



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105274580 B

(45)授权公告日 2018.01.12

(21)申请号 201510781313.X

(22)申请日 2015.11.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105274580 A

(43)申请公布日 2016.01.27

(73)专利权人 王兆兵
地址 416400 湖南省湘西土家族苗族自治州花垣县花垣镇公安村51号

(72)发明人 王兆兵 姚发艳

(51)Int.Cl.
C25C 7/06(2006.01)
G22B 7/00(2006.01)
G22B 47/00(2006.01)

审查员 黄小兰

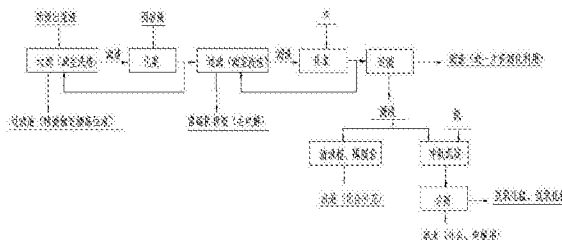
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

电解锰生产中水和锰渣综合利用的方法

(57)摘要

本发明公开了一种电解锰生产中水和锰渣综合利用的方法,将锰渣用阴极液和水先后化浆洗涤,锰渣和滤液分别得到再利用,锰渣先回收锰,再回收铵盐、镁盐,最后锰渣可全利用于建筑水泥材料;水先用于洗锰渣,再利用于清槽,洗隔膜袋,最后用于制液补充水和冲氨用水,得到资源化的全部高效利用。本发明固定投入低,回收利用成本低,具有很高的经济和环保效益,对电解锰行业实现高标准的清洁生产有重要作用。



1. 一种电解锰生产中水和锰渣综合利用的方法,其特征在于:将锰渣用阴极液和水先后化浆洗涤置换,锰渣和滤液经处理分别得到再利用,具体步骤如下:

①阴极液置换,将新浸出浆液粗滤,粗滤液再精滤后用于电解,粗滤锰渣饼用电解槽阴极液化浆,渣液质量比为1:1~1.5,浆液过滤后,阴极液含 Mn^{2+} 从原来14~15g/L上升到18~19g/L,可直接用于电解;渣饼中液含 Mn^{2+} 从原来34~38g/L下降到18~19g/L;

②水置换,步骤①所得渣饼用水化浆,渣液质量比为1:1,过滤后,滤饼去堆场,滤液第二次化浆步骤①所得渣饼,渣液质量比为1:1,过滤后,滤饼去堆场,滤液第三次化浆步骤①所得渣饼,渣液质量比为1:1,过滤后,滤饼去堆场,最终,滤饼中液平均含: Mn^{2+} 5~6g/L,硫酸铵25~35g/L,干滤饼含:锰1%,硫酸铵1%,滤饼集中后可作为建筑砖和水泥的原料,滤液含: Mn^{2+} 8~9g/L,硫酸铵40~50g/L;

③水洗液的应用,经步骤②第三次化浆过滤的滤液,大部分用于清槽,洗隔膜袋,洗涤后再去化合作补充用水,余下的部分用于冲氨,当氨水浓度达到化合、电解所需浓度,停止冲氨,这时产生一些氢氧化锰和氢氧化镁沉淀,通过沉降分离回收锰、镁,氨水用于化合和电解,使水洗液维持生产的水平衡。

2. 根据权利要求1所述的一种电解锰生产中水和锰渣综合利用的方法,其特征在于:步骤①也可以采取当新制浆液粗滤完成三分之二时,停止泵入新制浆液,转换泵入阴极液化浆渣液,在滤室里完成置换过程,这样省掉一半的需要用阴极液去化浆的粗压锰渣,直接去水置换,用水化浆。

3. 根据权利要求1所述的一种电解锰生产中水和锰渣综合利用的方法,其特征在于:所述步骤②当水化浆液完成第一次化浆后,可将步骤①阴极液化浆液过滤至渣满滤室三分之二时,停止泵入阴极液化浆液,转换泵入水化浆液,在滤室里完成初步洗渣,当滤室满渣压干后,滤饼再用水第一次化浆过滤液化浆,过滤后渣饼去堆场,这样,步骤①的渣饼将完成1.5次的水洗渣,硫酸铵的回收率可达75%以上。

4. 根据权利要求1所述的一种电解锰生产中水和锰渣综合利用的方法,其特征在于:化浆用水是新鲜水或中性废水。

5. 根据权利要求4所述的一种电解锰生产中水和锰渣综合利用的方法,其特征在于:所述的中性废水是洗场地水,渣库渗漏回收池水,雨污分流污水。

电解锰生产中水和锰渣综合利用的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及到电解金属锰清洁生产技术,具体涉及到锰渣和生产用水综合利用的方法。

背景技术

[0002] 近十几年,电解锰产业在我国得到迅猛发展,从2007年起,产量稳居100万吨以上,目前我国的电解锰产能和产量都占到全世界的97%以上,而我国锰矿石的锰品位低,含锰6~15%的居多,尽管也有一部分进口高品位矿(品位30~40%),但大部分是本国矿石,以每年100万吨以上的电解锰产量,耗用掉1000多万吨的锰矿石,相应产生近1000万吨的锰渣,巨量的锰渣,至今没有得到资源化利用,原因在于:锰渣在用于制水泥、制砖时,都要进行前期脱硫脱氨处理,然而以现有的技术,脱去成本很高,阻碍了产业化的大量利用。

[0003] 锰渣中的硫酸锰、硫酸铵、硫酸镁都是易溶于水的盐,若不回收,则将污染环境,尽管生产企业建有渣库,并且做了防渗漏、有渗液收集池,防尘扬等设计,但污染不可避免的还存在,我国南方的电解锰企业,在雨季,巨大的渣库还是一个安全隐患,曾经发生过溃坝事故。

[0004] 由于锰渣中的硫酸锰、硫酸铵都是电解的有效成份,以用得最多的菱锰矿作电解生产原料为例,锰渣的含锰在2~2.5%,其中可溶性锰有1.2~1.6%,若能回收,将极大提高锰的收率,然而至今没有好的技术来解决这一问题,现行业内所想到的方法是:最初用水洗渣,洗涤水用于化合制液补充水,若要维持生产中的水平衡,按每生产1吨产品锰只需向化合补充2~2.5吨新水,若要水洗渣置换出80%以上的可溶锰,按1吨金属锰产生10吨渣,至少要10吨水,这样就会造成液体的膨胀,无法维持水的平衡,现今企业将清槽水、洗隔膜袋水参入阳极液,使得化合补新水大量减少,更是水洗渣没办法得到应用。于是想到怎样浓缩洗涤水,使其锰浓度和进槽液锰浓度一样,如专利200810044775.3,采用加热蒸发来浓缩;如专利201210453280.2,用微滤膜或超滤膜过滤净化洗涤水后,再用电容吸附浓缩;如专利201210293976.3用离子交换树脂去实现浓缩。上述几个专利要将含 Mn^{2+} 0.5~5 g/L的过滤液浓缩到 Mn^{2+} 34~36 g/L的进槽液浓度,设备投入和浓缩成本很高,没有经济效益,产业实施很难。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服上述现有技术不足,而提供了一种将电解锰渣所含溶盐回收、并结合生产用水实现多级利用的方法。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:一种电解锰生产用水和锰渣综合利用的方法,将锰渣用阴极液和水先后化浆洗涤,锰渣和滤液分别得到再利用,具体步骤如下:

[0007] ①阴极液置换,将新浸出浆液粗滤,粗滤液经精滤后用于电解,粗滤锰渣饼用电解阴极液化浆,渣液质量比为1:1~1.5,浆液过滤后,阴极液 Mn^{2+} 浓度从原来14~15g/L上升到

18~19g/L,可直接用于电解;渣饼中液含 Mn^{2+} 浓度从原来34~38g/L下降到18~19g/L。

[0008] ②水置换,将步骤①所得渣饼用水化浆,渣液质量比为1:1,过滤后,滤饼去堆场,滤液第二次化浆步骤①所得渣饼,渣液质量比为1:1,过滤后,滤饼去堆场,滤液第三次化浆步骤①所得渣饼,渣液质量比为1:1,过滤后,滤饼去堆场,最终,滤饼中液平均含: Mn^{2+} 5~6g/L,硫酸铵25~35g/L,干滤饼含:锰1%,硫酸铵1%以下,滤饼集中后可作为建筑砖和水泥的原料,滤液含: Mn^{2+} 8~9g/L,硫酸铵40~50g/L。

[0009] ③水洗液的应用,经步骤②三次化浆过滤的滤液,大部分用于清槽,洗隔膜袋后,再去化合作补充用水,余下的部分用于冲氨,当氨水浓度达到化合、电解所要浓度,停止冲氨,这时产生一些氢氧化锰和氢氧化镁沉淀,通过沉降分离回收锰、镁,氨水用于化合、电解,维持生产的水平衡。

[0010] 所述步骤①的阴极液化浆渣液,也可以采取当新制浆液粗滤至渣满滤室三分之二时,停止泵入新制浆液,转换泵入阴极液化浆渣液,在滤室里完成置换过程,省掉一半需用阴极液化浆的粗压锰渣,直接去水置换,用水化浆。

[0011] 所述步骤②当水化浆液完成第一次化浆后,可将步骤①阴极液化浆液过滤至渣满滤室三分之二时,停止泵入阴极液化浆液,转换泵入水化浆液,在滤室里完成初步洗渣,当滤室满渣压干后,滤饼再用水第一次化浆过滤液化浆,过滤后渣饼去堆场,这样,步骤①的渣饼将完成1.5次的水洗渣,硫酸铵的回收率可达75%以上。

[0012] 上述的化浆用水是新鲜水或中性废水。

[0013] 上述的中性废水可以是洗场地水,渣库渗漏回收池水,雨污分流污水。

[0014] 本发明的有益效果:

[0015] 1.固定投入少,运行费用低,只需增加2倍的粗滤能力和化浆设备,二种置换液都得到直接利用,无需高昂的浓缩成本。

[0016] 2.回收率高,锰渣中85%以上的可溶锰得到了回收,使生产中可溶锰的总收率达90%以上,按电解锰行业清洁生产标准(HJ/T357-2007),达到一级标准(国际清洁生产先进水平),同时回收了70%以上的可溶性盐(硫酸铵,硫酸镁)。

[0017] 3.资源得到多级高效利用,锰渣先回收锰,再回收铵盐、镁盐,最后锰渣全利用于建筑水泥材料;水先用于洗锰渣,再用于清槽,洗隔膜袋,最后用于制液补充水。新鲜水用量大量减少,以每吨电解锰耗清槽,洗隔膜袋用新水2~2.5吨计,按电解锰行业清洁生产标准(HJ/T357-2007),可以使吨产品耗新鲜水量上升一个指标等级。

[0018] 4.经济及环保效益高,由于回收获得的价值远高于回收成本,使生产企业对污染源的治理由原来的被动变为主动,而大量可溶盐的回收,大幅降低污染物的排放,也为锰渣的资源化利用奠定基础,省去大量脱硫硫氨的成本,可直接用于建筑用砖和制水泥,可实现电解锰生产中锰渣的零排放。

[0019] 5.结合本发明人申请专利2015107444210将发挥更大效益。

附图说明

[0020] 附图为本发明的工艺流程图。

具体实施方式

[0021] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案,一种电解锰生产用水和锰渣综合利用的方法,具体包括以下步骤:

[0022] ①阴极液置换,将新浸出浆液粗滤,粗滤液再经精滤后用于电解,粗滤锰渣饼中液含 Mn^{2+} 36g/L,用电解槽的阴极液化浆,渣液质量比为1:1,按1吨电解锰产10吨湿渣,耗阴极液10吨,浆液经过滤后,阴极液含 Mn^{2+} 从原来14g/L上升到18/L,可直接用于电解;滤饼含液25%,液中含 Mn^{2+} 从原来36/L下降到18/L。

[0023] ②水置换,经步骤①所得渣饼用水化浆,渣液质量比为1:1,过滤后,滤饼含液25%、液中含 Mn^{2+} 3.5g/L,滤饼去堆场作为建筑砖和水泥的原料,滤液二次化浆经步骤①所得渣饼,渣液质量比为1:1,过滤后,滤饼含液25%、液中含 Mn^{2+} 6.4g/L,滤饼去堆场作为建筑砖和水泥的原料,滤液第三次化浆经步骤①所得渣饼,渣液质量比为1:1,过滤后,滤饼含液25%、液中含 Mn^{2+} 8.7g/L,滤饼去堆场作为建筑砖和水泥的原料,按1吨锰产10吨湿渣,通过三次重复洗渣,耗水3.5吨,最终,滤饼中液含 Mn^{2+} 平均浓度为6g/L,使锰渣残锰含量在1%以下,滤液含 Mn^{2+} 浓度8.7g/L。

[0024] ③水洗液的利用,经步骤②三次化浆过滤的滤液,含 Mn^{2+} 浓度8.7g/L,按1吨电解锰耗2.5吨滤液用于清槽,洗隔膜袋,洗涤后再去化合补充用水;按1吨电解锰耗1吨滤液用于冲氨,当氨水浓度达到化合、电解所需的含氨8~10%,停止冲氨,这时产生一些氢氧化锰和氢氧化镁沉淀,通过沉降分离回收锰、镁,氨水用于化合和电解,水洗液利用量合计3.5吨,与步骤②产出量相等,能维持生产中的水平衡。

[0025] 所述步骤②当水化浆液完成第一次化浆后,可将步骤①阴极液化浆液进入压滤至渣满滤室三分之二时,停止泵入阴极液化浆液,转换泵入水化浆液,在滤室里完成初步洗渣,当滤室满渣压干后,滤饼再用水第一次化浆过滤液化浆,过滤后渣饼去堆场,这样,步骤①的渣饼将完成1.5次的水洗渣,硫酸铵的回收率可达75%以上。

[0026] 上述的化浆用水是新鲜水或中性废水。

[0027] 上述的中性废水可以是洗场地水,渣库渗漏回收池水,雨污分流污水。

[0028] 以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

