

《清洁生产标准 电解锰行业》 (报批稿)

编制说明

《清洁生产标准 电解锰行业》 编制课题组

二00七年七月

目 录

1 概况.....	- 1 -
2 编制过程.....	6
3 适用范围.....	6
4 指导原则.....	6
5 制定标准的依据和主要参考资料.....	7
6 编制标准的基本方法.....	7
7 标准实施的技术可行性.....	10
8 标准实施的经济可行性.....	12
9 标准的实施.....	12

1 概况

清洁生产是实现循环经济的主要方法，是21世纪工业生产的方向，也是我国工业实现可持续发展的重要保证。企业要实现清洁生产，必须有一个努力目标和判断标准。清洁生产标准就是企业努力的目标，也是企业是否实现清洁生产的判断标准。《清洁生产标准 电解锰行业》(以下简称“本标准”)的制定可以促进国内电解锰行业走清洁生产的道路，为企业开展清洁生产提供技术导向，也可以为企业清洁生产绩效公告提供依据。

1.1 电解锰的生产与应用现状

中国的电解锰工业建立于1956年，至今已有近50年的历史。随着市场对于金属锰需求量的增加，以及国内锰矿资源的不断被发现，中国电解锰工业快速成长。1992年中国电解锰的生产能力仅为4万t/a。到2004年底，中国电解锰生产能力已经达到100万t/a，实际产量达到49.49万t。中国已成为世界上电解锰的最大生产国、最大消费国和最大出口国。目前，全国有约150家电解锰企业，其中贵州30余家，2004年实际产量为10多万t；湖南约50家（其中3万t以上有8-9家），2004年产量为20万t；重庆近20家，2004年实际产量为10万t；广西电解锰工业发展很快，现已有25家企业，2004年产量约5万t。

由于电解锰产品的90%—95%用于钢铁工业，是炼铁和炼钢过程中的脱氧剂和脱硫剂。随着钢铁工业的发展对电解锰行业提出更多的需求。预计未来两年受钢铁产量增长的影响，我国电解锰产量将保持15%左右的年增长速度。

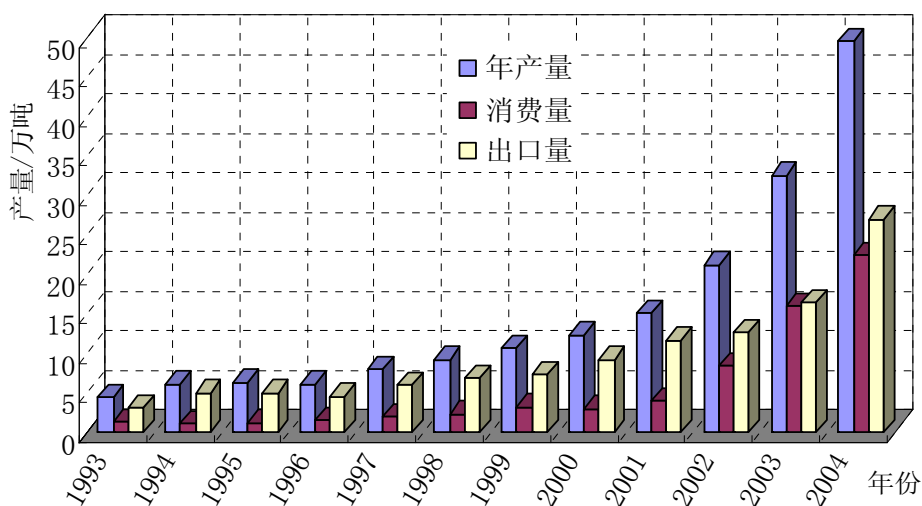


图1 1993-2004年中国电解锰生产消费变化

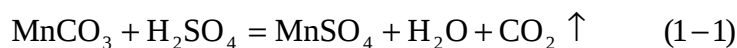
1.2 电解锰生产工艺现状

早在1920年，英国的A. J. Allmand, A. N. Campbell用陶瓷隔膜电解出了金属锰，然而直到40年代中期，电解锰才真正进入工业化生产。1935年，美国矿山局的R. S. Dean用碳酸锰矿石加硫酸

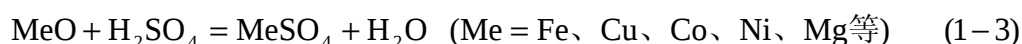
制取硫酸锰，以 SeO_2 为添加剂，在隔膜电解槽中低电流密度长时间电解（48h），制得金属锰，从此确定了电解锰的工业制造方法。上世纪六十年代， SeO_2 电解添加剂用于电解过程，使电解电流效率大大提高，改善了电解环境。目前，这种方法仍然为电解锰生产工业所普遍采用（图2）。

电解锰工业的基本化学原理包括：

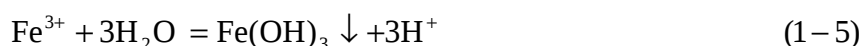
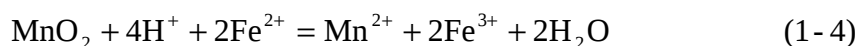
锰矿石的浸出：



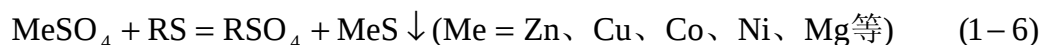
矿石中各种杂质的同时浸出：



软锰矿氧化 Fe^{2+} ，水解净化除 Fe^{3+} ：



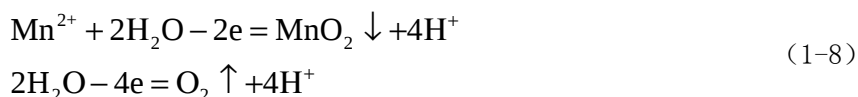
硫化物除杂：



锰的阴极电解析出、析氢副反应：



锰的阳极电解反应：



1.3 电解锰生产企业污染的产生

电解锰是一个高能耗、高污染的行业，电解生产的各个环节（图2）都可能产生污染。

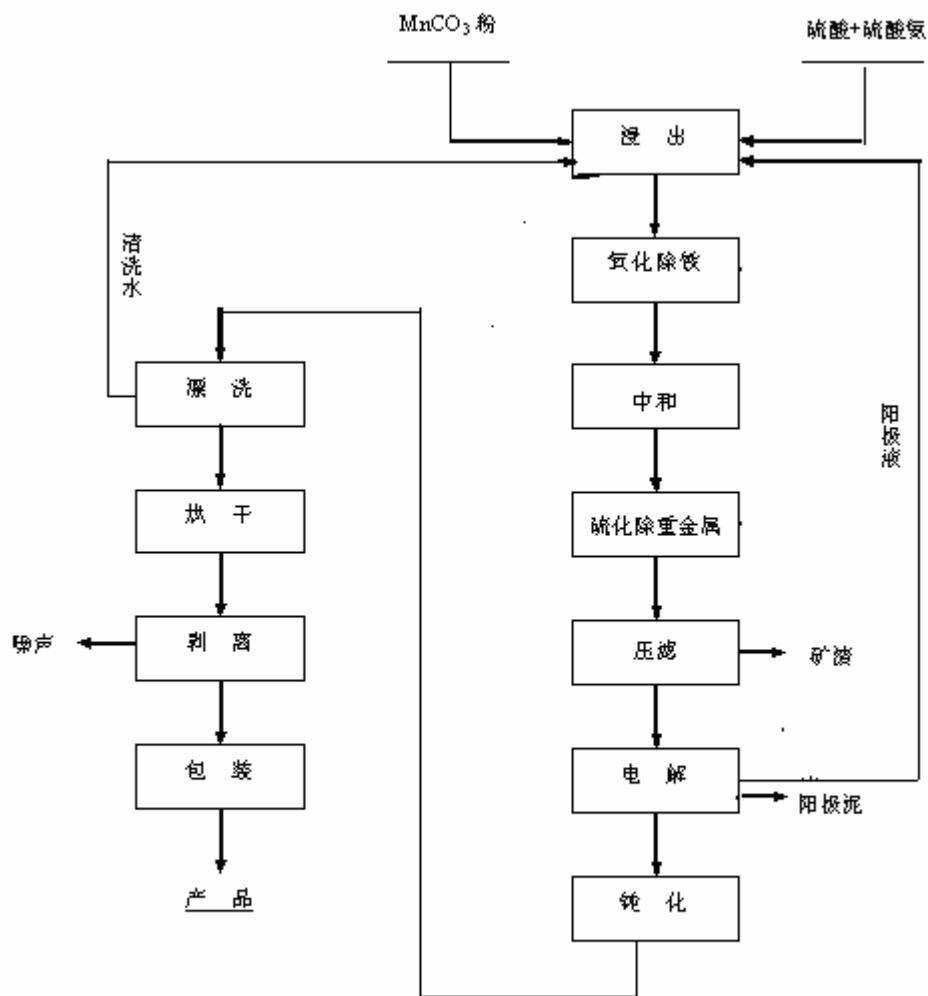


图2 电解锰生产流程图

1.3.1 废渣

电解锰生产过程中产生的废渣主要包括：压滤过程中产生的锰渣和电解过程中产生的阳极泥。由于我国电解锰行业使用的原料大多是低品位的菱锰矿（主要成分 MnCO_3 ），杂质多，生产1t金属锰约产生6~7t的锰渣。锰渣的主要成分如下：

表 1 锰矿渣主要成分

成份	SiO_2	CaSO_4	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Al_2O_3	MgSO_4 、Se	MnSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	重金属硫化物等
含量 /%	40	30	15~20	2~3	微量	1~3	微量

锰渣的主要成分暂未列入国家危险废物名录，目前的处理方式是建立专门堆放锰渣的渣库，渣库通常修建在山谷。目前国内矿渣处理出现的问题较多，主要表现在部分企业渣库设计不合理、设施不完善，导致矿渣在雨天随着雨水流入山谷，直至下游流域，锰渣中的多种可溶性有害盐类对水体造成污染。

电解过程中产生的阳极泥其主要成分为氧化锰，经烘干后可作为原料用于其他工业生产的原

料，可100%回收利用。

1.3.2 废水

电解锰生产过程中产生的含Mn、 NH_4^+ -N工业污水主要来源于清洗过程，包括阴极板、车间地面和设备的清洗，由于电解过程中有一定量的水量蒸发损失，可采用工业污水于化工工段补充，严格控制清洗水的用量，实现污水的零排放。

电解过程中需要大量的冷却用水。通过选用合适的冷却装置可以实现冷却水的循环使用。目前，由于气候的原因，冬季（通常是气温在10度以下时）可以做到冷却水70%以上循环利用，夏季由于气温较高目前冷却用水只能达到40%的循环利用率。

1.3.3 粉尘

电解锰生产企业的粉尘主要来源于锰矿粉碎和投料。锰矿粉碎大都采用普通球磨设备，防尘效果不好，产生大量的粉尘；锰矿粉在人工搬运、人工投料过程中，也会有粉尘产生。

1.3.4 噪声

噪声主要来源于锰矿的粉碎过程和阴极板上锰片的剥离过程。

1.4 国内外相关标准概况

1.4.1 国外相关标准

欧美、日本均有关于电解锰产品质量的标准公开发布，关于电解锰工业清洁生产的相应标准尚未见报道。

1.4.2 国内相关标准

2003年，国家冶金工业部对原有的行业标准(YB/T051-93)进行了修订，对电解锰产品给出了标准限值（表2）。

表 2 2003 年颁布的电解锰行业标准 (YB/T051-2003)

牌号		化学成分（%）													
		Mn		C	S	P	Si		Se	Fe		Ca	Mg	K	Na
		I	II				I	II		I	II				
		≥		≤											
高 级 纯	DJMnA	99.94	99.9	0.01	0.035	0.001	0.0015	0.01	0.0005	0.006	0.01	0.004	0.004	0.001	0.01
	DJMnB	99.88	99.8	0.02	0.02	0.001	0.004	0.01	0.07	0.01	0.02	0.005	0.005	0.001	0.001
通 用 级	DJMnC	99.9	99.9	0.02	0.04	0.001	0.008	0.01	0.0010	0.01	0.02				
	DJMnD	99.8	99.7	0.03	0.035	0.001	0.01	0.02	0.08	0.01	0.03				
注 1：锰含量由减量法减去产品中杂质含量总和得到，即 $w(\text{Mn})=100\%-w(\text{C}+\text{S}+\text{P}+\text{Si}+\text{Se}+\text{Fe})$ 。															
注 2：I 为片状，II 为粉状。															
注 3：DJMnA 表示电解锰 A 级。															

2 编制过程

2005年9月，通过大量文献调研和现场调查，完成前期准备工作，按照国家环保总局行业清洁生产标准的编制原则和框架要求，拟定开题报告。

2005年10月中旬完成征求意见稿初稿，国家环保总局进行了审查。肯定了标准的编排格式，同时提出一些指导性意见，包括指标要先进性、适当兼顾当前的发展水平，照顾中等水平以及适应国家强制性审查要求等。编制单位按相关专家及环保总局提出的具体意见进行了修改。

2006年4月在北京对《清洁生产标准 电解锰行业》召开专家研讨会，来自锰业协会、全国锰业技术委员会以及电解锰企业的专家代表就标准提出了相应的修改意见，编制单位按专家组提出的具体意见进行了修改。

综合专家评审意见，中国地质大学（武汉）与中国锰业协会参考最新调研结果，对标准再次作出修改，形成征求意见稿。

2006年8月至12月国家环监局、全国各地的环保局、锰业协会、锰业技术委员会以及电解锰企业相继对电解锰清洁生产的征求意见稿提出了大量的修改意见，编制单位根据提出的意见对标准进行了补充和修改。

2007年4月国家环保总局在北京对《清洁生产标准 电解锰行业》召开专家研讨会，来自污控司、环评司、科技标准司、南开大学以及全国锰业技术委员会等部门的专家代表就标准提出了相应的修改意见，编制单位按专家组提出的具体意见进行了修改。

3 适用范围

本标准适用于电解金属锰生产企业的清洁生产审核、清洁生产潜力与机会的判断、清洁生产绩效评定和清洁生产绩效公告制度。

4 指导原则

制订清洁生产标准的基本原则是：

“清洁生产标准”要符合产品生命周期分析理论的要求，充分体现全过程污染预防思想，并覆盖从原材料的选取到生产过程和产品的处理处置的各个环节。

按照清洁生产标准的“六类”指标要求，即，生产工艺与装备要求、资源能源利用指标、产品指标、污染物产生指标、废物回收利用指标和环境管理要求，综合考虑电解锰生产实际，指标采用定性、定量相结合的方式。

具体原则如下：

（1）符合清洁生产的思路，体现生产全过程以预防为主的原则。本标准不涉及末端治理，故污染物产生指标均为污染物离开生产线时的数量，不是指经过处理之后的数量和浓度。

促进电解锰行业向物料量化、生产规范化、检验标准化发展，向生产清洁型、技术先进型发展。

针对电解锰整体生产状况设定清洁生产标准，避免针对某一单项技术制定标准。

依据本标准的适用范围确定各项指标的基准值分级。

基准值设定时一方面考虑到国内外的电解锰行业现有技术水平和管理水平，另一方面还力图使基准值对企业有一定的激励作用。

引用了电解锰行业通用的“电流效率、直流电耗、可溶性锰回收率、福美钠单耗”等技术经济指标。创造了硫酸单耗、二氧化锰矿粉（除铁剂）单耗等指标，这些指标能更完全地反映企业在资源利用率方面的绩效。

对本标准中的各项定量指标均规定了明确的测量和统计方法。

对难以量化、不宜设定基准值的指标，给出明确的限定或说明。

本标准力求量化，但对于一些难于量化的指标，均给出详尽的文字说明。

本标准力求实用和具有可操作性，各项指标均选取锰电解企业和环境保护部门最常用的指标，企业和审核人员容易理解和掌握。

（2）制定清洁生产标准必须根据生产特点，特别是生产设备和原材料来源不同，技术经济指标不同。考虑到要调动大多数电解锰企业的积极性，以及今后进行清洁生产企业的绩效评定和公告制度的需要，本标准将技术要求划分为三级。

一级要求：企业的生产行为符合可持续发展的原则，各项指标要求均达到国际同行业清洁生产先进水平。

二级要求：企业的生产行为较好地符合可持续发展的要求，各项指标要求均达到国内同行业清洁生产先进水平。

三级要求：企业的生产行为基本符合可持续发展的要求，各项指标要求均达到国内同行业清洁生产平均水平。

5 制定标准的依据和主要参考资料

- [1] （环发[2004]16号）“清洁生产审核暂行办法”。
- [2] 中华人民共和国清洁生产促进法（2003年1月1日实施）。
- [3] 发改委、环保总局、科技部等，“关于加快推行清洁生产的意见”（2003年10月20日）。
- [4] 冯绍彬等. 电镀清洁生产工艺 [M]. 北京：化学工业出版社，2005.
- [5] 谭柱中，梅光贵等. 锰冶金学[M]. 长沙：中南工业大学出版社，2004.

6 编制标准的基本方法

6.1 标准的使用目的

电解锰清洁生产标准的制订在国内乃至国际尚属首次，因此没有现成的标准或要求可借鉴。本标准的制订严格按照清洁生产的定义，立足我国电解锰行业的企业生产实际，采用系统综合、效益论证等方法，将行业发展和环保知识有机的结合，由此而达到通过对企业生产环节提出标准，实现环境保护和可持续发展的目的。

6.2 标准的指标分类

根据清洁生产战略，本技术要求要体现污染预防思想，考虑产品的生命周期。为此本技术要求重点考察生产工艺与装备选择的先进性、资源能源利用的可持续性、污染物产生的最小化、废物回收利用和环境管理的有效性。具体分为以下六类：

生产工艺与装备要求（定性指标）；
原辅材料利用指标（定量指标）；
能源消耗指标（定量指标）；
污染物产生指标（末端处理前）（定量指标）；
废物回收利用指标（定量指标）；
环境管理要求（定性指标）。

6.2.1 生产工艺与装备指标的确定

电解锰生产工艺的先进程度、装备水平的高低以及整个设备的配套程度对企业达到清洁生产要求起着至关重要的作用。采用先进的生产工艺与装备是实现清洁生产的重要途径。对于电解锰行业来说，采用规范化的投料装置和先进的压滤装置，不仅可提高生产效率，还可满足环保要求；引入无铬钝化、无硒电解等工艺，可从源头预防或杜绝污染物的产生和排放，同时还能降低能耗，节约资源。电解生产作业面和废水管道、废水集池等，经常受到酸、碱和各种化学溶液腐蚀，受腐蚀破坏的地面和废水系统，可造成有毒化学物渗入地下，污染土壤和地下水源。故要求电解生产作业地面和废水系统应具备可靠的防腐、防渗漏性能。但由于工艺与装备水平不易定量测量，因此，在本标准中对其仅做定性描述。

6.2.2 资源能源利用指标的确定

资源能源利用指标选择了电解锰行业最常用的经济技术指标，电解锰企业最大的环境污染问题是粉尘、矿渣及噪声，因此选择了锰矿石、SDD、软锰矿粉（除铁用）、硫酸、液氨等原辅材料的单耗分级指标和电流效率、直流电耗等能源消耗指标。位于贵州铜仁地区的武陵冶化厂是一家大型电解锰企业，其电解锰生产工艺在全国电解锰企业中具有一定代表性，所以，该标准资源消耗指标的具体数值参照武陵冶化厂2005年统计数据，并将此统计数据作为标准的三级指标，同时。为鼓励新的工艺和技术在企业实际应用，对个别指标作了部分调整。

6.2.3 产品指标的确定

产品指标可直接反映出行业技术的先进性、操作的规范性以及管理的严格性。本标准充分参考了当前国际现行指标以及国家冶金工业部2003年修订发布的电解锰行业标准

6.2.4 污染物产生指标的确定

污染物产生指标是本标准中最重要的要求，它直接与环境相关。锰电解生产过程产生的污染物来源于具体的生产环节，主要为：粉碎和投料过程中的锰矿粉；压滤过程产生的大量矿渣；电解过程产生阳极泥；剥离阶段产生的噪声等。

6.2.5 废物回收利用指标的确定

电解锰企业生产过程中产生的固体废物来源于矿渣、阳极泥，这些废物可回收利用。阳极泥的主要成分为氧化锰可回收利用。压滤产生的大量矿渣，含有大量的钙、镁、硅合一定量的重金属可部分回收利用。其存放应按照《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》GB 18599进行处置、存放。

6.2.6 环境管理要求的确定

环境管理要求是一类定性指标，主要从企业是否进行了生产过程的环境管理、环境审核；是否符合环境法律法规、废弃物处理处置和相关环境管理等五个方面考虑。

6.2.7 有关数据和计算方法的说明

本标准所制订的指标是依据2004年中国锰业协会统计资料所提供的数据。相关指标的计算方法是行业内公认通用的。

6.2.7.1 电流效率

电流效率是锰电解生产过程中的一项非常重要的技术经济指标。它在一定程度上反映了电解生产的技术和管理水平。电流效率与生产工艺密切相关，国内普遍采用 SeO_2 为电解添加剂，电流效率一般在70%左右，个别管理规范、操作要求严格的企业达到70%~74%。鉴于无硒电解金属锰产品有其特有的市场，国内部分企业采用 SO_2 为电解添加剂，由添加剂本身的性质所决定，无硒电解工艺电流效率比较低（难以超过70%）。本标准在确定电流效率指标时，充分考虑到国内锰电解企业的产品类型、生产技术和管理水平等具体情况。

6.2.7.2 直流电耗

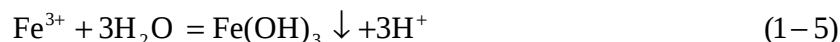
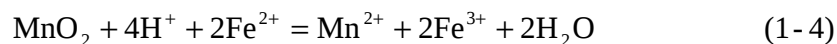
直流电耗是电解生产中一项综合技术指标，电解槽效应越大，槽平均电压就越高，电耗就必然高。国内锰电解企业直流电耗处于5900 kWh/t·Mn~6300 kWh/t·Mn，已经处于国际先进水平。

6.2.7.3 锰矿粉单耗、可溶性锰回收率、矿渣含水率

矿石单耗、可溶性锰回收率、矿渣含水率等指标能明确表明化合浸出工段对资源的利用率。锰矿石单耗指每生产1吨电解锰所消耗的锰矿石量，该量与矿石本身的品位（含锰量）直接相关，同时也与可溶性锰回收率相关。可溶性锰回收率可通过控制浸出温度，改善投料方式，控制浸出时间等方式得到提高。本标准可溶性锰回收率规定值三级标准为75%，大多数企业通过严格操作程序均可达到。使用碳酸锰矿和氧化锰矿为原料，其浸出方式和可溶性锰回收率是不同的，本标准中分别给出了标准限值。矿渣含水率指经过压滤后矿渣中含水量，是对资源利用程度的又一个考核指标。

6.2.7.4 二氧化锰矿粉单耗

目前国内电解锰生产主要采用软锰矿除铁。除铁过程如下：



软锰矿的用量与矿粉中 MnO_2 的含量以及溶液中 Fe^{2+} 的含量直接相关。软锰矿单耗指标的确定是在综合调查多家企业后得出的。

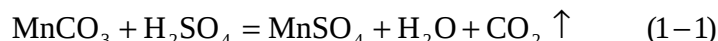
6.2.7.5 福美钠单耗

福美钠是一种有机硫化物，用于除去重金属等杂质。因其具有除杂效果好、使用安全等优

点，电解锰行业普遍采用。福美钠用量与矿石中杂质含量直接相关，确定本标准限值的确定是在综合调查多家企业后得出的。

6.2.7.6 硫酸和液氨单耗

锰矿粉浸出过程中需要加入浓硫酸以提高酸度。浓硫酸的加入量应该控制适当，加入过少则浸出不完全；若加入过多不仅浪费浓硫酸，还会使后期调节pH需要的氨水量相应增加。浸出反应式为：



根据浸出反应方程式计算得出，每吨锰理论消耗硫酸1.8t左右。本标准限值三级标准为2.1t/t，一级标准为1.9t/t。水解除去Fe需要用液氨调节pH值(>6.5)。化合用合格液中锰含量一般在32~35g/L，按电解锰矿冶炼实收率在75~80%，一般需合格液40~50m³/t锰。化合后期pH值在2左右，除铁需调节pH至6以上，一般需要液氨100kg/t以上。考虑到工厂操作管理规范，设定本标准限值。

6.2.7.7 阳极泥产生量

电解槽中，由于阳极发生氧化反应，极板上析出大量氧气，同时Mn²⁺被氧化成MnO₂等高价氧化物，形成阳极泥，造成Mn²⁺的损失并同时形成隔膜袋堵塞。故在电解工艺中，阳极泥的产生量越少越好。目前国内电解工艺阳极泥产出率约为15.0%(占产品量的比例)，即产生量为150kg/t锰。通过控制生产条件和参数，如改变阳极材料、提高阳极电流密度等措施，可以降低阳极泥的产生量。国外如南非，目前阳极泥产生量可控制在5kg/t锰。根据国内生产实际及生产潜力，确定本标准定值。

6.2.7.8 冷却水

电解生产过程中会大量放热，根据理论计算及工厂中测量，电解析出1kg锰，尚有460×10⁴J的热量需要其它媒体导出电解槽外。工厂采用冷却水经由蛇形不锈钢管或铅铋合金管冷却阴极室。进水温度为28℃，出水温度34℃，生产每kg锰需要水的量为：

$$460 \times 10^4 \div [4.184 \times (34 - 28)] = 182.8 \text{ kg}。$$

故生产吨锰需冷却水183吨左右。对年产5000t的电解锰厂家来说，每天产量为14吨左右，需用水2562吨。如此巨大的用水量，若直接抽取不经循环利用，则造成水，动力资源等浪费。利用自然冷却或增加冷却塔等设施，可实现部分冷却水循环利用。

7 标准实施的技术可行性

本标准的提出是考虑到我国电解锰行业的现实状况，从当前与未来环境保护形势对电解锰产业发展趋势的影响角度出发而制订。标准中各项指标数值的确定参考了国内电解锰行业的实际技术经济指标及国外先进水平。

电解锰行业的清洁生产标准除电解锰行业工艺与设备要求具有先天的难以更改的特点之外，其它指标则是充分考虑清洁生产技术要求（除产品要求外）的各项指标。资源能源利用指标对电解锰行业而言具有充分的针对性，电解锰生产需要消耗大量能源（电力）和自然资源。

对电解锰行业的资源能源利用指标则是具体选择锰矿粉单耗、可溶性锰回收率、硫酸单耗、直流电耗等。上述指标属于电解锰企业日常生产管理基础数据。因此评价资源能源利用指标不仅是对企业的生产成本的简单考核，更主要是对企业在环境资源的利用方面是否坚持可持续发展原则的综合评价。

目前我国电解锰行业的特点：企业总的数量大、管理粗放、平均规模小、起点极低、设备极简陋、工艺技术比较落后。而确定清洁生产标准水平指标主要是从上述国情出发，具体要求不是很严。企业经过清洁生产方面的努力还是能够达到标准指标，预计全国范围内达到电解锰行业标准三级指标以上(含三级指标)的企业能占总数的45%。达到二级标准的企业比例预计有10%，如铜仁武陵冶化厂等；以目前实际情况，企业如不进行资金投入和很大的技术投入很难达到一级标准。本标准制定时，标准编制组一方面考虑到清洁生产对企业应有的技术要求，另一方面也考虑到我国电解锰企业的现有的技术水平和生产现状。各项指标数值的确定不仅参考了国内锰电解企业的技术经济指标，还具体调查了15家产能在1000t/a~20000t/a的电解锰企业的现状（见表3）。

表 3 企业调查情况表

编号	企业名称	规模	指标等级
1	铜陵锰业公司	5000/a	3
2	泸溪县湘锰化工厂	1200/a	
3	泸溪县永兴化工厂	2000/a	
4	泸溪县东宇锰业化工厂	2000/a	
5	泸溪县锰业化工厂	2000/a	
6	泸溪县鑫兴冶化厂	2700/a	3
7	贵州铜仁武陵冶化厂	10000/a	2
8	重庆锰业制品厂	15000/a	
9	重庆宝精	12000/a	3
10	贵州松桃群兴锰业	5000/a	3
11	贵州松桃三和锰业	10000/a	
12	贵州松桃荣华锰业	12000/a	3
13	重庆秀山鑫翔达	5000/a	
14	重庆秀山鑫发	10000/a	3
15	贵州松桃鑫旺	5000/a	

其中调查状况表明：达到二级水平的有1家，占总数的7%；达到三级水平的有6家，占总数的40%。达到一级水平的目前还没有。通过调查发现国内电解锰企业实现本标准中的指标技术上难度不大，只要企业加强管理，均可达到三级要求。近年来，一些新技术和工艺，如无铬钝化、封闭输送、冷却水循环使用等已有成功实例。合理地采用这些新技术，会为企业清洁生产达标创造条件。

8 标准实施的经济可行性

本技术要求主要是以定量为主，其次有少部分定性的概念，对生产过程和管理上提出的要求，主要是投入一定量的资金即可达到，而不需要投入大量的人力和设备。另一类是定量化的指标要求，其指标用数值表示，如：锰矿粉单耗、可溶性锰回收率、硫酸单耗、直流电耗等，这些指标是属于电解锰行业的日常生产管理的常用指标，可以通过生产工艺的严格控制，必要的技术改造或设备更新实现节能降耗。因此，本技术要求在实施的经济方面是可行的。

9 标准的实施

本标准由各级人民政府环境保护行政主管部门负责监督实施。