达到100万t和600万t^[5]。

1.1 工业废水

电解金属锰生产的工业废水排放量约350 m³/t, 大部分为冷却用水和地表水, 避免交叉污染可直接排放。真正意义上的废水源于酸浸、净化、电解工艺以及固体废弃物堆场, 排放量为2~3 m³/t, 其pH值低, 含有Cr⁶⁺、Mn²⁺及NH₃-N等有害成分, 且悬浮物多, 色度大, 对人体健康、作物生长具有严重危害, 必须经过综合治理, 达标排放。工业废水的原始成分如表1所示。

| 污染物 | 污染物浓度 | 排放标准 |
|--|-------|------|
| PH值 | 4.34 | 6~9 |
| 悬浮物(SS)/(mg·L ⁻¹) | 306 | 70 |
| Cr ⁶⁺ /(mg·L ⁻¹) | 0.93 | 0.5 |
| 总锰/(mg·L ⁻¹) | 4.3 | 2.0 |
| NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹) | 58 | 15 |
| 色度/倍 | 311 | 50 |

表1 电解金属锰生产工业废水原始成分

Table. original component of industrial wastewater for electrolytic metal manganese

外排工业废水中的氨氮、锰、汞、砷的最大超标倍数分别可达到6.26、1.58、6.8、1.03。企业的生产活动对企业周边的地表水、地下水、河流底泥、土壤造成了严重污染^[5]。

秀山大部分电解锰生产企业与此相类似, 由于环境保护意识不高、工艺技术落后、环境保护投入不足、环境保护执法不到位等原因, 对环境已经造成并正在造成严重污染影响, 一个电解锰企业污染一条河、污染一片土地的现象仍然较为普遍, 有的甚至酿成了严重的环境污染纠纷。

1.2 固体废弃物

电解金属锰生产固体废弃物主要来源于矿石酸浸后固液分离产生的矿渣和含铬废水处理过程中产生的含铬污泥。

矿渣主要含有锰、可溶性盐类及其他固态矿物成分, 属一般工业固体废弃物。其排放量大, 湿基排放量达6 m³/t左右, 一般采用尾矿库堆存, 综合利用。调查结果表明, 电解锰生产产生的固体废弃物中硫酸盐、氨氮、锰的浓度极高, 最高分别达到63324, 2987, 34762

mg/kg, 砷、汞、砷的浓度也较高, 最大值分别达到38.9, 32.3, 30.8 mg/kg。据测定, 废渣中除主要含锰外, 还含有钙、硅、铁、氮、钴、镍、铝、铬、锌、镉等元素。

含铬污染是废水处理过程中所产生的沉淀物, 是一种有毒有害的固体废弃物。铬对人体消化道和皮肤具有强烈的刺激和腐蚀作用, 能导致机体癌变。铬的蓄积对水体中的动植物均有致死作用, 且影响农作物的生长。对含铬污泥必须进行无害化处理, 杜绝二次污染。

1.3 工业废气

工业废气主要来源于矿粉加工过程产生的含尘气体和矿石浸取过程中的硫酸酸雾, 其中含尘气体的排放量约为96000 m³/t产品, 原始含尘浓度215~5g/m³, 含有酸雾的废气排放量约为3000m³/t产品, 粉尘和酸雾对人体和环境均具有危害性。

2 主要污染防治措施

2.1 废水污染防治措施

从表1可知, 电解锰生产废水可分为含锰离子废水和含六价铬离子的钝化废水两大类, 其处理工艺一般如下: 含锰离子废水先进入沉淀池, 使较大颗粒的固态物质初步沉降后, 上清液进入一级废水处理池, 在其中投入石灰调节pH≥8.5, 使Mn²⁺和Fe³⁺等重金属离子生成难溶的Mn(OH)₂和Fe(OH)₃及其絮凝颗粒物并经沉淀去除, 废水随后进入二级处理池并加入高分子絮凝剂PAM(聚丙烯酰胺), 以生成更大的颗粒物, 保证更好的分离、沉淀效果。含六价铬离子的钝化废水先在专用池用硫酸亚铁-石灰法将六价铬离子转化为三价铬离子, 然后与含锰废水一起处理。

废水处理工艺流程见图2。经过以上方法处理后的废水出水水质为: 悬浮物浓度<70mg/L, 总锰浓度<2, 0mg/L, 达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中的一级排放要求, 可回用或外排。

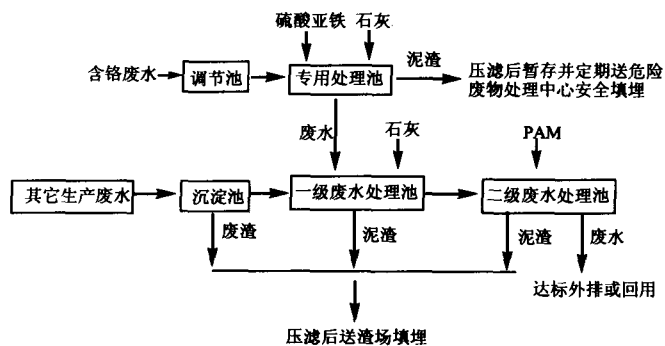


图2 废水处理工艺流程

Fig2. wastewater treatment technological process

2.2 废气污染防治措施

化车间的酸雾气体采取吸收法处理。其处理工艺为: 化桶密闭抽风, 收集的含酸雾气体压入碱液吸收塔, 用浓度4%的NaOH溶液进行吸收中和后, 由高18 m的排气筒外排。该工艺的净化效率可达到95%以上, 排放的硫酸雾浓度<11mg/m, 满足《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)中的有关排放要求。酸雾处理工艺流程见图3。

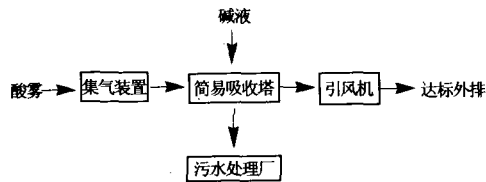


图3 硫酸雾处理工艺流程

Fig3. sulphuric acid mist treatment technological process

2.3 废渣污染防治措施

电解锰项目产生的废渣主要包括浸出渣、废水处理锰泥渣和含铬泥渣等。根据《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，废渣的污染防治应实行减量化、资源化、无害化。减量化主要通过清洁生产实现，资源化要求对有利用价值的废渣进行综合利用，无害化是对无利用价值的废渣的最终处置。在对废渣进行最终处置时，必须采取措施防止产生二次污染。为此应根据废渣的不同性质采取相应的污染防治措施。其中，浸出渣和锰泥渣属于一般工业固体废物，且其产生量较大，一般需由企业按照《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》(GB 18599—2001)的要求建设专门的废渣处置场进行处置。处置场通常需设置的防止污染的设施包括：挡渣坝、雨水导流渠、防渗系统、渗滤液集排系统、渗滤液收集池、地下水监测井等。收集的渗滤液需引入生产废水处理系统或就地设置处理设施进行处理达标后回用或外排。渣场服务期满后，还需进行封场覆盖和绿化复垦，逐步恢复土地的使用功能。

含铬泥渣属于危险废物，严禁混入一般工业固体废物中填埋，但由于其产生量小，也不宜由企业自行建设处置场进行处置，一般采取在厂部修建暂存库，将其用塑料桶装桶后暂存，待将来送附近的危险废物处置中心进行集中处置。为防止产生污染，暂存库需按《危险废物贮存污染控制标准》(GB 18597—2001)中的相关要求进行设计和建设。

3 电解锰工业可持续发展对策

3.1 科学规划、合理布局，避免电解锰工业无序发展

目前，秀山各电解锰厂家实力参差不齐，相当一部分企业资源利用率低，也导致乱采滥挖现象极为严重，环境污染十分突出。为改变这种无序发展状况，确保秀山电解锰工业可持续发展，必须科学规划、合理布局、总量控制^[7]。①要依据资源状况和市场需求，以可持续发展的战略眼光控制好发展速度，实施总量控制。②在企业布局时，既要考虑资源和电力供应能力，也要考虑环境承载能力。应依法禁止在江河源头地区、自然保护区、饮用水源保护区等环境敏感地区和生态脆弱地区建设采矿和生产企业。③要关停一批生产规模小、工艺技术落后、资源消耗高、环境污染大的小型企业，鼓励通过并购、重组等措施发展壮大一批生产规模大、技术先进、资源消耗低、环境污染小的大型企业及企业集团，实现资源的合理有效配置。

3.2 依靠科技创新，按照循环经济的理念发展电解锰工业

循环经济是对物质闭环流动型经济的简称，是以物质、能量梯次使用为特征的，在环境方面表现为低排放，甚至零排放。推行循环经济发展模式是政府实现可持续发展战略，走新型工业化道路，确保生态安全，保障人与自然和谐发展的有效手柄。循环经济要求以“减量化、资源

化、无害化”为经济活动的行为准则。

电解锰工业作为资源能源消耗高、污染物产生量大的工业行业更应该积极推行循环经济发展模式。要依靠科技进步，积极推行清洁生产，加速改进生产工艺和设备，努力提高生产自动化水平和管理水平，降低矿石、电力、硫酸、液氨等原辅材料的消耗。锰阳极泥含MnO₂、MnO、Pb等数10种化合物，酸解尾矿富含硒、锰等元素，废水也可实施闭路循环。对于这些有综合利用价值的资源，应积极开展综合利用研究，实现资源利用与环境保护的双重效益。对于一定要排的污染物，也必须加强治理，实现污染物达标排放，满足总量控制要求。

3.3 强化环境监督管理

坚决执行环境影响评价和环境保护设施“三同时”制度，严格控制新的污染。必须加大执法力度，严厉打击违法排污企业，坚决关停那些规模小、污染大，达标无望的企业以及对环境敏感区造成严重环境影响的污染企业。对污染物排放量大的重点污染企业加大监控力度，逐步安装连续在线监测装置。充分发挥公众的监督作用，为公众提供畅通的环境污染举报途径，让公众积极广泛参与决策。

3.4 加强宣传教育，提高相关责任者的环保意识

鉴于秀山锰矿资源大都分布在经济欠发达地区，地方发展经济的心情更加迫切，发展经济的任务更加繁重。于是，一些企业主为了追求最大利润，不惜过激开采资源，破坏生态，污染环境；一些地方领导片面追求GDP的增长，对上述现象视而不见，有的甚至包庇纵容；生产企业的绝大部分工人不要说是保护环境，他们为了不多的薪水往往对于极差的自身工作环境都无能为力。出现这些现象的重要原因就是环境保护意识不高。为此，必须加强宣传教育，提高相关责任者，特别是政府领导和企业管理者的环境保护意识，使他们树立科学发展观，真正认识到坚持资源开发与保护并重，依靠科技进步提高资源综合利用率，加强环境保护是电解锰工业可持续发展的根本出路，自觉走科技含量高、经济效益好、资源消耗低、环境污染少的新型电解锰工业可持续发展道路。

参考文献：

- [1] 谭柱中. 发展中的中国电解金属锰工业[J]. 中国锰业, 2003, 21(4): 1~5
- [2] 莫龙, 董维达. 重庆市秀山县锰业发展现状[J]. 中国锰业, 2005, 23(3): 3~4
- [3] 李养兵, 刁承泰. 重庆市可持续发展评价研究[J]. 长江流域资源与环境, 2005, 14(05): 660~664
- [4] 王运敏. 中国的锰矿资源和电解金属锰的发展[J]. 中国锰业, 2004, 22(3): 26~30
- [5] 李启. 重庆市秀山县电解金属锰行业发展现状与对策[J]. 中国锰业, 2005, 23(3): 18~19
- [6] 姜焕伟. 电解金属锰生产中的废水排放与区域水质污染[J]. 中国锰业, 2004, 22(1): 5~9
- [7] 谭柱中. 中国电解金属锰工业可持续发展面临的问题及对策[J]. 中国锰业, 2004, 22(3): 1~3