

· 清洁生产 ·

# 电解金属锰工艺清洁生产初探

谢放尖<sup>1</sup>, 黄炳龙<sup>2</sup>, 吴长年<sup>1</sup>, 何溯结<sup>2</sup>, 路云霞<sup>1</sup>

(1. 南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093;  
2. 中信大锰矿业有限责任公司科研所, 南宁 530000)

**摘要:** 以国内某金属锰龙头企业为例, 从工艺流程、设备选型、原材料与能源、尾渣回收、中水回用等方面来分析, 提出清洁生产的建议与措施, 以期为电解金属锰的工艺改进提供科学的依据, 对电解锰行业清洁生产具有指导意义。

**关键词:** 电解锰; 清洁生产; 节能降耗

中图分类号: X758

文献标识码: A

文章编号: 1001-3644(2008)02-0055-05

## Preliminary Study on Clean Process of Electrolytic Manganese

XIE Fang-jian<sup>1</sup>, HUANG Bing-long<sup>2</sup>, WU Chang-nian<sup>1</sup>, HE Su-jie<sup>2</sup>, LU Yun-xia<sup>1</sup>

(1. School of Environment, State Key Laboratory of Pollution Control & Resources Reuse Research,

Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Research Institute of Dameng Ltd., CITIC, Nanning 530000, China)

**Abstract:** Taking a corporate champion in China as an example, this paper analyzed electrolytic manganese plants in aspects such as technical process, equipment, consumption of raw materials and energy, residue reusing and gray water recycling. Then the measures of clean process are proposed to provide scientific basis for technical improvement.

**Keywords:** Electrolytic manganese metal; cleaner production; saving energy and reducing consumption

## 1 前言

电解金属锰是一种非常重要的化工原料, 广泛应用于钢铁、有色金属、化工、医药、食品和科研等方面<sup>[1]</sup>。我国于1956年建成第一条生产线<sup>[2]</sup>。2004年我国电解锰的产量达到49.4万t, 成为全球最大的电解锰生产国、出口国和消费大国<sup>[3]</sup>。

清洁生产是指通过不断改进设计、采用先进的工艺技术与设备、使用清洁的能源和原料、改善管理、综合利用等措施, 达到“节能、降耗、减污、增效”的目的。清洁生产是实现环境保护战略由“末端”控制转向污染全过程控制的必由之路, 也是落实科学发展观, 引导企业走新型工业化道路的重要途径<sup>[4]</sup>。电解锰作为一个高污染、高能耗的行业, 实施清洁生产尤为重要。

本文以国内电解锰龙头企业中信大锰矿业有限

责任公司大新分公司的生产工艺为例, 对电解锰行业清洁生产进行了分析。

## 2 研究实例

该公司电解锰的主要原料是碳酸锰粉、浓硫酸、二氧化锰粉与液氨, 辅助添加剂为福美钠与二氧化硒。通过对电解锰技术的不断钻研与改进, 目前采用的工艺流程见图1<sup>[5]</sup>。

工艺说明: 电解槽阳极液与98%浓硫酸依次通入化合槽中, 用投料车加入碳酸锰粉, 反应接近终点时(通过余硫酸检测指示, 8~9g/L), 加入一氧化锰(由二氧化锰还原焙烧制备), 反应接近终点时(余酸2~3g/L)投入二氧化锰(阳极泥)氧化低价铁, 加入液氨调节pH值至3.8~4.2使铁以Fe(OH)<sub>3</sub>的形式析出, 以上步骤均在化合槽中进行。然后将浸出液送至压滤车间, 经板框压滤机压滤, 滤液进入沉淀池。加入福美钠(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NS<sub>2</sub>Na·2H<sub>2</sub>O)使滤液中的Co、Ni等重金

收稿日期: 2007-10-07

作者简介: 谢放尖(1982-), 男, 湖南娄底人, 现为南京大学环境学院环境规划与管理专业2006级在读硕士研究生。研究方向为环境影响评价、环境规划和环境管理。

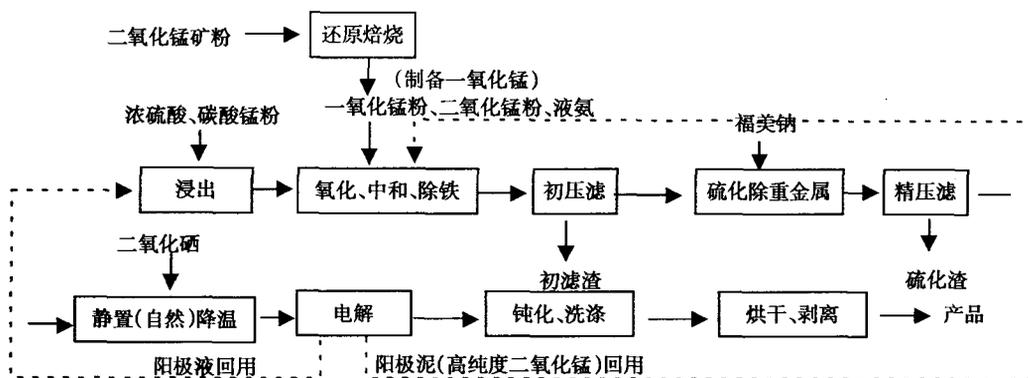


图1 电解锰生产工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart of electrolytic manganese

属以螯合物的形式析出，试纸检测无重金属后，经板框压滤得到精滤液。精滤液温度一般在 80℃ 左右，而电解的适宜温度在 38℃ ~ 42℃ 之间，需要降温处理。在静置池中自然降温，电解时锰析出时容易被氧化，需先在静置池加入二氧化硒 2 ~ 3kg/t 产品作为抗氧化剂，静置调整过程一般为 24h，得到合格的电解液。然后将合格液送入电解槽电解，电解槽阴极板析出纯度在 99.9% 的金属锰片，经钝化、洗涤、烘干、剥离后即得到产品。电解槽用隔膜袋将电解液与阳极液分开，阳极液中含有大量的 Mn、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，回用到浸出工序。阳极产生阳极泥（90% 以上为 MnO<sub>2</sub>），回用到氧化除铁工序。

### 3 清洁生产分析

#### 3.1 工艺分析

##### 3.1.1 中和

按工艺要求，浸出液余酸必须要求控制在 1 ~ 2 g/L。而碳酸锰的浸出终点时余酸在 8 ~ 9g/L，因此需要中和，传统采用双飞粉（主要成分为碳酸钙）中和，浪费了大量酸，同时增加渣量，加重了压滤的负担。该公司研究发现采用一氧化锰中和，反应终点余酸仅为 2 ~ 3g/L，可替代双飞粉，减少液氨的使用，同时也可提高浸出液的锰含量。据测算，采用一氧化锰中和后，每槽（约 140m<sup>3</sup>）约可减少滤渣 1.1t，节约液氨 0.4t。

##### 3.1.2 阳极液、阳极泥回用

阳极液中含有大量的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 Mn<sup>2+</sup>，其主要组分含量见表 1。

表 1 阳极液中主要组分含量

Tab. 1 Main components content in anolyte (g/L)

名称	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Mn <sup>2+</sup>
含量	35 ~ 40	110 ~ 120	3 ~ 15

每吨金属锰成品约产生阳极液 45m<sup>3</sup>，回用到浸出工序可节约硫酸 1.7t，硫酸铵 4.7t、Mn<sup>2+</sup> 0.4t。阳极泥中 MnO<sub>2</sub> 占到 90% 以上，回用到氧化除铁工序，每月可节约 MnO<sub>2</sub> 粉约 100t。

#### 3.2 主要设备与原料分析

##### 3.2.1 焙烧设备

二氧化锰还原焙烧生成一氧化锰，传统采用反射炉在 800℃ 高温条件下还原焙烧，反应时间长，以煤炭为能源，产生大气污染物，同时高温条件对工人身体不利。研究表明<sup>[6]</sup>，锰有微波吸收特性，目前已研制出的微波焙烧设备以电为能源，可连续性进料，机械化操作，是一种清洁、先进的锰矿焙烧工艺。反射炉焙烧与微波焙烧主要经济技术参数对比见表 2。

表 2 微波焙烧与反射炉焙烧经济技术参数对比

Tab. 2 The eco-tech parameter comparison between microwave roasting and reverberatory furnace roasting

项目	微波	反射炉
主要原理	利用 Mn 吸收微波的特性来加热	利用煤炭燃烧产生的高温来加热
能源	电力 230 ~ 250(kw · h/t 矿)	0.52(t 煤/t 矿)
一次焙烧时间	1h	4h(包括进出料)
运行方式	可一次或连续进料	一次进料
污染产生情况	无	SO <sub>2</sub> 、粉煤灰
操作方式	机械操作	人工进出料

可以看出: 微波焙烧无论从能源的清洁性、污染产生情况、效率与运行操作方式等方面都明显优于传统的反射炉焙烧, 符合清洁生产“减污、增效”的原则。

### 3.2.2 原料

硫化除重金属阶段加入福美钠, 福美钠与重金属反应为螯合反应, 解决了传统硫化物使用时产生  $H_2S$  气体的难题, 保护了人群健康。

电解液中抗氧化剂二氧化硒加入量约为 2 ~ 3 kg/t 产品。二氧化硒是一种剧毒品, 对皮肤粘膜有较强的刺激性, 大量吸入其蒸气可引起化学性支气管炎、化学性肺炎和肺水肿等; 同时价格昂贵, 近年来市场价达到 60 万元/t。而二氧化硫也可起到同样的抗氧化效果, 因二氧化硫为气态, 目前该公司采用在静置池加入  $(NH_4)_2SO_3$  的方法增加电解液中的二氧化硫的含量, 减少了部分二氧化硒的加入。

## 3.3 三废处理

### 3.3.1 滤渣综合利用

压滤包括初压滤与精压滤, 均采用板框压滤, 每吨解锰成品, 约产生滤渣 5 ~ 6t, 其中主要为初滤渣占 90% 以上。该公司电解锰产量约为 3 万 t/a, 滤渣生成量约为 15 ~ 18 万 t/a。滤渣堆放占用大量的土地, 含有大量的 Mn、Fe 及多种重金属, 且滤渣粒度极细, 容易进入水、土壤环境, 造成环境污染。目前许多厂家都存在滤渣处理难的问题, 对当地环境破坏较为严重。

#### 3.3.1.1 滤渣的多元素分析, 见表 3。

表 3 滤渣中各组分含量

Tab. 3 Components content in the residue (%)

名称	Mn	Fe	Co	Ni	SiO <sub>2</sub>
初滤渣	6.17	8.03	0.0103	0.0405	33.48
硫化渣	6.11	5.19	0.5818	0.7808	20.480

#### 3.3.1.2 滤渣综合利用

初滤渣综合利用早有研究<sup>[7]</sup>, 其主要思路是先回收锰矿物, 然后尾矿制砖或者作为道路填埋物, 回收工艺废水经处理后循环使用。利用锰矿物与其他矿物的磁化系数的较大差别来实现分离, 经 X 射线衍射分析和高倍显微镜观察发现, 锰矿物表面被酸浸过程中生成的石膏罩盖, 必须破坏表层的石膏才能取得好的磁选效果。经过多次试验, 发现预先磨矿至 120 目占 90% 以上, 再强磁粗选, 最后强磁扫选效果较好, 锰矿物回收率可达 60% 以

上。回收锰矿物后的总尾泥仍占到 80% 以上, 主要含  $SiO_2$ 、 $CaO$ 、 $Fe_2O_3$  等。塑性指数为 11.6, 统一稠度含水率为 18%, 符合做民用砖原料的条件。通过添加粘土可以改性砖的硬度, 在尾泥与粘土比例为 7:3, 100℃ 下烘 4h, 所制得砖可达到国家二级民用砖标准。

该公司自主研究了硫化渣回收利用<sup>[8]</sup>。硫化渣中 Co、Ni 为  $(C_3H_6NS_2)_2Co$ 、 $(C_3H_6NS_2)_2Ni$  螯合物,  $[C_3H_6NS_2-]$  基团具有良好的疏水性, 在不加浮选药剂的情况下, 即可通过浮选来富集。采用设备为浮选柱, 回收步骤为: 硫化渣经浮选柱浮选富集后, 精矿经酸浸、针铁矿法除铁、10% P204-煤油溶液除杂、季铵氯化物 7401 萃取分离钴镍、碳酸盐沉淀钴、镍, 得到产品碳酸钴与碳酸镍。在目前工艺下, 贵金属回收率达 70% 以上。

### 3.3.2 中水回用

每吨电解锰成品, 约产生 350m<sup>3</sup> 工艺废水<sup>[9]</sup>, 主要指钝化废水与洗涤废水。钝化废水是出板时, 采用重铬酸钾溶液钝化产品时产生; 洗涤废水包括洗板、洗布、洗框、清槽、地面冲洗等。该厂钝化废水产生量约为 0.5m<sup>3</sup>/d, 钝化废水重金属含量高、毒性大, 作为危险固废委托外单位处理。

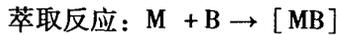
1t 金属锰成品约产生洗涤废水 300 ~ 330m<sup>3</sup>, 其特点是: pH 值低, 一般在 4.5 左右; 废水中含有  $Cr^{6+}$ 、 $Mn^{2+}$  及  $NH_3-N$  等有害成分, 但是含量不高, 悬浮物较多, 色度大, 对人体健康、作物生长具有严重危害。

目前洗涤废水处理技术主要有:

絮凝沉淀法: 调节 pH 值使得 Mn 形成  $Mn(OH)_2$  胶体, 该胶体  $\zeta$  电位越低越不稳定, 加入絮凝剂可降低该胶体的  $\zeta$  电位, 达到快速脱稳沉淀的效果。姚俊<sup>[10]</sup> 利用聚合氯化物等作为絮凝剂, 在 pH 值为 9.5, 聚合氯化物最佳投加量为 35mg/L 时, Mn 去除率达到 99.76%, 樊玉川等<sup>[11]</sup> 研究了石灰-碱式氯化铝作为絮凝剂, 实验中, pH 值在 8.5 ~ 10, 最佳碱式氯化铝的投加量为 50 mg/L 条件下, Mn 由 397mg/L 下降到 0.2mg/L。

铁屑微电解法: 在废水中加入铁屑与惰性碳颗粒后可改性废水形成原电池, 通电后不断消耗  $H^+$ , 使得  $OH^-$  浓度升高而使金属离子以氢氧化物的形式除去。欧阳玉祝等人<sup>[12]</sup> 等人试验表明, 铁屑用量 15%、废水 pH 值 4.0、反应时间为 120min 的条件下,  $Cr^{6+}$ 、 $Mn^{2+}$  去除率均可达 99.7% 以上, 总铬去除率达 99.2%。

液膜分离法, 乳化液膜分离技术是一项高效、快速、节能的新型分离技术, 具有工艺设备简单、分离速度快、选择性高等优点。当含重金属离子废水与乳液接触时金属离子的传递过程主要分两步, 其反应方程为<sup>[13]</sup>:



通过传质原理可知, 废水中的金属离子透过液膜浓缩在膜内相中, 从而达到分离的目的。絮凝沉淀法和铁屑微电解法处理电解锰工业废水的研究比

较多, 技术也比较成熟, 并在工业上已经得到应用。用液膜法处理电解锰工业废水的研究较少, 但是液膜法处理工业废水能够实现资源回收和环境保护双重功效, 具有投资省、效率高的特点, 是一项清洁技术, 具有广阔的应用前景。

该公司所在地属于缺水地带, 中水回用是用水的一个重要来源。结合目前絮凝沉淀与铁屑电解法的特点, 公司现采用“铁炭微电解床还原六价铬+碱石灰乳化絮凝+鼓风机脱氨处理工艺”<sup>[14]</sup>处理, 工艺流程图如图2。

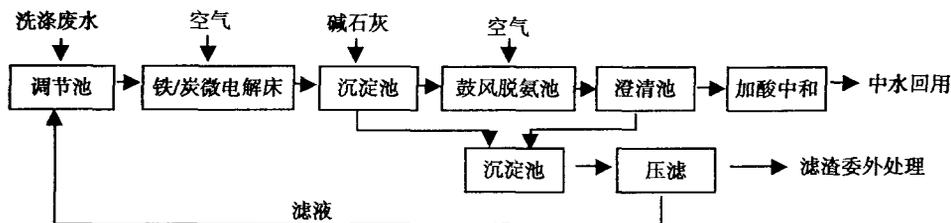


图2 污水处理工艺流程图

Fig. 2 The flow chart of sewage treatment

经该工艺处理后, Mn、Cr 去除率达到 95% 以上, 可达到回用的要求。但相对于液膜分离法能实现矿物资源回收仍有不少差距。

### 3.3.3 废气防治

废气主要产生在浸出与电解阶段。

浸出时反应剧烈, 易产生硫酸雾, 车间应建在厂区的下风向, 采用负压抽风, 碳酸钠溶液吸收, 有组织高空排放的办法来消除污染。锰粉投料时, 传统用人工操作吊桶加料的方式, 难以均匀加料, 同时易造成粉尘的飞撒。该公司采用投料车加料, 解决了均匀加料与扬尘的问题。

电解温度在 38℃ ~ 42℃ 之间, 容易挥发出氨气。由于是无组织排放, 且点多面广, 不好控制, 一般通过采用开放式的车间设计, 房顶开设天窗, 强制通风等降低氨气的浓度, 车间工人着帽、戴口罩避免伤害。

## 4 清洁生产的建议与措施

### 4.1 原辅材料的清洁性

从源头控制出发, 优先选择无毒、低毒、少污染的原辅材料以防止原料及产品对人类和环境的危害<sup>[15]</sup>。(1) 采用一氧化锰中和余酸, 减少了液氨的使用量; (2) 二氧化硒是剧毒物品, 采用亚硫酸铵减少了部分二氧化硒的加入量。

### 4.2 工艺设备的清洁性

采用转化利用率高、排污系数低、节能降耗且有利于生产操作控制自动化的新工艺和设备, 达到节能、降耗、减污的目的<sup>[15]</sup>。通过前文清洁生产设备的分析, 建议该公司尽快安装微波焙烧设备; 人工取下板方式, 容易带出电解液与划破隔膜袋, 建议采用吊车取下板, 机械化操作。

### 4.3 污染的预防与治理

对于尾渣的综合利用, 建议其继续投入科研资金, 进一步提高回收效率; 同时应妥善解决好滤渣堆放管理工作, 避免二次污染; 中水回用到浸出工序的可省去除 Mn 工序; 浸出、电解等车间周围应建设绿化隔离带, 减轻对周围环境的污染。

### 4.4 生产过程的控制与管理

电解锰生产, 对人的依赖程度比较高, 落实岗位和目标责任制, 尤其是标准化操作取下板, 防止带出电解液, 洗板、冲刷等注意用水的节约, 使人为的资源浪费和污染排放减至最小; 连续电解的特殊性, 建议做好预防停电的措施, 建立厂内应急发电系统, 定期检查电路, 更新老化线路; 加强设备管理, 提高设备完好率和运行率。

## 5 结语

电解锰作为一种高物耗、高能耗、高污染行业, 在企业内推行清洁生产, 通过采用清洁的原辅材料、先进的工艺设备, 废渣回收、中水回用等措

施, 提高了电解锰行业的环境效益和经济效益, 具有重要的现实意义, 是中国电解锰行业可持续发展的必经之路。

## 参考文献:

- [1] 姚俊, 周方钦, 麻明友, 等. 电解锰生产过程中的环境污染问题及对策的研究[J]. 吉首大学学报(自然科学版), 1997, 18(4): 60-62.
- [2] 魏莲. 浅谈电解锰项目环境影响评价重点[J]. 铁道劳动安全卫生与环保, 2005, 32(1): 48-50.
- [3] 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.
- [4] 朱慎林, 赵毅红, 周中平. 清洁生产导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 8-29.
- [5] 黄炳龙, 何溯结. 中信大锰矿业有限公司大新分公司流程标定报告[R]. 大新分公司: 中信大锰研究所, 2006. 3.
- [6] 华一新, 徐养良. 软锰矿的微波碳热还原烧结[A]. 全国第二届微波化学会议论文集[C]. 北京: 中国电子学会, 1998. 39-40.
- [7] 刘胜利. 电解金属锰废渣的综合利用[J]. 中国锰业, 1998, 16(4): 34-36.
- [8] 唐世杰, 黄炳龙, 黄卫平, 何溯结. 大新桂鑫锰业有限公司从硫化渣中回收镍、钴的试验报告[R]. 南宁: 中信大锰研究所, 2006. 1-15.
- [9] 曾超雄. 打造绿色锰业的新途径[J]. 中国锰业, 2005, 23(1): 41-43.
- [10] 姚俊, 田宗平, 姚祖凤, 等. 电解金属锰废水处理的研究[J]. 中国锰业, 2000, 18(3): 25-27.
- [11] 樊玉川. 含锰废水处理研究[J]. 湖南有色金属, 1995, 14(3): 36-38.
- [12] 欧阳玉祝, 沈扬, 李清平. 铁屑微电解法处理电解锰生产废水[J]. 吉首大学学报(自然科学版), 2002, 23(2): 35-37.
- [13] 潘碌亭, 肖锦. 乳状液膜法处理含金属离子废水的研究现状和进展[J]. 上海环境科学, 2000, 19(12): 562-564.
- [14] 喻旗, 罗洁, 涂文忠. 电解金属锰生产的污染及其治理[J]. 中国锰业, 2006, 24(8): 42-45.
- [15] 魏婷, 吴长年, 王勇, 等. 中小镁厂清洁生产初探[J]. 四川环境, 2005, 24(4): 89-91, 96.
- [16] S-J Park, B-J Kim. A study on NO removal of activated carbon fibers with deposited silver nanoparticles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 282: 124-127.
- [17] S-J Park, B-J Kim. NO removal of Ni-electroplated activated carbon fibers [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 291: 585-587.
- [18] J H Byeon, et al. Electroless copper deposition on a pitch-based activated carbon fiber and an application for NO removal [J]. Surface & Coatings Technology(2008), doi:10.1016/j.surfcoat.2007.12.032
- [19] 陆耘, 陈移山, 符若文, 曾汉民. 以活性炭纤维为载体的催化剂对 NO 的催化还原作用: 一. 铜系催化剂[J]. 离子交换与吸附, 1994, 10(1): 32-40.
- [20] 陆耘, 陈移山, 符若文, 曾汉民. 以活性炭纤维为载体的催化剂对 NO 的催化还原作用: 二. 镍系催化剂[J]. 离子交换与吸附, 1994, 10(1): 41-48.
- [21] 陆耘, 陈移山, 符若文, 曾汉民. 以活性炭纤维为载体的催化剂对 NO 的催化还原作用: 三. 铜-钴复合催化剂[J]. 离子交换与吸附, 1994, 10(2): 119-126.
- [22] 沈伯雄, 郭宾彬, 史展亮, 吴春飞, 梁材. CeO<sub>2</sub>/ACF 的低温 SCR 烟气脱硝性能研究[J]. 燃料化学学报, 2007, 35(1): 125-128.
- [23] Masaaki Yoshikawa, Akinori Yasutake, Isao Mochida. Low-temperature selective catalytic reduction of NOx by metal oxides supported on active carbon fibers [J]. Applied Catalysis A, 1998, 173: 239-245.
- [24] 苏亚欣, 毛玉如, 徐樟. 燃煤氮氧化物排放控制技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 162-163.
- [25] 李国希, 黄启忠, 候娟. 负载 Pt 活性碳纤维对 NO 的吸附活性[J]. 催化学报, 2003, 24(2): 107-110.
- [26] Muñoz J, Marbón G, Fuertes A B. Low temperature selective catalytic reduction of NO over polyarylamide - based carbon fibers [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1999, 23(1): 25-35.
- [27] 唐晓龙, 郝吉明, 徐文国, 李俊华. 固定源低温选择性催化还原 NOx 技术研究进展[J]. 环境科学学报, 2005, 25(10): 1297-1305.
- [28] Qi G S, Yang R T. A superior catalyst for low-temperature NO reduction with NH<sub>3</sub> [J]. Chemical Communication, 2003, 7: 848-849.
- [29] Gregorio Marbón, Antonio B Fuertes. Low-temperature SCR of NOx with NH<sub>3</sub> over Nomex<sup>TM</sup> rejects-based activated carbon fibre composite-supported manganese oxides Part I. Effect of pre-conditioning of the carbonaceous support [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 34(1): 43-53.
- [30] Gregorio Marbón, Antonio B. Fuertes. Low-temperature SCR of NOx with NH<sub>3</sub> over Nomex<sup>TM</sup> rejects-based activated carbon fibre composite-supported manganese oxides Part II. Effect of procedures for impregnation and active phase formation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 34(1): 55-71.
- [31] Gregorio Marbón, Raquel Antuña. Low-temperature SCR of NOx with NH<sub>3</sub> over activated carbon fiber composite-supported metal oxides [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 41(3): 323-338.
- [32] N Shirahama, I Mochida, Y Korai, et al. Reaction of NO<sub>2</sub> in air at room temperature with urea supported on pitch based activated carbon fiber [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 52(3): 173-179.

(上接第 46 页)