

刘 博,何莉莉,岳 波,等.基于地聚物体系的电解锰渣污染物的溶出风险及固化机理研究 [J]. 中国环境科学, 2023,43(12):6465~6473.

Liu B, He L L, Yue B, et al. Study of leaching risk and solidification mechanisms of electrolytic manganese residue pollutants based on the geopolymer system [J]. China Environmental Science, 2023,43(12):6465~6473.

基于地聚物体系的电解锰渣污染物的溶出风险及固化机理

刘 博^{1,2},何莉莉^{1,2},岳 波^{1*},孟棒棒¹,王 涛^{1,2},高 红² (1.中国环境科学研究院固体废物污染控制技术研究所,北京 100012; 2.昆明理工大学建筑工程学院,云南 昆明 650504)

摘要: 为降低电解锰渣(EMR)的潜在环境风险,采用了地质聚合反应对其进行固化稳定化处理,通过浸出毒性试验和 BCR 连续提取法试验确定电解锰渣基地聚物(EMRGP)的溶出风险,并借助于 XRF、XRD、SEM-EDX 和 XPS 等表征手段对固化机理进行探究.结果发现,EMRGP 浸出液中的 Mn^{2+} 和 NH_4^+ 浓度仅为 0.005mg/L 和 0.996mg/L,满足相关标准的排放和再利用要求.BCR 连续提取法试验结果显示 EMRGP 的溶出风险较低.在固化稳定化过程中,生成了硅铝凝胶, NH_4^+ 以 NH_3 挥发或以鸟粪石被沉淀, Mn^{2+} 除被氧化成 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 外,还与其余重金属元素一同以氢氧化物沉淀形式,或以被硅铝凝胶吸附包裹的形式固定.这一方法显著减轻了 EMR 的潜在环境风险.

关键词: 电解锰渣; 地聚物; 固化稳定化; 硅铝凝胶; 机理

中图分类号: X757 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2023)12-6465-09

Leaching risk and solidification mechanisms of electrolytic manganese residue pollutants based on the geopolymer system.

LIU Bo^{1,2}, HE Li-li^{1,2}, YUE Bo^{1*}, MENG Bang-bang¹, WANG Tao^{1,2}, GAO Hong² (1.Research Institute of Solid Waste Management, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2.Faculty of Civil Engineering and Mechanics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650504, China). *China Environmental Science*, 2023,43(12): 6465~6473

Abstracts: In order to mitigate the potential environmental risks associated with electrolytic manganese residue (EMR), a geological polymerization reaction was employed to carry out its solidification and stabilization. Through leaching toxicity tests and consecutive BCR extraction experiments, the leaching risk of electrolytic manganese residue-based polymer (EMRGP) was ascertained. Characterization techniques such as XRF, XRD, SEM-EDX, and XPS were utilized to investigate the solidification mechanism. The results revealed that the concentrations of Mn^{2+} and NH_4^+ in the leachate from EMRGP were merely 4.64 μ g/L and 0.99mg/L, meeting the standards for discharge and reutilization. BCR continuous extraction experiments showed a lower leaching risk for EMRGP. During the solidification and stabilization process, the formation of silica-alumina gel occurred. NH_4^+ either volatilized as NH_3 or precipitated as struvite, while Mn^{2+} , apart from being oxidized to Mn^{3+} and Mn^{4+} , concomitantly precipitating with other heavy metal species in the guise of hydroxide precipitates or enshrouded within the protective vestiges of silico-aluminous gels. This approach significantly alleviated the potential environmental risk associated with EMR.

Key words: electrolytic manganese residue; geopolymer; solidification and stabilization; silicon-aluminum gel; mechanism

随着经济的发展,锰作为一种基础材料被广泛应用于有色金属冶炼、化学工业、医药、食品分析和科学研究等领域^[1].尽管我国锰矿资源丰富,但其平均品位较低,使得在电解法炼锰过程中会产生更多的电解锰渣(EMR)^[2].据相关统计,每年中国排放超过 1200 万 t 的 EMR,其中大部分被露天堆存于锰渣库^[3].EMR 中大量的 Mn、 NH_4^+ 以及 Cr、Ni 等重金属,在长期堆存的过程中易被雨水淋溶浸出^[4],最终会对人体健康和生态环境产生不可逆的影响^[5-7].EMR 的污染问题已成为电解锰产业能否实现可持续发展和践行国家生态环境治理的关键所在.因此,急需加快 EMR 无害化处理和资源化综合利用,

持续推进 EMR 污染问题深度治理.

目前,关于 EMR 的无害化处理技术包括水洗^[8]、酸浸^[9]、电动力学修复^[10]以及固化/稳定化(S/S)技术^[11]等,前三种方法因其操作复杂、成本高昂等问题难以大规模应用.因此更多的学者将焦点转向了高效、节能、易操作的 S/S 技术上.然而,传统的药剂 S/S 处理又会存在成本较高、资源化利用强度不足等问题,故利用地质聚合反应固化 EMR 是一种可行

收稿日期: 2023-05-11

基金项目: 贵州省交通运输厅科技项目(2021-122-005);广西典型电解锰渣资源化路用环境风险评估项目

* 责任作者,研究员, yuebo@craes.org.cn

的选择.地聚物是一种非晶态的硅铝酸盐无机聚合胶凝材料,由硅氧四面体和铝氧四面体缩聚而成^[12],其具有一定的抗压强度,可部分替代硅酸盐水泥应用于建筑工程领域,且生产工艺较硅酸盐水泥更加环保简单^[13].Alex 等^[14]特别关注了研磨气氛对矿渣制备地聚物建筑材料的影响,结果表明在空气和CO₂气氛下研磨的矿渣具有良好的地质聚合行为;除被应用于建筑领域外,还可用于吸附剂材料领域,在吸附 Cu²⁺、Zn²⁺等重金属上均取得不错的效果^[15-16].

此外,合适的硅铝比例对于增强地聚物的固化能力和土工性能至关重要,故可采用高硅铝含量的工业固废与 EMR 协同固化以制备电解锰渣基地聚物(EMRGP).Zhan 等^[17]提出,利用地质聚合反应可以同步固化城市生活垃圾焚烧飞灰和 EMR,并实现重金属的固定;Zhang 等^[18]则是采用赤泥、电石渣和高炉渣等富含硅铝物质的工业固废与 EMR 按比例混合制备地聚物,并应用于道路基层建设.尽管如此,目前对地质聚合反应中污染物的固化机理研究仍尚不深入,大规模的 EMR 资源化利用尚未实现^[19], EMR 的无害化处理和资源化利用任重道远.

为积极响应我国的生态环境建设的号召并推动电解金属锰行业的可持续发展,该研究提出了一种 EMR 与粉煤灰(CFA)在碱激发剂作用下协同固化制备地聚物的方法,在确保 EMRGP 浸出毒性满足相关标准和低溶出风险的前提下,最大化 EMR 的消耗量.该研究依据《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平震荡法》(HJ 557-2010)^[20]进行毒性浸出试验,确定了 EMR 和 EMRGP 的浸出毒性,采用 BCR 连续提取法对 Mn 的赋存形态和溶出风险进行分析,同时借助于 XRF、XRD、SEM-EDX、XPS 等分析手段对污染物的固化机理进行深入研究,为实现 EMR 的无害化和资源化利用提供了科

学依据.

1 材料与方法

1.1 材料获取及理化性质

1.1.1 原材料获取

EMR 取自广西崇左市某电解锰渣堆场,按照四分法对角缩分采集 30kg 空运至实验室冷库保存备用,使用前需研磨烘干;CFA 取自广西某电厂,使用前经 105℃烘干.实验试剂均为分析纯,纯水由 LD-WFUP 型纯水机制备.

1.1.2 理化性质

EMR 的含水率为 32.32%,浸出液 pH 值为 6.5,约 91.94%的颗粒粒径分布在 0.2~50μm 之间,其中 D50 为 6.2μm.如表 1 所示,SiO₂ 和 CaO 占 EMR 化学组成的 41.34%,为主要成分,而 Fe 和 Mn 元素分别占 EMR 总含量的 9.84%和 6.14%.值得一提的是,SiO₂ 和 Al₂O₃ 占 CFA 化学组成的 69.3%,这对地聚物的形成起到了积极作用^[21].

1.2 实验过程

1.2.1 EMRGP 的制备

首先,固定 EMR/CFA 质量比为 1:1,设计 25 组不同碱激发剂配比的试验,并根据 S/S 效果确定碱激发剂(CaO 和 NaOH/Na₂SiO₃=2:1)的最优配比;接着,进一步讨论 EMR/CFA 质量比、液固比以及温度对 S/S 效果的影响,值得注意的是,在进行温度的相关试验时,需先用烘箱将原料预热到指定温度后,再于水浴锅中进行混合.以浸出液 pH 值、重金属和 NH₄⁺的浸出浓度对比《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)^[22]和《锰渣污染控制技术规范》(HJ 1241-2022)^[23]相关排放限值,最终确定 6wt%CaO、3wt%NaOH/Na₂SiO₃、EMR/CFA 质量比为 60:40、0.5 的液固比以及 60℃为 EMRGP 制备的最优条件,试验条件见表 2.

1.2.2 浸出毒性试验

由于该研究的最终目的是将 EMRGP 代替部分建材原料应用于公路的基层和面层建设,因此需根据浸出毒性结果、相关标准规范和经济上是否可行等因素确定 EMRGP 的最优制备条件.

表 1 供试材料和 EMRGP 的基本性质及化学成分
Table 1 Fundamental characteristics and chemical composition of raw materials and EMRGP

测试样品	pH 值	含水率 (%)	化学成分占比(%)								
			SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MnO	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅
EMR	6.50	32.32	22.85	18.49	14.07	8.99	7.93	2.43	2.10	0.61	0.39
CFA	8.95	0.85	45.10	5.60	—	2.10	—	24.20	—	—	—
EMRGP	8.90	—	30.80	16.58	9.63	5.13	4.82	13.52	1.76	1.88	0.29

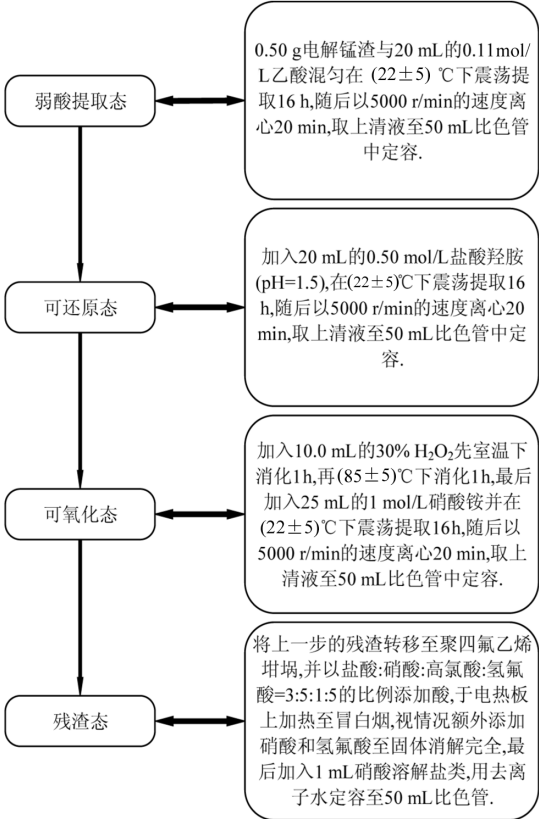


图 1 BCR 连续提取法提取步骤

Fig.1 Extraction steps of BCR sequential extraction method

依据 HJ 557-2010^[20]制备锰渣样品浸出液, 每种样品过 3mm 筛后各取 100g, 经 105℃干燥后进行浸出. 取 50g 样品置于 1L 浸出瓶中并以液固比 10:1 的比例添加纯水做浸提剂, 在室温条件下以 (110±10) 次/min 的频率于水平振荡仪上振荡 8h, 静置 16h 后取上清液过 0.45μm 滤膜转移至 50mL 离心管中, 每

份样品制作 3 组平行样以消除随机误差. 其中重金属依据《固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 766-2015)^[24]标准采用电感耦合等离子体质谱仪(Agilent 7500a, 美国安捷伦公司)测定, NH₄⁺按照《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535-2009)^[25]测定, 浸出液 pH 值参照《水质 pH 值的测定 玻璃电极法》(GB 6920-86)^[26]测定.

1.2.3 Mn 的形态提取 Mn 的迁移性和生态毒性与其赋存形态和总量有关^[27], 通过连续浸出可以掌握 Mn 在 EMRGP 中的赋存形态, 进而判断其环境污染风险. 但对于固体废物中重金属形态的提取和分析研究, 还没有一个公认的分析方法^[28]. 因此该研究采用欧共体标准物质局提出的一种多级连续提取方法——BCR 连续提取法^[29], 并针对 EMR 和 10 组不同碱激发剂配比制成的 EMRGP, 进行 Mn 的弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态含量测定分析, 碱激发剂的配比如表 3 所示, 试验按图 1 所示步骤进行.

表 2 试验条件

Table 2 Experimental conditions

EMR:CFA (wt%)	碱激发剂		液固比 (L/kg)	温度 (°C)	反应时间 (h)	试块总 重(g)
	CaO (wt%)	NaOH/Na ₂ SiO ₃ (wt%)				
50:50	1.5	1.5	0.40:1	20	24	400
55:45	3.0	3.0	0.45:1	40	24	400
60:40	4.5	4.5	0.50:1	60	24	400
65:35	6.0	6.0	0.55:1	80	24	400
70:30	7.5	7.5	0.60:1	100	24	400

表 3 碱激发剂配比

Table 3 Alkaline activator dosage

名称	J0	J1	J2	J3	J4	J5	J6	J7	J8	J9	J10
CaO (wt%)	—	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	1.5	3.0	4.5	6.0	7.5
NaOH/Na ₂ SiO ₃ (wt%)	—	1.5	3.0	4.5	6.0	7.5	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

1.3 表征分析

样品的化学成分通过 X 射线荧光光谱仪(XRF, ARLADVANT XP+, 瑞士)测得, 结晶相由 X 射线衍射仪(XRD, Bruker-D8, 德国)测定, 表面形态通过扫描电镜能谱分析仪(SEM-EDX, HITACHI S-4800, 日本)识别, 同时样品的表面元素组成和价态变化可根据 X 射线光电子能谱(XPS, PHI Quantera, 日本)谱图得知.

1.4 数据处理与统计分析

使用 Excel 软件进行描述性统计, 数据结果用平均值表示; 采用 HSC Chemistry 6.0 软件进行 Eh-pH 相图的计算, 并使用 MDI Jade 6、Avantage、XPSPEAK 等软件对 XRD 和 XPS 检测结果进行分析, 最后使用 Origin Pro 2022 软件进行图形绘制; 此外, 还使用了 Visio 和 Diamond 软件进行了流程图和 C-A-S-H 胶凝体结构示意图的绘制.

2 结果与讨论

2.1 浸出毒性分析

如表 4 中 E0 所示,EMR 浸出液呈弱酸性^[30],Mn 的浸出浓度为 1863.2mg/L,超出 GB 8978-1996^[22]的一级排放标准限值约 932 倍,其余的重金属中除了 Ni 略微超标外均满足排放要求,表明 Mn²⁺是 EMR 的特征污染物,需重点关注.此外,NH₄⁺的浸出浓度为

1062.0mg/L,超出 HJ 1241-2022^[23]规定的锰渣利用污染控制技术要求 1062 倍.经过 S/S 处理后,Mn²⁺和 NH₄⁺的浸出浓度为 0.005mg/L 和 0.996mg/L,分别下降了 40 万倍和 1066 倍,且其他重金属的浸出浓度也在标准规定范围内,但相较于 E0,E1 和 E2 中各重金属浸出浓度呈现上升或下降的变化,推测是由碱的激活作用^[31]所引起的.综上所述,EMRGP 的浸出毒性结果可满足相关标准规范的资源化利用要求.

表 4 浸出毒性结果
Table 4 Leaching toxicity results

项目	浸出液 pH 值	重金属和 NH ₄ ⁺ 的浸出浓度(mg/L)									
		Mn	NH ₄ ⁺	Cr	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Ni	Hg
E0	6.5	1863.2	1062.0	<0.001	0.003	0.080	0.001	0.002	<0.001	1.073	<0.001
E1	8.9	0.023	1.723	0.025	0.184	0.004	0.002	<0.001	<0.001	0.026	<0.001
E2	8.9	0.005	0.996	0.079	0.030	0.002	0.004	<0.001	<0.001	0.024	<0.001
GB 8978-1996 ^[22]	6~9	2.0	15.0	1.5	0.5	2.0	0.5	0.1	1.0	1.0	0.05
HJ 1241-2022 ^[23]	6~9	1.0	1.0	0.2	1.0	1.0	0.1	0.03	0.3	0.2	-

注:浸出浓度以平均值计; E0为EMR原样; E1为1.2.1节中在第一步最优条件下制备的EMRGP,制备条件是EMR/CFA的质量比为1:1,液固比为0.4,温度为室温,CaO和NaOH/Na₂SiO₃的添加量分别为6.0wt%和3.0wt%; E2为1.2.1节中在第二步最优条件下制备的EMRGP,制备条件为EMR/CFA质量比为60:40,液固比为0.5,温度为60℃,CaO和NaOH/Na₂SiO₃的添加量分别为6.0wt%和3.0wt%.

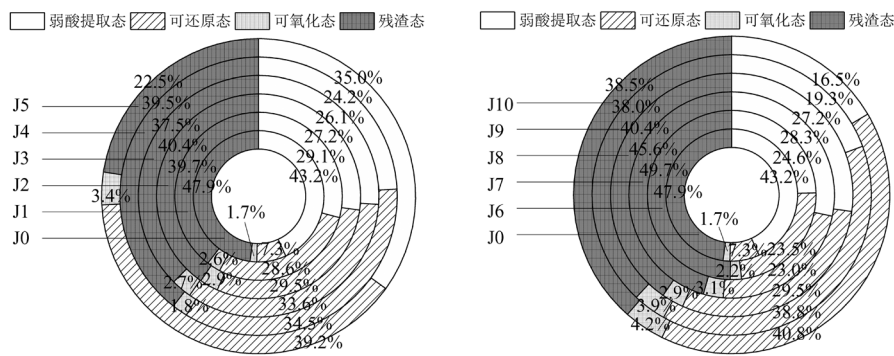


图 2 Mn 的赋存形态占比
Fig.2 Proportion of Mn occurrence forms

2.2 锰的赋存形态及溶出风险分析

2.2.1 锰的赋存形态分析 如图 2 所示,J0 中 Mn 的各赋存形态含量大小顺序为:残渣态>弱酸提取态>可还原态>可氧化态.其中,残渣态占比 47.9%,弱酸提取态占比 43.2%,为 Mn 的主要赋存形态.J0 中 Mn 的全量为 74.5g/kg,考虑到我国常受到酸雨侵袭^[32],当 EMR 暴露于露天堆存环境中时,会有相当大比例的 Mn 被酸性雨水淋溶浸出,这无疑增加了 EMR 被浸出后造成的环境风险.然而,观察其余样品可以发现,在经过 S/S 处理后,Mn 的全量由 EMR 的 74.5g/kg 降低至 30g/kg 左右,表明 S/S 操作可从总量

上降低 Mn 溶出的风险.

当固定 CaO 添加量为 6wt%时,除 J5 外弱酸提取态含量均呈下降趋势,且残渣态维持在 39%上下.相较于 J0,其可还原态和可氧化态占比上升,表明经过 S/S 处理后 Mn 的部分直接毒性转变为潜在毒性^[33-34],赋存形态更加稳定,从而降低了溶出风险.当 NaOH/Na₂SiO₃ 添加量达到 7.5wt%时,其弱酸提取态和可还原态占比分别为 35.0%和 39.2%,为 J5 中 Mn 的主要赋存形态,这是由于 J5 的碱度过高所致^[35].当 NaOH/Na₂SiO₃ 占比固定为 3wt%时,随着 CaO 占比的增加,Mn 的可还原态和可氧化态占比呈现不同程

度的上升,而弱酸提取态较 J0 有所下降,表明 Mn 的溶出风险降低。

2.2.2 锰的溶出风险分析 不同形态之间的比值在一定程度上可反映出重金属是否存在溶出风险,故该研究采用 Jamali^[36]的重金属环境风险评价方法,通过下式计算锰的溶出风险:

$$C_f = \frac{\text{弱酸提取态} + \text{可还原态} + \text{可氧化态}}{\text{残渣态}} \quad (1)$$

式中: C_f 为重金属潜在溶出风险。按 C_f 值划分重金属的溶出风险: (1) $C_f \leq 1$, 表示无溶出风险; (2) $1 < C_f \leq 2$, 表示溶出风险低; (3) $2 < C_f \leq 3$, 表示溶出风险中等; (4) $C_f > 3$, 表示溶出风险高。经过计算, J0~J10 的 C_f 值分别为 1.09, 1.52, 1.47, 1.66, 1.53, 3.44, 1.01, 1.20, 1.47, 1.63, 1.59, 除 J5 外均表现出低溶出风险的特征。这表明通过添加碱激发剂处理 EMR 以制备地聚物, 可以在保证具有较低溶出风险的基础上, 降低 Mn 的全量, 减轻 Mn 的环境污染风险。

此外, Mn 的溶出风险还会受到氧化还原电位和 pH 值的影响, 图 3 显示了 Mn 在 25℃、标准大气压下的 Eh-pH 值相图。可以看出当 pH 值小于 7.5 时, Mn 主要以二价离子存在, 并仅在高氧化还原电位条件下的存在形式较为稳定, 此时易被溶出造成环境污染。随着 pH 值的升高, Mn 以稳定形式存在时所需的氧化还原电位降低, 即 Mn 的溶出风险会随着环境 pH 值的升高而降低, 更容易以稳定的形态存在于环境体系中。

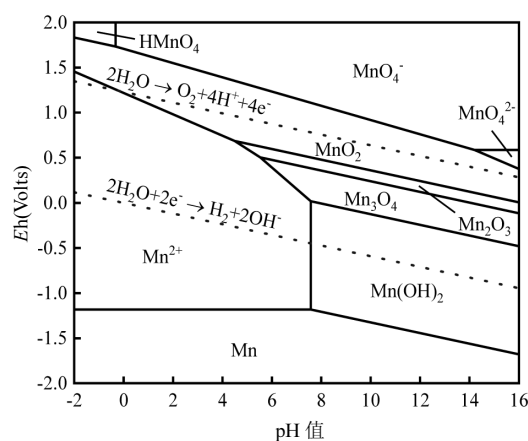


图 3 Mn 的 Eh-pH 值相图

Fig.3 Eh-pH diagram for Mn

2.3 表征分析

2.3.1 XRD 分析 如图 4 所示, EMR 中主要有 5 种矿物相, 分别对应石英 (SiO_2)、烧石膏

($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)、生石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、莫尔盐 ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和白云母 ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$)。EMRGP 主要有 4 种矿物相, 分别为石英 (SiO_2)、烧石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)、莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 和碳酸钙镁石 ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$)。对比两者的 XRD 图谱后可知, S/S 处理前后的部分矿物相有所改变, 并于 EMRGP 的 XRD 图谱中出现了一个在 $18^\circ \sim 30^\circ 2\theta$ 范围内明显的非结晶驼峰^[21]。

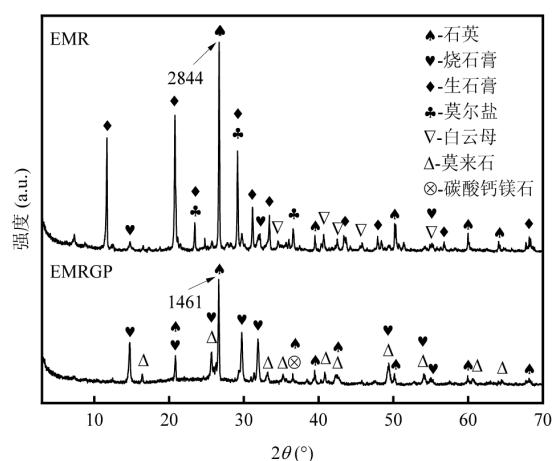


图 4 EMR 和 EMRGP 的 XRD 图谱

Fig.4 XRD spectrum of EMR and EMRGP

首先, S/S 过程中的反应热使得生石膏脱水转变为烧石膏, 故 EMRGP 中生石膏矿物相消失, 烧石膏矿物相大量增加。其次, CFA 的加入使得莫来石晶相在图谱中显现, 碳酸钙镁石晶相的出现则是与碱性环境中 CO_2 的引入有关。在碱性环境中, SiO_2 会向着硅酸盐转化, 故 $26^\circ \sim 27^\circ 2\theta$ 处的石英峰强度由 2844 降低至 1461, 而剩余的未活化石英在材料内部起到集料的作用, 用以增加 EMRGP 的抗压强度。最后, 硅酸盐会与 Al^{3+} 和 Ca^{2+} 结合向着以四面体硅铝酸单元为结构主体的胶凝体 (如 C-A-S-H、N-A-S-H 等) 转化。由于该胶凝体不具备晶相特征^[37], 故无法被 XRD 识别, 因此可在 $18^\circ \sim 30^\circ 2\theta$ 的范围上观察到一个非结晶驼峰。

2.3.2 SEM-EDX 分析 由图 5 可知, EMR 主要由柱状颗粒和片状颗粒构成, 经 EDX 分析可知柱状颗粒主要成分为 CaSO_4 和 SiO_2 , 片状颗粒主要为各类硫酸盐。相较于 EMR, EMRGP 存在以下变化。

EMR 中的硫酸盐片状颗粒消失, 进而在 EMRGP 中出现了大量的球状颗粒。经 EDX 分析可知该球状颗粒由 Si、Al、Ca 和 O 元素组成基本骨

架结构(为硅铝酸盐胶凝体颗粒),同时含有少量的 Mn、Mg、Ca、Fe 等金属元素,这说明在地聚物的形成过程中存在着重金属元素的参与,Zheng 等^[38]认为重金属可通过水解反应产生的羟基被 Si 或 Al 所吸引并发生缩合反应而固定.此外 EMR 中大量的 SO_4^{2-} 会与 CaO 和 Al_2O_3 反应生成钙矾石 ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$),进一步促进对重金属的离子吸附、替换以及固化作用^[39].

EMR 整体上呈现散乱无章的状态,不规则的柱状颗粒和片状颗粒在空间内随机重叠分布在一

起,其表面上大都附着更微小的颗粒,这些颗粒以 S-Fe 相、S-Mn 相以及 S-Ca 相为主;EMRGP 的颗粒表面变得更为光滑且轮廓更为明显,根据 XRF 等表征分析和 Shu 等^[3]的研究结果,推测颗粒表面的少量附着物为鸟粪石沉淀,即未挥发的少量 NH_4^+ 与 PO_4^{3-} 和 Mg^{2+} 结合生成 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot6\text{H}_2\text{O}$ 沉淀并附着于颗粒表面.这些变化说明 CaO 和 NaOH/ Na_2SiO_3 作为碱激发剂能有效激发 CFA 的火山灰活性,并促进三维网状凝胶体的形成并包裹重金属离子污染物^[40].

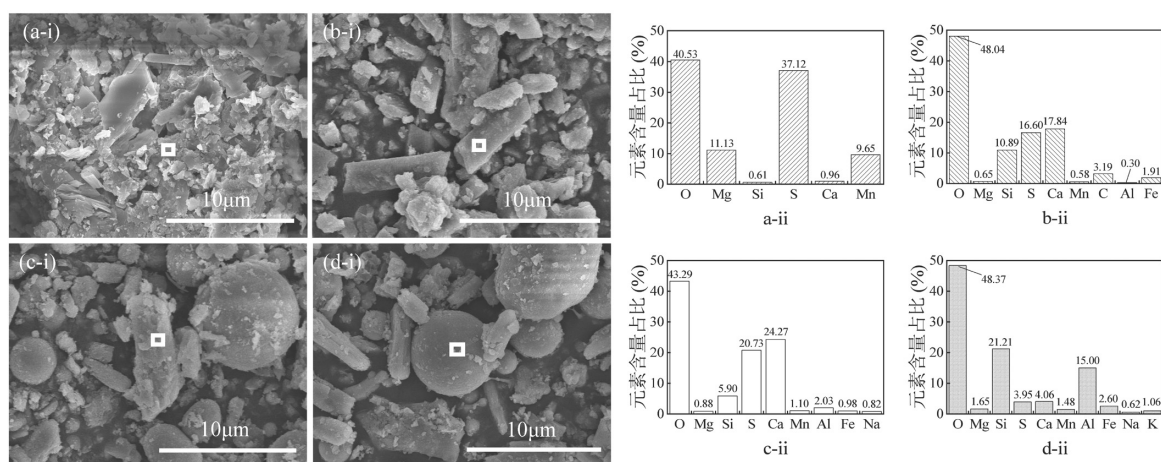


图5 EMR 与 EMRGP 的 SEM-EDX 图

Fig.5 SEM-EDX diagram of EMR and EMRGP

(a) (b) 为 EMR; (c) (d) 为 EMRGP

2.3.3 XPS 分析 通过 X 射线光电子能谱仪进一步研究了 EMR 在 S/S 处理前后的表面化学元素组成,并以结合能为 284.8eV 的 C1s 峰进行校准,如图 6 所示.对比图 6a、b 可以发现,在能够识别的范围内,710 和 400eV 附近原有的 Fe2p 和 N1s 吸收峰在经过 S/S 处理后消失,转而在 1071eV 附近出现一个较强的 Na1s 吸收峰.N1s 吸收峰的消失说明经过 S/S 处理后铵盐含量降低,并验证了浸出试验中 NH_4^+ 浓度降低这一结果的正确性;在处理过程中由于 NaOH 的加入使得 Na^+ 被引入至体系中,并最终与 Na_2SO_4 和 Na_2SiO_3 等盐相或 C/N-A-S-H 凝胶^[41] 的形式存在物相表面,故在图 6b 中出现一个较强的 Na1s 吸收峰;Fe2p 吸收峰的消失主要与 Fe 参与至地质聚合反应中有关,Fe 离子会通过离子键与胶凝材料中的 Al 离子连接,进而被固定在胶凝体中,而以氢氧化物沉淀形式存在的 Fe 离子也会被胶凝体

吸附包裹,这两者均存在于球状颗粒中且颗粒存在重叠现象,XPS 的检测深度受电子逃逸深度的影响一般在 10nm 以下^[42],多方面因素作用下使得 Fe2p 吸收峰消失.通过分析可知在图 6c 中存在一以结合能 646eV 为中心的卫星峰,表明 EMR 中锰以 Mn^{2+} 的形式存在于样品表面,这与 EDX 分析中以 S-Mn 相存在于颗粒表面的结论一致.EMRGP 的 XPS 谱图(图 6d)中显示 Mn^{2+} 的卫星峰消失,并在结合能为 640.8 和 642.3eV 处出现了 Mn 的 2p_{3/2} 吸收峰以及在 652 和 653.5eV 处出现了 Mn 的 2p_{1/2} 吸收峰,结合相关研究判断为 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的吸收峰^[43].经过分析计算 Mn^{3+} 占锰总量的 37.65%, Mn^{4+} 则占到了 62.35%,这表明在碱激发剂和 CFA 的共同作用下,EMR 中的 Mn^{2+} 被氧化为 Mn^{3+} (MnOOH) 和 Mn^{4+} (MnO_2),并且绝大部分以 Mn^{4+} 的形式存在于地聚物内.

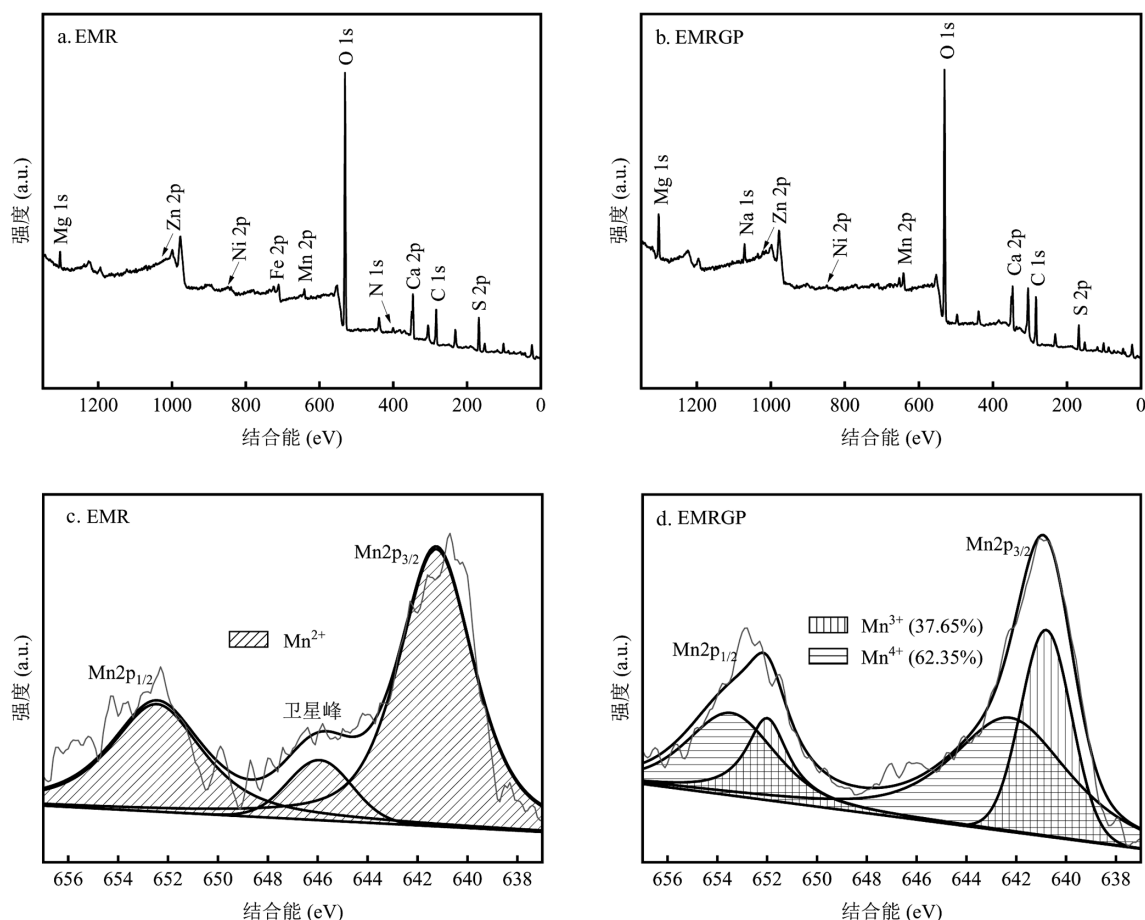


图 6 EMR 和 EMRGP 的 XPS 全谱图和 Mn2p 精细谱

Fig.6 XPS full spectra and the detailed Mn2p spectrum of both EMR and EMRGP

2.4 C-A-S-H 三维网状结构的形成分析

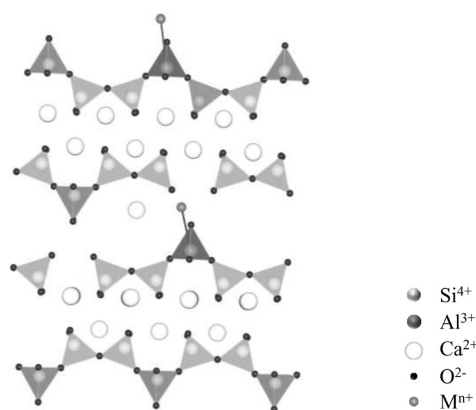


图 7 C-A-S-H 胶凝体结构示意图

Fig.7 Schematic diagram of C-A-S-H gel structure

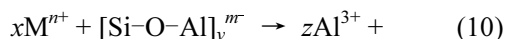
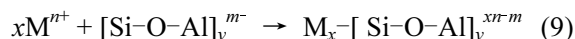
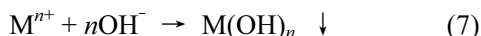
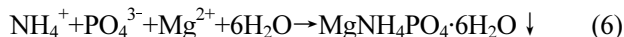
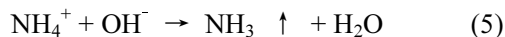
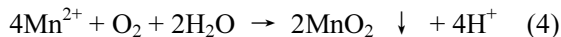
与普通硅酸盐水泥中的水化硅酸钙凝胶(C-S-H)类似,在地质聚合过程中会生成硅铝凝胶(C-A-S-H),CFA 作为高硅铝含量的辅助胶凝材料被应用于 EMRGP 的制备中,经计算原料混匀后硅铝比在 2.9 上下浮动,这样的比例被认为是一个有利于 C-

A-S-H 结构形成的条件^[44]。

在 C-A-S-H 的形成过程中由于 Al^{3+} 的价态低于 Si^{4+} 从而导致该结构呈阴性,故需要额外的阳离子来平衡电荷,在阳离子被纳入 C-A-S-H 结构中时其离子半径和价态将决定纳入的先后顺序^[45],故这一过程通常由 Na^+ 负责^[44]。一般来说,地聚物对重金属的固化机理主要有物理包封、化学键合、吸附、 Al^{3+} 点位的取代、络合和沉淀等^[12],尽管作用机理不同,但对重金属的固化同时起作用,其中前 4 个为主要作用方式。当重金属以沉淀形式存在时物理包封起主要作用,而重金属以可溶性离子存在时,会以化学键连接 Al^{3+} (图 7)或是被地聚物的微孔结构吸附的方式达到重金属固化的目的,同时 Cr^{6+} 和 Fe^{3+} 等与 Si^{4+} 半径接近的重金属离子会取代 Al^{3+} 的位置进入 C-A-S-H 结构中从而达到固化目的^[46]。最后,除了未活化的石英会提供 EMRGP 一定的抗压强度外,硬化后的凝胶材料将提供大部分强度^[47],使其可成为普通硅酸盐水泥的环保替代品。

2.5 固化稳定化机理

综上所述,推测污染物固化稳定化机理如下:



式中: M^{n+} 为重金属离子, $[\text{Si-O-Al}]_y^{m-}$ 为硅铝凝胶, $\text{M}_x-[\text{Si-O-Al}]_y^{xn-m}$ 和 $[\text{Si-O-Al-M}_x]_y^{xn-m-3z}$ 分别为重金属离子以化学键连接 Al^{3+} 或取代 Al^{3+} 后形成的物质。

3 结论

3.1 浸出毒性结果显示,EMRGP 浸出液中 pH 值、 NH_4^+ 和重金属浓度均低于风险值,满足《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)的一级排放标准和《锰渣污染控制技术规范》(HJ 1241-2022)的 EMR 处理要求。

3.2 通过重金属环境风险评价方法计算和锰的 E_h -pH 值相图分析可知,经过 S/S 处理后,EMRGP 中锰的溶出风险降低。然而,在资源化应用过程中,仍需长期监测 Mn、Al 等污染物的浸出情况,以确保不会对环境产生潜在影响。

3.3 EMR 经 S/S 处理后,大部分 NH_4^+ 以 NH_3 形式挥发,小部分以鸟粪石沉淀的形式固定下来, Mn^{2+} 除了被氧化成低毒价态的 MnOOH 和 MnO_2 外,还会与其他重金属一起以氢氧化物沉淀或被硅铝凝胶吸附包裹的形式固定。

参考文献:

- [1] He S, Wilson B P, Lundström M, et al. Hazard-free treatment of electrolytic manganese residue and recovery of manganese using low temperature roasting-water washing process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,402:123561.
- [2] Wang Y, Gao S, Liu X, et al. Preparation of non-sintered permeable bricks using electrolytic manganese residue: Environmental and NH_3 -N recovery benefits [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019,378:120768.
- [3] Shu J, Chen M, Wu H, et al. An innovative method for synergistic stabilization/solidification of Mn^{2+} , NH_4^+ -N, PO_4^{3-} and F^- in electrolytic manganese residue and phosphogypsum [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019,376:212-222.
- [4] Lan J, Sun Y, Huang P, et al. Using Electrolytic Manganese Residue to prepare novel nanocomposite catalysts for efficient degradation of Azo Dyes in Fenton-like processes [J]. Chemosphere, 2020,252:126487.
- [5] Wang D Q, Wang Q, Xue J F. Reuse of hazardous electrolytic manganese residue: Detailed leaching characterization and novel application as a cementitious material [J]. Resources, Conservation & Recycling, 2020,154(C):104645.
- [6] Sharma Y C, Uma, Singh S N, et al. Fly ash for the removal of Mn(II) from aqueous solutions and wastewaters [J]. Chemical Engineering Journal, 2007,132(1):319-323.
- [7] Huang H M, Xiao X M, Yan B, et al. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,175(1):247-252.
- [8] Zheng F, Zhu H, Luo T, et al. Pure water leaching soluble manganese from electrolytic manganese residue: Leaching kinetics model analysis and characterization [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020,8(4):103916.
- [9] Peng T F, Xu L J, Wang X M. Leaching of manganese residue for the preparation of trimanganese tetroxide with a high surface area [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2013,32(3):331-336.
- [10] Suanon F, Tang L, Sheng H, et al. TW80and GLDA-enhanced oxidation under electrokinetic remediation for aged contaminated-soil: Does it worth? [J]. Chemical Engineering Journal, 2020,385:123934.
- [11] 刘博,梁宇廷,孟棒棒,等.电解锰渣-赤泥路面砖中锰的浸出行为研究及长期释放预测 [J]. 环境科学研究, 2023,36(10):2000-2010.
- [12] 孙滢斐,张攀,胡敬平,等.地聚物在重金属铅固化中的研究进展 [J]. 材料导报, 2023,37(7):252-258.
- [13] 刘扬,陈湘,王柏文,等.碱激发粉煤灰-矿渣-电石渣基地聚物的制备及强度机理 [J]. 硅酸盐通报, 2023,42(4):1353-1362.
- [14] Liu Y, Chen X, Wang B W, et al. Preparation and Strength Mechanism of Alkali-Activated Fly Ash-Slag-Carbide Slag Based Geopolymer [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2023,42(4):1353-1362.
- [15] Alex T C, Kalinkin A M, Nath S K, et al. Utilization of zinc slag through geopolymerization: Influence of milling atmosphere [J]. International Journal of Mineral Processing, 2013,123:102-107.
- [16] Lita D, Suprihanto N, Enri D, et al. Preparation of alkali-activated fly ash-based geopolymer and their application in the adsorption of copper (II) and zinc (II) ions [J]. MATEC Web of Conferences, 2019, 276:06012.
- [17] Sarkar C, Basu J K, Samanta A N. Synthesis of mesoporous geopolymeric powder from LD slag as superior adsorbent for Zinc (II) removal [J]. Advanced Powder Technology, 2018,29(5):1142-1152.
- [18] Zhan X Y, Wang L A, Hu C C, et al. Co-disposal of MSWI fly ash and electrolytic manganese residue based on geopolymeric system [J]. Waste Management, 2018,82:62-70.
- [19] Zhang Y L, Liu X M, Xu Y T, et al. Preparation of road base material by utilizing electrolytic manganese residue based on Si-Al structure: Mechanical properties and Mn^{2+} stabilization/solidification characterization [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,390(C):122188.
- [20] 张先伟,高永红,王平,等.电解锰渣-生活垃圾焚烧底渣协同制备路面基层材料试验研究 [J]. 硅酸盐通报, 2023,42(4):1363-1373.

- Zhang X W, Gao Y H, Wang P, et al. Experimental Research on Synergistic Preparation of Road Base Material by Electrolytic Manganese Residue-Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2023,42(4):1363-1373.
- [20] HJ 557-2010 固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法 [S].
HJ 557-2010 Solid waste—Extraction procedure for leaching toxicity—Horizontal vibration method [S].
- [21] Nath S K. Fly ash and zinc slag blended geopolymer: Immobilization of hazardous materials and development of paving blocks [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,387(C):121673.
- [22] GB 8978-1996 污水综合排放标准 [S].
GB 8978-1996 Integrated wastewater discharge standard [S].
- [23] HJ 1241-2022 锰渣污染控制技术规范 [S].
HJ 1241-2022 Technical specification for pollution control of manganese residue [S].
- [24] HJ 766-2015 固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法 [S].
HJ 766-2015 Solid Waste—Determination of metals—Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [S].
- [25] HJ 535-2009 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法 [S].
HJ 535-2009 Water quality—Determination of ammonia nitrogen—Nessler's reagent spectrophotometry [S].
- [26] GB 6920-86 水质 pH 值的测定 玻璃电极法 [S].
GB 6920-86 Water quality-Determination of pH value-Glass electrode method [S].
- [27] 杜 梅,王 宇,李灿然,等.西藏某厂铁尾矿中重金属形态及迁移潜力分析 [J]. 有色金属工程, 2022,12(4):140-145.
Du M, Wang Y, Li C R, et al. Analysis on the Form and Migration Potential of Heavy Metals in Iron Tailings of a Mine in Tibet [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022,12(4):140-145.
- [28] 杜 兵,但智钢,肖 轲,等.稳定剂对电解锰废渣中高浓度可溶性锰稳定效果的影响 [J]. 中国环境科学, 2015,35(4):1088-1095.
Du B, Dan Z G, Xiao K, et al. Effects of different reagents on the stabilization of soluble manganese from electrolytic manganese solid waste [J]. China Environmental Science, 2015,35(4):1088-1095.
- [29] 陈 璐,文 方,程 艳,等.铅锌尾矿中重金属形态分布与毒性浸出特征研究 [J]. 干旱区资源与环境, 2017,31(3):89-94.
Chen L, Wen F, Cheng Y, et al. Characteristics of speciation distribution and toxicity leaching of heavy metals in Pb-Zn tailings [J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2017,31(3):89-94.
- [30] 董馨予,王海峰,贺 跃,等.电解锰渣的浸出毒性分析及无害化处理 [J]. 无机盐工业, 2023,55(5):85-90.
Dong X Y, Wang H F, He Y, et al. Exleaching toxicity analysis and harmless treatment of electrolytic manganese residue [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023,55(5):85-90.
- [31] Vitalii P, Katja O, Mirja I. Optimizing activating solution and environmental leaching characteristics of Fe-rich alkali-activated Zn slag [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,445:130575.
- [32] Chen X, Shan X R, Shi Z J, et al. Analysis of the Spatio-Temporal Changes in Acid Rain and Their Causes in China (1998-2018) [J]. Journal of Resources and Ecology, 2021,12(5):593-599.
- [33] Wen J, Yi Y J, Zeng G M. Effects of modified zeolite on the removal and stabilization of heavy metals in contaminated lake sediment using BCR sequential extraction [J]. Journal of Environmental Management, 2016,178:63-69.
- [34] Peng J F, Song Y H, Yuan P, et al. The remediation of heavy metals contaminated sediment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 161(2):633-640.
- [35] 折开浪,李 萍,刘景财,等.碳酸化对不同碱度飞灰中重金属的长期影响 [J]. 中国环境科学, 2022,42(8):3832-3840.
She K L, Li P, Liu J C, et al. Long-term effect of carbonation on heavy metals in fly ash of different alkalinity [J]. China Environmental Science, 2022,42(8):3832-3840.
- [36] Jamali M K, Kazi T G, Afridi H I, et al. Speciation of heavy metals in untreated domestic wastewater sludge by time saving BCR sequential extraction method [J]. Journal of Environmental Science and Health Part A, 2007,42(5):649-659.
- [37] Feng D W, Provis J L, Deventer J S J. Thermal activation of albite for the synthesis of one - part mix geopolymers [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012,95(2):565-572.
- [38] Zheng L, Wang W, Gao X. Solidification and immobilization of MSWI fly ash through aluminate geopolymerization: Based on partial charge model analysis [J]. Waste Management, 2016, 58:270-279.
- [39] 王登权,何 伟,王 强,等.重金属在水泥基材料中的固化和浸出研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2018,46(5):683-693.
Wang D Q, He W, Wang Q, et al. Review on Stabilization and Leaching of Heavy Metals in Cementitious Materials [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018,46(5):683-693.
- [40] 金修齐,黄代宽,赵书晗,等.电解锰渣胶凝固化研究进展及其胶结充填可行性探讨 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020,39(1):97-103.
Jin X Q, Huang D K, Zhao S H, et al. Research Progress in Cementation/Solidification and Possibility of Consolidated Backfilling of the Electrolytic Manganese Residue [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2020,39(1):97-103.
- [41] Walkley B, Ke X, Hussein O, et al. Thermodynamic properties of sodium aluminosilicate hydrate (N-A-S-H) [J]. Dalton transactions, 2021,50(39):13968-13984.
- [42] 贾昆鹏,王 雪,徐 锋,等.调制比对 HiPIMS 制备多层 DLC 薄膜耐蚀性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2021,34(2):35-40.
Jia K P, Wang X, Xu F, et al. Effects of Modulation Ratio on Corrosion Resistance of Multilayer DLC Films Prepared by HiPIMS [J]. China Surface Engineering, 2021,34(2):35-40.
- [43] Lee T, Bai H. Metal sulfate poisoning effects over MnFe/TiO₂ for selective catalytic reduction of NO by NH₃ at low temperature [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018,57(14):4848-4858.
- [44] L'hôpital E, Lothenbach B, Scrivener K, et al. Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H) [J]. Cement and Concrete Research, 2016,85:122-136.
- [45] Kiventerä J, Lancellotti I, Catauro M, et al. Alkali activation as new option for gold mine tailings inertization [J]. Journal of Cleaner Production, 2018,187:76-84.
- [46] Huang X, Huang T, Li S, et al. Immobilization of chromite ore processing residue with alkali-activated blast furnace slag-based geopolymer [J]. Ceramics International, 2016,42(8):9538-9549.
- [47] Ma Y, Hu J, Ye G. The effect of activating solution on the mechanical strength, reaction rate, mineralogy, and microstructure of alkali- activated fly ash [J]. Journal of Materials Science, 2012,47(11):4568-4578.
- [48] 王 开,吴 新,梁 财,等.基于二次铝灰的地聚反应稳固化垃圾飞灰 [J]. 中国环境科学, 2020,40(10):4421-4428.
Wang K, Wu X, Liang G, et al. Experimental study on the stabilization/solidification of MSWIFA by geopolymerization based on secondary aluminum dross [J]. China Environmental Science, 2020,40 (10):4421-4428.

作者简介: 刘 博(1997-),男,河南商丘人,昆明理工大学硕士研究生,主要从事固体废物污染防治研究.发表论文 5 篇.1014501187@qq.com.