

电解锰渣无害化处理与资源化利用技术研究进展*

张超^{1,2}, 王帅³, 钟宏³, 秦林^{1,2}

(1. 贵州武陵锰业有限公司, 贵州 松桃 554115; 2. 重庆武陵锰业有限公司, 重庆 秀山 409912; 3. 中南大学化学化工学院 锰资源高效清洁利用湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要: 电解锰渣属第Ⅱ类一般工业固废。随着电解锰渣产量的增加和国家对环保要求的提高, 电解锰渣的合理处置问题受到了越来越多的关注。根据电解锰渣的利用级别, 可将电解锰渣的处理方式分为安全堆存、无害化处理和资源化利用三个层次。根据技术特征, 可以将电解锰渣处理技术分为安全堆存技术、干法处理技术、火法处理技术及湿法处理技术四大类。本文按照电解锰渣的处理技术特征, 对近年来的相关研究进展进行探讨, 以期寻找到在技术、经济、市场容量或消纳能力及标准要求等方面同时可行的方案。

关键词: 电解锰渣; 无害化; 资源化; 研究进展

中图分类号: X753 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2019)03-0111-08

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.03.018

Review on Decontamination and Resource Utilization of Electrolytic Manganese Residue Technology

ZHANG Chao^{1,2}, WANG Shuai³, ZHONG Hong³, QIN Lin^{1,2}

(1. Guizhou Wuling Manganese Industry Co., Ltd., Songtao 554115, Guizhou, China; 2. Chongqing Wuling Manganese Industry Co., Ltd., Xiushan 409912, Chongqing, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Provincial Key Laboratory of Efficient and Clean Utilization of Manganese Resources, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: Electrolytic manganese slag belongs to the class II general industrial solid waste. With the increase of the output of electrolytic manganese residue and the improvement of environmental requirements, reasonable treatment methods for the electrolytic manganese residue are catching more and more attention. Based on the utilization level of electrolytic manganese slag, the treatment methods of electrolytic manganese slag can be divided into three aspects which are safe storage, harmless treatment and resource utilization, respectively. According to the technical characteristics, the treatment technology of electrolytic manganese slag can be divided into four categories which are safe storage technology, dry treatment technology, fire treatment technology and wet treatment technology, respectively. According to the characteristics of electrolytic manganese slag treatment technology, the paper discussed the related research progress in recent years in order to find feasible solutions in technology, economy, market capacity or absorptive capacity and standard requirements.

Key words: electrolytic manganese residue; decontamination; resource; review

* 收稿日期: 2019-03-03

基金项目: 国家科技支撑计划课题 (2015BAB17B01); 湖南省科技计划项目 (2016TP1007)

作者简介: 张超 (1987-), 男, 辽宁丹东人, 博士, 研究方向: 锰资源选冶技术, E-mail: 116078138@qq.com。

通信作者: 钟宏 (1961-), 男, 浙江龙泉人, 教授, 博士, 主要研究方向为资源化工, E-mail: zhongh@csu.edu.cn。

引言

锰被广泛应用于钢铁、有色金属、电池材料及化工等工业及农业。我国是世界最主要的锰生产国,产品主要包括电解金属锰、电解二氧化锰、锰系铁合金及锰矿石等。2018年我国电解金属锰产能为226万t,实际产量140万t,约占世界电解金属锰总产量的97%。电解锰渣是电解液制备过程中所产生的酸浸渣,是电解锰行业的重点污染物,主要含有可溶性锰及电解锰生产过程中所添加的氨水或硫酸铵等化学试剂。

我国锰矿品位较低,每生产1t金属锰会产生8~10t电解锰渣。目前,我国已堆存电解锰渣量或已超1亿t,每年新增1000多万 $t^{[1,2]}$ 。电解锰渣主要化学组成为 $CaSO_4$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO 及 SO_3 等,其物相构成以二水石膏和二氧化硅为主。电解锰渣还具有含水率高(22%~28%)、颗粒细小($<30\mu m$ 达70%以上)、硫酸盐含量高(20%~30%,以 SO_3 计)及热稳定性好等特点 $^{[3]}$,表观密度为 2039 kg/m^3 ,湿渣堆积密度与干渣紧密堆积密度分别为 1785 kg/m^3 、 1982 kg/m^3 $^{[4]}$ 。

通过提高电解锰渣无害化处理和资源化利用技术水平,科学合理减小电解锰渣堆存量及堆存风险,正在被广泛研究。根据电解锰渣的利用级别,可将电解锰渣的处理方式分为安全堆存、无害化处理和资源化利用三个层次。根据技术特征,可以将电解锰渣处理技术分为安全堆存技术、干法处理技术、火法处理技术及湿法处理技术四大类。本文主要按照电解锰渣的处理技术特征,对近年来的相关研究进展进行探讨。

1 电解锰渣安全堆存技术

1.1 电解锰渣堆存的安全和生态环境风险

电解锰渣的传统处理手段是利用电解锰渣库对其进行堆存,除消耗大面积土地外,还可能引发安全问题和环境污染,如:(1)锰渣库防渗、防漏防腐不到位污染地表、地下水;(2)锰渣库建设、运行中坝体不稳,发生垮坝、溃坝,引发安全事故或污染水体;(3)个别电解锰企业对渣库管理不规范、不负责,导致电解锰渣无序堆放,污染周边环境等,因此对其堆存的安全和生态环境风险研究成为重点 $^{[5,6]}$ 。

电解锰渣库渗滤可产生 $1000\sim 2000\text{ mg/L}$ 和 $500\sim 800\text{ mg/L}$ 的含锰和氨氮废水,分别超过《国家污水排放标准》(GB 8978-1996)数十至数百倍。电解锰渣生态风险评价研究表明 $^{[7]}$,渣中重金属锰、铜和钴的潜在生态风险远高于其它重金属。

1.2 电解锰渣安全堆存标准

电解锰渣未被列入《国家危险废物名录》,但依据《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》(GB 18599-2001),电解锰渣属于第Ⅱ类一般工业固废。应按照该标准要求,设计和建设防渗渣场,并在渣场周边设置地下水水质监控系统。电解锰渣库不仅是环保设施,还是安全设施,既要防渗漏又要确保渣库安全稳定。铺膜防渗会大幅降低渣库边坡抗滑稳定安全系数,且由于电解锰渣的低渗透性,导致无法充分排水、固结,将进一步降低抗滑稳定安全性。因此,应使用双糙面膜以提高界面间的抗剪强度,并较核底部排渗管道的承压能力,同时采用人工合成排渗材料,如土工复合物、土工排水席垫等,以提高排水能力 $^{[8]}$ 。目前,企业一般采用黏土+土工格栅+双糙面HDPE膜+炭黑土工布的铺设方式。倘若电解锰渣经无害化处理后,可由第Ⅱ类一般工业固废转变为第Ⅰ类一般工业固废,则安全堆存将执行第Ⅰ类一般工业固废堆存标准,可降低锰渣堆存成本。

1.3 电解锰渣库渗滤液处理技术

标准GB 18599-2001规定,第Ⅱ类一般工业固废渣场必要时还应设计渗滤液处理设施,对渗滤液进行处理。一般可采用化学试剂沉淀、电化学、吸附及氨氮吹脱等方法,处理电解锰渣库渗滤液中的 Mn^{2+} 及 NH_4^+-N $^{[9]}$ 。

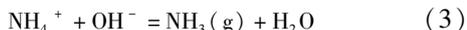
2 电解锰渣干法处理技术

电解锰渣干法无害化与资源化处理技术是指不经火法或湿法处理,将电解锰渣直接与水泥或化学试剂混合,以实现电解锰渣无害化,同时还可激发其活性,为资源化利用提供基础。

2.1 水泥固化/稳定化技术

水泥的水化产物CSH凝胶可将 Mn^{2+} 吸附并包裹住,水化过程形成的 $Ca(OH)_2$ 与 Mn^{2+} 反应形成 $Mn(OH)_2$ 沉淀,并最终氧化成 MnO_2 ,如式(1)、式

(2)所示;水泥混合体系呈碱性,铵盐能转化为游离氨,水化反应释放的热量可以加速游离氨向气态氨的转化,最终以氨气的形式释放,脱除 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$,如式(3)所示。



方选进等^[10]采用水泥固化剂处理电解锰渣,研究表明,pH > 3的酸雨对固化体的腐蚀很小,早期仅有少量锰被浸出,后期锰浸出率几乎为零。当水泥质量分数为25%~45%时,固化体即使在使用过程中遭到破坏,在pH = 1的酸性条件下,锰的浸出浓度仍在安全范围内。

2.2 化学试剂固化/稳定化技术

利用碱性化学试剂,如CaO、MgO、 Na_2CO_3 及 Na_3PO_4 等,锰离子将以锰氧化物或氢氧化物形式沉淀,或生产溶解度积较低的锰盐。可达到锰稳定化和氨氮脱除的效果;同时,还可激发电解锰渣的水化活性,用于制备水泥、免烧砖、墙材等建材制品。

Shu等^[11,12]使用MgO或CaO和磷酸盐组合试剂稳定化电解锰渣中的 Mn^{2+} 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$,效率分别可达91.58%和99.98%,稳定化后的 Mn^{2+} 以 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 和 MnOOH 形式存在, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 则以 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形式存在。Du等^[13]考察CaO、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 Na_3PO_4 和MgO等化学试剂复配,固/固混合沉锰,可将 Mn^{2+} 降至100 mg/kg电解锰渣,洗液pH值6~9,每吨电解锰渣处理成本约545~750元。此外,Du等^[14]还研究当以CaO或MgO为主要电解锰渣稳定剂时,加速碳化会导致稳定剂固锰体系的老化,降低可溶锰稳定性及体系pH值;添加 Na_3PO_4 或 CaCO_3 ,或者压实固体混合物及降低环境湿度可抑制该体系老化。蒋艳宇等^[15]采用1.25%硫化钠、2.5%生石灰、3%粉煤灰为稳定剂,12%水泥为固化剂,对锰渣进行固化/稳定化处理,Mn、Pb的浸出浓度分别为0.022和0.019 mg/L,符合《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)Ⅲ类标准。

2.3 用作水泥添加剂

李坦平等^[16]以CaO使含水电解锰渣消解脱水,制得粉煤灰激发料,可激发低等级粉煤灰活性,复合

配合料,制得活性较高的混凝土复合掺合料,其最优配合比为:激发料22%(其中锰渣与生石灰占比分别为47.15%和52.85%)、低等级粉煤灰58%和配合料20%。陈平等^[17]研究表明,锰渣替代水泥比例小于20%时,砂浆流动度有所提升,但由于锰渣早期活性低,随着掺量增加砂浆早期强度下降明显,而后期锰渣参与水化反应,强度下降很少;通过掺入适量废石粉可改善锰渣带来的不利影响。

2.4 用于制备免烧砖

将电解锰渣与石灰混合,固锰除氨;经此预处理后,与胶凝材料及砂石骨料混合,可制备高压蒸汽免烧砖。Zhou和Du等^[18,19]研究表明,在电解锰渣掺量30%、普通硅酸盐水泥掺量10.5%、砂石骨料掺量59.5%、成型压力及蒸气压分别为25 MPa和1.2 MPa等条件下制备的免烧砖,各项指标符合GB 11945-1999中MU25强度等级要求,浸出毒性检测满足GB 5085.3-2007限值要求;但由于制备过程较复杂,中试产品质量不稳定。Qin^[20]等在电解锰渣、水泥、骨料及水配合比例为25%、20%、30%、25%,以及模压2 Mpa等条件下制备的免烧青砖,7 d抗压、抗折强度分别为11.36 MPa和2.92 MPa;28 d抗压、抗折强度分别为16.40 MPa和3.19 MPa,体积密度1.38 g/cm³,线性收缩率0.938%,吸水率30.52%,饱和度系数1.531,无泛霜。

2.5 用作肥料

锰是作物生长不可缺少的微量元素之一,在植物光合作用、氮的代谢和氧化还原过程中起着重要作用。徐放等^[21]通过盆栽实验,提出以锰矸石(锰尾矿)与电解锰渣混合的形式作为锰肥效果更好,土壤残余锰低于种植前。通过对电解锰渣部分组分进行改性,可提高锰肥性能,如Li等^[22]通过机械磨矿破坏晶格及 Na_2CO_3 活化焙烧破坏Si-O键的手段,将电解锰渣中活性二氧化硅的含量从0.16%提高到12.59%,有利于植物吸收。电解锰渣中的硫酸钙会导致锰肥板结,刘唐猛^[23]通过将硫酸钙转化为碳酸钙解决该问题,并且针对茶叶、刺槐、商陆等植物的营养需求,在锰渣中加入基础N、P、K肥料,设计出5种复混肥配方。

3 电解锰渣火法处理技术

电解锰渣火法无害化与资源化处理技术是将电

解锰渣进行高温煅烧或焙烧后,实现无害化或进一步资源化利用。

3.1 电解锰渣中硫酸盐分解温度

采用软件 HSC Chemistry 6.0 对电解锰渣中硫酸盐煅烧及还原焙烧反应方程式及所需温度进行分析,结果见表 1。可以看出,通过 600 °C 以上煅烧处理,可以使硫酸盐分解,以 SO₂ 形式产出;Mn²⁺ 氧化成 Mn₃O₄、Mn₂O₃ 和 MnO₂;氨氮分解,以 NH₃ 形式产出;加入适量还原碳粉,可降低电解锰渣中常见硫酸盐的分解温度。经高温煅烧或焙烧处理后的电解锰渣,一方面可实现自身的无害化,同时亦可激发其活性,提高资源化利用的可行性及可利用量。

表 1 电解锰渣中硫酸盐分解反应方程式及所需温度
Table 1 Sulfate decomposition equation and temperature in the electrolytic manganese residue

直接高温煅烧	
$2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 =$	$\text{T} \geq 600\text{ }^\circ\text{C}$
$4\text{NH}_3(\text{g}) + 2\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	
$4\text{MnSO}_4 = 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$\text{T} \geq 970\text{ }^\circ\text{C}$
$3\text{MnSO}_4 = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$\text{T} \geq 980\text{ }^\circ\text{C}$
$\text{MnSO}_4 = \text{MnO}_2 + \text{SO}_2(\text{g})$	$\text{T} \geq 1\ 120\text{ }^\circ\text{C}$
$2\text{MgSO}_4 = 2\text{MgO} + 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$\text{T} \geq 1\ 040\text{ }^\circ\text{C}$
$2\text{CaSO}_4 = 2\text{CaO} + 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	$\text{T} \geq 1\ 670\text{ }^\circ\text{C}$
加还原碳粉焙烧	
$2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{C} =$	$\text{T} \geq 240\text{ }^\circ\text{C}$
$4\text{NH}_3(\text{g}) + 2\text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$	
$4\text{MnSO}_4 + \text{C} = 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$	$\text{T} \geq 420\text{ }^\circ\text{C}$
$3\text{MnSO}_4 + \text{C} = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$	$\text{T} \geq 530\text{ }^\circ\text{C}$
$2\text{MgSO}_4 + \text{C} = 2\text{MgO} + 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$	$\text{T} \geq 310\text{ }^\circ\text{C}$
$2\text{CaSO}_4 + \text{C} = 2\text{CaO} + 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$	$\text{T} \geq 850\text{ }^\circ\text{C}$

3.2 用于烧制陶瓷材料

由于电解锰渣中含有成陶的主要成分,如 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 等,经配料可用于生产陶瓷。Wu 等^[24]将电解锰渣与碳粉(20%)、白云石(7.5%)及高岭土(5%)混合,在煅烧温度 1 100 °C、成型压力 3 MPa 等条件下,制备的多孔陶瓷表面孔隙率 69.7%,抗压强度 6.97 MPa,耐酸碱,且重金属固化效果佳,可用于膜分离、过滤、吸附材料、压电陶瓷和焦热陶瓷、轻体材料、生物材料、电池分流器和固体氧化物燃料电池电极等诸多高附加值领域^[25]。谢子楠等^[26]比较了碳粉、淀粉及尿素等试剂的造孔效果,以碳粉为最佳,处理含汞废水时,Hg²⁺ 吸附去除率

达到 56.5%。吴建锋等^[27]以电解锰渣、滑石为主要原料,添加适当的铝矾土和石英,在 1 100 ~ 1 200 °C 温度下,可制备钙长石、顽辉石陶瓷,抗折强度达 105 MPa,可用于制备耐高温材料、隔热材料,以顽辉石(MgSiO₃)为基体的陶瓷或玻璃材料具有优异的力学性能和低损耗电性能。冉岚等^[28,29]研究以电解锰渣和废玻璃为主要原料,采用 900 °C 低温烧结制备的陶瓷砖,吸水率低,体积密度大,性能佳。王功勋等^[30]以电解锰渣、废陶瓷磨细粉制备的再生陶瓷墙地砖吸水率为 0.75%,抗压强度为 25.2 MPa、体积密度为 2.88 g/cm³,符合《陶瓷砖》(GB/T 4100-2006)中 BIa 类标准。叶芬等^[31]提出电解锰渣适合用于制备发泡陶瓷,最高添加量可达到 60%,发泡率达 21.44%,体积密度可达到 0.68 g/cm³。由于锰渣中 Mn 和 Fe 的含量过高会严重影响到陶瓷坯体的白度,张杰等^[32]利用除去大部分 Mn、Fe 后的酸浸锰残渣作为陶瓷墙地砖生产原料,当墙地砖中锰渣掺量在 30% ~ 40% 时,墙地砖坯体正常。

3.3 用于烧制水泥熟料或水泥混合材

根据《用于水泥中的粒化高炉矿渣》(GB/T 203-2008)标准规定,参照矿渣质量系数来计算锰渣质量系数 K 为 0.48 ($K < 1.2$, 不合格),碱性系数 M_0 为 0.32 ($M_0 < 1$ 为酸性渣),说明电解锰渣活性很差^[4]。王勇^[4,33]研究表明,在水泥生料中掺入 2% ~ 8% 的电解锰渣,水泥烧成共融点温度可降低约 100 °C,同时增加 C₃S 含量,电解锰渣可起到矿化剂作用。另外,未经煅烧的电解锰渣无水化活性和胶凝性,经 450 ~ 750 °C 煅烧后,可获得较好的脱水石膏活性和火山灰活性,且活性指标高于粉煤灰,可作为水泥混合材使用,掺量可达 15%。Hou 等^[34]利用电解锰渣、石灰石和高岭土在 1 200 °C 下烧制类硫铝酸盐水泥熟料,相比普通硫铝酸盐水泥,该工艺烧制温度低 50 ~ 100 °C,终凝时间小于 30 min。Wang 等^[35]将电解锰渣烘干、研磨,350 °C 煅烧改性后,可作为激发剂加至粒化高炉矿渣中,制备电解锰渣-粒化高炉矿渣水泥。Li 等^[36]通过凝胶法将 TiO₂ 喷涂在经火法改性、铸型、养护的电解锰渣水泥上制备光催化水泥材料,该类材料既可作为结构材料,又可以作为光催化材料,具有抗菌、自清洁和净化空气等功能,例如制备的 TiO₂-EMR 水泥材料

对甲基橙的降解率可达 94.2%。Yang 等^[37]利用改性硫磺熔融粘结包裹及其疏水性与电解锰渣良好的分散特性,可制备抗酸、碱侵蚀的硫磺水泥,在硫磺掺量为 45%~55%、电解锰渣掺量为 20%~35%,以及砂石料掺量为 15%~30% 范围变化时,其抗压强度和抗折强度分别可达 48.89~63.17 MPa 与 7.12~9.47 MPa,均高于普通硅酸盐水泥。赵世珍等^[38]将电解锰渣、镁渣作原料,制备硫铝酸盐水泥熟料,两种废渣的掺比可分别达到 21%,制备出的水泥力学性能好,早强、快硬,抗渗等级达到 P6。

3.4 用于制备烧结砖

张金龙等^[39]探讨了电解锰渣掺加页岩和粉煤灰烧结制砖的可能性,结果表明,在 $m(\text{电解锰渣}):m(\text{页岩}):m(\text{粉煤灰})$ 配比 4:5:1、烧结温度 1 000 °C、保温时间 2 h 等条件下,砖体的抗压强度可达 22.64 MPa,浸出液中锰浓度由 451.08 mg/L 降至 0.676 3 mg/L。

3.5 用于烧制其他材料

高武斌等^[1]研究以 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CuO 、 Co_2O_3 系过渡金属氧化物为基料,分别添加不同比例的电解锰渣配料混匀后,经高温烧结制备复合红外辐射材料。虽然随着电解锰渣添加量的增加,样品发射率呈下降趋势,当添加量为 30% 时,其发射率仍有 0.89。

4 电解锰渣湿法处理技术

电解锰渣湿法无害化与资源化处理技术是将电解锰渣进行水洗或酸洗,将锰和氨氮溶出,实现资源回收及无害化;或在水溶液中将电解锰渣改性,制备高附加值产品。

4.1 化学无害化技术

李昌新等^[40]将电解锰渣加水调浆后,利用硫化钙焙砂能有效地固定锰渣中的重金属,固化后电解锰渣的浸出毒性符合相关国家标准。Du 等^[41]通过水洗电解锰渣,得到含锰溶液,使用碳酸钠沉淀回收溶液中的锰离子,回收率可达 98%。Peng 等^[42, 43]通过酸洗电解锰渣,滤液经除杂后,得到高纯度硫酸锰溶液,以 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 形式沉淀后,在碱性水溶液中利用空气氧化或在 500~700 °C 下焙烧,制备高比表面积 Mn_3O_4 产品。此外,电解锰渣还可利用臭氧作

为氧化剂以 MnO_2 形式沉淀可溶性 Mn^{2+} ,臭氧氧化效果优于 O_2 和 H_2O_2 ,且反应条件温和^[44]。在不添加化学试剂的情况下,电解锰渣中 Mn^{2+} 的水洗率主要取决于锰渣粒度,从溶液中沉淀 Mn^{2+} ,可利用氨水- CO_2 鼓泡体系, Mn^{2+} 以 MnCO_3 和 Mn_3O_4 形式沉淀,锰的沉淀回收率可达 94.2%^[45]。Chen 等^[46]研究 $\text{CO}_2 + \text{CaO}$ 法沉淀电解锰渣中的锰离子, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 鸟粪石法沉淀铵离子,锰固定率近 100%,铵固定率为 89%;初步经济评价显示,该工艺处理成本为 235 元/t 电解锰渣。Chen 等^[47]研究利用 CaO 沉锰提氨,将电解锰渣中的氨氮以氨气的形式吹脱,硫酸吸收制备 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_3$,锰离子则以 Mn_3O_4 的形式沉淀,可溶锰及氨氮的无害化率可达 99% 以上。

4.2 生物无害化技术

Xin 等^[48]利用硫氧菌、铁氧菌,加入一定浓度的硫磺、黄铁矿,所产生物酸,经过数天,可从电解锰渣中溶出 98.1% 的锰,该法具有锰提取效率高、成本低、设备要求低等优势。Lan 等^[49]研究从电解锰渣中提取 Y1 细菌,利用废蜜糖作为碳营养培养基培养后用于生物浸出,经过 8 天,可从电解锰渣中提取 78%~88%、85%~98%、75%~85%、88%~95% 及 95%~99% 的 SO_4^{2-} 、Mn、Mg、Fe 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$;溶出的元素,通过调节 pH 值,将以 $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形式产出。

4.3 外加电场无害化技术

针对电解锰渣中不溶性高价态氧化锰,Shu 等^[50]利用 Fe^{2+} 外加电场在硫酸溶液中将其还原浸出,有效地将电解锰渣中的锰含量从 2.34% 降到 0.09%,不仅提高了锰资源的利用率,而且为后序电解锰渣资源化利用对锰含量的限制提供了解决方案。还可利用外加电场的氧化/还原性能将从电解锰渣中溶出的锰和氨氮,或电解锰厂废水中的锰和氨氮,氧化固定或无害化排除。其中,锰离子将以二氧化锰形式附着在阳极板上,氨氮则在阳极被氧化,以氮气的形式逸出^[51-53]。

4.4 用于制备吸附材料

Shu 等^[54]和 Li 等^[55, 56]在水溶液中对电解锰渣进行化学改性,制备出了高吸附性能的改性电解锰

渣材料或电解锰渣沸石,用于染料工业废水中甲基蓝的吸附或其他工业污水中的重金属的吸附,均取得了理想的效果。Li等^[57]利用电解锰渣制备化学二氧化锰和水合硅酸钙,二氧化锰纯度为90.3%,可直接作为化学品销售;水合硅酸钙比表面积为205 m²/g,对Mn²⁺和磷酸盐表现出良好的吸附性能。Zhang等^[58]利用电解锰渣,以端氨基超支化聚酰胺(AEHPA)作模板,制备高性能介孔二氧化硅,产品比表面积、孔隙容积及孔径分别可达451.34 m²/g、0.824 cm³/g及7.09 nm,可用作催化剂载体。

5 结论与展望

目前,针对电解锰渣无害化及资源化的各处置方法,普遍存在如下问题:(1)技术上,暂缺中试或大规模工业化试验论证;(2)通过初步经济测算,处理成本过高,电解锰生产企业无力承担;(3)电解锰渣消纳量有限;(4)各省份环保政策要求不统一,无害化标准尚未制定;(5)资源化产品缺乏足够的市场调研和市场空间,而且还将涉及产品拟进入行业的标准对接及规程规范的协调修订等。因此,电解锰渣无害化处理及资源化再利用是一个庞大、复杂的系统工程。

无害化处理技术作为资源化利用技术的基础与前提,一方面为资源化利用提供缓冲与过渡,另一方面受部分行业标准限制(如Mn、SO₃、NH₄⁺含量),对电解锰渣首先进行无害化处理也是资源化利用产品掺量与质量的保障。单一的技术将无法满足电解锰行业的巨大需求,有效融合多种技术,才能从根本上解决电解锰渣问题。其中,建材行业消纳能力最强,在该领域的技术攻关可作为主线,新材料领域可作为高附加值补充。

参考文献:

- [1] 高武斌,王志增,赵伟洁,等. 电解锰渣复合Fe-Mn-Cu-Co系红外辐射材料的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2015, 46(6): 6076-6080.
- [2] 王积伟,周长波,杜兵,等. 电解锰渣无害化处理技术[J]. 环境工程学报, 2014, 8(1): 329-333.
- [3] 赵虎腾,李远霞,谭德斌,等. 电解锰渣的理化特性与物相转变研究[J]. 广东化工, 2017, 44(7): 64-66.
- [4] 王勇. 电解锰渣作水泥混合材的研究[J]. 新型建筑材料, 2016, 43(5): 78-80.
- [5] Duan N, Dan Z G, Wang F, et al. Electrolytic manganese metal industry experience based China's new model for cleaner production promotion[J]. Journal of cleaner production, 2011, 19(17): 2082-2087.
- [6] 蒙美福,周立强. 电解金属锰渣库建设环境安全性问题初探[J]. 中国锰业, 2010, 28(2): 51-53.
- [7] Li C X, Zhong H, Wang S, et al. Leaching behavior and risk assessment of heavy metals in a landfill of electrolytic manganese residue in western Hunan, China[J]. Human & ecological risk assessment an international journal, 2014, 20(5): 1249-1263.
- [8] 刘宁,甘宇宁,陈兵. 防渗电解锰渣库流固耦合稳定性分析[J]. 矿冶工程, 2014, 34(2): 20-24.
- [9] 舒建成. 电解锰渣中锰和氨氮的强化转化方法研究[D]. 重庆:重庆大学, 2017.
- [10] 方选进,王智,钱觉时,等. 电解锰渣的水泥固化与浸出毒性研究[J]. 安全与环境学报, 2010, 10(5): 46-49.
- [11] Shu J C, Wu H P, Liu R L, et al. Simultaneous stabilization/solidification of Mn²⁺ and NH₄⁺-N from electrolytic manganese residue using MgO and different phosphate resource[J]. Ecotoxicology & environmental safety, 2018, 148(4): 220-227.
- [12] Shu J C, Liu R L, Liu Z H, et al. Solidification/stabilization of electrolytic manganese residue using phosphate resource and low-grade MgO/CaO[J]. Journal of hazardous materials, 2016, 317: 267-274.
- [13] Du B, Hou D Y, Duan N, et al. Immobilization of high concentrations of soluble Mn(II) from electrolytic manganese solid waste using inorganic chemicals[J]. Environmental science & pollution research international, 2015, 22(10): 7782-7793.
- [14] Du B, Zhou C B, Dan Z G, et al. Aging of solidified/stabilized electrolytic manganese solid waste with accelerated carbonation and aging inhibition[J]. Environ sci pollut res int, 2016, 23(23): 24195-24204.
- [15] 蒋艳宇,戴慧敏,陈朝猛,等. 电解锰渣固化/稳定化处理及其浸出毒性分析[J]. 安徽农学通报, 2018, 24(22): 131-134.
- [16] 李坦平,何晓梅,谢华林,等. 电解锰渣-生石灰-低等级粉煤灰复合掺合料的试验研究[J]. 新型建筑材料, 2007, 34(1): 66-69.
- [17] 陈平,张路辉,刘荣进,等. 废石粉-锰渣微粉制备自流水砂浆的试验研究[J]. 混凝土, 2016, 325(11): 116-118.
- [18] Zhou C B, D B, Wang N F, et al. Preparation and strength property of autoclaved bricks from electrolytic manganese residue[J]. Journal of cleaner production,

- 2014, 84(1): 707 – 714.
- [19] Du B, Zhou C B, Dan Z G, et al. Preparation and characteristics of steam – autoclaved bricks produced from electrolytic manganese solid waste [J]. *Construction & building materials*, 2014, 50(1): 291 – 299.
- [20] Qin J T, Wang J W, Wang H F, et al. Effect of aggregate addition on the properties of unburned brick of electrolytic manganese slag[J]. *Iop conference series: earth & environmental science*. DOI: 10.1088/1755 – 1315/94/1/012173.
- [21] 徐放,王星敏,谢金连,等. 锰尾矿中锰对小麦生长的营养效应[J]. *贵州农业科学*, 2010, 38(8): 56 – 58.
- [22] Li J, Du D Y, Peng Q J, et al. Activation of silicon in the electrolytic manganese residue by mechanical grinding – roasting [J]. *Journal of cleaner production*, 2018, 192: 347 – 353.
- [23] 刘唐猛. 电解锰渣复混肥的制备工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [24] Wu F F, Li X P, Zhong H, et al. Utilization of electrolytic manganese residues in production of porous ceramics [J]. *International journal of applied ceramic technology*, 2016, 13(3): 511 – 521.
- [25] Wu F F, Wang S, Guo S Y, et al. Adsorption of methylene blue by porous ceramics prepared from electrolytic manganese residues[J]. *Desalination & water treatment*, 2016, 57(57): 1 – 11.
- [26] 谢子楠,吴思展,杨晓红,等. 锰渣制多孔材料的制备及其对含汞废水的初步处理[J]. *广州化工*, 2018, 46(10): 72 – 74.
- [27] 吴建锋,宋谋胜,徐晓虹,等. 利用锰渣制备钙长石/顽辉石复相陶瓷[J]. *武汉理工大学学报*, 2014, 36(7): 6 – 10.
- [28] 冉岚,刘少友,文正康. 电解锰渣 – 废玻璃低温烧制制备陶瓷砖的研究[J]. *无机盐工业*, 2014, 46(7): 56 – 58.
- [29] 冉岚,刘少友,文正康. 利用电解锰渣制备多孔陶瓷材料[J]. *非金属矿*, 2014(4): 30 – 31.
- [30] 王功勋,李志,祝明桥. 电解锰废渣 – 废陶瓷磨细粉制备再生陶瓷砖[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(8): 1496 – 1501.
- [31] 叶芬,成昊,徐丽,等. 利用电解锰渣制备轻质多孔陶瓷块状材料的研究[J]. *无机盐工业*, 2018, 50(10): 66 – 69.
- [32] 张杰,练强,王建蕊,等. 利用锰渣制备陶瓷墙地砖试验研究[J]. *中国陶瓷工业*, 2009, 16(3): 16 – 19.
- [33] 王勇. 电解锰渣作为水泥矿化剂的研究[J]. *混凝土*, 2010(8): 90 – 93.
- [34] Hou P K, Qian J S, Wang Z, et al. Production of quasi – sulfoaluminate cementitious materials with electrolytic manganese residue[J]. *Cement & concrete composites*, 2012, 34(2): 248 – 254.
- [35] Wang J, Peng B, Chai L Y, et al. Preparation of electrolytic manganese residue – ground granulated blastfurnace slag cement [J]. *Powder technology*, 2013, 241: 12 – 18.
- [36] Li Q Z, Liu Q, Peng B, et al. Self – cleaning performance of TiO₂ – coating cement materials prepared based on solidification/stabilization of electrolytic manganese residue[J]. *Construction & building materials*, 2016, 106: 236 – 242.
- [37] Yang C, Lv X X, Tian X K, et al. An investigation on the use of electrolytic manganese residue as filler in sulfur concrete [J]. *Construction & building materials*, 2014, 73(73): 305 – 310.
- [38] 赵世珍,韩凤兰,王亚光. 电解锰渣 – 镁渣制备复合矿渣硫铝酸盐水泥熟料的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(5): 1766 – 1772.
- [39] 张金龙,彭兵,柴立元,等. 电解锰渣 – 页岩 – 粉煤灰烧结砖的研制[J]. *环境科学与技术*, 2011, 34(1): 144 – 147.
- [40] 李昌新,钟宏,王帅,等. 电解金属锰渣中重金属的固化新技术[J]. *中国锰业*, 2014(4): 23 – 26.
- [41] Du B, Zhou C B, Li X H, et al. A kinetic study of Mn(II) precipitation of leached aqueous solution from electrolytic manganese residues[J]. *Toxicological & environmental chemistry reviews*, 2015, 97(3 – 4): 349 – 357.
- [42] Peng T F, Xu L J, Wang X M. Leaching of manganese residue for the preparation of trimanganese tetroxide with a high surface area [J]. *Chinese journal of geochemistry*, 2013, 32(3): 331 – 336.
- [43] Peng T F, Xu L J, Chen H C. Preparation and characterization of high specific surface area Mn₃O₄ from electrolytic manganese residue [J]. *Central european journal of chemistry*, 2010, 8(5): 1059 – 1068.
- [44] Yang W Q, An J, Yuan X L, et al. Manganese removal from electrolytic manganese residue using ozone [J]. *Advanced materials research*, 2014, 997: 754 – 757.
- [45] Wang N F, Fang Z J, Sui P, et al. Recovery of soluble manganese from electrolyte manganese residue using a combination of ammonia and CO₂ [J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 164: 288 – 294.

- [46] Chen H L, Liu R L, Liu Z H, et al. Immobilization of Mn and $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ from electrolytic manganese residue waste[J]. Environmental science & pollution research, 2016, 23(12): 12352 – 12361.
- [47] Chen H L, Liu R L, Shu J C, et al. Simultaneous stripping recovery of ammonia – nitrogen and precipitation of manganese from electrolytic manganese residue by air under calcium oxide assist [J]. Environmental letters, 2015, 50(12): 1282 – 1290.
- [48] Xin B P, Chen B, Duan N, et al. Extraction of manganese from electrolytic manganese residue by bioleaching [J]. Bioresource technology, 2011, 102(2): 1683 – 1687.
- [49] Lan J R, Sun Y, Guo L, et al. A novel method to recover ammonia, manganese and sulfate from electrolytic manganese residues by bio – leaching [J]. Journal of cleaner production, 2019, 223: 499 – 507.
- [50] Shu J C, Liu R L, Liu Z H, et al. Leaching of manganese from electrolytic manganese residue by electro – reduction [J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2016, 780(16): 32 – 37.
- [51] Shu J C, Liu R L, Liu Z H, et al. Electrokinetic remediation of manganese and ammonia nitrogen from electrolytic manganese residue [J]. Environmental science & pollution research, 2015, 22(20): 16004 – 16013.
- [52] Shu J C, Liu R L, Liu Z H, et al. Manganese recovery and ammonia nitrogen removal from simulation wastewater by pulse electrolysis [J]. Separation and purification technology, 2016, 168: 107 – 113.
- [53] 马小霞,袁玉南,唐金晶,等. 电化学氧化法去除电解锰渣中的氨氮[J]. 环境化学,2016,35(12):2592 – 2598.
- [54] Shu J C, Liu R L, Wu H P, et al. Adsorption of methylene blue on modified electrolytic manganese residue: Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 82: 351 – 359.
- [55] Li C X, Zhong H, Wang S, et al. Removal of basic dye (methylene blue) from aqueous solution using zeolite synthesized from electrolytic manganese residue [J]. Journal of industrial & engineering chemistry, 2015, 23: 344 – 352.
- [56] Li C X, Zhong H, Wang S, et al. A novel conversion process for waste residue: Synthesis of zeolite from electrolytic manganese residue and its application to the removal of heavy metals [J]. Colloids & surfaces a physicochemical & engineering aspects, 2015, 470: 258 – 267.
- [57] Li C X, Zhong H, Wang S, et al. Preparation of MnO_2 and calcium silicate hydrate from electrolytic manganese residue and evaluation of adsorption properties [J]. Journal of Central South University, 2015, 22(7): 2493 – 2502.
- [58] Zhang D H, Xiao D Y, Yu Q, et al. Preparation of mesoporous silica from electrolytic manganese slags by using amino – ended hyperbranched polyamide as template [J]. Acs sustainable chemistry & engineering, 2017, 5(11): 10258 – 10265.

引用格式:张超,王帅,钟宏,等. 电解锰渣无害化处理与资源化利用技术研究进展[J]. 矿产保护与利用,2019,39(3):111 – 118.

ZHANG Chao, WANG Shuai, ZHONG Hong, et al. Review on decontamination and resource utilization of electrolytic manganese residue technology [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(3):111 – 118.