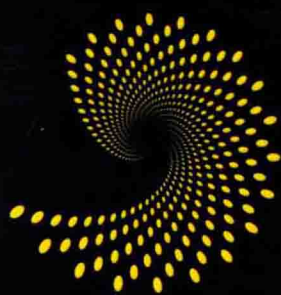


电解锰渣

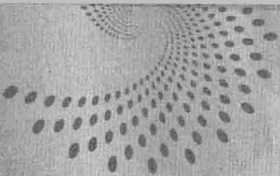


处理处置技术与工程

周长波 等编著



化学工业出版社



电解锰渣

处理处置技术与工程

周长波 等编著



化学工业出版社

·北京·

电解锰渣的污染已成为制约电解锰行业发展的主要因素,本书在介绍电解锰渣的来源、性质、危害及国内外处理处置现状的基础上,系统地介绍了电解锰渣填埋处置技术、电解锰渣稳定化技术、电解锰渣制备灰砂蒸压砖技术等技术与工程案例,并简要介绍了其他资源化利用技术特点及应用情况。最后提出了电解锰渣在处理处置过程中应实施的一系列环境管理要求。书中介绍的技术可为电解锰渣的处理处置提供参考与借鉴。

图书在版编目(CIP)数据

电解锰渣处理处置技术与工程/周长波等编著. —北京:
化学工业出版社, 2014. 10
ISBN 978-7-122-21385-3

I. ①电… II. ①周… III. ①电解锰-锰渣-废物处理
IV. ①X756. 31

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第162741号

责任编辑: 满悦芝

责任校对: 边涛

文字编辑: 刘莉珺

装帧设计: 张辉

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张13¼ 字数240千字 2014年10月北京第1版第1次印刷

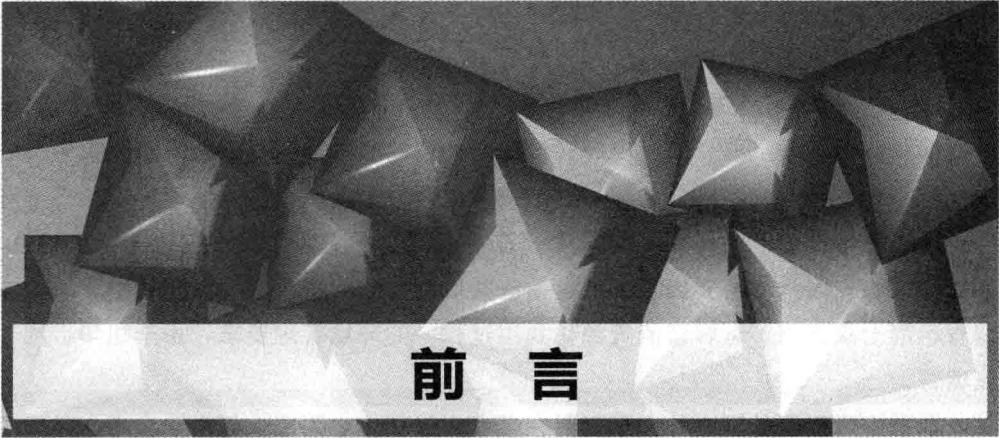
购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究



前言

锰是国民经济中重要的基础物质，是国家重要的战略资源之一。继美国、日本、瑞典、加拿大等国家将锰列入国家战略物资之后，中国在“十一五”期间也将锰列入了国家战略储备物资。我国电解锰企业在湖南、重庆、贵州等 11 个省、市、自治区都有分布，近几年宁夏、广西产能增长迅速，目前我国已成为全球最大的电解锰生产国、消费国、出口国。作为典型的湿法冶金行业，电解锰行业快速发展的同时，也引发了严重的环境污染，其中电解锰渣污染尤为突出。电解锰渣已成为该行业发展的主要制约因素之一。

电解锰渣是在碳酸锰矿粉加入硫酸溶液生产电解金属锰时产生的滤渣。据统计，目前我国每年锰渣排放约 1000 万吨，存量高达 8000 万吨，锰渣数量巨大。由于生产工艺中添加剂的使用以及锰矿石本身含有一定量伴生元素，锰渣中含有大量的可溶性锰 $Mn(II)$ 、氨氮 NH_3-N 、硒 Se 和重金属 Cd 等物质，大量堆存的锰渣给周围生态环境造成了严重威胁，锰渣的处理处置已成为电解锰行业亟需解决的问题。目前已有很多学者对电解锰渣的处理和利用做了大量的研究工作，积累了一定经验教训。然而国内外相关资料比较分散，大部分著作和论文中对电解锰渣处理处置技术的介绍并不全面和系统，特别是可工程应用的案例更是乏善可陈，读者难以系统深入了解和掌握，实用性较差。为此，在总结国内外电解锰渣相关研究的基础上，结合编者所在研究团队的科研成果而编写此书。希望本书的出版为我国电解锰渣的污染控制和资源化起到推动作用。

本书的编著是在环保部重大专项“锰三角‘环境评估及跨界环境污染防治综合对策’”（2008-E-04）、中央级公益科研院所基本科研业务专项“电解锰废渣特性及资源化研究”（2009KYY209）、“十二五”水体污染控制与治理技术重大专项课题中子课题“锰矿与黄金矿采选业污染防治技术评估与示范”（2013ZX 07504-001-05）

等项目的支持下完成的。本书的主要内容源自作者所在研究团队多年的科研成果，在此对段宁院士的悉心指导以及其他研究人员的辛勤劳动表示衷心的感谢。本书共7章，第一、二章主要描述电解锰渣的性质、危害以及处理处置现状，由李梓、周长波编写，第三章主要介绍了电解锰渣填埋处置技术选址、设计、防渗系统、渗滤液处理等，由裴倩倩、周长波编写；第四、五章系统介绍了电解锰渣稳定化技术和电解锰渣制备灰砂蒸压砖技术的原理、技术、工艺、工程和管理等内容，由李梓、周长波编写；第六章简要提及了电解锰渣其他资源化利用技术，由李旭华、周长波编写；第七章介绍了电解锰渣资源化利用过程中的环境管理要求，由李旭华、周长波编写。

本书中所引用的国内外文献资料在参考文献和文中列出，但由于参考文献来源广泛，如编者在归纳、整理中出现遗漏，请有关资料作者谅解。由于编者水平有限，书中疏漏之处，敬请有关专家和广大读者批评指正。

编著者 周长波

2014年6月



目 录

第一部分 总论

第一章 电解锰概述	2
第一节 锰	2
一、锰元素	2
二、锰的用途	3
三、锰矿资源分布现状	4
第二节 电解锰	5
一、电解锰的性质	5
二、电解锰行业发展现状	6
三、电解锰的生产工艺与原理	8
第三节 电解锰生产过程中的环境影响	13
一、主要污染物	13
二、固体废物的种类、性质与处理措施	14
第二章 电解锰渣的性质、危害及处理现状	20
第一节 电解锰渣的物化性质	20
一、电解锰渣的物理性质	20
二、电解锰渣的化学性质	22
第二节 电解锰渣的危害	25
一、占用大量土地资源	25
二、地质灾害	25
三、污染水体	26
四、破坏周边生态平衡	27
五、对人体健康产生不良影响	27

六、引发社会矛盾	28
第三节 电解锰渣处理处置现状	28
一、电解锰渣的处理现状	28
二、电解锰渣的资源化利用现状	30
第二部分 电解锰渣填埋处置	
第三章 电解锰渣填埋处置技术	34
第一节 电解锰渣填埋技术概论	34
一、填埋处置分类	34
二、填埋处置的基本概念	35
三、填埋场的建设程序	36
第二节 锰渣填埋场的选址	38
一、选址原则	38
二、选址流程	41
三、环境影响评价	45
四、环境风险分析	45
五、GIS 系统的应用	46
第三节 安全填埋场的总体设计	48
一、初步设计	48
二、规划布局	50
三、填埋区构造及填埋方式	50
四、填埋场容量	51
五、防洪与雨污分流	53
六、环境监测设施	55
七、地底基础	56
八、基础设施	57
九、终场规划	59
第四节 安全填埋场防渗系统	60
一、防渗衬层材料分析	60
二、水平防渗系统的构成	62
三、可靠性	64
四、防渗层设计	66
五、防渗层施工	70
六、水平防渗经济指标	70
七、垂直防渗系统	71

八、垂直防渗经济指标	74
九、防渗系统的渗漏检测	75
第五节 锰渣填埋场渗滤液的产生与处理	81
一、渗滤液的产生及其影响因素	81
二、渗滤液产生量的计算	81
三、渗滤液的迁移	82
四、渗滤液的组成	83
五、渗滤液的管理	83
第六节 环境监测	87
一、渗滤液的水质监测	87
二、地下水的环境监测	87
三、地表水环境监测	88
四、土壤环境监测	88
第七节 填埋场操作	88
一、填埋作业程序	88
二、废物填入操作	90
三、填埋作业中的安全与环境保护	90
第八节 终场覆盖与封场	91
一、终场覆盖材料选择	91
二、终场覆盖设计	93
三、日覆盖、中间覆盖和最终覆盖	94
第九节 电解锰渣填埋场建设管理要求	95
一、通用管理要求	95
二、不同堆存方式的相应管理要求	101
第十节 锰渣填埋处置工程实例	101

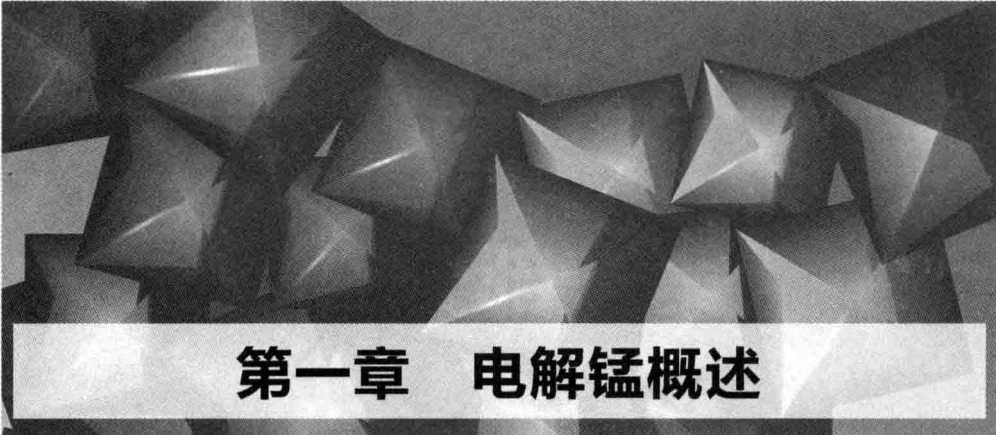
第三部分 电解锰渣资源化利用

第四章 电解锰渣稳定化技术与工程	104
第一节 电解锰渣稳定化技术	104
一、技术原理	104
二、小试研究	105
三、工艺研究与设备研发	108
四、工业化试验	114
第二节 电解锰渣稳定化技术工程	117
一、主要原材料	117

二、主要设备	118
三、工艺路线	119
四、工艺参数	121
五、工程方案	121
六、工程投资预算	122
七、工程实施效果	127
第五章 电解锰渣制备灰砂蒸压砖技术与工程	131
第一节 灰砂蒸压砖	131
一、灰砂蒸压砖概念	131
二、灰砂蒸压砖技术原理	131
三、灰砂蒸压砖性能	132
第二节 电解锰渣制备灰砂蒸压砖技术	133
一、技术难点	133
二、技术关键环节	134
三、电解锰渣制备灰砂蒸压砖技术研究	135
第三节 电解锰渣制备灰砂蒸压砖工程	158
一、市场需求	158
二、主要原料及配比	158
三、产品方案	159
四、生产工艺	159
五、主体设备选择	160
六、工程方案	165
七、经济分析	166
八、质量及环境安全性	168
九、推广前景	170
第六章 其他电解锰渣资源化利用技术	174
第一节 电解锰渣中可溶性锰的回收利用	174
一、化学法回收电解锰渣中的锰	174
二、生物法回收电解锰渣中的锰	175
第二节 利用电解锰渣制备锰肥	176
一、工艺原理	177
二、锰肥的性质及特点	181
三、锰肥的应用试验	186
第三节 电解锰渣制备水泥	186

一、生产原理	186
二、工艺流程	187
三、锰渣水泥的性质及特点	188
四、锰渣水泥的应用实例	189
第四节 电解锰制备混凝土	189
一、原料与工艺	190
二、电解锰渣制备加气混凝土性能	190
第七章 电解锰渣资源化利用处置管理	194
第一节 通用管理要求	194
第二节 资源化利用技术的相应管理要求	198
参考文献	200

第一部分 总论



第一章 电解锰概述

第一节 锰

一、锰元素

1771 年瑞典化学家舍勒 (Scheele) 在鉴定软锰矿时发现新元素——锰；1774 年瑞典矿物学家卡恩 (Gahn) 和伯格曼 (Bergman) 几乎同时各自用碳还原软锰矿的方法时制得金属锰；同年，由舍勒和伯格曼确认命名。他们对软锰矿中制取的锰及其性质首次进行了详尽的研究。

锰元素以化合物的形式广泛存在于自然界中，地壳内锰的平均含量约为 0.1%，在所有的元素中位于第 15 位，在重金属元素中仅次于铁而居于第 2 位。

在元素周期表中，锰属第 7 (Ⅶ) 副族第 4 周期元素，是过渡性元素的第 1 周期，属于脆性重金属元素。锰在周期顺序中与铬、铁相邻，位于铬的后面，铁的前面，因此金属活性比铬弱，比铁强。

锰元素具有如下特性：

原子序数	25
原子量	54.94
稳定同位素	55
晶体结构	α 、 β 、 γ 型
基态电子构型	[Ar] 3d ⁵ 4s ²
第一电离能 (kJ/mol, V)	716, 7.435
电负性 (V)	1.5

原子半径 ($\text{\AA}^{\text{①}}$)	1.24(α), 1.26(β), 1.366(γ)
原子体积 (cm^3/mol)	7.4(α), 7.6(β), 7.6(γ)
摩尔热容 [$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]	26.32(α)
离子半径 ($\text{\AA}$)	Mn^{2+} 0.80; Mn^{4+} 0.54; Mn^{3+} 0.62; Mn^{7+} 0.46
密度 (g/cm^3)	7.44(α), 7.29(β), 7.11(γ)
熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	1244
沸点 ($^{\circ}\text{C}$)	1962
比热容 [$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$]	477(α)
热胀系数 ($\times 10^{-4}/\text{K}$)	0.23
标准电极电位 (V)	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn} \quad E^{\ominus} = -1.18\text{V}$ $\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} \quad E^{\ominus} = 1.51\text{V}$

二、锰的用途

在现代工业中, 锰及其化合物应用于国民经济的多个领域, 如钢铁工业、化学工业 (制造各种含锰盐类)、轻工业 (用于电池、印漆等)、建材工业 (玻璃和陶瓷的着色剂和褪色剂)、国防工业、电子工业, 以及环境保护和农牧业等。其中钢铁工业是最重要的领域, 占总用锰量的 90%~95%, 锰主要作为炼铁和炼钢过程中的脱氧剂和脱硫剂。其余 5%~10% 的锰用于有色冶金、化工电子、电池、农业等领域。

在钢铁冶炼中, 锰是不可或缺的重要原料。作为脱氧剂和脱硫剂, 锰可去除铁水中的杂质氧和硫, 减轻氧和硫对钢的危害, 提高钢的可锻性和可轧性。同时, 锰作为合金元素, 可以强化铁素体和细化珠光体, 提高钢的强度、硬度和耐磨性, 钢的强度随锰含量 ($\leq 7\%$ 时) 的增加而增加, 平均每增加 1% 的锰含量, 强度极限提高 98066.5 kPa, 塑性极限也可同时得到相应提升。

锰特别适合冶炼合金化元素含有总量超过 10% 的不锈钢、耐热钢、精密钢、高温钢、耐蚀钢等“特、精、高”合金钢和冶炼低杂质, 以及低有害元素的纯净钢 ($\sum \text{P}, \sum \text{S}, \sum \text{O}, \sum \text{N}, \sum \text{H} \leq 100 \times 10^{-6}$)、超纯净钢 ($\sum \text{P}, \sum \text{S}, \sum \text{O}, \sum \text{N}, \sum \text{H} \leq 200 \times 10^{-6}$) 等钢种。据我国不锈钢、高合金钢和优质钢等特钢的产量及电解锰耗用水平, 2004 年我国不锈钢等优特钢冶炼消耗电解锰 16 万吨左右; 其中铬锰系不锈钢耗用 8 万吨左右, 超量、非正常耗用 2 万~3 万吨; 铬镍系不锈钢、铬系不锈钢、耐热不锈钢、精密合金钢、高温合金钢、耐蚀合金钢和其他优

① $1\text{\AA} = 1 \times 10^{-10} \text{m}$ 。

特钢等钢种消耗约 5 万吨。近年来，用锰替代镍生产不锈钢的方法得到了广泛应用。

锰在其他方面也有广泛应用，作为原料生产全价肥料，生产农药、饲料的添加剂，如 1,2-亚乙基双二硫代氨基甲酸锰（杀菌剂）。在焊接工业中，锰也是重要的原材料，起到脱硫、脱氧和提高焊缝强度的作用。在电子工业中，利用锰锌铁氧体磁芯制得的各种电感器件、变压器、线圈等是各种电子电器产品最基本的元器件，而锰锌铁氧体中利用电解锰生产的 Mn_3O_4 用量占 21% 左右。

总之，锰资源在国民经济中具有十分重要的战略地位。

三、锰矿资源分布现状

（一）国际锰矿资源分布现状

锰资源在地理分布上极不平衡，主要集中在南非和东欧，以及澳大利亚、加蓬、巴西、印度等国。世界上重要的锰矿床数超过 150 个，其中主要的锰矿床约 68 个，储量超过 1 亿吨（矿石量）的矿床有 11 处。

据美国矿业局《Mineral Commodity Summaries》资料显示，截至 2008 年国外锰矿基础储量 51 亿吨（矿石量）。其中南非居首位，储量基础 40 亿吨；往下依次是乌克兰、澳大利亚、印度、加蓬、巴西、墨西哥。

表 1-1 2008 年国外锰矿资源分布情况

国家和地区	储量/万吨	基础储量/万吨	比例/%	矿石品位/%
南非	9500	400000	78.43	30~50
乌克兰	14000	52000	10.20	18~22
澳大利亚	6800	16000	3.14	40~50
印度	5600	15000	2.94	25~50
加蓬	5200	9000	3.14	50
巴西	3500	5700	1.12	27~48
墨西哥	400	800	0.18	25

（二）我国锰矿资源分布现状

截至 2007 年底，我国锰矿查明储量 79293 万吨，其中基础储量 22443.7 万吨，分布非常广泛，在全国 21 个省（区）均有产出；目前已有探明储量的矿区 213 处，总保有储量矿石 5.66 亿吨，居世界第 3 位。我国富锰矿较少，在保有储量中仅占 6.4%。从锰矿地区分布看，广西、湖南两地较丰富，占全国总储量的 55%；贵州、云南、辽宁、四川等地次之。

第二节 电 解 锰

一、电解锰的性质

电解锰（电解金属锰）是用锰矿石经酸浸出获得锰盐，再送电解槽电解析出的单质金属。根据我国 2003 年颁布的《电解金属锰产品质量标准》（YB/T 051—2003）的要求，目前市场上出售的电解锰产品中锰的含量均在 99.7% 以上，除此之外还含有不同比例的 C、S、P、Si、Se、Fe、Ca、Mg、K、Na 等杂质。

电解锰外观似铁，呈不规则片状（图 1-1），质坚而脆，一面光亮，另一面粗糙，为银白色到褐色，加工为粉末后呈银灰色（图 1-2）；在空气中易氧化，遇稀酸时溶解并置换出氢，在略高于室温时，可分解水而放出氢气。

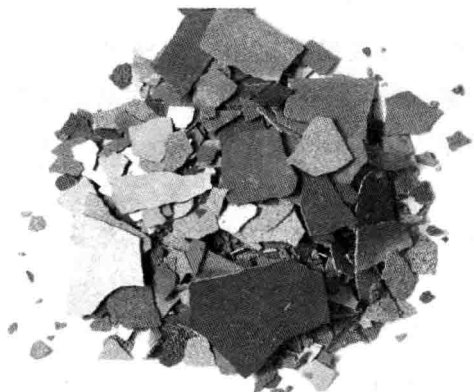


图 1-1 电解锰片

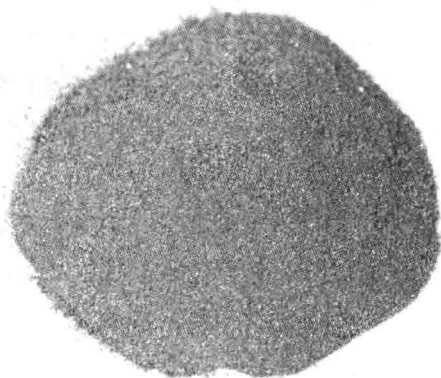


图 1-2 电解锰粉

锰的密度较大，相对密度为 7.2。在标准大气压下，电解锰的熔点为 1260°C ，沸点为 1900°C 。电解锰的电阻率为 $185\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ，导电性能良好。

细粉状电解锰在空气中容易燃烧，但大块电解锰在常温下比较稳定，不易受空气中氧的侵蚀，原因是在空气中电解锰表面生成一层氧化物膜，将电解锰与氧气隔绝，起到相应的保护作用。锰在电动序中位于氢之前，故电解锰遇水或酸能发生化学反应，相应地释放出氢气，但是在水中电解锰表层也易生成氢氧化物膜，阻止锰与水中氢发生置换反应。在常温下，电解锰能与氟、氯、溴直接发生反应，生产相应的卤化锰。在加热的情况下，电解锰能与 S、C、N、Si、B 等生成相应的化合物。

电解锰的纯度很高，它的作用是增加合金材料的硬度，应用最广的有锰铜合金、锰铝合金，锰在这些合金中能提高合金的强度、韧性、耐磨性和耐腐蚀性。锰

及锰合金是钢铁工业、铝合金工业、磁性材料工业、化学工业等行业中不可缺少的重要原料之一。

二、电解锰行业发展现状

(一) 电解锰行业国际发展现状

早在 1771 年,人类就已经发现了锰这一新元素,但是电解锰的工业生产在 1939 年才开始,美国矿业局采用硫酸浸出锰加电解的方法在内华达州建设了世界上第一座生产电解锰的小型试验工厂(日产电解锰 1t)。

1920 年英国的 A. J. Allmand 等用陶瓷隔膜槽制备出纯度很高的电解锰。

1935 年美国矿业局的 R. S. Deam 用碳酸锰矿石加硫酸制取硫酸锰,添加 0.1g/L SO_2 ,用帆布制成隔膜,铁棒作阴极,铅板作阳极,低电流密度,长时间的连续电解获得成功,从此确立了电解锰的工业制造方法。

1938 年日本京都大学西村秀熊、西元清廉两教授研究用硫酸浸出菱锰矿(MnCO_3)制取高纯金属锰。1941 年工业化生产 100t,同年松下电器在高知县进行 4800t 的工厂建设,后来日本生产电解锰的工厂为 CDK(中央电工)、TOSO 东洋曹达。

1941 年美国电解锰的工业生产能力为 1t/d,1962 年达 10t/d,1976 年新锐工厂建设,当年生产电解锰能力达到 $2.27 \times 10^4 \text{t}$ 。

1956 年南非共和国利用铀生产废液中的锰生产电解锰,1959 年生产 2400t,后数次扩建,到目前已经达到 $4.3 \times 10^4 \text{t/a}$ (MMC)。

2000 年以来,由于产业政策调整,环境保护要求的日益严格等原因,发达国家如美国、日本等纷纷关闭了国内的电解锰生产企业,国外生产电解锰的企业仅剩南非 MMC 公司,年产 5 万吨电解锰。

(二) 我国电解锰行业发展现状

我国对锰的研究和应用较西方国家晚近一个多世纪,1956 年,上海冶炼厂建成了我国第一条电解锰生产线,摆脱了电解锰完全依赖进口的局面。此后,我国电解锰行业稳步发展,电解锰生产企业逐渐增多,产能和产量也随之增多。

中国电解锰工业真正的高速发展是在 1993 年以来的十年间,1992 年中国电解锰生产能力仅为 $4 \times 10^4 \text{t/a}$,实际产量为 $3.5 \times 10^4 \text{t/a}$ 。到 2003 年年底中国的电解锰生产能力达到了 $45 \times 10^4 \text{t/a}$ 。

在国外电解锰生产萎缩的情况下,由于市场对于电解锰需求量的增大,以及国内锰矿资源的不断被发现,中国电解锰工业得到了迅猛发展,电解锰产品质量明显

提高, 生产成本大幅下降, 市场竞争能力得到了很大的提高。到 2008 年我国电解锰产能达到 187.9 万吨, 产量 113.9 万吨, 分别占全球 98.6% 和 97.4%; 到 2011 年, 我国电解锰产能已达到 240 万吨, 产量 148 万吨, 为近年来的最高值。我国电解锰企业分布在湖南、广西、重庆、贵州、湖北、宁夏和四川等 11 个省、市、自治区, 主要集中在湖南、重庆、贵州三省市交界地区 (简称“锰三角”), 广西、宁夏近几年产能也增长迅速。图 1-3 为 1996~2012 年我国电解锰的产能和产量。

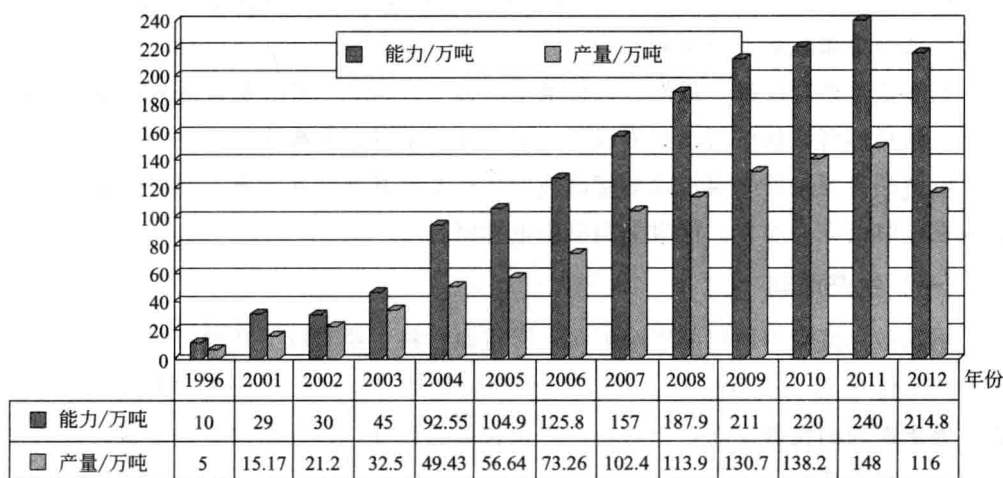


图 1-3 1996~2012 年我国电解锰产能和产量

然而, 我国电解锰企业多、规模小、产业集中度较低, 缺乏规模经济效应, 产业结构不合理。以 2008 年为例, 我国电解锰企业产能超过 5 万吨的仅 5 家, 超过 3 万吨的仅 13 家, 半数以上是产能 5000t 及以下的企业。

随着我国钢铁工业生产和锰系产品出口的增加, 尤其是电解锰产品的大幅增长, 锰矿石的消费量也逐步增加, 进口矿石所占的比重越来越大, 2002 年进口锰矿石首次突破 200 万吨。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。电解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。而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, 拥有一定的劳动力优势和较为广阔的国内市场, 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, 电解锰生产过程中所产出的固体废渣不但污染环境, 而且浪费资源, 近年来由于各种利用途径在应用方面的难题始终难以克服, 锰渣的堆积量日益增大, 造成了对环境的持续污染, 不断破坏周边生态环境, 尤其