

T/CIEP

团 体 标 准

T/CIEP XXXX—XXXX

锌冶炼阳极泥还原浸出蒸发结晶制备工业 级硫酸锰

Preparation of industrial grade manganese sulfate by reduction, leaching, evaporative
crystallization of zinc smelting anode mud

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中国工业环保促进会 发 布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 总体要求 1

 4.1 工艺技术管理 1

 4.2 生产安全管理 2

 4.3 人员要求 2

 4.4 设备系统 2

 4.5 能源系统 2

 4.6 照明 2

 4.7 职业健康 2

 4.8 交通、消防 2

 4.9 环境保护 3

 4.10 设备检修作业 3

5 锌冶炼阳极泥处理工艺 3

6 主要生产单元及装备 3

 6.1 原料准备 3

 6.2 干燥炉 3

 6.3 配料上料 4

7 产品 4

 7.1 产品要求 4

 7.2 试验方法 4

 7.3 检验规则 8

 7.4 标志、 标签 8

 7.5 包装、 运输、 贮存 8

8 运行与管理 8

 8.1 工艺控制检测 8

 8.2 现场工艺安全监控管理 8

 8.3 信息记录与管理 9

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中国工业环保促进会提出并归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

锌冶炼阳极泥还原浸出蒸发结晶制备工业级硫酸锰

1 范围

本文件规定了锌冶炼阳极泥处理工艺技术系统的术语和定义、基本要求、渣物料的现状处置工艺方法、渣物料处理工艺流程、主要生产单元及装备等方面内容。

本文件适用于以锌冶炼阳极泥物料处理工艺技术系统。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 150.1-2011 压力容器 第1部分:通用要求
GB/Z 158-2003 工作场所职业病危害警示标识
GB/Z 188-2014 职业健康监护技术规范
GB 2894-2008 安全标志及其使用导则
GB/T 4272-2008 设备及管道绝热技术通则
GB 5085.7—2019 危险废物鉴别标准通则
GB 13495.1-2015 消防安全标志 第1部分：标志
GB 14784-2013 带式输送机 安全规范
GB 15577-2018 粉尘防爆安全规程
GB 18597-2001 危险废物贮存污染控制标准
GB 25466-2010 铅、锌工业污染物排放标准
GB/T 29519-2013 铅冶炼安全生产规范
GB/T 29639-2020 生产经营单位生产安全事故应急预案编制导则
GB/T 45001-2020 职业健康安全管理体系 要求及使用指南
GB 50016-2014 建筑设计防火规范
GB 50187 工业企业总平面设计规范
GB 50431-2020 带式输送机工程技术标准
GB 50661-2011 钢结构焊接规范
GB 50985-2014 铅锌冶炼厂工艺设计规范
TSG 08-2017 特种设备使用管理规则
TSG 11-2020 锅炉安全技术规程
YS/T 319-2013 铅精矿

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 总体要求

4.1 工艺技术管理

4.1.1 能够充分利用有色金属资源，综合回收有价元素。

- 4.1.2 所选的工艺应具有可靠的工业试验数据，或有关设计说明书。
- 4.1.3 具备处置湿法炼锌渣物料（危废渣）相关资质，或有关环境评估报告。
- 4.1.4 工艺控制过程应集成先进机械、仪表设备，实现过程自动控制、管理数字化传递。
- 4.1.5 工艺过程控制应建立配料控制模型指导生产控制。

4.2 生产安全管理

- 4.2.1 应遵守《中华人民共和国安全生产法》及相关法律法规，完善安全生产管理体系，落实安全生产责任制。
- 4.2.2 安全设施应与主体工程同时设计、同时施工、同时投入使用。
- 4.2.3 应充分考虑三废的治理与安全环保问题。
- 4.2.4 应按照 GB/T 29639-2020 生产经营单位生产安全事故应急预案编制导则、AQ/T 9002 要求结合企业具体情况，制定切实可行的各类事故应急预案或现场处置方案。
- 4.2.5 进行生产的单位应编制《环境影响评价报告》及《安全分析报告》。
- 4.2.6 作业现场配置的劳动保护用品、安全用品和安全设施应符合国家相关法规的规定。
- 4.2.7 生产单位应建立健全岗位人员职业健康安全管理体系。

4.3 人员要求

- 4.3.1 作业人员必须经过培训、考核后，持证上岗工作，并需按规定正确佩戴和使用劳动保护用品。
- 4.3.2 作业人员应严格按照企业制定的工艺、设备、安全操作规程进行正确操作。
- 4.3.3 操作人员应定期进行巡检并详细记录运行参数，发现重大问题应及时向主管部门报告。
- 4.3.4 操作人员熟知本岗位生产过程中可能存在与产生的危险和有害因素及重大危险源。
- 4.3.5 操作人员应掌握事故应急处理和紧急救援的方法。
- 4.3.6 特种作业人员应按照《特种作业人员安全技术培训考核管理规定》，经培训取得特种作业操作资格证书后为方可上岗作业，并应按定期进行复审。

4.4 设备系统

- 4.4.1 设备选型应符合设计方案，不允许按选用国家命令淘汰、禁止使用的危及生产安全的设备。
- 4.4.2 机械设备的防护、保险、信号等装置应处于良好状态。
- 4.4.3 电气设备的用电安全和消防安全应符合国家安全规定。
- 4.4.4 特种设备需由专业厂家生产、安装、维修。检验合格取得安全使用证或安全标志后方可投入使用，并定期检验。
- 4.4.5 应结合设备制造厂家的说明，制定设备操作维护检修规程并对操作人员进行培训。
- 4.4.6 具有高温熔体或危险作业的位置应尽量采用机械化、自动化和智能化，并安装必要的信号报警、视屏监控和保险装置，并在危险点装设防护设施。

4.5 能源系统

供电、供水、供气应符合相关规范，并设置备用电源、备用水源，保证生产和安全用水。

4.6 照明

工作照明应满足正常作业的照明需要，重要设备、重要部位、安全通道、安全设施处应按照CB 50034的规定设置应急照明。

4.7 职业健康

应遵守《中华人民共和国职业病防治法》和职业卫生监督相关法律法规的要求，工作场所应符合GBZ 2的规定，定期进行职业病危害因素检测和评价。

4.8 交通、消防

- 4.8.1 场地安全通道大门应设置限高标志，大门两侧涂上警示标志颜色。
- 4.8.2 车辆定期检验，不合格车辆不准许使用。
- 4.8.3 应配置足够的消防设备、设施，完善消防安全系统，消防器材定置存放、定期检验，失效或超

过有限期限不允许使用。

4.8.4 库房内不允许存放各类油脂、油漆、易燃易爆等危险品，作业现场禁止易燃易爆品混堆摆放。

4.9 环境保护

应符合GB 3095、GB 8978、GB 12348、GB 16297及国家和相关法律法规的规定。

4.10 设备检修作业

4.10.1 进行危险作业应严格执行危险作业审批流程，针对作业内容进行危险辨识，制定相应的作业程序及安全措施。

4.10.2 进行危险作业应进行现场安全确认，设置专人监护并严格履行工作职责。

5 锌冶炼阳极泥处理工艺

5.1 本标准工艺路线为锌冶炼阳极泥还原浸出蒸发结晶制备工业级硫酸锰技术路线，流程图见图1。

5.2 工艺控制应做到有价金属有效综合回收。

5.3 处理过程中对有害人体健康的元素或化合物的处理应符合国家有关工业企业设计卫生标准和国家有关安全生产的规定。

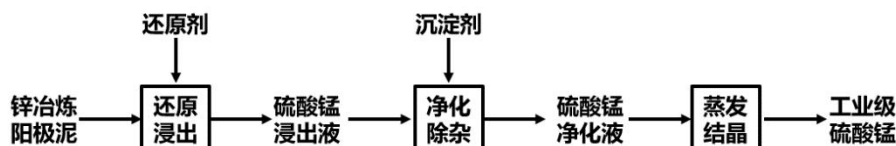


图1 锌冶炼阳极泥还原浸出蒸发结晶制备工业级硫酸锰工艺流程图

6 主要生产单元及装备

6.1 原料准备

6.1.1 原燃辅料需应贮存于有屋盖的地坑式矿仓内，矿仓应按要求分格。

6.1.2 物料存储应设置有物料待检区（冬季可用于解冻、破碎）及物料混料区。

6.1.3 湿法炼锌渣物料水份较高，需配备物料干燥系统或干湿料混料流程。

6.2 干燥炉

6.2.1 干燥

6.2.1.1 干燥过程热风温度宜控制在 800℃-900℃。

6.2.1.2 应设置有物料快速分析装置，处理物料过程能够实现取样并进行分析，实现生产过程调整。

6.2.1.3 应设置有紧急停车装置，并在厂房内设置有声光报警。

6.2.1.4 干燥后物料水份需控制在≤15%。

6.2.2 烟气冷却

6.2.2.1 冷却后烟气温度应满足布袋收尘使用要求。

6.2.2.2 烟气冷却系统应设置清灰装置，并能够实现自动控制。

6.2.3 收尘

6.2.3.1 收尘烟气系统应设有压力、温度检测装置并实现远程监控。

6.2.3.2 烟气冷却系统应设置清灰装置，并能够实现自动控制，干燥窑运行前投入使用。

6.2.3.3 进料口、排放口处应设防尘通风装置。

6.2.4 烟气净化

6.2.4.1 干燥过程产生的二氧化硫、氮氧化物及颗粒物必须设有处理装置，其必须在干燥窑运行前投入使用。

6.2.4.2 干燥烟气及环境集烟烟气排放应满足环保排放标准，且易设有在线监测装置。

6.3 配料上料

6.3.1 物料配料宜采用仓式配料，配料仓容积宜满足每种物料贮存 8h~16h 用量。黏结性物料贮仓内应内衬镜面板等防粘结材料，仓壁设有物料疏松装置或振打或空气炮。

6.3.2 皮带下料口料斗应内衬镜面板等防粘结材料，仓壁设有物料疏松装置或振打或空气炮。

6.3.3 配料仓下方应装设带称量装置的给料设备并实现计算机集中控制。

7 产品

7.1 产品要求

7.1.1 外观:白色、略带粉红色的结晶粉末。

7.1.2 工业级硫酸锰标准应符合表 1 要求。

表 1 工业级硫酸锰标准

项目		指标
硫酸锰(MnSO ₄ ·H ₂ O) ω/%	≥	98.0
硫酸锰(以 Mn 计)ω/%	≥	31.8
铁(Fe)ω/%	≤	0.004
氯化物(Cl)ω/%	≤	0.005
水不溶物ω/%	≤	0.04
pH(100 g/L 溶液)		5.0~7.0

7.2 试验方法

7.2.1 安全提示

本试验方法中使用的部分试剂具有腐蚀性,操作时须小心谨慎!遇有挥发性的试剂,宜在通风橱中进行。如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即就医。

7.2.2 一般规定

本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T6682-2008 中规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 HG/T3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

7.2.3 外观检验

在自然光下，用目视法判定。

7.2.4 硫酸锰含量的测定

7.2.4.1 方法提要

在磷酸介质中,于 220℃~240℃下用硝酸铵将试料中的二价锰定量氧化成三价锰,以 *N*-苯代邻氨基苯甲酸作指示剂,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定。

7.2.4.2 试剂

磷酸；硝酸铵；无水碳酸钠；

硫酸亚铁铵标准滴定溶液： $c[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2] \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。硫酸亚铁铵标准滴定溶液的标定应与样品测定同时进行。

N-苯代邻氨基苯甲酸指示液：2g/L。称取 0.2g *N*-苯代邻氨基苯甲酸，溶于少量水中，加 0.2g 无水碳酸钠，低温加热溶解后加水至 100L，摇匀。

7.2.4.3 分析步骤

称取约 0.5g 试样，精确至 0.0002g，置于 500 mL 锥形瓶中，用少量水润湿。加入 20 mL 磷酸，摇匀后加热煮沸，至液面平静并微冒白烟（此时温度为 220℃~240℃），移离热源，立即加入 2g 硝酸铵并充分摇匀，让黄烟逸尽。冷却至约 70℃后，加 100mL 水，充分摇动，使盐类溶解，冷却至室温。用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至浅红色，加入 2 滴 *N*-苯代邻氨基苯甲酸指示液，继续滴定至溶液由红色变为亮黄色即为终点。

7.2.4.4 结果计算

硫酸锰含量以硫酸锰($\text{MnSO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的质量分数 ω_1 计，数值以%表示，按式(1)计算

$$\omega_1 = \frac{V_c M_1}{1000m} \times 100 \quad (1)$$

硫酸锰含量以锰(Mn)的质量分数 ω_2 计，数值以%表示，按式(2)计算：

$$\omega_2 = \frac{V_c M_2}{1000m} \times 100 \quad (2)$$

式中：

c --硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升(mol/L)；

V --滴定中消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升(mL)；

m --试料质量的数值，单位为克(g)；

M_1 --硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)($M=169.01$)；

M_2 --锰(Mn)摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)($M=54.94$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，以硫酸锰($\text{MnSO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)计两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.5%，以锰(Mn)计两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%。

7.2.5 铁含量的测定

7.2.5.1 方法提要

同 GB/T 3049-2006 中的第 3 章。

7.2.5.2 试剂

同 GB/T 3049-2006 中的第 4 章。

7.2.5.3 仪器设备

同 GB/T 3049-2006 中的第 5 章。

7.2.5.4 分析步骤

按 GB/T 3049-2006 中 6.3 条的规定,采用 2 cm 光程的比色皿,并使用相应体积的铁标准溶液绘制工作曲线。称取约 2.00 g 试样,精确至 0.0002 g,置于 100 mL 烧杯中,加入少量去离子水润湿后,加入 5 mL 盐酸溶液(分析纯),加热煮沸使试样充分溶解。冷却至室温后,将溶液定量转移至 100 mL 容量瓶中,用去离子水定容至刻度,摇匀备用。空白对照溶液的配制方法与试样溶液相同,唯不加入试样。随后,按 GB/T 3049-2006 中 6.4 条从“必要时,加水至约 60 mL”开始的步骤,对试样溶液及空白对照溶液分别进行处理和测定。

7.2.5.5 结果计算

铁含量以铁(Fe)的质量分数 ω_3 计,数值以%表示,按式(3)计算:

$$\omega_3 = \frac{m_1 - m_0}{1000m} \times 100 \quad (3)$$

式中:

m_1 --从工作曲线上查得的试验溶液中铁的质量的数值,单位为毫克(mg);

m_0 --从工作曲线上查得的空白试验溶液中铁的质量的数值,单位为毫克(mg);

m ---试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.0005%

7.2.6 氯化物含量的测定(电位滴定法)

7.2.6.1 方法提要

在酸性的乙醇-水溶液中,以银电极为测量电极,甘汞电极为参比电极,用硝酸银标准滴定溶液滴定,根据电位突跃确定其反应终点。

7.2.6.2 试剂

按 GB/T 3050-2000 中的第 4 章。

7.2.6.3 仪器设备

按 GB/T 3050-2000 中的第 5 章。

7.2.6.4 分析步骤

称取约 5g 试样,精确至 0.0002g,置于 100mL 烧杯中,加 15mL 水溶解试料,加 1 滴溴酚蓝指示液,用硝酸溶液调节溶液的 pH 值,使溶液恰呈黄色,加 30mL,95%乙醇,以下按 GB/T 3050-2000 中 6.2 规定进行操作。

7.2.6.5 结果计算

氯化物含量以氯(Cl)的质量分数 ω_4 计,数值以%表示,按式(4)计算:

$$\omega_4 = \frac{(V_1 - V_0)cM}{1000m} \times 100 \quad (4)$$

式中:

c-硝酸银标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V₁--滴定试验溶液消耗硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V₀--滴定空白溶液消耗硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

m--试料质量的数值,单位为克(g);

M--氯(Cl)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)(M=35.45)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.0003%。

7.2.7 不溶物含量的测定

7.2.7.1 试剂

氯化钡溶液:100 g/L;

无二氧化碳的热水:水在电炉上煮沸 15min。

7.2.7.2 仪器设备

玻璃砂坩埚:滤板孔径为 5 μm~15 μm;

电热恒温干燥箱:温度可控制在 105°C±2°C。

7.2.7.3 分析步骤

称取约 10g 试样,精确至 0.01g,置于 150 mL 烧杯中,用 100 mL 无二氧化碳的热水溶解。用已于 105°C±2°C 烘干至质量恒定的玻璃砂坩埚过滤,用热水洗涤至无硫酸根为止(用氯化钡溶液检查)。置于电热恒温干燥箱中,在 105°C±2°C 烘干至质量恒定。

7.2.7.4 计算结果

水不溶物含量以质量分数 ω_5 计,数值以%表示,按式(5)计算:

$$\omega_5 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad (5)$$

式中:

m₁--水不溶物与玻璃砂坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m₂--玻璃砂坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m--试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.01%

7.2.8 pH 值的测定

7.2.8.1 方法提要

将样品溶解于一定量水中,用酸度计测定溶液的 pH 值。

7.2.8.2 仪器设备

酸度计:分度值为 0.2pH 单位,配有 pH 电极和甘汞电极。

7.2.8.3 分析步骤

试验前按 GB/T23769-2009 进行仪器校正。

称取 $5.0\text{g}\pm 0.1\text{g}$ 试样,溶解于 50mL 刚煮沸的水中,冷却后,用酸度计测定 pH 值。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.2pH。

7.3 检验规则

7.3.1 标准所有项目为出厂检验项目。

7.3.2 生产企业用相同材料,基本相同的生产条件,连续生产或同一班组生产的工业硫酸锰为一批。每批产品不超过 50t。

7.3.3 按 GB/T 6678 的规定确定采样单元数。采样时,将采样器自包装袋的上方斜插入至料层深度的 $3/4$ 处采样。将采得的样品混匀后,按四分法缩分至不少于 500g,分装于两个清洁干燥的具塞广口瓶中密封。瓶上粘贴标签,注明:生产厂名、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名。一份供检验用,另一份保存备查,保存时间由生产企业根据实际情况而定。

7.3.4 生产厂应保证每批出厂的工业硫酸锰产品都符合本标准的要求。

7.3.5 验结果如有指标不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装中采样进行复验,复验结果即使只有一项指标不符合本标准的要求,则整批产品为不合格。

7.3.6 采用 GB/T8170 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合标准。

7.4 标志、标签

7.4.1 工业硫酸锰包装上应有牢固清晰的标志,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号或生产日期和本标准编号及 GB/T191-2008 中规定的“怕晒”“怕雨”标志。

7.4.2 每批出厂的工业硫酸锰都应附有质量证明书,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号或生产日期、产品质量符合本标准的证明和本标准编号。

7.5 包装、运输、贮存

7.5.1 工业硫酸锰采用双层包装。内包装采用聚乙烯塑料薄膜袋;外包装采用塑料编织袋,其性能和检验方法应符合 GB/T8946 的规定。包装内袋用维尼龙绳或其他质量相当的绳扎口,或用与其相当其他方式封口;外袋缝合,缝合牢固,无漏缝或跳线现象。每袋净含量为 25kg、50kg,也可根据用户要求协商确定。

7.5.2 工业硫酸锰运输过程中应有遮盖物,防止雨淋受潮和曝晒。

7.5.3 工业硫酸锰应贮存于通风干燥的仓库内。

7.5.4 工业硫酸锰在符合本标准包装、运输、贮存条件下,自生产之日起保质期不少 12 个月。

8 运行与管理

8.1 工艺控制检测

8.1.1 各企业结合企业工艺生产过程中各元素含量特点,以经济性为原则,在满足监控要求的前提下,确定杂质监控对象及监控周期。

8.1.2 实验室和化验室监测应按照检测项目配备相应的检测仪器。检测方法应优先采用行业内通行标准。

8.2 现场工艺安全监控管理

8.2.1 关键运转装置设备应设有视频监控,集中于中控室远程监控。

8.2.2 可能产生有毒有害气体区域应设置有有毒有害气体检测仪,并设有报警联锁通风,报警应引入中控室进行监控。

8.3 信息记录与管理

- 8.3.1 应建立生产活动、设备设施运行、工艺控制、监测管理等管理台账记录。
 - 8.3.2 设备设施运行记录应包括正常情况和异常情况，正常情况包括运行情况、主要设备运行震动、温度、电流等。异常情况包括起止时间、异常原因、应对措施等。
 - 8.3.3 生产活动记录应包括开停炉、各岗位协调处理及异常处置情况。
 - 8.3.4 工艺控制记录主要包括炉温控制等。
 - 8.3.5 台账记录包括纸质版和电子版，存储时间应不低于 3 年。台账记录还应满足 HJ 944 的要求。
-