

广西锰渣处置分析与资源化展望

廖敏¹ 陈韶杰²

1.广西桂一环保工程有限公司 广西 南宁 530000

2.柳州市自来水有限责任公司 广西 柳州 545000

【摘要】：锰渣的资源化利用是锰行业发展急需解决的主要问题之一，广西地区锰渣综合利用尚未规模化生产，使得大量锰渣即将无处堆放。通过分析广西锰渣处置利用现状及存在的主要问题，借鉴国内锰渣处置研究进展及资源化案例，提出相关建议，展望锰渣处理资源化利用发展趋势。

【关键词】：锰渣；资源化；综合利用；发展趋势

我国是全球电解金属锰、电解二氧化锰和高纯硫酸锰的主要生产国，废弃的锰渣超过8000吨^[1]，锰渣中含有硫酸锰、硫酸铵等大量可溶性盐类化合物和锌、镍、钴等游离态重金属离子，成分复杂，易扩散至环境中造成污染。锰渣造成的环境污染已成为制约锰行业高质量发展的核心问题之一。锰渣污染环境防治应坚持减量化、资源化和无害化原则，采取措施减少锰渣产生量，尽可能对锰渣进行综合利用，最大限度降低锰渣的填埋量，控制环境风险。

本文整理了广西锰渣的处置利用现状，总结了国内锰渣处置利用案例及研究现状，分析锰渣处置利用途径，明确锰渣的资源化途径并对资源化利用问题提出了一些建议与展望，希望为后续对广西地区锰渣的综合利用提供参考。

1 广西锰渣产生情况及处置利用情况

1.1 广西锰渣产生情况

广西地区锰矿深加工企业主要分布在崇左市、来宾市、钦州市、桂林市等四大区域，产生的锰渣种类主要为电解金属锰渣、电解二氧化锰渣和硫酸锰渣等。据统计，广西区域内生产1吨电解金属锰产生5-6吨锰渣，1吨电解二氧化锰渣产生4-5吨锰渣，1吨硫酸锰产生2-5吨锰渣。锰渣中水溶性盐类化合物的含量较高，属于Ⅱ类一般工业固体废物。按照《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T299-2007)，广西地区锰矿深加工企业锰渣毒性浸出试验结果见表1。

表1 锰渣毒性浸出试验结果 单位：mg·L⁻¹

种类	电解金属锰渣	电解二氧化锰渣	硫酸锰渣
总铜	未检出	0.02	0.02
总锌	0.166	0.66	0.66
总铅	0.11	0.08	0.08
总镉	未检出	0.02	0.02
总铬	0.16	0.8	0.8
总汞	未检出	0.00106	0.00106
总砷	未检出	0.00133	0.00133
总锰	1310	1730	1730
总镍	0.16	0.24	0.24

1.2 广西锰渣处置利用情况

广西地区锰矿深加工企业一般配套渣场，采取一部分锰渣回填，一部分锰渣外运综合利用。综合利用方式包括与水泥厂、建筑材料厂合作，将锰渣掺和生产水泥、生产新型建材等。

锰矿深加工企业将锰渣运至配套渣场，进行筑坝填埋。随着城市建设的不断深入，大量锰渣越来越难找到合适的堆放渣场。尽管锰渣填埋处理要建设防渗设施，仍存在安全隐患，经雨水冲刷后产生的渗

滤液威胁周边水体的水质安全。由于锰渣含水率、氨氮和硫酸盐含量较高，脱氨脱硫工艺不成熟，在一定程度上增加了水泥厂、建材厂原料预处理成本，因此广西地区锰渣资源化利用，尚未规模化生产。

新一轮环保政策对锰渣综合治理提出了更高的要求，需加快广西地区锰渣减量化、无害化和资源化利用进度。

2 国内锰渣处置利用及研究现状

目前国内针对锰渣预处理的研究集中在无害化，研究方向主要为利用低成本碱性物料对锰渣进行改性，在固化锰和脱除氨氮的同时，增加锰渣的活性，降低其黏度；利用低温脱氨、高温脱硫工艺，通过还原剂的添加，实现锰渣中硫和氨的低成本高效脱除，同时提高锰渣的活性。在此基础上，锰渣资源化利用主要有制备水泥添加剂、路基材料、制砖等以及回收有价金属等^[2]。

2.1 制备水泥添加剂

硫酸盐水泥熟料原料的选择范围较广，原料品质要求不高，其中的矿物相还可以固溶一定量的有害重金属离子，因此成为工业固废资源利用的主要方式之一。锰渣硫酸盐含量较高，可用作水泥矿化剂，掺加2-8%的电解锰渣时，可以降低水泥烧成共融点温度约100℃，熟料中硅酸三钙含量有所增加^[3]。赵世珍等^[4]利用锰渣和镁渣为原材料制备硫铝酸盐水泥熟料，研究发现水泥中锰渣、镁渣、石膏的最佳掺量分别为21%、21%、15%，最适宜的燃烧温度是1260℃的反应条件和配比条件下，水泥的强度非常高。

针对锰渣在水泥中资源化利用的限制因素，某电解锰企业采用电解锰渣煅烧脱硫制硫酸锰资源化技术在现有电解锰生产线基础上增加了锰渣煅烧装置和脱硫制硫酸锰装置。生产线产生的锰渣与焦炭一起送入回转窑内进行煅烧，煅烧锰渣中的硫酸盐还原生成二氧化硫气体从渣中分离出来，净化后的二氧化硫与阳极液和氧化锰矿粉制成的浆液发生反应，生成的硫酸锰浆液经净化处理后，作为电解液经电解生成金属锰。该技术电解锰的原料做脱硫剂，不需要另外购买脱硫剂。煅烧后的活化脱硫锰渣运送到水泥厂综合利用，为水泥厂减少了利用锰渣的脱硫预处理费用^[5]。

2.2 路基材料

锰渣添加10%生石灰预处理后，可达到最佳锰固化效果和氨氮的脱除效果。预处理后锰渣可以作为混凝土的掺合料来改善混凝土的性能，并将其用来填筑路基，基本上对环境不会产生污染^[6]。杨有辉^[7]研究采用三档料的石灰锰渣碎石混合料强度最高；石灰锰渣碎石基层随龄期会有轻微的膨胀，碎石比例越大，变形越小；适当加大锰渣石灰所占混合料比重，还能增强水稳性能。石灰锰渣碎石基层的各项指标在满足一定配合比设计情况下，都能够很好地满足农村公路路面基层的要求。贵州省已开展“锰渣无害化处理与应用于公路工程关键技术研究”，研究将固化后的锰渣用于路堤填筑，为锰渣的资源化利用开拓新途径。

2.3 锰渣制砖

国内近年学者研究发现, 锰渣作为主要原料与其他固废制备免烧砖, 能作为页岩砖替代品, 具有超低排、高利废、超节能等优点。郭一锋^[8]等研究使用 85% 锰渣、12% 水泥、2% 硅灰、1% 剑麻纤维材料混合, 加入微量的化学激发剂 (CaCl₂、Na₂SO₄), 添加少许聚羧酸减水剂, 制备出导热系数低的性能优良轻质保温墙砖。尤晓宇^[9]等研究发现: 锰渣预处理后, 水泥、骨料添加量分别为 23% 和 25%, 混料最适宜含水率取 30% 时, 成型压力为 10 MPa, 测得锰渣免烧砖抗压强度、抗折强度等均符合国家免烧砖要求。湖南某企业利用锰渣与其他固废制备免烧自保温轻质砖, 建成资源化工业示范线, 自保温轻质砖已通过抽样检测, 各项指标均达到相关要求。

2.4 回收有价值金属

锰渣中含有多种有价值金属, 如锰、锌、镍、钴等金属离子, 所以通过各种方式回收锰渣中的有价值金属成为锰渣利用的途径之一。谢雪珍^[10]等利用二氧化锰矿粉和硫酸的氧化作用浸出电解锰渣中的锰, 锰萃取率最高达 92.9%, 最后经硫酸反萃取后浓缩结晶制备高纯硫酸锰, 得到的高纯硫酸锰纯度达到 99.78%。董雄文^[11]等研究锰渣进行分类处置, 通过调整试验工艺参数, 精准控制和降低溶液 pH 值, 进而降低中和工序的碱耗。镍、钴、锰回收用于三元前驱体合成, 综合回收率大于 90%, 产品中的镍、钴、锰含量满足汽车动力电池制造的要求; 副产品锌用于高附加值三元正极材料前驱体的合成及七水硫酸锌产品的制备, 尾渣、浸出渣作为建材生产原料运往水泥厂、砖厂利用。

参考文献:

- [1] 孙煜琳, 李杰瑞, 等. 电解锰渣性质的研究进展及资源化利用展望[A]. 山东化工, 2022, 51, 102-105 .
- [2] 何德军, 舒建成, 等. 电解锰渣建材资源化研究现状与展望[A]. 化工进展, 2020, 39 (10), 4227-4237
- [3] 王勇. 电解锰渣作为水泥矿化剂的研究[A]. 混凝土, 2010, 8, 90-93
- [4] 赵世珍, 韩凤兰, 等. 电解锰渣-镁渣制备复合矿渣硫铝酸盐水泥熟料的研究[A]. 硅酸盐通报, 2017, 5, 1767-1776
- [5] 黄文凤, 杨红梅, 等. 电解锰渣煅烧脱硫制硫酸锰资源化技术分析[A]. 中国锰业, 2021, 39 (4), 35-37
- [6] 姚棋棋. 贵州公路锰渣填筑路堤适用性研究及综合效益分析[D]
- [7] 杨有辉. 一种新型工业废渣基层材料路用性能试验研究[B]. 北方交通, 2013, 4, 7-9
- [8] 郭一锋, 陈平, 郭雯文, 等. 微孔锰渣制作保温墙体材料的生产工艺研究 [J]. 新型建筑材料, 2011, 368 (9), 48-75: .
- [9] 尤晓宇, 王家伟, 等. 混料含水率对电解锰渣免烧砖性能的影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39 (10), 3312-3315
- [10] 谢雪珍, 叶有明, 等. 电解锰渣回收锰制备高纯硫酸锰的研究[A]. 有色金属, 2021, 9, 84-89
- [11] 董雄文, 郑凯, 等. 锰渣分类治理回收镍钴锰中试工艺[A]. 电池, 2021, 51, 77
- [12] 赵博超, 王雪婷, 等. 洗涤方式对电解锰渣中锰回收效率及无害化处理的影响[A]. 2017, 11, 6104-6108
- [13] 杨远平, 龙小东, 等. [电解金属锰渣 CCD 逆流洗涤工艺可行性分析[A]. 2020, 8, 163-166

2.5 从源头减少锰渣产生

(1) 引进国外高品位优质锰矿与国内低品位锰矿复配, 实现锰矿原料品位的优化。我国锰矿平均品位仅 12% 左右, 宁夏天元锰业、广西中信大锰和贵州部分锰生产企业通过引进南非和加纳等地的高品位优质锰矿, 实现了锰矿原料的优化, 降低了锰渣的产生量。

(2) 改进工艺, 提高产品回收率。赵博超^[12]等以化浆-滤饼洗涤代替单一化浆洗涤, 可以实现锰渣中硫酸锰的高效回收, 在同样 6 倍渣重用量的情况下, 化浆-滤饼洗涤比单一化浆洗涤提高了 10% 以上的锰回收率, 可达到 95.82%。洗涤液中的锰离子可以碳酸锰产品的形式回收, 回收率达到 93.92%。杨远平^[13]等研究采用 CCD 逆流洗涤工艺对锰渣进行 6 级洗涤, 能够回收渣中 99% 以上的金属锰、硫酸铵。

3 结语

受制于锰渣的高硫酸盐和高铵盐含量、高含水率、高黏度、低活性等特征, 广西区域锰渣在 cement 中资源化利用成本较高。随着国家基础设施建设进程的不断推进, 以锰渣为原材料结合其他工业废渣生产的路基材料、免烧砖等建材产品生产工艺简单, 还可以协同其他工业废渣发挥锰渣的活性和硫酸盐, 生产成本低, 具有良好的市场前景, 目前国内已有的一些锰渣建材资源化。

不过, 市场对锰渣建材产品的接纳程度还需进一步提高, 需加快规模化综合利用技术和产品的推广应用。政府应结合当地市场需求, 结合自身特点以及当地整体规划, 加大环境治理力度, 引进吸收国内外成熟技术, 积极完善相关产业政策, 并予以政策和资金扶持。同时, 政府还应鼓励锰矿深加工企业改进工艺, 提高产品回收率, 从源头减少锰渣产生。