

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102161048 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 28

(21) 申请号 201110001843. X

US 5916362 A, 1999. 06. 29,

(22) 申请日 2011. 01. 06

US 4093698 A, 1978. 06. 06,

CN 101811737 A, 2010. 08. 25,

(73) 专利权人 中国环境科学研究院

地址 100012 北京市朝阳区洼里乡大羊坊 8 号

审查员 陈怡

(72) 发明人 周长波 段宁 杜兵 王积伟  
裴倩倩 杨洪旭

(74) 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理有限公司 11100

代理人 赵郁军

(51) Int. Cl.

B09B 3/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101306425 A, 2008. 11. 19,

CN 101579685 A, 2009. 11. 18,

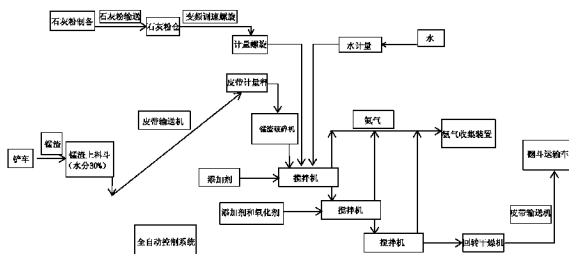
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种电解锰渣无害化处理方法

(57) 摘要

一种电解锰渣无害化处理方法, 包括以下步骤: (1) 经计量设备精确称取锰渣进行破碎处理; (2) 将破碎处理后的锰渣加入搅拌机中, 向锰渣中加入生石灰粉和水, 并加入一定量的硅酸盐类添加剂搅拌, 形成均匀的混合料, 并回收氨气; (3) 将混合料卸料后转移至另一搅拌机中, 向其加入一定量的水溶性树脂磺酸盐类添加剂和氯化铁, 再次搅拌, 回收氨气; (4) 搅拌卸料后转移至第三个搅拌机中, 充分搅拌, 并回收氨气, 然后将物料送入翻转干燥机中干燥, 控制混合料的含水率, 干燥后进行填埋处理。该方法原材料来源广泛、处理效果优良、工艺技术简单、产品强度高和耐久性能好, 消除了锰渣堆放过程产生的环境风险隐患, 减小了企业投资成本。



1. 一种电解锰渣无害化处理方法,该方法包括以下步骤:

(1) 经计量设备精确称取 74 ~ 80 重量份的锰渣输送至锰渣破碎机中进行破碎处理;

(2) 将破碎处理后的锰渣加入搅拌机中,在搅拌状态下,利用计量系统向锰渣中加入 8.8 ~ 13 重量份的生石灰粉、4.5 ~ 9.5 重量份的水,以及 0.8 ~ 1.3 重量份的硅酸钠,搅拌 3 ~ 5min,形成均匀的混合料,并回收搅拌过程中产生的氨气;

(3) 将混合料卸料后转移至另一搅拌机中,向其中加入 1 ~ 2 重量份的木质素磺酸钠和 1 ~ 2 重量份的氯化铁,再次搅拌 3 ~ 5min,并回收搅拌过程中产生的氨气;

(4) 搅拌卸料后转移至第三个搅拌机中,充分搅拌 3 ~ 5min,并回收产生的氨气,然后将物料送入翻转干燥机中干燥,并将混合料的含水率控制在 16%,干燥后的混合料经检测合格后进行填埋处理。

2. 如权利要求 1 所述的电解锰渣无害化处理方法,其特征在于,步骤(2)中的生石灰粉选用粒度为 120 目、筛余量小于 5% 的生石灰粉末。

## 一种电解锰渣无害化处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种电解锰渣无害化处理方法,属于资源循环利用领域。

### 背景技术

[0002] 由于我国社会经济的高速发展,对电解锰的需求越来越大,我国电解锰行业也得到了高速的发展。目前,电解锰是我国黑色冶金第二大产业,我国已成为世界上最大的电解锰生产、消费和出口国。但是电解锰行业是一个典型的“高投入、高消耗、高污染、低效益”的“三高一低”行业,在其高速发展的同时,资源短缺、环境污染问题也日益凸显,其中锰渣污染显得尤为突出。

[0003] 电解锰渣是电解锰生产过程中产生的酸浸压滤渣。目前,由于锰矿石品质低、工艺技术落后等原因,我国电解锰企业平均每生产 1 吨电解金属锰要产生 10 ~ 12 吨左右的电解锰渣(品位 16%),以一年产 3 万吨电解锰企业为例,每年产生的电解锰渣为 30 万吨左右,全国每年产生的电解锰渣高达 1000 万吨左右,历年来积存的锰渣也有 5 千多万吨,数量惊人。锰渣化学成分复杂,除含  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等成分外,同时还含有氨氮、氟化物以及 Mn、Cd、Cu、Ni、Pb 等金属成分,按照目前国家相关标准,锰渣为一般工业固体废弃物(11 类)。

[0004] 锰渣中含有大量的可溶性金属、氨氮等有害物质,经测定,每千克锰渣干渣中可溶性锰含量为 20771.9mg,氨氮含量为 6147.1mg。在自然风化雨淋条件作用下,可溶性锰和氨氮逐渐会迁移释放到周边的土壤和地表、地下水中。经过环保部门和环境监测站的实地调查,取样分析,证实了电解锰企业周围地表、地下水系统均遭到严重污染,甚至渣场旁边农民家井水可溶性锰浓度已超标上千倍。锰渣中的可溶性锰和氨氮是主要的污染源。因此,实现锰渣自然堆放或安全填埋必须经过无害化处理。

[0005] 按照我国的《一般工业固体废物贮存/处置场污染控制标准》(GB18599-2001),对规模 1 万吨/年的电解锰企业,按标准设计和建立锰渣堆放场,仅防渗系统和渗滤液收集系统,投资就将上千万元,再加上每年上百万的维护成本,企业难以承担。由于渣场高昂的建设和运行成本,目前国内绝大部分锰渣库选址不科学、建设不规范,安全、防渗等措施达不到国家相关要求,有的电解锰企业并未按照该标准建设废渣场,相当多的锰渣堆放场堆放方式原始,有的渣坝甚至是用当地石头直接垒成的,极易出现垮坝溃坝的问题,同时锰渣中的氨氮、重金属离子等污染物极易通过渗滤液等进入锰渣库周边的土壤、地表水和地下水中,远远超过当地生态环境容量,导致河流水质功能下降、居民饮用水被污染等问题的出现,严重影响当地社会经济的和谐、稳定发展,也影响和制约着电解锰行业的持续、健康发展。

[0006] 针对电解锰渣引发的生态环境问题,如何妥善处理处置电解锰渣成为业内关注的重点,根据电解锰渣的特性,一些机构或单位做了许多相关研究和探索,其中主要的方式就是进行资源化处理,以使之能够应用于建材行业,达到锰渣变废为宝的效果,并且取得了一批重要成果。尤其是改革开放以来,一些新技术的应用,使得危险固体废弃物无害化迈上了

一个新的台阶。柯国军曾经研究利用对电解锰渣进行锻烧处理后生产胶凝材料的方法(《电解金属锰废渣胶凝材料》),李坦平等也做过相应的研究(《电解锰渣的理化特征及其开发应用的研究》),但这种资源化处理方法需要高温锻烧,能耗高,工艺路线复杂,生产成本低。冯云曾经研究过利用电解锰渣代替石膏作为水泥添加剂的可行性(《电解锰渣用于水泥凝缓剂的生产研究》),刘惠章等人也做过相应的研究(《电解锰渣代替石膏生产水泥的实验研究》),由于原料性质的限制,在不影响水泥性能的情况下,电解锰渣的添加量要小于5%。王槐安曾经研究了利用电解锰渣生产全价肥的方法(《电锰渣土地处理全价基质总量调控法》),但由于市场容量有限,同时施用不当容易造成土壤板结等原因,企业和社会实际应用得较少,难以推广应用。

## 发明内容

[0007] 针对现有技术中存在的缺陷,本发明的目的在于提供一种电解锰渣无害化处理方法,该处理方法原材料来源广泛、处理效果优良、工艺技术简单、产品强度高和耐久性能好,从根本上解决电解锰渣堆放过程产生的环境风险隐患,减小企业投资成本,并能为以后的资源化利用提供帮助。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0009] 一种电解锰渣无害化处理方法,该方法包括以下步骤:

[0010] (1) 经计量设备精确称取 74 ~ 80 重量份的锰渣输送至锰渣破碎机中进行破碎处理;

[0011] (2) 将破碎处理后的锰渣加入搅拌机中,在搅拌状态下,利用计量系统向锰渣中加入 8.8 ~ 13 重量份的生石灰粉、4.5 ~ 9.5 重量份的水,以及 0.8 ~ 1.3 重量份的硅酸盐类添加剂,搅拌 3 ~ 5min,形成均匀的混合料,并回收搅拌过程中产生的氨气;

[0012] (3) 将混合料卸料后转移至另一搅拌机中,向其中加入 1 ~ 2 重量份的水溶性树脂磺酸盐类添加剂和 1 ~ 2 重量份的氯化铁,再次搅拌 3 ~ 5min,并回收搅拌过程中产生的氨气;

[0013] (4) 搅拌卸料后转移至第三个搅拌机中,充分搅拌 3 ~ 5min,并回收产生的氨气,然后将物料送入翻转干燥机中干燥,并将混合料的含水率控制在 16%,干燥后的混合料经检测合格后进行填埋处理。

[0014] 步骤(2)中的生石灰粉选用粒度为 120 目、筛余量小于 5%的生石灰粉末,目的是为了增大锰渣颗粒和生石灰的比表面积,从而增加锰渣与生石灰接触反应的机会;提高处理设备的效率和降低其损耗。

[0015] 在锰渣的无害化处理过程中,硅酸盐类添加剂用作分散剂,用来防止固体物料在遇水后结团絮凝,促使锰渣的分散,以利于反应均匀,优选使用硅酸钠。

[0016] 水溶性树脂磺酸盐类添加剂的作用是加速锰渣水化,该类添加剂具有良好的减水效果,其高效的分散性和湿润性,可使锰渣颗粒均匀分布于石灰溶液中,提高石灰的溶解度,加速石灰与锰渣的反应。另外,它们较高的表面活性可提高锰渣活化后的扩散速度,进而加速锰渣的水化,优选使用木质素磺酸钠。

[0017] 氯化铁具有很强的氧化性,作为氧化剂用于锰渣中可溶性金属离子的固化,特别是锰离子的固化,使可溶性的二价锰离子氧化成为不可酸溶性的四价锰离子,从而达到良

好的固化效果。

[0018] 本发明的优点是：

[0019] (1) 本发明将锰渣中的氨氮去除并将可溶性物质固化，避免了锰渣在堆放过程中可溶性锰、氨氮、重金属离子向周边生态环境的释放和转移，大大降低了锰渣对环境的污染隐患，环境效益好；电解锰渣无害化技术的实施，可以带动电解锰企业所在地相关产业的发展，促进当地的就业，繁荣当地经济，社会效益好。

[0020] (2) 本发明选择用生石灰作为固化剂，药剂来源广泛，价格低，处理成本低、效果好。

[0021] (3) 本发明的处理工艺流程简单，易操作，非常利于该技术推广。

[0022] (4) 本发明使用的添加剂来源广、价格低、分散度大，可显著提高锰渣与氧化剂和水之间的化学反应常数，使反应进行彻底；本发明使用的氧化剂氧化强度高，将锰渣中的二价锰氧化成四价锰，实现二价锰的自动催化氧化。

#### 附图说明

[0023] 图 1 为本发明的工艺流程图。

#### 具体实施方式。

[0024] 以下结合附图对本发明的具体实施方式进一步说明如下：

[0025] 如图 1 所示为本发明的工艺流程图，锰渣经破碎后输送到搅拌机中，向搅拌机中加入生石灰粉、水，以及硅酸盐类添加剂，搅拌混合均匀，卸料，转入第二个搅拌机中，向混合料中加入水溶性树脂磺酸盐类添加剂和氯化铁，进行二次搅拌混合，混合均匀后卸料，将混合料输送到第三个搅拌机中进一步搅拌混合，将各搅拌过程中产生的氨气回收至氨气收集装置。将经过三次搅拌处理后的混合料卸料后转入回转干燥机干燥后，装入翻斗运输车运往填埋场进行填埋。

[0026] 实施例 1

[0027] (1) 经计量设备精确称取 80 重量份的锰渣输送至锰渣破碎机中进行破碎处理；然后经上料装置输送到搅拌机。

[0028] (2) 在搅拌状态下，向搅拌机中掺入 7 重量份的生石灰粉，同时加入 8.7 重量份、温度为 20℃ 的水，以及 1.3 重量份的硅酸钠，在搅拌机中搅拌 3min 后卸料；

[0029] (3) 将经过一次搅拌处理的电解锰渣混合料转移至另一搅拌机中，向其中添加 1 重量份的木质素磺酸钠和 2 重量份的氯化铁，进行二次搅拌混合均匀；

[0030] (4) 将经过二次搅拌处理的混合料输送到第三个搅拌机中，充分搅拌均匀，使反应充分。

[0031] (5) 在经过三次搅拌处理后的混合料卸料进入回转干燥机进行干燥，并将混合料的含水率控制在 16%，最后装入翻斗运输车运至填埋成进行填埋。

[0032] 对无害化处理后的电解锰渣进行检测，放射性物质检测在《室内装饰装修材料建筑材料放射性核素限量》(GB6566-2001) 要求的安全范围之内。

[0033] 锰渣无害化处理后的浸出毒性检测在《危险废物鉴别标准浸出毒性》(GB5085.3-2007) 要求的安全范围之内。

**[0034] 实施例 2**

[0035] (1) 经计量设备精确称取 77.4 重量份的锰渣输送至锰渣破碎机中进行破碎处理；然后经上料装置输送到搅拌机。

[0036] (2) 在搅拌状态下，向搅拌机中掺入 9.6 重量份的生石灰粉，同时加入 8.7 重量份、温度为 20℃的水，以及 1.3 重量份的硅酸钠，在搅拌机中搅拌 3min 后卸料；

[0037] (3) 将经过一次搅拌处理的混合料转移至另一搅拌机中，向其中添加 1 重量份的木质素磺酸钠和 2 重量份的氯化铁，进行二次搅拌混合均匀；

[0038] (4) 将经过二次搅拌处理的混合料输送到第三个搅拌机中，充分搅拌均匀，使反应充分。

[0039] (5) 将经过三次搅拌处理后的混合料卸料转入回转干燥机干燥，并将混合料的含水率控制在 16%，最后装入翻斗运输车运至填埋成进行填埋。

[0040] 对无害化处理后的电解锰渣进行检测，放射性物质检测在《室内装饰装修材料建筑材料放射性核素限量》(GB6566-2001) 要求的安全范围之内。

[0041] 锰渣无害化处理后的浸出毒性检测在《危险废物鉴别标准浸出毒性》(GB5085.3-2007) 要求的安全范围之内。

**[0042] 实施例 3**

[0043] (1) 经计量设备精确称取 74 重量份的锰渣输送至锰渣破碎机中进行破碎处理；然后经上料装置输送到搅拌机。

[0044] (2) 在搅拌状态下，向搅拌机中掺入 13 重量份的生石灰粉，同时加入 8.7 重量份、温度为 20℃的水，以及 1.3 重量份的硅酸钠，在搅拌机中搅拌 3min 后卸料；

[0045] (3) 将经过一次搅拌处理后的混合料转移至另一搅拌机中，向其中添加 1 重量份的木质素磺酸钠和 2 重量份的氯化铁，进行二次搅拌混合均匀；

[0046] (4) 将经过二次搅拌处理的混合料输送到第三个搅拌机中，充分搅拌均匀，使反应充分。

[0047] (5) 将经过三次搅拌处理后的混合料卸料转入回转干燥机干燥，并将混合料的含水率控制在 16%，最后装入翻斗运输车运至填埋成进行填埋。

[0048] 对无害化处理后的电解锰渣进行检测，放射性物质检测在《室内装饰装修材料建筑材料放射性核素限量》(GB6566-2001) 要求的安全范围之内。

[0049] 锰渣无害化处理后的浸出毒性检测在《危险废物鉴别标准浸出毒性》(GB5085.3-2007) 要求的安全范围之内。

**[0050] 实施例 4**

[0051] (1) 经计量设备精确称取 79.6 重量份的锰渣输送至锰渣破碎机中进行破碎处理；然后经上料装置输送到搅拌机。

[0052] (2) 在搅拌状态下，向搅拌机中掺入 8.8 重量份的生石灰粉，同时加入 8.8 重量份、温度为 20℃的水，以及 0.8 重量份的硅酸钠，在搅拌机中搅拌 3min 后卸料；

[0053] (3) 在经过一次搅拌处理后的混合料转移至另一搅拌机中，向其中添加 1 重量份的木质素磺酸钠和 1 重量份的氯化铁，进行二次搅拌混合均匀；

[0054] (4) 将经过二次搅拌处理后的混合料输送到第三个搅拌机中，充分搅拌均匀，使反应充分。

[0055] (5) 将经过三次搅拌处理后的混合料卸料转入回转干燥机干燥,并将混合料的含水率控制在 16%,最后装入翻斗运输车运至填埋成进行填埋。

[0056] 对无害化处理后的电解锰渣进行检测,放射性物质检测在《室内装饰装修材料建筑材料放射性核素限量》(GB6566-2001) 要求的安全范围之内。

[0057] 锰渣无害化处理后的浸出毒性检测在《危险废物鉴别标准浸出毒性》(GB5085.3-2007) 要求的安全范围之内。

[0058] 实施例 5

[0059] (1) 经计量设备精确称取 82 重量份的锰渣输送至锰渣破碎机中进行破碎处理;然后经上料装置输送到搅拌机。

[0060] (2) 在搅拌状态下,向搅拌机中掺入 9 重量份的生石灰粉,同时加入 4.5 重量份、温度为 20℃的水,以及 1 重量份的硅酸钠,在搅拌机中搅拌 3min 后卸料;

[0061] (3) 将经过一次搅拌处理后的混合料转移至另一搅拌机中,向其中添加 1.5 重量份的木质素磺酸钠和 2 重量份的氯化铁,进行二次搅拌混合均匀;

[0062] (4) 将经过二次搅拌处理的混合料输送到第三个搅拌机中,充分搅拌均匀,使反应充分。

[0063] (5) 将经过三次搅拌处理后的混合料卸料转入回转干燥机干燥,并将混合料的含水率控制在 16%,最后装入翻斗运输车运至填埋成进行填埋。

[0064] 对无害化处理后的电解锰渣进行检测,放射性物质检测在《室内装饰装修材料建筑材料放射性核素限量》(GB6566-2001) 要求的安全范围之内。

[0065] 锰渣无害化处理后的浸出毒性检测在《危险废物鉴别标准浸出毒性》(GB5085.3-2007) 要求的安全范围之内。

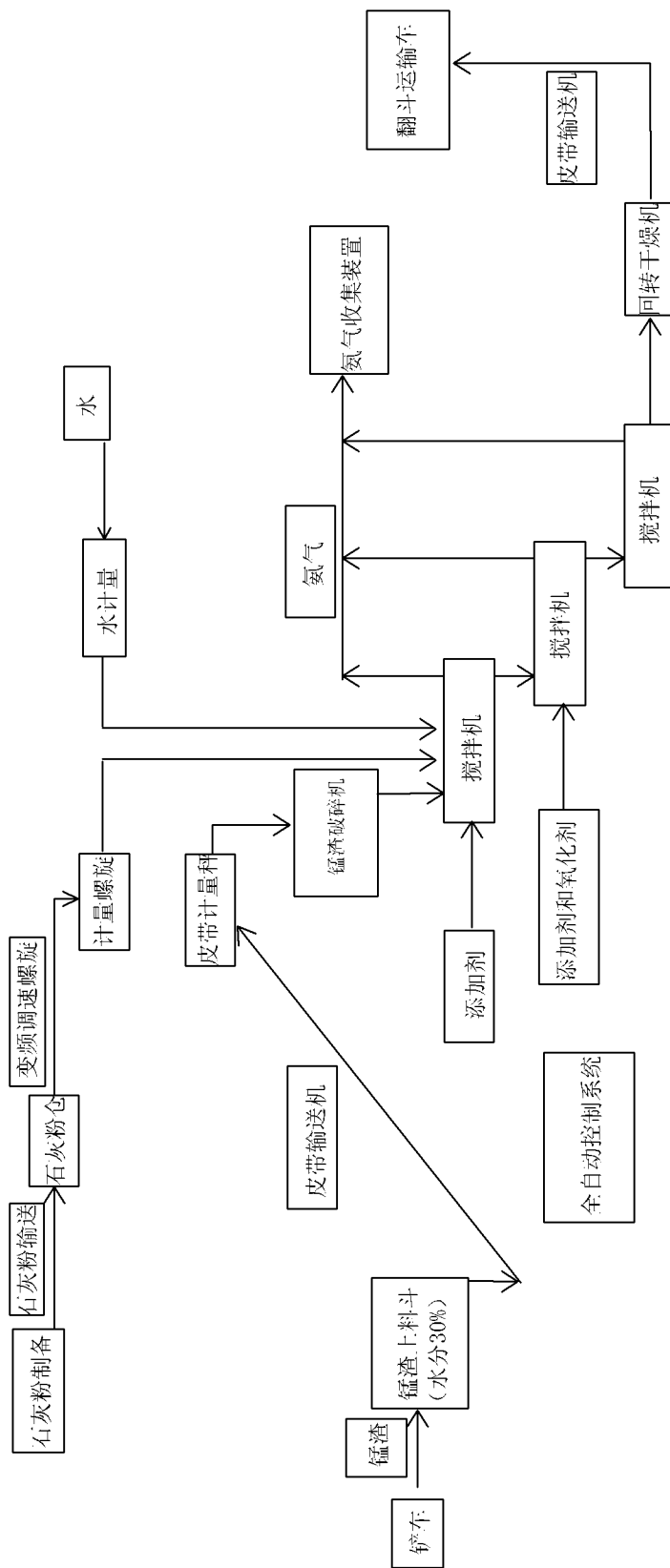


图 1