

电解金属锰渣 CCD 逆流洗涤工艺可行性分析

杨远平, 龙小东, 何柳群

(湘西民族职业技术学院, 湖南 吉首 416000)

摘要: 本文分析了电解金属锰渣逆流洗涤的工艺方案, 探讨了不同工艺参数时的洗涤效果。同目前普遍采用的滤饼逆流洗涤相比, 洗涤效果更好, 能将 99% 以上金属锰渣中的锰、硫酸铵洗涤出来, 极大的降低渣的污染性, 同时分析了工艺的经济可行性。

关键词: 电解金属锰渣; 压滤洗涤; 逆流洗涤

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.04.028

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 04-0163-04

湖南、贵州、重庆交界的地区为我国“锰三角”, 电解金属锰的产能、产量在全国占有较大的比重, 电解金属锰生产为典型的三高产业, 资源消耗高、环境污染高。每生产一吨电解金属锰就会产生废渣 8~10 t, 对锰渣资源化利用国内外做过很多研究^[1-7], 但是实际使用的很少, 矿渣主要还是采用尾矿库储。电解金属锰渣为一般工业固体废弃物, 主要污染物为 MnSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 为渣中主要污染成分^[8-10]。为了回收锰渣中的金属锰, 境内厂家做了大量的研究, 在对本地区几家大型电解金属锰生产企业的调查后发现, 生产企业普遍采用压滤饼-洗涤工艺, 以回收锰渣中的金属锰。本文分析采用 CCD 逆流洗涤工艺对锰渣进行洗涤, 回收渣中可溶性金属锰和硫酸铵, 降低电解金属锰渣的污染性, 减轻环境压力, 以利锰渣资源化利用。

1 企业现采用的压滤洗涤工艺及其分析

1.1 企业现采用的压滤洗涤工艺

目前“锰三角”地区的电解金属锰生产企业已

普遍采用在隔膜压滤机中对电解金属锰渣滤饼进行洗涤来回收锰渣中的金属锰和硫酸铵, 该工艺直接在压滤机内对锰渣进行洗涤, 在压滤机上并接一支高压水路, 通过电气控制来实现进料管路与进水管路的转换。实际工作过程如下: 先对浸出矿浆的压滤, 然后利用阳极液和电解产生的低浓度液对滤饼进行逆流洗涤, 最后用少量的清水再对滤饼进行逆流洗涤。

1.2 洗涤结果及其分析

根据刘闰华等^[11-12]的试验研究, 采用这种压滤洗涤工艺, 对锰渣进行洗涤, 渣中可溶性 Mn^{2+} 从 1.85% 下降到 0.8%, 可以回收锰渣中 56% 左右的 Mn^{2+} 等, 汝振广在回收效果是很好的。但在实际使用过程中, 洗涤效果与理论上相差较大, 笔者在一个年产电解金属锰 1.5 万 t 的公司调查得知, 其洗涤效果一般只能回收渣中 40% 以下的锰铵, 且波动比较大。洗涤后渣中残留的可溶性 Mn^{2+} 约为 1.0%~1.3%。

收稿日期: 2019-05-30; 改回日期: 2019-06-13

基金项目: 湖南省县市创新科技服务与创新能力提升专项 [2014FJ4181]; 湖南教育厅科技项目 [14C1118]

作者简介: 杨远平 (1967-), 男, 硕士, 副教授, 主要从事模具设计与制造教学、冶金机械与冶金工艺的教学与研究。

通过理论洗涤效果和实际洗涤效果的对比可知,两者相差较大,理论上我们将压滤机内的锰渣看成一个各部分的紧实度完全一致的整体,洗涤时水从均匀经过渣中的每一部位,将原有溶液全部替换。实际上压滤机中的渣滤饼,各部分紧实程度不可避免的成在差异,洗水可能只流经紧实程度较低的部位,因为这些部位的阻力小,这一部分溶液得到替换,而紧实程度较高的部位由于阻力大,洗水不会经过,那么原有溶液就不会得到替换。因此,渣紧实程度的均匀性直接影响洗涤效果,而紧实程度的波动等许多因素的影响,这一影响因素反应到实际生产中就是有时洗涤效果好,有时洗涤效果差。

2 逆流洗涤工艺及其可行性分析

2.1 逆流洗涤工艺流程设计

湘西地区几家企业电解金属锰生产工业过程中,浸出、氧化、除铁、硫化除重金属均在化合槽内一次完成,然后进行压滤,滤液送电解,滤渣送尾矿库储存。本文探讨的洗涤流程以此工艺为参考,进行洗涤工艺设计。逆流洗涤的矿浆直接取自化合槽,经浸出、氧化、除铁、硫化除重金属后,静置分离,上清液送电解,或经过滤后送电解。下部矿浆由泵送入洗涤系统进行洗涤,工艺流程见图 1。

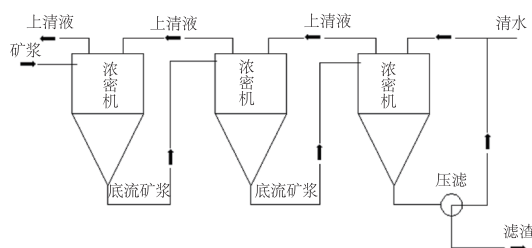


图 1 CCD 逆流洗涤工艺

Fig.1 CCD countercurrent washing process diagram

2.2 洗涤效果计算

殷书岩等^[13-16]分析讨论了 CCD 逆流洗涤的有关计算方法,不同的计算方法差别很小。现根据

将组昭 CCD 逆流洗涤的计算公式^[15],采用清水洗涤,经 N 级洗涤后,矿浆中溶液的浓度为:

$$\frac{C_0}{1+W+W^2+W^3+\dots+W^n}$$

式中, C_0 为初始矿浆中溶液的初始浓度, C_n 为 N 级洗涤后溶液的浓度, W 为洗涤比,即洗涤用清水质量与矿浆中溶液质量之比。经计算可得经过几个典型参数的洗涤后,矿浆中溶液的浓度见表 1。

表 1 洗涤后底流矿浆中溶液的浓度

Table 1 Concentration of solution in the underflow slurry after washing

	W=1	W=1.5	W=2	W=2.5	W=3
5 级	1/6	1/20.8	1/63	1/162.1	1/364
6 级	1/7	1/32.2 0	1/127	1/406.2	1/1093
7 级	1/8	1/49.2	1/255	1/1016.6	1/3280
8 级	1/9	1/74.9	1/611	1/2542.5	1/9841

采用 6 级洗涤,假定 W=1 时,即清水质量和溶液的质量相等时,从上式可知,经 6 及洗涤后,矿浆溶液中 Mn^{2+} 、 $(NH_4)_2SO_4$ 的浓度为初始值得 7 分之 1。当 W=2 时,即清水质量等于溶液的质量的 2 倍时从上式可知,经 6 及洗涤后,矿浆溶液中 Mn^{2+} 、 $(NH_4)_2SO_4$ 的浓度为初始值得 127 分之一。

2.3 洗涤工艺参数分析探讨

按照目前最好的压滤效果,矿渣的含水率 25% 来进行分析计算,8 t 干渣中含电解液 2 t,电解液中 Mn^{2+} 含量为 35 ~ 40 g/L, $(NH_4)_2SO_4$ 含量为 100 ~ 120 g/L,则渣中可回收的金属锰量为 70 ~ 80 kg,硫酸铵为 200 ~ 240 kg,分许计算假定回收 75 kg 的金属锰,225 kg 硫酸铵。

压滤前进行洗涤,假定矿浆浓度为 50%,那么进入洗涤的渣为 8 t,液也为 8 t。按原来的工艺生产,进入电解的合格液为 6 t,另两吨进入渣中排掉。现在进行洗涤,假定 W=2,需要新水为 16 t,经过洗涤后,含锰、硫酸铵液为 16 t,比原来进入电解的液多 10 t,为保证电解系统水平衡,必须将洗涤后得到的 16 t 溶液浓缩为 6 吨溶液,多用的 10 t 水必须去掉。洗涤后的渣中液为 8 t,经压滤后可得含锰、硫酸铵浓度极低的水 6 t,可用于冲

氨和下一次洗涤，余下 2 t 随渣中带走。而两吨液中 Mn 含量为 75 kg，硫酸铵 225 kg，换算后可得回收 1 吨 Mn^{2+} 、3 t 硫酸铵需除去 133 t 多余的水。

压滤前进行洗涤，假定矿浆浓度为 60%，那么进入洗涤的渣为 8 t，液为 5.33 t。按原来的工艺生产，进入电解的合格液为 3.33 t，另两吨进入渣中排掉。现在进行洗涤，假定 $W=2$ ，需要新水为 10.67 t，经过洗涤后，含锰、硫酸铵液为 10.67 t，比原来进入电解的液多 7.34 t，为保证电解系统水平衡，必须将洗涤后得到的 10.67 t 溶液浓缩为 3.33 t 溶液，多用的 7.34 t 水必须去掉。洗涤后的渣中液为 5.33 t，经压滤后可得含锰、硫酸铵浓度极低的水 3.33 t，可用于冲氨和下一次洗涤，余下 2 t 随渣中带走。而两吨液中 Mn 量为 75 kg，硫酸铵 225 kg，换算后可得回收 1 t Mn^{2+} 、3 吨硫酸铵需除去 98 t 多余的水。

不同洗涤参数矿浆中含水、洗涤用水、需去除的多余水、回收 1 t 金属锰需取出的水见表 2。

表 2 洗涤用水及需去除多余的水
Table 2 Washing water and removing excess water

矿浆浓度	矿浆中含水量	洗水用量	需要去除的多余水量	回收 1 t 金属锰、3 t 硫酸铵需去除的水
45%	9.8	19.6	11.8	157.3
50%	8	16	10	133
55%	6.5	13	8.5	113.3
60%	5.3	10.6	7.3	98
65%	4.3	8.6	6.3	84
70%	3.4	6.8	5.4	72

2.4 经济性分析

采用新型 MVR 蒸发器进行蒸发，根据有关资料，蒸发一吨水耗电 25 ~ 35 kWh，蒸发量越大，单位能耗越低，如采用 40 t/h 的 MVR 蒸发器，吨水电耗可以降到 25 kWh，如以吨水耗电 30 Kwh 计，电价 0.6 元 /kWh，那么蒸发 1 t 水需要 18 元，如果加上洗涤耗电，设备损耗、人工费用等，初步估计 7 ~ 12 元的话，那么吨水成本约 25 ~ 30 元。

如按 6 级洗涤， $W=2$ ，矿浆浓度为 50%，那么回收 1 t 金属锰、3 吨硫酸铵需蒸发掉 133 t 水，每吨水成本 25 元，共计需要 3325，加上其他费用，总费用约为 4000 元。

如果按 6000 元计，硫酸铵价格一般在 600 ~ 1100 元之间，按最低价 600 元 / t 计算，回收 3 t 价值 1800 元，那么回收价值总和约 7800 元，减去成本 4000 元，有 3800 元的利润。

3 结 论

(1) 通过对电解金属锰的逆流洗涤，能够回收渣中 99% 以上的 Mn^{2+} 、硫酸铵，提高资源的利用率，降低资源消耗，同时极大的降低锰渣的污染性，为锰渣的后续资源化利用提供基础。

(2) 通过合理选择洗涤工艺参数，通过回收渣中的金属锰、硫酸铵，其回收价值大于对锰渣进行洗涤及对洗涤液进行蒸发所耗费的成本，经计算，整个工艺在经济上是可行的。

参考文献：

- [1] 刘胜利. 电解金属锰废渣的综合利用 [J]. 中国锰业, 1998, 16 (2): 34-36.
 - [2] 周长波, 何捷, 孟俊利, 等. 电解金属锰废渣综合利用研究进展 [J]. 环境科学研究, 2008, 23 (8): 1044-1048.
 - [3] 刘堂猛, 钟宏, 尹兴荣, 等. 电解金属锰渣的资源化利用研究进展 [J]. 中国锰业, 2012, 30 (1): 1-5.
 - [4] 钱觉时, 侯鹏坤, 王智, 等. 可用于建筑材料的电解金属锰渣性能试验研究 [J]. 材料导报, 2009, 23 (10): 59-62.
 - [5] 冯云, 刘飞, 包先诚. 电解金属锰渣部分代石膏作缓凝剂的可行性研究 [J]. 水泥, 2006, 22 (2): 22-24.
- Liu S L. Comprehensive Utilization of Electrolytic Manganese Metal Waste Residue [J]. China Manganese Industry, 1998, 16 (2): 34-36.
- Zhou C B, He J, Meng J L, et al. Research Progress of Comprehensive Utilization of Electrolytic Manganese Metal Waste Residue [J]. Environmental Ccience Research, 2008, 23 (8): 1044-1048.
- Liu T M, Zhong H, Yin X R, et al. Research Progress on Resource Utilization of Electrolytic Manganese Residue [J]. China Manganese Industry, 2012, 30 (1): 1-5.
- Qian J S, Hou P C, Wang Z, et al. Experimental Study on the Properties of Electrolytic Manganese Metal Slag for Building Materials [J]. Materials Review, 2009, 23 (10): 59-62.
- Feng Y, Liu F, Bao X C. Feasibility Study of Electrolytic

Manganese Slag as Retarder for Gypsum [J]. Cement, 2006, 22 (2) : 22-24.

[6] 刘惠章, 江集龙. 电解金属锰渣替代石膏生产水泥的试验研究 [J]. 水泥工程, 2007, 78 (2):78-80.

Liu H Z, Jiang J L. Experimental Study of Electrolytic Manganese Residue in the Production of Cement Instead of Gypsum [J]. Cement Engineering, 2007, 78 (2) : 78-80.

[7] 孟小燕, 将彬, 李文飞, 等. 电解金属锰渣二次提取锰和氮的研究 [J]. 环境工程学报, 2011, 5 (4):903-908.

Meng X Y, Jiang B, Li W F, et al. Study on Secondary Extraction of Manganese and Ammonia Nitrogen from Electrolytic Manganese Metal Residue [J]. Journal of Environmental Engineering, 2011, 5 (4) : 903-908. [8] 李坦平, 周学中, 曾利群, 等. 电解金属锰渣的理化特征及其开发应用的研究 [J]. 中国锰业, 2006, 24(2):61-64.

Li T P, Zhou X Z, Zeng L Q, et al. Study on Physicochemical Characteristics and Development and Application of Electrolytic Manganese Slag [J]. China Manganese Industry, 2006, 24 (2) : 61-64.

[9] 王智, 孙军, 钱觉时, 等. 电解金属锰渣中硫酸盐性质的研究 [J]. 材料导报, 2010, 24(10):61-64.

Wang Z, Sun J, Qian J S, et al. Study on Sulfate Properties in Electrolytic Manganese Slag [J]. Materials Review, 2010, 24 (10) : 61-64.

[10] 邓跃全, 彭碧辉, 戴亚堂. 锰渣成分分析 [J]. 西南工学院学报, 2000, 23 (4): 24-25.

Deng Y Q, Peng B H, Dai Y T. Component Analysis of Manganese Slag [J]. Journal of Southwest Institute of Technology, 2000, 23 (4) : 24-25.

[11] 刘闰华, 潘涔轩, 朱克松, 等. 电解金属锰渣滤饼循环

逆流洗涤试验研究 [J]. 中国锰业, 2010, 28 (2):36-39.

Liu R H, Pan C X, Zhu K S et al. Experimental Study on Electrolytic Metal Manganese Residue Filter Cycle Countercurrent Washing [J]. China Manganese Industry, 2010, 28 (2) : 36-39.

[12] 都丽红, 王世勇, 邓佰虎. 滤饼过滤中滤饼洗涤的洗涤及应用 [J]. 化学工程, 2008, 36 (8):40-43.

Dou L H, Wang S Y, Deng B H. Washing and Application of Filter Washing in Filtration [J]. Chemical Engineering, 2008, 36 (8) : 40-43.

[13] 殷书岩, 陆业大. CCD 逆流洗涤设备选型及计算方法 [J]. 设备及自动化, 2010 (5): 37-40.

Yin S Y, Lu Y D. Selection and Calculation Method of CCD Countercurrent Washing Equipment [J]. Equipment and Automation, 2010 (5):37-40.

[14] 黄利伟. 浸出矿浆多级连续逆流洗涤的计算方法 [J]. 矿冶, 2009 (18): 50-53.

Huang L W. Calculation Method of Multistage Continuous Countercurrent Washing of Leaching Pulp [J]. Mining and Metallurgy, 2009 (18):50-53.

[15] 蒋祖昭. 几种计算逆流倾析洗涤方法的应用和比较 [J]. 有色金属, 1978 (3): 53-56.

Jiang Z Z. Application and Comparison of Several Methods for Calculating Countercurrent Decantation Washing [J]. Nonferrous Metals, 1978 (3):53-56.

[16] 翔云. 浓密机多效逆流洗涤的计算 [J]. 有色金属, 1973 (1): 62-66.

Xiang Y. Calculation of Multi-effect Countercurrent Washing for Thickener [J]. Nonferrous Metals, 1973 (1):62-66.

Study on CCD Countercurrent Washing Process of Electrolytic Manganese Slag and its Feasibility Analysis

Yang Yuanping, Long Xiaodong, He Liuqun

(XiangXi Vocational and Technical College For Nationalities, Jishou, Hunan, China)

Abstract: In this paper, the process scheme of countercurrent washing of electrolytic manganese slag is analyzed, and the washing effect of different process parameters is discussed. Compared with the currently used filter cake countercurrent washing, the washing effect is better, and more than 99% of the manganese and slag in the manganese slag can be washed out, greatly reducing the slag pollution, and analyzing the economic feasibility of the process.

Keywords: EMM slag; Filter press Washing; Countercurrent washing