



中国电解锰厂的清洁生产

段宁 博士

中国环境科学研究院
国家环境保护总局清洁生产中心

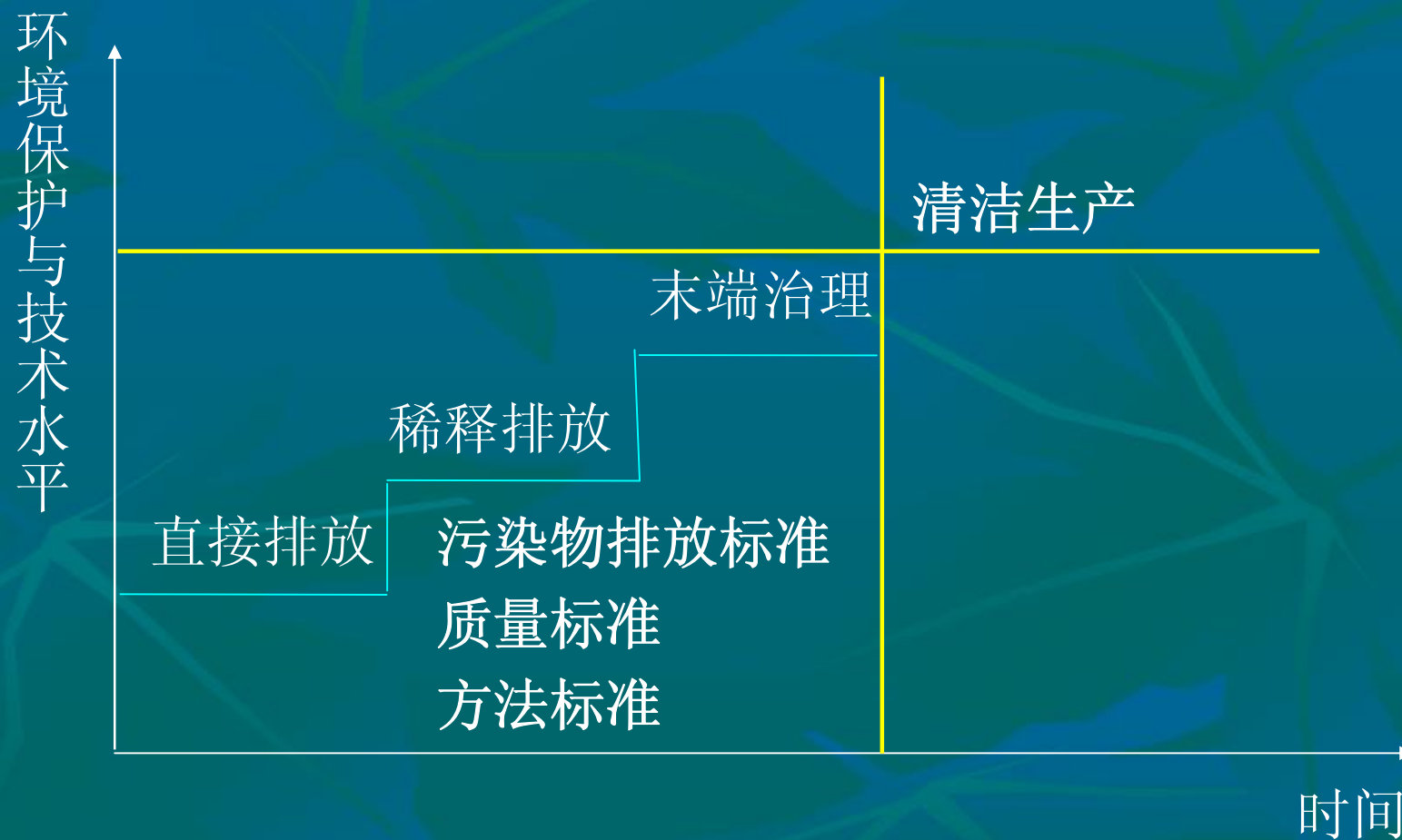
2008. 05. 21



内容

- 一、清洁生产的兴起与发展
- 二、中国典型电解锰厂清洁生产审核
- 三、电解锰行业清洁生产技术

一、清洁生产的兴起与发展



一、清洁生产的兴起与发展

❖ 何谓清洁生产？为什么要实行这一重大环保战略？

❖ 何谓清洁生产审核？

一、清洁生产的兴起与发展

全球范围的清洁生产

- ❖ 美国：化工行业、摩托罗拉、耐克.....
- ❖ 欧盟：荷兰、丹麦、英国、挪威.....
- ❖ 联合国：全球国家清洁生产中心项目.....
- ❖ 国际金融：世界银行、亚洲开发银行.....
- ❖

一、清洁生产的兴起与发展

清洁生产在中国

- ❖ B4子项目
- ❖ 加拿大技援项目
- ❖ 美国环保局项目
- ❖ 技术开发和推广
- ❖

一、清洁生产的兴起与发展

❖ 清洁生产促进法

❖ 清洁生产标准

❖ 151号文





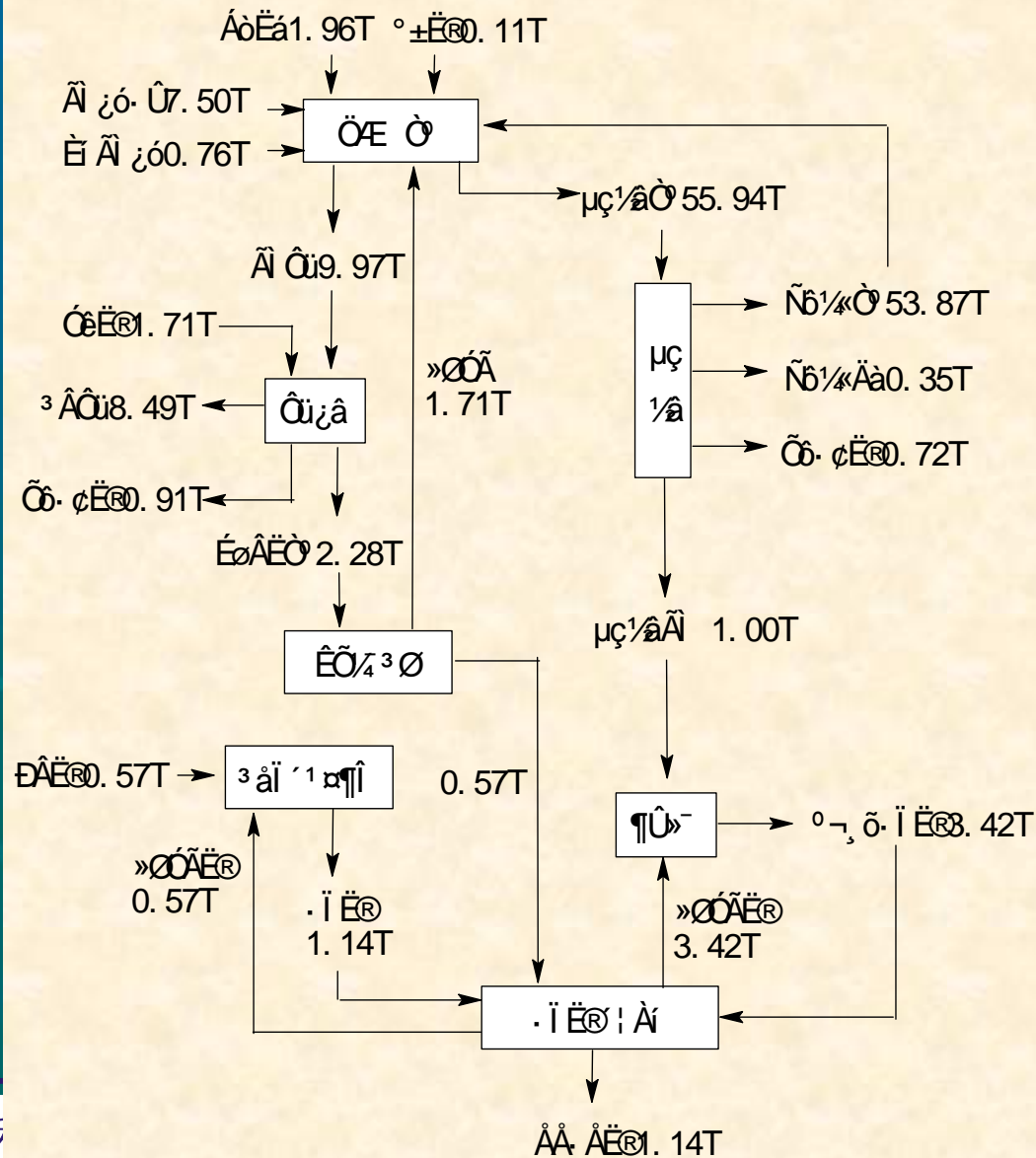
一、清洁生产的兴起与发展

有法可依

有章可循

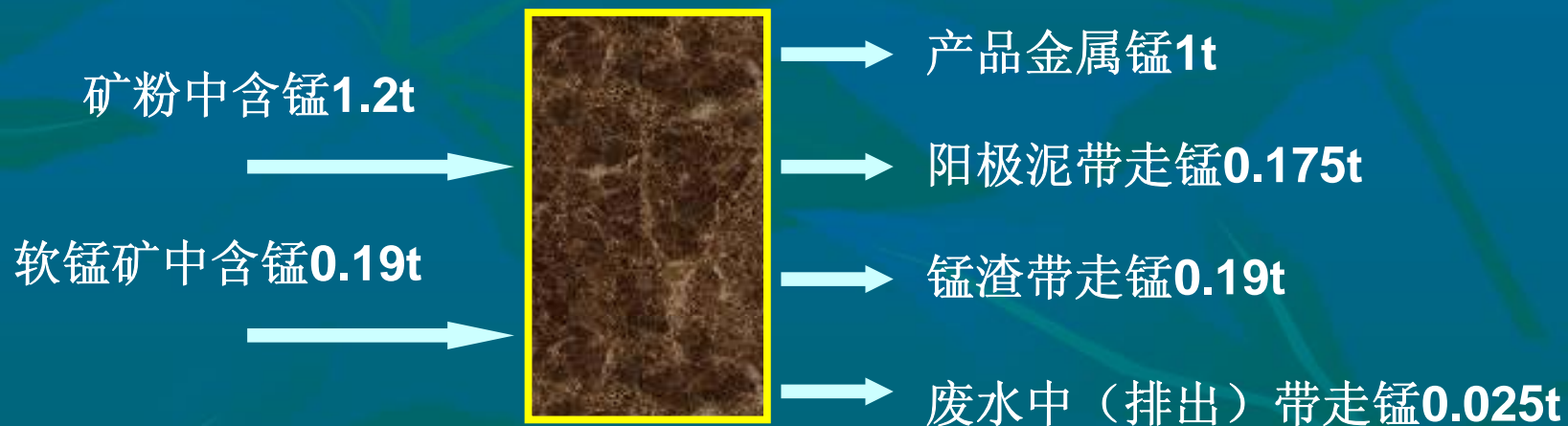


二、中国典型电解锰厂清洁生产审核



典型企业物料平衡图(以生产一吨电解锰计)

二、中国典型电解锰厂清洁生产审核



锰平衡图(以生产一吨电解锰计)

二、中国典型电解锰厂清洁生产审核

添加 $K_2Cr_2O_7$ 中含铬0.169kg



产品中带走铬0.004kg

废水带走铬0.165kg

铬平衡图(以生产一吨电解锰计)

添加 SeO_2 中含硒0.989kg



产品中带走硒0.6kg

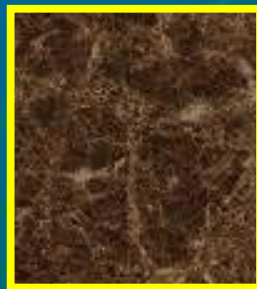
阳极泥带走硒0.221kg

阳极液带走硒0.168kg

硒平衡图(以生产一吨电解锰计)

二、中国典型电解锰厂清洁生产审核

加入氨82.78kg



废水带走氨43.34kg

阳极泥带走氨0.99kg

矿渣中含氨36.5kg

挥发氨1.95kg

氨平衡图(以生产一吨电解锰计)

硫酸中含硫酸根1.676t



废水带走硫酸根0.746t

阳极泥带走硫酸根0.004t

矿渣中含硫酸根0.926t

硫酸根平衡图(以生产一吨电解锰计)

二、中国典型电解锰厂清洁生产审核

- 按照下式计算中国电解锰生产过程锰的浸出率与利用率：

$$\frac{1}{2}p^3 \hat{A} \hat{E} = \frac{\frac{1}{2}p^3 \mu \tilde{A} \tilde{I} \tilde{A} \zeta (E \tilde{U} \tilde{O} \tilde{O} \tilde{D})}{\frac{1}{4} \tilde{O} \tilde{E} \tilde{e} \mu \tilde{A} \tilde{I} \tilde{A} \zeta}$$

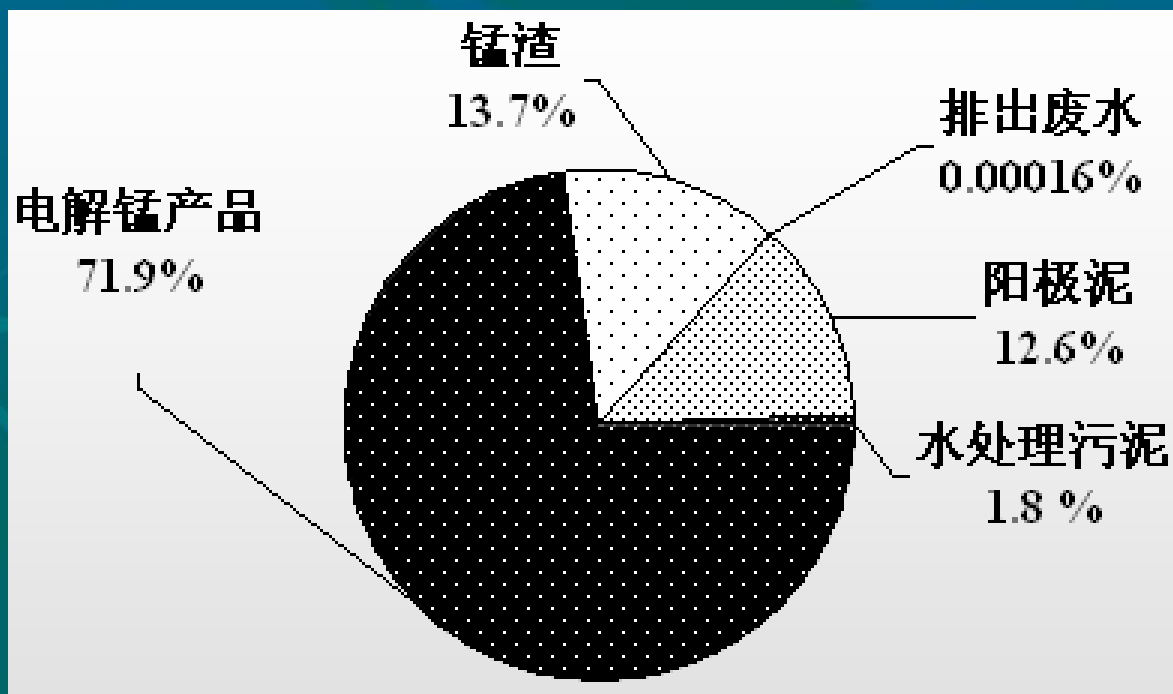
$$\hat{A} \hat{U} \tilde{O} \tilde{A} \hat{E} = \frac{2 \tilde{U} \tilde{E} \cdot \tilde{O} \tilde{D} \tilde{O} \tilde{I} \tilde{I} \tilde{A} \tilde{I} \tilde{A} \zeta}{\frac{1}{4} \tilde{O} \tilde{E} \tilde{e} \mu \tilde{A} \tilde{I} \tilde{A} \zeta}$$

二、中国典型电解锰厂清洁生产审核

- ❖ 根据上述两公式及物料衡算结果,典型企业电解锰生产的锰浸出率= $((1.2+0.19)-0.19)/(1.2+0.19)=86.3\%$;典型企业电解锰生产的利用率= $1/(1.2+0.19)=71.9\%$ 。
- ❖ 由锰的浸出率和利用率可知,有超过10%的锰随锰渣进入环境,不仅得不到有效利用,而且对环境造成了污染,同时整个电解锰生产过程,有将近30%的锰未得到有效利用。

二、中国典型电解锰厂清洁生产审核

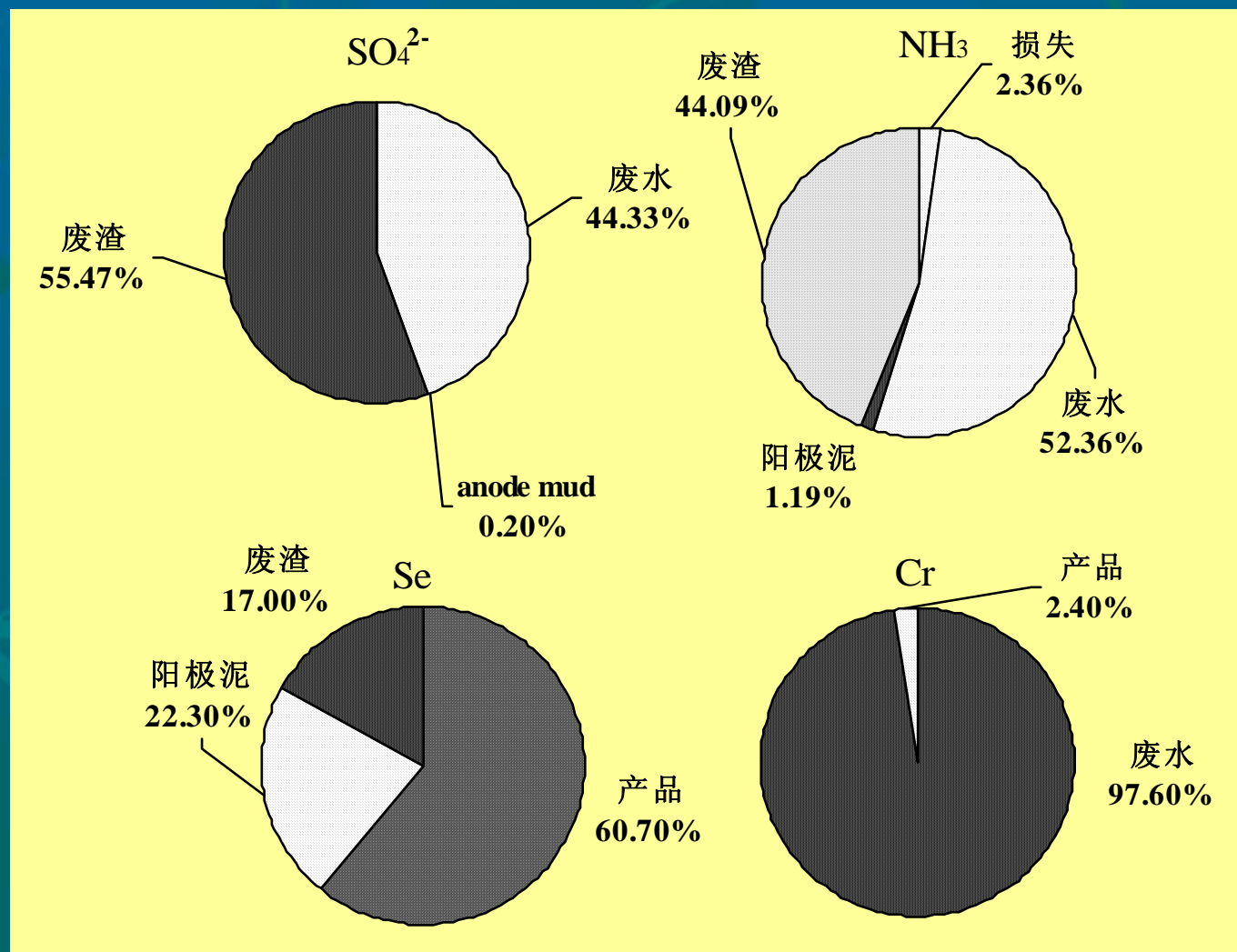
- 根据物料衡算,进入产品中的锰为 $1/(1.2+0.19)=71.9\%$;进入环境的锰为 $1-0.719=38.1\%$,其中,进入锰渣的锰为 $0.19/1.39=13.7\%$;进入阳极泥的锰为 $0.175/1.39=12.6\%$,随废水排出的锰为 $1.14 \times 2 \times 10^{-6}/1.39=0.00016\%$,进入污泥中的锰为 $(0.025-(1.14 \times 2 \times 10^{-6}/1.39))/1.39=1.8\%$ 。



二、中国典型电解锰厂清洁生产审核

- ❖ 按照物料衡算结果,对铬元素而言,进入产品中的铬为 $0.004/0.169=2.4\%$;进入废水中的铬为 $0.165/0.169=97.6\%$ 。结果表明, Cr^{6+} 除了2.4%进入产品外,97.6%经由废水成为环境负荷。
- ❖ 同样的方法,经过计算得知:
电解锰企业投入生产过程中的 SO_4^{2-} ,除0.2%进入阳极泥外,99.8%还通过废水和废渣排入环境;氨除1.19%进入阳极泥和生产过程损失2.36%外,96.45%通过废水和废渣排向环境;硒的60.70%进入产品,22.30%通过废渣进入环境。

二、中国典型电解锰厂清洁生产审核



二、中国典型电解锰厂清洁生产审核

制液车间



二、中国典型电解锰厂清洁生产审核

除硫酸及氨水外,每生产一吨电解锰,在制液车间要投入7.5吨菱锰矿粉和0.76吨软锰矿粉,回流53.87吨阳极液,产出55.94吨电解液和9.97吨锰渣,一座年产3万吨电解锰的企业,每年由制液车间压滤工段排出的锰渣高达299,100吨,对生态和环境形成极大威胁。以重量计,锰渣中电解液含量为30%,电解液的含锰量为3.3%,因此生产一吨电解锰要排出的9.97吨锰渣中含0.099吨可溶性锰。

二、中国典型电解锰厂清洁生产审核

锰矿运送到电解锰厂后,首先被破碎,磨制成100目的锰矿粉,再在锰矿粉中加入硫酸获得硫酸锰溶液,从而将水溶性锰以二价锰离子的形式从固相转移至液相,再投入二氧化锰粉,氨水等以去除溶液中的 Fe^{2+} 。从锰矿运抵电解锰厂到压滤工段排出的锰渣中所含的电解液,企业已经投入大量成本,而从电解液到最终产品所剩工序已经不多。锰渣中的电解液既是重大的污染源,又有明显的经济价值。回收制液车间压滤工段锰渣中的电解液是污染减排的一条重要途径。

二、中国典型电解锰厂清洁生产审核

废水处理车间



二、中国典型电解锰厂清洁生产审核

每生产一吨电解锰,有0.57吨锰含量为0.132%的渗滤液, 1.14吨锰含量为1.15%的电解板清洗废水,以及3.42吨锰含量为0.074%的钝化工段废水(含铬)排放到废水处理车间。我国现行排放标准对 Mn^{2+} 浓度限值为2mg/L,假定废水处理车间排出的废水 Mn^{2+} 达标,则大量的 Mn^{2+} 进入了该车间的污泥。由物料衡算结果知,每生产1吨电解锰,产生的废水中含锰总量为0.025吨(处理前),经过处理后,达标排放的浓度为2mg/L(最高值),经过计算,可知进入污泥的总锰量为0.0249吨;同样的计算方法可知,每生产一吨电解锰,进入污泥的总铬量为0.165kg。

二、中国典型电解锰厂清洁生产审核

现行废水末端治理方法还存在以下问题：

(1) 两次pH值调节问题

- ❖ Mn(OH)_2 的溶度积 $K_{\text{SP}} = 1.9 \times 10^{-13}$ ，当控制pH为9时，则 $[\text{OH}^-] = 10^{-5}$ ， $[\text{Mn}^{2+}] = 1.9 \times 10^{-13} / 10^{-10} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ，对应锰的浓度 = $1.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 55 \text{ mg/mol} \times 10^3 = 104.5 \text{ mg/L}$ 。所以当控制含锰废水pH值为9.0（容许排放标准）时，锰沉淀不完全，达不到排放要求（2mg/L）。
- ❖ 如将pH调节到10以上，废水中锰可以达标，但是为了让废水中的pH值也达标，必须进行第二次pH值调节，将出流水的pH调回到6—9之间，操作不便和成本增高，导致一些企业不进行第二次pH值调节。

二、中国典型电解锰厂清洁生产审核

(2) 废水处理车间污泥处置问题

废水处理产生大量污泥，这些污泥由于既含锰又含铬，必须按危险废物处理，造成危险废物数量大，处理成本较高。目前，电解锰场的处理方法是先将这种污泥脱水后存放，导致存放量随时间不断增加。

(3) 氨氮处理问题

废水中的氨氮无法去除，一般直接排入水体。

二、中国典型电解锰厂清洁生产审核

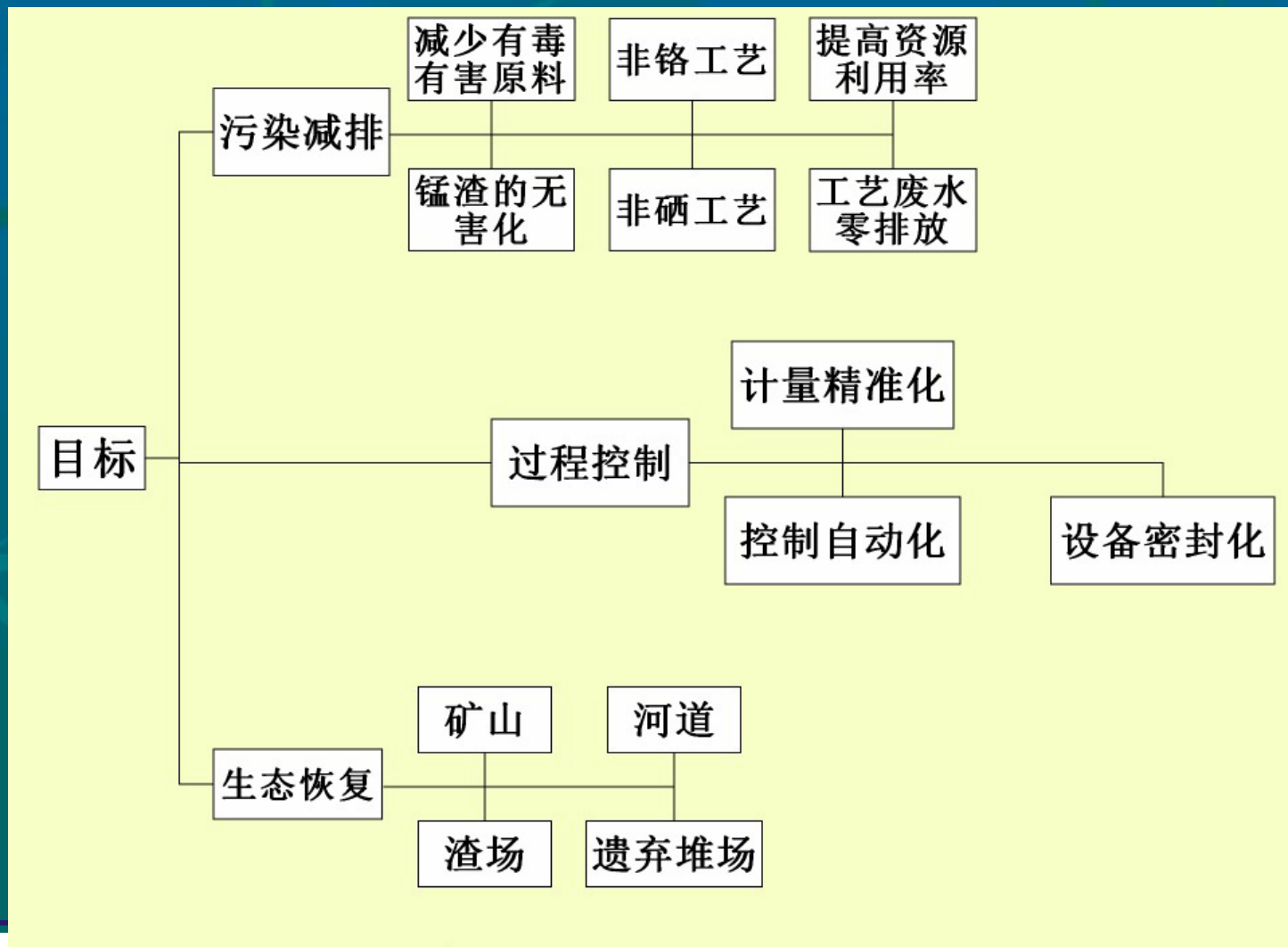
废渣堆放场



二、中国典型电解锰厂清洁生产审核

- ❖ 大量堆存的锰渣铬渣，对当地及周边地区带来极大的潜在环境和生态风险。据测定，锰渣中硫酸盐、氨氮、锰等含量最高分别达到63324、2987、34762mg/kg，砷、汞、硒的浓度也较高，最大值分别达到38.9、32.3、30.8mg/kg，其中硫酸盐、锰和硒的浓度均超过《电解锰清洁生产评价指标体系》评价基准值的300倍以上。
- ❖ 我国电解锰企业对锰渣的处理方式还处于相当原始的阶段，许多企业渣库就近选择当地山谷或荒沟拦坝堆放，有的渣坝甚至用石块堆砌而成，完全无防渗措施。
- ❖ 铬渣作为一类污染物，也仅作了单独堆放，未作安全处置，存在明显的风险隐患。

三、电解锰行业清洁生产技术



三、电解锰厂清洁生产技术

- ❖ 锰渣二次提取技术
- ❖ 末端废水锰、铬离子回收与再利用技术
- ❖ 清洗钝化工段锰、铬离子收集与再用技术
- ❖ 锰渣制备建材技术

三、电解锰厂清洁生产技术

❖ 锰渣二次提取技术

锰渣中可溶性锰回收率达50%以上。

❖ 末端废水锰、铬离子回收与再利用技术

回收废水中锰、铬资源90%以上，废水经处理70%回用于生产工艺。

❖ 清洗钝化工段锰、铬离子收集与再用技术

减排含锰、铬废水65%。

❖ 锰渣制备建材技术

锰渣添加量在50%以上，产品性能达到国家建材等相关标准。

三、电解锰厂清洁生产技术

预期效益（以年产3万吨电解锰厂为例）

❖ 锰渣二次提取技术

每年回收锰1260吨，新增产值2520万元。

❖ 末端废水锰、铬离子回收与再利用技术

每年通过循环回收减排240吨锰、10吨铬；新增产值500万元。

❖ 清洗钝化工段锰、铬离子收集与再用技术

减排含锰、铬废水65%，减少成本和新增产值约400万吨。

❖ 锰渣制建材技术

减排锰渣20多万吨，解决锰渣环境污染和生态风险问题，实现经济利润近2000万元。



谢谢大家！





技术联系人：
王璠:010-84920976

