

电解锰行业污染防治最佳可行技术评估 及污染减排潜力

李旭华,方刚,党春阁,于秀玲

(中国环境科学研究院环境保护部清洁生产中心,北京 100012)

[摘要] 电解锰行业废水排放量大,污染物浓度高,属于高污染行业,是我国实现污染物控制减排的主要威胁之一。通过对电解锰行业污染防治现状进行分析,构建了污染防治技术评估指标体系,利用层次分析法确定各评价指标的权重,利用综合评价法对电解锰行业污染防治技术进行了评估。在此基础上,利用自底向上模型对评估出的最佳可行技术的污染减排潜力进行预测。结果表明,与基准年2010年相比,2015年电解锰行业废水排放总量可削减270多万吨,氨氮减排 6.6×10^4 t,减排回收的锰和重铬酸钾可分别达到 1.9×10^5 t和 3.747×10^7 t,锰渣减排 4×10^6 t;同时也表明清洁生产技术减排的能力高于末端治理技术减排,清洁生产技术具有较大的推广普及潜力。

[关键字] 电解锰;污染防治;最佳可行技术;减排;潜力

[中图分类号] X38 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2013)03-0056-06

1 前言

技术进步是新时期我国工业污染防治和产业升级的重要突破口^[1]。2007年,我国颁布实施了《国家环境技术管理体系“十一五”建设规划》,其中明确提出制定我国的污染防治最佳可行技术导则^[2],其灵魂则是最佳可行技术评估。目前,国内外的研究多集中在污染治理或全过程控制的管理体系建设上,尚未发现对电解锰(EMM)行业污染防治技术的筛选评估研究^[3-5]。电解锰行业最佳可行技术评估能够为我国电解锰行业 and 环境保护部门选择清洁生产工艺、污染物达标排放技术和工艺方法提供重要依据,有利于促进行业整体技术进步和污染防治措施的科学性和可操作性的提高。

电解锰是我国重要的冶金、化工原材料,在国民经济中占有十分重要的战略地位^[6,7]。由于长期以来的粗放型发展,产业发展缺乏统筹规划,投入产出比较低,导致资源能源消耗较大,环境污染排

放多且管理不够规范。针对当前企业污染防治技术选择和污染防治措施的难题,本文以电解锰行业为例,从清洁生产与污染控制系统的全流程出发,通过大样本的污染防治技术调研,研究并构建了污染物减排技术评估指标和技术选择方法,以环境、经济效益多目标整体优化为原则,开展技术筛选,得到污染防治最佳可行技术,并对筛选出的技术进行减排潜力预测,以此作为支撑电解锰行业污染物减排和技术普及推广的依据。

2 污染防治最佳可行技术评估指标体系构建

2.1 污染防治最佳可行技术的定义

中华人民共和国环境保护部编制的《污染防治最佳可行技术指南评价技术通则》对污染防治最佳可行技术(BAT)的定义为:针对生活、生产过程中产生的各种环境问题,为减少污染物的排放,从整体上实现高水平的环境保护所采用的与某一时期的技术、经济发展水平和环境管理要求相适应、在公

[收稿日期] 2012-12-17

[基金项目] 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07529-005)

[作者简介] 李旭华(1980—),女,河南商丘市人,副研究员,主要研究方向为清洁生产;E-mail:lixh@craes.org.cn

共基础设施和工业部门得到应用的有效、先进、可行的污染防治工艺和技术。

2.2 污染防治最佳可行技术评估框架的确定

依据污染防治最佳可行技术的定义,制定污染防治最佳可行技术的评估路线,如图1所示。

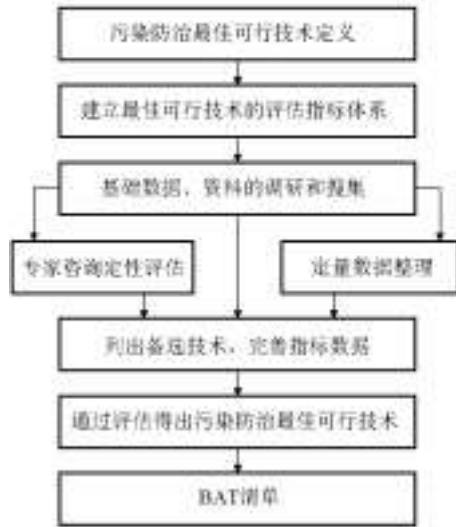


图1 污染防治最佳可行技术评估路线

Fig.1 The pollution prevention and control BAT assessment route

2.3 污染防治最佳可行技术评估指标体系

对于最佳可行技术的评估筛选,在评估之前应确定可以将各项技术进行评估、分析、比较的指标体系,所构建的指标体系应能体现技术各方面的性能,满足最佳可行技术定义的要求。在借鉴国外BAT经验的基础上,结合我国国情,并根据电解锰企业工艺流程、排污节点和污染防治技术的特点,构建适用于我国当前经济和环境承受能力的评价体系。

电解锰行业污染防治最佳可行技术评估指标体系分为清洁生产技术指标体系和末端治理技术指标体系,评价指标体系主要包含目标层、准则层和指标层3个层次,如图2和图3所示。其中,目标层为一级评价指标,反映了电解锰行业污染防治最佳可行技术水平。准则层为二级评价指标,一般为具有普适性和概括性的指标。指标层中的各项指标在二级评价指标之下,是具有电解锰行业生产特点的、具体的、可操作的、可验证的若干指标。

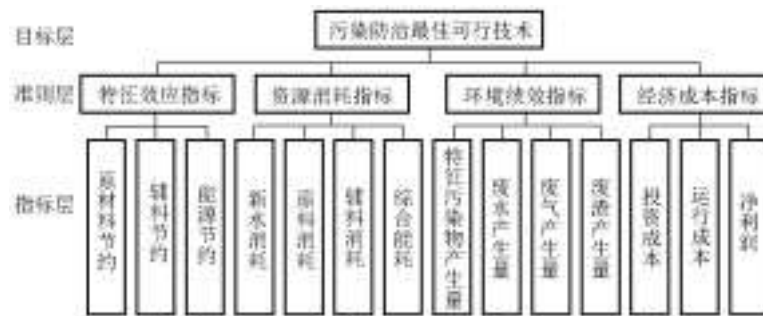


图2 污染防治最佳可行技术评估指标体系(清洁生产技术)

Fig.2 The pollution prevention and control BAT evaluation index system (cleaner production technology)

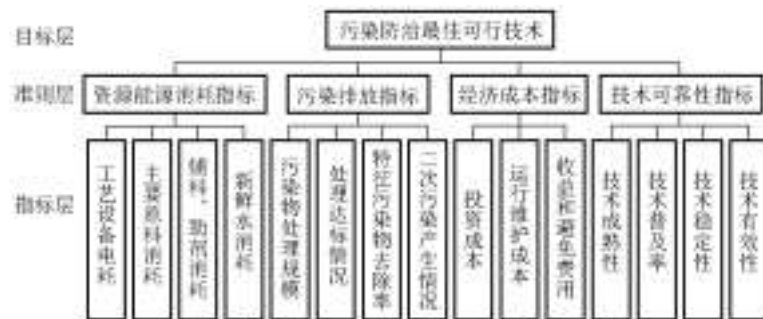


图3 污染防治最佳可行技术评估指标体系(末端治理技术)

Fig.3 The pollution prevention and control BAT evaluation index system (end-of-pipe control technology)

3 确定备选技术

本文设计了电解锰企业调研表格,通过函调和实地调研等途径获取技术参数,通过对大量调研数据进行处理筛选,最终获得近70家企业的技术参数信息。通过调研发现:a.国内电解锰生产工艺主要采用湿法冶金工艺,该工艺在电解锰生产过程中产生大量含铬含锰废水和固体废弃物,对周边环境造成了严重的破坏;b.目前国内外鲜有与电解锰行业污染防治技术有关的研究,原因在于电解锰行业污染严

重,20世纪90年代初,国外大批电解锰企业倒闭,到目前为止,国外电解锰企业只有南非 Manganese Metal Company (MMC)一家,且其工艺水平与我国情况类似^[2-8];c.电解锰行业污染治理技术颇多,其中应用较多的主要有还原-中和沉淀、碱中和、铁屑微电解、絮凝沉淀、碱液吸收、文丘里、袋式除尘、旋风+袋式除尘、电除尘和水膜除尘等,而清洁生产技术明显不足,成熟应用的主要有负压立磨、锰粉二段酸浸洗涤一体化、空气氧化除铁和铬离子循环利用等。表1对各调研企业的污染防治技术进行了汇总。

表1 电解锰企业污染防治技术分类表

Table 1 Classification of commonly used pollution control technology in EMM industry

技术类别	技术推广使用情况	优点	缺点	适用范围
负压立磨技术	28	磨粉效率高、能耗低	仪器价格较高,不适合小型电解锰企业	适用于品味10%~17%的锰矿
球磨技术	36	安装简单、粉碎效率高	仪器体积较大,研磨体与机器的磨擦损耗较大	适用于品味10%~17%的锰矿
隔膜压滤技术	51	可将回收率提高至92%,减小废水产生量	母液中金属锰残留率2%	适用于各种电解锰企业压滤工段
锰粉二段酸浸洗涤一体化技术	3	大幅度降低清水用量,提高浸出速率	成本较高	适用于各种电解锰企业
空气氧化除铁	1	无需添加二氧化锰粉,降低锰矿冶炼成本	能耗稍高	适用于各种电解锰企业浸出液除铁工艺过程
增强塑料电解槽	22	节电性能突出	寿命较短,易老化后导致渗漏	适用于各种电解锰企业电解工段
连续刷沥逆洗技术	1	降低废水排放量,节能,自动化生产,节省劳动力	成本稍高	适用于各种电解锰企业
铬离子循环利用技术	2	实现电解锰废水中Cr ⁶⁺ 的回收利用	不能消除Cr ³⁺	适用于各种电解锰企业含铬废水的治理
锰渣制砖资源化利用技术	4	有效减少锰渣浸出毒性,强度、吸水率、抗冻性等均符合建材标准	成本略高于普通砖	适用于各种电解锰企业的锰渣废弃物
碱中和技术	14	实现含锰废水中锰离子达标排放	废水处理量有限	适用于各种电解锰企业含锰废水的治理
铁屑微电解技术	1	有效除去废水中金属离子	成本高,工艺条件苛刻	适用于各种电解锰企业废水的治理
还原-中和沉淀技术	52	实现电解锰废水中铬锰离子达标排放	工艺流程长	适用于各种电解锰企业含铬含锰废水的治理
絮凝沉淀技术	1	实现废水中锰离子达标排放	絮凝剂选择要求高	适用于各种电解锰企业废水的治理
碱液吸收技术	64	能耗低,净化效率高,适用范围广	需要及时补充碱液防止酸性气体处理不完全产生二次污染	适用于电解锰企业化合车间酸雾的治理
文丘里技术	1	除尘效率高	能耗大	多用于化工行业除尘,电解锰行业应用较少
袋式除尘技术	56	粉尘排放浓度可控制在30 mg/m ³ 以下	运行维护工作量大	适用于电解锰制粉车间粒径0.5 μm以下粉尘的收集
旋风+袋式除尘技术	12	粉尘排放浓度可控制在20 mg/m ³ 以下	治理成本略高于袋式除尘器	适用于电解锰制粉车间较大粒径粉尘的收集
电除尘技术	4	除尘效率可达90%以上	占地面积大,后期维护费用高	适用于比电阻在104~109 Ω的粉尘治理
水膜除尘技术	1	结构简单,水耗小	实际应用中发现有带水现象	不适合对粉尘湿度要求严格的电解锰企业

注:技术推广使用情况指调研企业中已推广使用该技术的企业数量

4 污染防治最佳可行技术评估

在开展技术调研后,对于最佳可行技术指标体

系(见图2和图3)中可量化的指标则以调研数据为依据,对于定性指标则以专家判断为参考,采用层次分析法^[9-13]开展最佳可行技术评估。其具体步

骤介绍如下。

4.1 规范化

规范化是指采用某些数据方法将不同量纲的指标值变成可比的规范值,即利用一定的数学变换,把性质、量纲各异的指标值转化为可综合处理的无量纲值,通常情况下各指标值统一变化到[0, 1]区间。

本文采用极差变换法对指标进行规范化。具体处理思想为:将最好的指标属性值规范化为1,将最差的指标值规范化为0,其余的指标值均用线性差值方法得到其规范值。规范化后的各指标即 x_i 。

对效益型指标,当 $\max x_i \rightarrow 1$, $\min x_i \rightarrow 0$ 时,其变化公式为

$$x_i = \frac{x_i - \min x_i}{\max x_i - \min x_i} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

对成本型指标,当 $\max x_i \rightarrow 0$, $\min x_i \rightarrow 1$ 时,其变化公式为

$$x_i = \frac{\max x_i - x_i}{\max x_i - \min x_i} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2)$$

4.2 构造判别矩阵

从层次结构模型的第一个指标开始,对其他指标采用1~9及其倒数的标度方法两两比较,确定构造出一个 n 阶判断矩阵,即 $A=(a_{ij})_{n \times n}$, $a_{ij} > 1$, $a_{ij}=1/a_{ji}$, $a_{ii}=1$,判断矩阵的重要性标度及其含义见表2。

4.3 计算特征向量

根据所得判断矩阵,计算最大特征值 λ_{\max} 及其对应的特征向量 ω_i

$$\lambda_{\max} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(A\omega)_i}{\omega_i} \quad (3)$$

$$\omega_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{a_{ij}}{\sum_{k=1}^n a_{ki}} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4)$$

4.4 一致性检验

对计算出的特征向量进行一致性检验,当一致

性比率参数 CR 小于0.1时,则认为该判别矩阵通过一致性检验,则最大特征值对应的特征向量即为权重,不能通过检验的判别矩阵需要重新调整标度,直至具有满意的一致性。

CR 计算公式为

$$CR = CI/RI \quad (5)$$

式中, CI 为一致性指标, $CI = \frac{\lambda_{\max} - n}{n - 1}$; RI 为随机平均一致性指标, $RI = -0.5114 + 2.1784 \lg n$ 。

表2 重要性判断标度及其含义

标度	含义
1	表示两个元素相比,具有同样重要性
3	表示两个元素相比,前者比后者稍重要
5	表示两个元素相比,前者比后者明显重要
7	表示两个元素相比,前者比后者强烈重要
9	表示两个元素相比,前者比后者极端重要
2,4,6,8	表示上述相邻判断的中间标度
以上数值倒数	若指标 i 与指标 j 比较相对重要性用上述之一数字标度,则指标 j 与指标 i 比较的相对重要性用该数字的倒数标度

4.5 加权

将各指标规范化后的值 x_i 和所得判别矩阵对应的特征向量 ω_i 进行加权处理,即可得出该项技术的综合评价结果值 $C = \sum_{i=1}^n x_i \omega_i$ 。

4.6 评估结果

评估出的电解锰行业污染防治最佳可行技术分为两类:一类为清洁生产,即通过生产工艺的改进或提升达到预防或减少污染物排放目标的实际应用技术;另一类为污染治理技术,即在工艺末端使污染物减少排放的实际应用技术(见表3)。

表3 电解锰行业污染防治最佳可行技术评估结果表

Table 3 Evaluation results table of the pollution prevention and control BAT for EMM industry

类别	备选技术	是否最佳可行	是/否为最佳可行技术原因
制粉工段	负压立磨技术	是	技术优势高于球磨技术,锰粉效率高,颗粒级配均匀,节能效果显著
	球磨技术	是	安装简单,粉碎效率高,锰粉回收率可达98%,能耗低
	隔膜压滤技术	是	技术普及率高,目前80%以上的企业均在使用
制液工段	锰粉二段酸浸洗涤一体化技术	是	降低用水量,提高浸出率,大幅降低锰渣中酸溶锰含量
	空气氧化除铁	是	除铁效果高于二氧化锰粉除铁,减少了二氧化锰粉的使用,节约了成本
清洁生产 技术	增强塑料电解槽	否	使用寿命短,易老化导致渗漏
	连续刷沥逆洗技术	是	缩短了出槽时间,节约了电耗,可提高产能20%,同时减少了废水排放量
电解及后序工段	铬离子循环利用技术	是	含铬废水稳定达标,六价铬循环利用率>97%
	锰渣制砖资源化利用技术	是	所有指标均达到国家建材标准

续表

类别	备选技术	是否最佳可行	是/否为最佳可行技术原因
废水治理技术	碱中和技术	是	技术普及率高,实现含锰废水稳定达标
	铁屑微电解技术	否	容易造成溶出的铁屑量大或处理效果不显著
	还原-中和沉淀技术	是	技术普及率高,实现含铬含锰废水稳定达标
	絮凝沉淀技术	否	废水处理效果受絮凝剂影响较大
末端治理技术	酸雾治理技术	是	技术普及率高,可实现酸雾达标排放
	文丘里技术	否	能耗大,成本过高
	袋式除尘技术	是	技术普及率高,能有效除去锰粉粉尘,实现达标排放
粉尘治理技术	旋风+袋式除尘技术	是	技术普及率高,除尘效果好于袋式除尘技术
	电除尘技术	否	占地面积大,对安装、运行、维护要求较高
	水膜除尘技术	否	高度较大,布置困难,且实际运行中有带水现象,不适用于电解锰企业

5 污染减排潜力分析

电解锰行业水环境污染严重,据统计每生产1 t电解锰,就会产生3~4 m³废水(不包括循环冷却水)^[14]。电解锰废水pH低,含有Cr⁶⁺、M²⁺、NH₃-N等有害成分,且NH₃-N浓度很高,对锰三角地区多家代表性的电解锰企业的生产废水进行取样分析发现NH₃-N浓度达8 000 mg/L,最高达13 000 mg/L,超过国家排放标准(15 mg/L)500倍以上,对环境造成极大污染^[15-19]。在筛选出的电解锰行业污染防治最佳可行技术的基础上,通过构建自底向上模型^[20-24],并根据研究需要对模型进行简化改进,来预测各项技术的减排潜力。

$$F_{i,p} = Q_{i,p} - \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n Y_{i,j,k} g_{i,j,k} \quad (6)$$

式中, $F_{i,p}$ 为情景年与*i*工艺对应的*p*污染物削减量; $Q_{i,p}$ 为基准年与*i*工艺对应的*p*污染物排放量; $Y_{i,j,k}$ 为*i*工艺*j*技术生产*k*产品产量; $g_{i,j,k}$ 为*i*工艺*j*技术生产*k*产品的污染物产生系数。

通过文献调研、企业调研和专家咨询获得各项参数,如基准年污染物排放量通过行业年鉴获得,工艺过程各项技术生产的产品产量通过文献和企业调研获得,工艺过程各项技术吨产品污染物产生系数通过咨询专家和分析行业情况后折算得到。假设各污染物年排放总量不变,以2010年为基准年,计算情景年2015年各技术的减排能力。

根据潜力分析计算结果,2015年电解锰行业废水排放总量可削减270多万吨,NH₃-N氨氮减排6.6×10⁴ t,减排回收的锰和重铬酸钾可分别达到1.9×10⁵ t和3.747×10⁷ t,锰渣减排4×10⁶ t。结果也

显示出清洁生产技术减排量明显大于末端治理技术减排量,表明清洁生产技术具有较大的推广普及潜力。

6 结语

污染防治最佳可行技术筛选评估使得电解锰行业“无好技术可用,有好技术不用”的困局得到了改善,最佳可行技术的初步推广和普及使得行业污染物排放得到了有效控制,环境恶化趋势有一定程度的减缓,但总体环境形势依然严峻。最佳可行技术减排潜力分析初步预测了电解锰行业各项最佳可行技术的污染减排能力,从而使企业对最佳可行技术的推广和普及所带来的减排效果有了直观的认识,同时也为行业工艺结构调整指明了方向。加大清洁生产技术的推广和普及,尤其针对新建企业进行大力推广,鼓励其采用清洁生产技术,有利于实现行业技术结构的进一步优化。

参考文献

- [1] 温宗国. 污染防治最佳可行技术选择与环境管理方法:以煤制甲醇为例[C]//姜艳萍. 2012年中国环境科学学会学术年会论文集(第一卷). 北京:中国农业大学出版社,2012:513-520.
- [2] 李旭华,于秀玲,但智钢,等. 电解锰行业实施污染防治最佳可行技术的必要性和建议[J]. 环境工程技术学报,2012,2(4):349-353.
- [3] 钟琼. 电解锰生产废水处理技术研究[D]. 湖南:湖南大学,2006.
- [4] 段宁,但智钢,宋丹娜. 中国电解锰行业清洁生产技术发展现状和方向[J]. 环境工程技术学报,2011,1(1):75-81.
- [5] Germán Giner-Santonja, Pablo Aragonés-Beltrán, Joaquín Nicolás-Ferragut. The application of the analytic network process to the assessment of best available techniques [J]. Journal of Cleaner Production, 2012, 25: 86-95.
- [6] 谭柱中. 发展中的中国电解金属锰工业[J]. 中国锰业,2003,21

- (4): 1-5.
- [7] 王运敏. 中国的锰矿资源和电解金属锰的发展[J]. 中国锰业, 2004, 22(3): 26-30.
- [8] Manganese Metal Company (MMC). Company profile and product information, Nelspruit 1200, South Africa 2008 [EB/OL]. [2012-11-29]. <http://www.mmc.co.za>.
- [9] 庞振凌, 常红军, 李玉英, 等. 层次分析法对南水北调中线水源区的水质评价[J]. 生态学报, 2008, 28(4): 1810-1819.
- [10] 环境保护部. 污染防治最佳可行技术指南编制导则[EB/OL]. [2012-11-29]. <http://www.doc88.com/p-438725568517.html>.
- [11] 王兵, 孙启宏, 扈学文, 等. 铅冶炼污染防治最佳可行技术筛选研究[J]. 环境工程技术学报, 2011, 1(6): 526-532.
- [12] 杨丽阁, 于宏兵, 王启山. VC行业清洁生产最佳可行技术研究[J]. 环境保护与循环经济, 2012(8): 35-39.
- [13] Marta Bottero, Elena Comino, Vincenzo Riggio. Application of the analytic hierarchy process and the analytic network process for the assessment of different wastewater treatment systems [J]. Environmental Modelling & Software, 2011, 26(10): 1211-1224.
- [14] 汪启年, 王璠, 徐东耀. 电解锰废水减量化清洁生产对策初探[J]. 中国锰业, 2012, 29(3): 6-9.
- [15] 汪启年, 王璠, 刘斌, 等. 我国电解锰行业氨氮污染分析与控制[J]. 环境工程, 2012, 30(3): 121-123.
- [16] 白轩, 胡筱敏, 王艳秋, 等. 晚期垃圾渗滤液短程硝化氮平衡的研究[J]. 环境工程, 2011, 29(5): 41-44.
- [17] 钱易, 唐孝炎. 环境保护与可持续发展[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011.
- [18] 郑猛, 张培玉, 王积伟, 等. 废水生物脱氮机制研究进展[J]. 环境工程, 2011, 29(S1): 17-20.
- [19] 陈慧中, 杨宏. 给水系统中藻类研究现状及进展[J]. 现代预防医学, 2001, 28(S1): 79-80.
- [20] Du Bin, Wen Zongguo, Li Gao, et al. Key technology choices for industrial water conservation in China based on an IWCPA model [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(10): 1-8.
- [21] 张超. 工业COD减排的技术选择模型开发及应用研究[D]. 北京: 清华大学, 2007.
- [22] 张超, 温宗国. 中国造纸行业COD减排技术的预测[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2008, 48(12): 2083-2087.
- [23] Christoph Böhringer, Thomas F Rutherford. Combining bottom-up and top-down [J]. Energy Economics, 2008, 30(2): 574-596.
- [24] Rose Murphy, Mark Jaccard. Energy efficiency and the cost of GHG abatement: A comparison of bottom-up and hybrid models for the US [J]. Energy Policy, 2011, 39(11): 7146-7155.

The evaluation of best available technology for pollution control and analysis of the potential for pollution abatement in the EMM industry

Li Xuhua, Fang Gang, Dang Chungu, Yu Xiuling

(Cleaner Production Center of Environment Protection, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

[Abstract] Electrolytic manganese (EMM) industry with a large amount of waste water and high density of pollution, belonging to the high polluting industries, is one of the main threats of pollution control and emission reduction. Based on the analysis of the pollution prevention status of EMM industry, index system for pollution prevention technological evaluation was built. This paper obtained weight and quantifying value of each index with analytic hierarchy process (AHP), and evaluated the technology of pollution prevention using comprehensive index. On this basis, prediction of pollution reduction potential of best available technologies (BATs) was made using bottom-up model. The result showed the total emissions of waste water would be reduced more than 2.7×10^6 t, the reduction of ammonia nitrogen emission could be 6.6×10^4 t, recovered manganese and potassium bichromate could be 1.9×10^5 t and 3.747×10^7 t respectively, the reduction of manganese slag emission could be 4×10^6 t in 2015, comparing to the baseline year 2010. It also proved that clean production technology was superior to end treatment, and clean production technology would be widely used.

[Key words] electrolytic manganese; pollution prevention and control; best available technology; emission reduction; potentiality