

电解锰渣可资源化回收利用现状与展望

赵怡梵, 叶东东*, 欧阳辰瑞

(安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001)

摘要 电解锰渣是锰工业湿法冶炼锰过程中产生的一种酸性压滤渣。我国大部分企业在处理电解锰渣问题上主要以筑坝堆存填埋为主, 但其含有大量易迁移到自然界的硫酸盐、氨氮以及一些重金属离子引发了一系列的环境污染问题。本文针对电解锰渣可资源化回收利用现状进行分析, 详细介绍了目前几种处理电解锰渣的方法, 总结了这几种方法的优点和缺点, 并提出了对电解锰渣资源化利用的展望, 以为促进未来电解锰渣回收利用提供参考。

关键词 电解锰渣; 多孔陶粒; 道路建筑材料; 混凝土

中图分类号: TQ151

文献标识码: A

文章编号: 1007-0745(2023)06-0049-03

由于电解金属锰生产过程添加了 H_2SO_4 、氨水、 SeO_2 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等化学药剂, 同时锰矿中的 Co、Pb、Zn 等伴生元素会随着锰矿浸出。因此, 电解锰渣含有大量的 NH_4^+-N 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Se^{4+} 等污染物。随着电解锰行业的发展, 全球锰矿供应量逐年上涨^[1], 作为电解锰最大的消费国和出口国, 2021 年 1 月中国电解锰生产企业 40 家, 产量合计 12.6 万 t^[2], 占全球产量的 80% 以上。每生产 1t 电解锰粉所排放的酸浸废渣量约为 5t~6t。这些细小的酸浸废渣颗粒含有一定量的有害元素, 任其排放会污染环境; 同时电解锰生产企业须征用大量专用场地存放这些废物, 这样不仅使企业生产成本增加, 而且又大量消耗土地资源^[3]。长期堆放会使电解锰渣中的 Mn 和 NH_4^+-N 渗入土壤中^[4], 对土地和地下水资源造成了一定的破坏。所以如何有效地处理这些电解锰渣也成为政府关注的重点问题。

1 电解锰渣的成分分析

电解锰渣是通过多次压滤而产生的废渣。锰渣为黑色的泥糊状颗粒, 78% 以上粒径小于 $80\mu\text{m}$ 。pH 值为 5.66^[5]。主要成分为锰、硫酸盐、氨氮, 以及部分 SiO_2 、CaO、MgO、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等物质成分^[6]。锰渣除杂后仍含有铁的氢氧化物胶体, 使电解锰渣中的水分很难彻底压滤, 因此电解锰渣的含水率较高。而含水量高会使残余的可溶性重金属离子通过水循环进入土壤, 从而危害人体健康。P、Se 等元素会随着电解锰渣的长期堆放渗入土壤, 改变土壤的酸碱度, 甚至会进入地下水, 影响人类的饮水安全。含硫化合物和氮化合物也会在锰渣加工的过程中随其他气体一并排出,

对大气造成污染。因此, 回收利用电解锰渣, 关键在于如何除去或者利用电解锰渣中的有害物质。

2 电解锰渣的综合利用现状

2.1 电解锰渣制多孔陶粒

电解锰渣与粘土中 SiO_2 、 Al_2O_3 及其他氧化物的含量接近, 符合陶粒制备的基本要求。其次锰渣不规则的外形和蓬松的结构也有利于制成可塑性高的多孔陶粒^[7]。除此之外, 产物多孔陶粒的用途比电解锰渣更加广泛。黄川^[8]等人用电解锰渣, 粉煤灰, 锯末为原料经烘干、磨细、搓球、干燥、焙烧、冷却一系列操作后得到多孔陶粒。这种方法产出的陶粒的主要技术性能达到国家标准, 并且产品中各重金属含量均低于 GB/T5085.3-2007 危险特征指标限值, 具有极高的安全系数。段瑶瑶^[9]等人将电解锰渣洗涤后烘干, 按条件比例混合粉煤灰、水、激发剂, 经搅拌、陈化, 再按比例加入水泥搅拌均匀, 然后置于养护箱中保湿养护 28d 制得免烧陶粒成品。这种制粒方法用保湿养护替代了高温焙烧, 降低了二氧化碳的排放, 减少了能量损耗, 降低了成本。电解锰渣烧制多孔陶粒, 由于其较粘土低的容重, 多孔陶粒在许多方面可以替代粘土, 因此利用电解锰渣制备陶粒能够节约大量的粘土资源。此外, 陶粒对重金属的固化效果明显, 电解锰渣制陶粒可更有效地处理电解锰渣中的 Mn、Fe 等重金属。但是几种常用的造粒方法都有明显的缺陷。干式造粒容易物料粘辊, 并且物料可能未被压实; 湿式造粒喷水量难以控制, 而且制备过程中会有粉尘产生; 挤压造粒得到的产物的球型系数不好。

★基金项目: 项目来源: 2022 年省级大学生创新训练计划项目, 项目名称: 基于锰渣复配工业固废共烧结陶粒的吸附动力学实验研究, 项目编号: S202210361142。

*本文通讯作者, E-mail: dongye_0558@163.com。

表1 研究测试报告
(Research Test Report)

序号 NO	测试项目 Test' Item'	测试结果 Test Result	指标 Index	结论 Concluslon	
1	浸出毒性, mg/L	Mn	30.627
		Cr	17.316	≤ 15	不符合
		Cr ⁶⁺	8.771	≤ 5	不符合
		Hg	0.391	≤ 0.1	不符合
		Pb	4.854	≤ 5	不符合
		Cu	10.189	≤ 100	符合
		Zn	8.613	≤ 100	符合
		参考标准: GB 5085.3-2007			

2.2 电解锰渣用作道路建设材料

电解锰渣的主要化学成分有 O、Si、S、Ca、Al、Fe、Mn、K, 浸出液中其他离子 Ni⁺、Zn²⁺ 以及 Se⁴⁺ 的含量, 均低于国家标准限值。但由于 Mn²⁺ 和 NH⁴⁺-N 浓度分别超出了《国家污水排放标准》(GB8978-1996) 中最低排放限值, 所以将电解锰渣归类于第 II 类一般工业固体废物。将电解锰渣固化, 可用作道路建设材料^[10]。陈菁林^[11] 等人通过多次实验发现粉煤灰、石灰和水泥三种材料作为固化剂对锰渣的固化效果较好, 并且其浸出液中 Mn 的含量符合国家标准。降雨对固化之后材料浸出液中 Mn 的含量基本不产生影响, 具有较好的安全性。李宇^[12] 等人对电解锰渣的力学性能进行了研究, 实验结果表明用电解锰渣制备路面基层材料各项力学指标均满足规范要求, 可作为道路路面基层使用, 选用 6% 掺量的电解锰渣制备路面基层材料的效果较好。贾力沛^[13] 通过对生石灰固化锰渣的理化特性和工程特性研究分析, 得出了当生石灰掺入量达到 10% 时, 锰离子和氨氮浓度均低于国家标准这个结论。谭波^[14] 等人发现, 钢渣-赤泥-电解锰渣混合料用作道路基层材料具有一定的可行性, 不仅节省了砂石料, 而且大量地处理了电解锰渣等工业固体废物。电解锰渣用作道路建设材料可以节省路面基层材料, 最大程度减少了电解锰渣中的各种重金属离子以及氨氮对环境的影响。但是长期将电解锰渣用作道路建设材料可能会对环境造成影响。而且在空气湿度以及人为破坏等多种影响下, 并不能确定其仍具有较高的稳定性。

2.3 电解锰渣制混凝土

电解锰渣中含有 35% 左右的 SiO₂ 及 10% 左右的 Al₂O₃ 和 CaO, 且电解锰渣颗粒的粒径基本都小于 80 纳米, 含水率高, 所以电解锰渣也适合用于生产加气混凝土。

Jirong Lan^[15] 通过单因素和响应面优化试验, 确定了水泥制备的最佳条件。结果: EMR 90.85g, MgO 7.50g, CaHPO₄·2 H₂O 5.00g, 以及抗压强度为 12.50MPa, 稳定效率 NH₃-N 为 98.79%, 无侧限抗压强度固化 28 天后, EMR-P 为 19.70MPa, 满足回填要求锰矿坑的底部。有害成分转化为锰氧化物 (MnOOH)、石膏 (CaSO₄), MnNH₄PO₄·H₂O 和鸟粪石 (MgNH₄PO₄·6 水); 同时石膏具有胶凝作用, 它能使这些物质固结并稳定有害成分。该研究提出的想法为解决 EMR 制备过程中与铵、氮和锰离子相关的问题提供了解决方案。王勇^[16] 等人用电解锰渣辅与少量水泥, 适量硅质材料和生石灰制备出符合 GB11968-2006《蒸压加气混凝土砌块》技术要求的蒸压加气混凝土砌块, 率先打破了电解锰渣在国内无法利用的局面。电解锰渣中的主要矿物二水石膏可用作水泥缓凝剂, 向混凝土里加入电解锰渣不仅可以改善混凝土的性能, 而且还可以固化其中的毒性重金属离子。吴小妮^[17] 发现单用电解锰渣来代替石膏会使水泥强度下降。因此要配合使用一定比例的其他石膏来减小锰渣对水泥强度的影响, 并且要用烘干法降低锰渣中的水分, 生石灰脱水法排除氨气。电解锰渣可部分取代石英粉和矿渣微粉制备活性粉末混凝土 (Reactive Powder Concrete, 以下简称 RPC) 并且电解锰渣中少量的硫酸盐可激发 RPC 中矿渣微粉的活性。此外, RPC 水硬化过程可固化电解锰渣中的重金属元素。季军荣^[18] 通过研究电解锰渣取代石英粉或矿渣微粉对活性粉末混凝土强度、收缩率和重金属浸出毒性的影响, 发现用电解锰渣制备活性粉末混凝土具有一定的可行性, 甚至在某些方面要优于石英粉, 矿渣微粉。但电解锰渣中的重金属以及氨氮并未完全处理, 仍能对环境造成危害。

2.4 电解锰渣脱硫后再利用

电解锰渣中含有部分硫元素,把原料中的硫和其他成分分开可更有效地开发原料的利用价值。所以电解锰渣脱硫成为电解锰渣资源化应用的关键技术。现如今部分工厂脱硫的方法通常是将电解锰渣经烘干破碎加入焦炭后煅烧。煅烧之后,锰渣中的硫酸盐从渣中分离出来。除尘后,含硫烟气进入脱硫制硫酸锰系统。煅烧后的活化脱硫锰渣可作为生产水泥的原料或替代水泥混合材料。熊玉路^[19]等人利用高温还原焙烧法,即用在惰性气体氮气气氛中对电解锰渣热分解的方法生产 SO₂。在最佳条件下(1000℃)SO₂的浓度满足生产硫酸的条件。而在另一相近条件下(900℃)焙烧得到的固体产物可以作为水泥原料。聂紫萌^[20]等人研究了工艺参数对电解锰渣浆液脱除 SO₂ 性能的影响,探究了电解锰渣浆液烟气脱硫的过程机制,他们发现在锰渣粒径、锰渣浆液初始浓度、气体流量、进口 SO₂ 浓度、反应温度、反应时间等条件处于最合适的条件下,电解锰渣浆液脱硫率最高可达 93.87%,浆液中的 Fe³⁺ 和 Mn²⁺ 会催化氧化 SO₂ 生成 H₂SO₄, 实现锰渣脱硫。电解锰渣脱硫后再利用为电解锰渣的资源化利用提供了新的方向,充分利用了电解锰渣中的硫元素。但是脱硫结束后,产物中仍有部分锰氨残留,难以处理,而且锰渣煅烧装置运行成本较高。

3 结语

过剩的电解锰渣已成为企业、社会的一个难题,随着环保问题的日趋严重和新环保法的实施,创新地开展电解锰渣综合利用研究已迫在眉睫。到目前为止,电解锰渣资源化处理仍处于实验室阶段,多数方法只能处理少量的锰渣,堆放填埋依然是处理电解锰渣的主要方式。全国的电解锰渣没有任何一处得到有效的利用。而在目前仍有大量电解锰渣未完成处理的背景下,更为有效的处理途径需要被发掘。电解锰渣主要元素为 Mn, C, S, P, Si, Se, Fe, Ca, Al, N, O, 可以通过利用其中的一种或几种元素来实现电解锰渣的资源化利用。有如下三种猜想:

1. 用作肥料。由于电解锰渣中的 N, H, P, K 等元素含量较高,所以电解锰渣在处理之后可以用来合成氮肥、磷肥、钾肥等农业用肥。

2. 利用电解锰渣中的少量金属离子。Mn²⁺, Al³⁺ 等重金属离子可通过一系列化学反应被还原,之后可制金属材料、合成电池、制芯片等。

3. 制洗衣粉。可将电解锰渣中 P, Si 等元素分离出来制洗衣粉。洗衣粉中含有磷酸盐、硅酸盐等,而电解锰渣中含有 P, Si 等元素,可用于洗衣粉的制造。

资源化利用电解锰渣要结合理论与实践,针对各

种因素创造出的方法才具有可行性。电解锰渣的资源化利用仍需要持续的探索。

参考文献:

- [1] 詹海青,张丽云.安全环保新政下的中国锰矿生产现状[J].中国锰业,2019,37(02):3-8.
- [2] 谭立群,杨娟.2021年1~2月电解金属锰创新联盟运行简报[J].中国锰业,2021,39(01):68.
- [3] 李坦平,周学忠,曾利群,等.电解锰渣的理化特征及其开发应用的研究[J].中国锰业,2006(02):13-16.
- [4] 陈红亮.新鲜电解锰渣和长期堆存渣的矿物成分和毒性特征的差异分析[J].贵州师范大学学报(自然科学版),2016,34(02):32-36.
- [5] 徐子豪.基于电解锰渣和钕铁磁铁矿光催化体系构建及氧化性能研究[D].昆明:昆明理工大学,2021.
- [6] 徐金荣.电解锰渣无害化处理技术及资源化利用研究进展[J].中国锰业,2020,38(06):1-6.
- [7] 罗飞,李干蓉,金宁通,等.电解锰渣在多孔陶瓷制备应用中的研究现状与展望[J].陶瓷,2021(11):81-82.
- [8] 黄川,王飞,谭文发,等.电解锰渣烧制陶粒的试验研究[J].非金属矿,2013,36(05):11-13.
- [9] 段瑶瑶,陈晓亮,黄薇,等.电解锰渣制备高掺量免烧胶凝陶粒的抗压强度研究[J].广东化工,2020,47(17):27-28.
- [10] 李文彪.贵州电解锰渣路面基层材料研究与应用[D].重庆:重庆交通大学,2021.
- [11] 陈菁林,杨博.电解锰渣固化及用于道路填方环境安全性研究[J].中国锰业,2021,39(06):26-29.
- [12] 李宇,方琴,郭玉兰,等.电解锰渣制备路面基层材料及其力学性能研究[J].水利规划与设计,2021(12):85-87.
- [13] 贾力沛.基于环保的锰渣路基施工技术 with 质量控制研究[J].重庆:重庆交通大学,2021.
- [14] 谭波,刘琦,陈平.钢渣、赤泥、电解锰渣协同制备路基水稳材料及性能研究[J].武汉理工大学学报,2021,43(08):51-56.
- [15] LAN J,SUN Y,TIAN H,et al.Electrolytic manganese residue-based cement for manganese ore pit backfilling: Performance and mechanism[J].Journal of Hazardous Materials,2021(411):124941.
- [16] 王勇,湛蒙.电解锰渣制备蒸压加气混凝土研究[J].砖瓦,2017(06):23-27.
- [17] 吴小妮.电解锰渣作水泥缓凝剂的思考[J].广西节能,2020(02):38.
- [18] 季军荣,武双磊,陈宇,等.利用电解锰渣制备活性粉末混凝土的研究[J].混凝土与水泥制品,2021(05):91-94.
- [19] 熊玉路,徐子豪,李英杰,等.惰性气氛下电解锰渣高温还原焙烧脱硫[J].化工进展,2021,40(S1):319-325.
- [20] 聂紫萌,杨点,熊玉路,等.电解锰渣浆液烟气脱硫性能及机制[J].化工进展,2022(02):1063-1072.