

不同pH条件下磷石膏对电解锰渣中重金属释放的影响

姜恒迪^{1,2}, 董慧林^{1,2*}, 徐秀月^{1,2}, 任 军^{1,2}, 王宁宁³, 蒋玉雪^{1,2}, 曾明珍^{1,2}

¹贵州师范学院地理与资源学院, 贵州 贵阳

²贵州省流域地理国情监测重点实验室, 贵州 贵阳

³自然资源部重庆典型矿区生态修复野外科学观测研究站(重庆地质矿产研究院), 重庆

收稿日期: 2025年4月10日; 录用日期: 2025年5月13日; 发布日期: 2025年5月21日

摘 要

电解锰渣作为一种富含大量重金属的工业固体废弃物, 其堆放对周边环境造成潜在的生态风险。为研究不同pH条件下磷石膏对电解锰渣中重金属释放的影响, 本研究通过室内模拟的方法, 研究pH为4、5、6、纯净水(CK)和8的五种不同pH条件下磷石膏的添加对电解锰渣中Mn、Cu、Cd、Pb和Tl释放的影响。结果表明, pH 4时, 除Pb外, 浸出液中Mn、Cu、Cd和Tl的浓度高于其它pH处理组; 整体上, pH 5时, 浸出液中Mn、Cu、Tl浓度最低, 而CK条件下, 浸出液中Cd浓度最低; 电解锰渣中Pb的释放受到双重因素的调控, 磷石膏添加比例的升高有助于Pb的稳定化。

关键词

pH, 电解锰渣, 磷石膏, 重金属释放

Effect of Phosphogypsum on Release of Heavy Metals from Electrolytic Manganese Residue in Different pH

Hengdi Jiang^{1,2}, Huiling Dong^{1,2*}, Xiuyue Xu^{1,2}, Jun Ren^{1,2}, Ningning Wang³, Yuxue Jiang^{1,2}, Mingzhen Zeng^{1,2}

¹School of Geography and Resources, Guizhou Education University, Guiyang Guizhou

²Guizhou Provincial Key Laboratory of Geographic State Monitoring of Watershed, Guiyang Guizhou

³Chongqing Key Laboratory of Exogenous Minerals and Mine Environment (Chongqing Institute of Geology and

*通讯作者。

文章引用: 姜恒迪, 董慧林, 徐秀月, 任军, 王宁宁, 蒋玉雪, 曾明珍. 不同 pH 条件下磷石膏对电解锰渣中重金属释放的影响[J]. 材料科学, 2025, 15(5): 1046-1051. DOI: 10.12677/ms.2025.155109

Abstract

As a kind of industrial solid waste rich in heavy metals, electrolytic manganese residue poses potential ecological risks to the surrounding ecological environment. In order to study the effect of phosphogypsum on the release of heavy metals in electrolytic manganese slag under different pH conditions, this study studied the effect of phosphogypsum addition on the release of Mn, Cu, Cd, Pb and T1 in electrolytic manganese slag under five different pH conditions of pH 4, 5, 6, pure water (CK) and 8 by indoor simulation. The results showed that the concentrations of Mn, Cu, Cd and T1 in the leaching solution were higher than those in other pH groups except Pb at pH4. On the whole, the concentration of Mn, Cu and T1 in the leaching solution was the lowest at pH5, while the concentration of Cd in the leaching solution was the lowest at CK. The release of Pb from electrolytic manganese slag is regulated by two factors, and the increase of phosphogypsum addition ratio contributes to the stabilization of Pb.

Keywords

pH, Electrolytic Manganese Residue, Phosphogypsum, Heavy Metal Release

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

金属锰作为我国战略性紧缺关键矿产之一[1], 被广泛应用于钢铁工业、建材工业、化学工业等领域[2], 特别是在钢铁工业中对提升钢材性能具有关键作用, 界内贯有“无锰不成钢”之说[3]。中国作为全球电解锰产业的核心, 在生产、出口及消费领域均占据主导地位, 是最大的生产国、出口国以及消费国。相关数据显示, 我国电解金属锰的产能和产量在全球范围内所占比例高达 97% [4], 这一数据充分彰显了中国在全球电解锰市场中的主导地位 and 强大生产能力。国内电解锰生产企业的分布主要在湖南、重庆、贵州、广西和宁夏, 五省的产能在全国会员单位总产能中的占比高达 88% [5]。湿法冶炼是当前我国金属锰的主要冶炼方法, 在此过程中会产生大量的浸酸压滤渣[6], 即电解锰渣, 含大量有害物质如铬、铁、铅、锰等重金属元素[7], 对人体和环境产生极大的危害。相关研究显示, 在电解锰渣库周边土壤中, Mn 的平均值含量超过了贵州土壤重金属元素背景值(794 mg/kg) 4.8 倍[8]。Cd 的含量更是超出了土壤环境质量二级标准值 25.0 倍。电解锰渣及其浸出液对植物根伸长的抑制效应显著强于对种子萌发的影响, 其对根伸长的抑制率介于 42.5%至 100.0%之间[9], 可见锰渣对环境危害之大, 有电解锰企业分布的酸雨地区甚至出现草木枯黄、虫鸟不现的情况[10]。在我国, 电解锰渣的综合利用技术水平普遍偏低, 锰渣成为了电解锰产业中最危险的固废之一[11]。因此, 开展电解锰渣的生态修复工作具有迫切性和重要性, 这不仅有助于降低其对生态环境的负面影响, 还能为电解锰行业的可持续发展提供技术支持与保障, 促进整个行业在环境保护与资源利用方面的良性进步。

关于电解锰渣的生态修复, 业内众多学者对此不断努力。香根草作为根系发达的生态修复植物, 王加真[12]等人利用其探索电解锰渣的改良方法, 发现需结合其他方法如添加生物炭以优化污染土壤, 单一种植效果并不理想。杨鉴[13]等人利用轻烧白云岩砂以固化电解锰渣中的锰离子, 但对固化后的锰渣资源化利用研究不足。龙腾发[14]的研究实现了锰渣中氨氮的零废液脱除, 但未涉足重金属的修复, 不能完全作为电解锰渣生态修复的可靠依据。张歆等[15]用同为固废的磷石膏作为辅料之一, 制备复合凝胶材料, 固化效果明显。磷石膏作为磷肥生产过程中产生的固体废弃物, 大量堆存不仅导致资源的低效利用与浪费, 而且在长期堆存或受雨水冲刷时, 其中所含的磷、氟等有害物质会发生溶出迁移, 进而对水体、土壤等环境造成潜在的生态风险和污染威胁[16], 商成梅等[17]的研究证明, 利用磷石膏和赤泥的改性新型复合材料能更好的吸附 As、Cd 元素。戴取秀[18]等利用马铃薯和磷石膏混合制取混合物以处理污泥中的重金属, 发现污泥中重金属风险指数显著下降。曾维等[19]的研究表明, 利用磷石膏制备改良基质, 发现添加改良基质后, 污染物渗滤液的 pH 值升高, 渗滤液中 Mn、Cr、Cu 等重金属含量明显降低, 可见, 利用磷石膏来固定电解锰渣中的重金属, 具有明显的钝化效果, 但钝化后的电解锰渣是否会在环境条件改变时重金属再次释放进入环境中却未有研究, 特别是环境中 pH 的改变是否会导致污染的二次释放值得进一步研究, 因此, 本研究通过室内模拟的方法, 研究不同 pH 条件下磷石膏的添加对电解锰渣中 Mn、Cu、Cd、Pb 和 Tl 释放的影响, 期望能够从源头控制重金属的环境风险, 同时为电解锰渣在建筑材料、土壤改良剂等领域的资源化利用提供科学指导, 助力实现工业废弃物的减量化、无害化与资源化协同发展目标。

2. 材料与方法

2.1. 试验材料

电解锰渣: 实验选取来自贵州某电解锰厂, 预处理后使用, 供试磷石膏取自某磷肥厂, 赤泥采自贵州省贵阳市某赤泥堆场, 生石灰购自网上专卖店, 牛粪来自某畜禽养殖基地, 秸秆取自贵州师范学院附近某农田。

2.2. 试验设计

根据团队前期研究成果及预实验结果, 将 1000 g 电解锰渣、300 g 赤泥、20 g 生石灰、50 g 牛粪和 50 g 秸秆作为基质, 不同比例的磷石膏(10%、20%、30%、40%、50%), 分别记为 PG1、PG2、PG3、PG4 和 PG5 加入基质中并置于花盆中, 充分搅拌混合放置 30 d, 期间定期浇水, 维持样品田间持水量, 保持干燥通风环境以减少其他因素影响。

2.3. 样品准备

称取上述不同处理组的 10 g 经自然风干处理后的样品, 依据固液比 1:10 的比例将不同处理组的废渣与超纯水进行混合后置于 500 mL 锥形瓶中, 并采用保鲜膜对锥形瓶口进行密封处理, 以有效防止液体外溅, 将锥形瓶置于浴水恒温振荡器(SHA-C)中, 在温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、转速为 $(140 \pm 10) \text{ r/min}$ 的条件下振荡 8 h, 之后静置 16 h。经过上述处理后, 使用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜对浸出液进行过滤操作, 对滤液的 pH 值、电导率(EC)和氧化还原电位(Eh)进行测定, 并在对浸出液进行加酸保存处理后, 进一步测定其中 Fe、Pb、Mn、Al、Cu、Tl、Zn 的浓度。

2.4. 数据分析

应用 IBM SPSS Statistics25.0 和 Origin 2021 软件对试验所得的各种数据进行处理分析和图形绘制,

用最小显著性差异法(LSD)进行显著差异检验分析, 显著性水平设置为 $P < 0.05$ 。

3. 试验结果分析

3.1. 不同 pH 条件磷石膏对电解锰渣浸出液理化性质的影响

不同 pH 条件下, 磷石膏对浸出液的 pH 值、EC 及 Eh 的影响如图 1 所示, 从图 1(a)所示, 各处理组浸出液 pH 值无显著差异, 呈现相对稳定的状态, 这表明不同质量磷石膏与电解锰渣混合固定后, 整体具有一定的酸碱缓冲能力; 随着浸提液 pH 值的逐步增加, 各处理组 EC 数值总体呈现逐渐升高的变化特征, 浸提液 pH 为 8 时, 浸出液中 EC 值明显高于其它处理组($P < 0.05$), 且不同 pH 条件下, PG4 处理组 EC 明显高于其它处理组, 当浸提液 pH 为 8 时, PG4 和 PG5 中 EC 值分别为 7448 和 5072 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

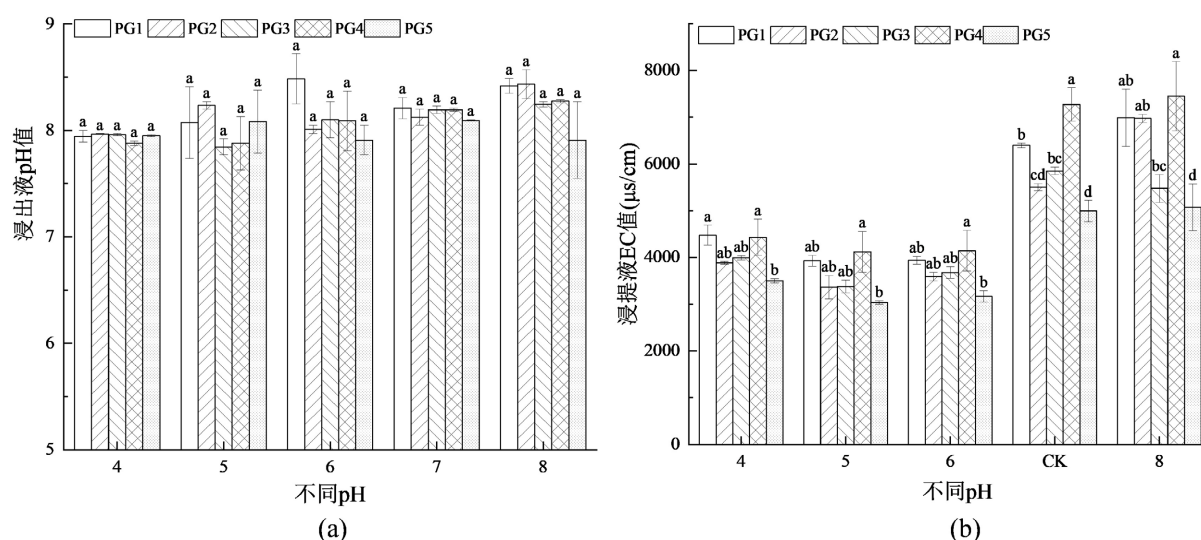


Figure 1. Characteristics of pH and EC values of leachate in different treatment groups

图 1. 不同处理组浸出液的 pH、EC 值特征

3.2. 不同 pH 条件磷石膏对电解锰渣浸出液中重金属释放的影响

不同 pH 条件下, 磷石膏的添加对电解锰渣中重金属的释放如图 2 所示。如图 2(a), 整体上, 不同处理组中浸出液 Mn 浓度差异显著($P < 0.05$), 浸提液 pH 越高, 浸出液中 Mn 浓度越低, 浸提液 pH 为 4 时, 浸出液中 Mn 浓度明显高于其它处理组, 在 PG1 组中, 浸提液 pH 4 中 Mn 的浓度为 62.82 mg/L, 是浸提液 pH 8 的 1.21 倍, 当磷石膏添加比例为 40% 时, 不同 pH 浸提电解锰渣后浸出液中 Mn 浓度最高, 浸提液 pH 4 中, 其浸出液中 Mn 浓度达到最高的 89.30 mg/L, 当磷石膏添加量为 20% 时, 浸出液中 Mn 浓度最低。

浸出液中 Cu 浓度的变化如图 2(b)所示, 整体上浸提液 pH 越高, 浸出液中 Cu 浓度越低, pH 4 中浸出液 Cu 浓度明显高于其它处理组($P < 0.05$), 当磷石膏添加比例是 50% 时, 浸提液中 Cu 浓度在 pH 4 为 23.6 $\mu\text{g}/\text{L}$, 是 pH 8 中 Cu 浓度的 1.44 倍, 当浸提液 pH 大于 5 时, PG2 中 Cu 浓度明显低于其它添加组, 说明磷石膏添加比例越高, 其在 pH 大于 5 的环境中稳定性较好, 不易释放进入环境中。

浸出液中 Cd 浓度的变化如图 2(c)所示, 不同处理组在不同 pH 值下的 Cd 浓度表现出明显差异, 在 pH 值为 4 时, 各处理组的 Cd 浓度相对较高, 且在 pH 4 中, PG1 与 PG4 的 Cd 浓度明显高于其他处理组($P < 0.05$), 在 pH 值为 4 时, PG1 与 PG4 中 Cd 浓度分别为 6.7 和 6 $\mu\text{g}/\text{L}$, 随着浸提液 pH 逐渐增加, 浸

出液中 Cd 浓度的变化具有一定规律,低磷石膏的添加比例(小于 30%),CK 组的 Cd 浓度明显大于 pH 8,而高磷石膏添加比例组(PG4 与 PG5),pH 8 的浸提液中 Cd 浓度明显大于 CK 组。

浸出液中 Tl 浓度的变化如图 2(d)所示,整体上浸提液 pH 越高,浸出液中 Tl 浓度越低,pH 4 中浸出液 Tl 浓度明显高于其它处理组($P < 0.05$),在 pH 4 时,PG1 中 Tl 浓度为 $162.2 \mu\text{g/L}$,而在 pH 8 时,PG1 组 Tl 浓度降至 $133.2 \mu\text{g/L}$,pH 4 的 Tl 浓度约是 pH 8 中 Tl 浓度的 1.25 倍,随着 pH 值升高,各处理组 Tl 浓度呈现下降趋势,当浸提液 pH 大于 5 时,PG3 中 Tl 浓度明显低于其它添加组;

整体上浸提液 pH 值对浸出液中 Pb 浓度具有一定影响,如图 2(e)所示,pH 4 中,PG1 组中,浸提液中 Pb 浓度为 $14.23 \mu\text{g/L}$,随着磷石膏添加比例的增加,浸出液中 Pb 浓度整体呈下降趋势,当磷石膏添加量为 500 g 时,浸出液中 Pb 的浓度降至 $2.3 \mu\text{g/L}$,降低幅度达 83.84%,且 PG3 和 PG4 处理组中,浸出液中 Pb 浓度整体上高于其它添加组。

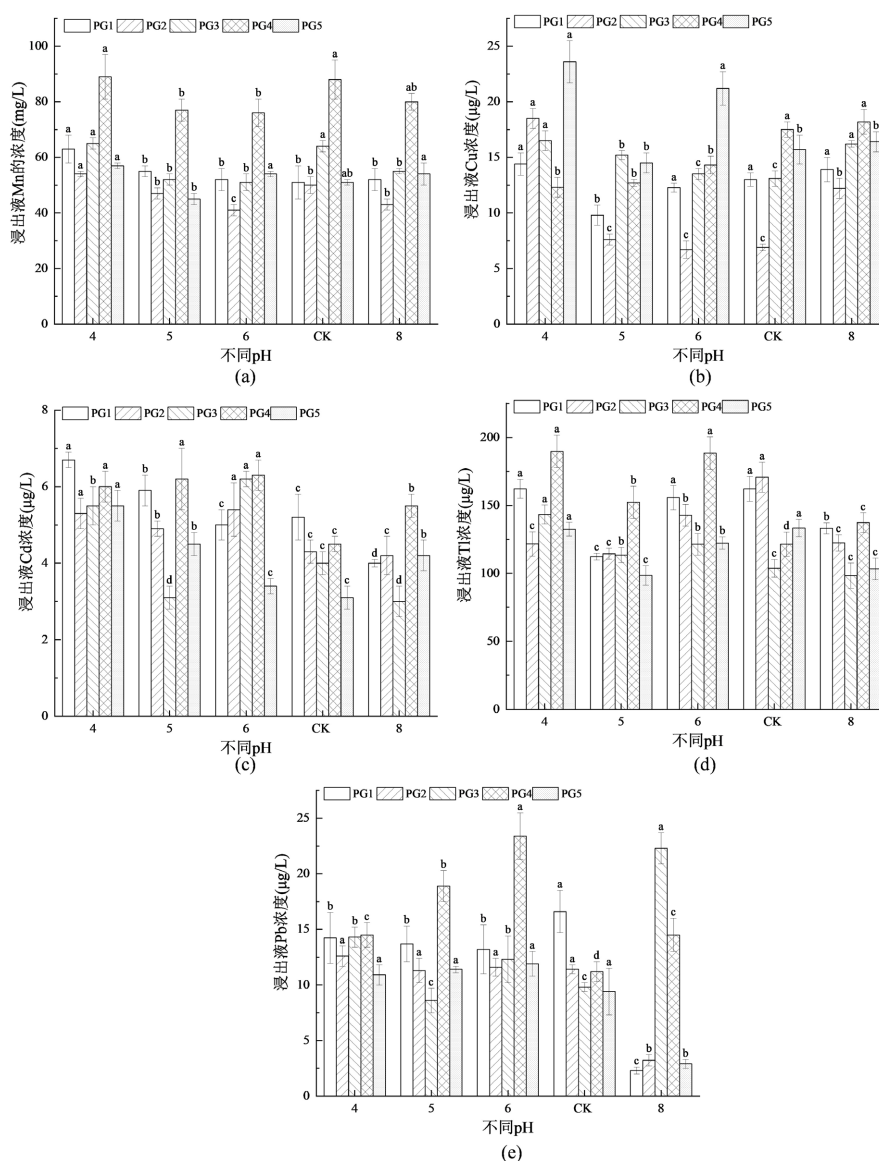


Figure 2. Characteristics of heavy metal concentration in leaching solution of different treatment groups
图 2. 不同处理组浸出液中重金属浓度变化特征

4. 结论

本研究旨在探讨在不同 pH 环境下, 磷石膏对电解锰渣中 Mn、Cu、Cd、Tl 和 Pb 五种重金属释放行为的影响规律。研究结果表明, pH 4 时, 除 Pb 外, 浸出液中 Mn、Cu、Cd 和 Tl 的浓度高于其它 pH 处理组, 说明酸性条件下, 被磷石膏固定后的电解锰渣中五种重金属易于进入环境中; 整体上, pH 5 时, 浸出液中 Mn、Cu、Tl 浓度最低, 而 CK 条件下, 浸出液中 Cd 浓度最低; 电解锰渣中 Pb 的释放受到双重因素的调控, 磷石膏添加比例的升高有助于 Pb 的稳定化。本研究为 pH 调控与磷石膏稳定化技术提供了理论支持, 并建议在实际应用中控制 pH 值大于 5, 并优化磷石膏的投加比例。未来研究需进一步探讨重金属形态的转化以及磷石膏中杂质对稳定化效果的影响。

基金项目

贵州师范学院大学生创新创业训练计划项目(No: 2024142230448; S2024142231162); 贵州师范学院博士科研项目(No: 2020BS013); 贵州省科技厅黔科合基础项目(No: ZK(2024)651)。

参考文献

- [1] 罗旭文, 樊海峰, 陈龙, 等. 重庆城口陡山沱组锰矿沉积环境与富集成矿规律[J]. 矿物学报, 45, 1-13.
- [2] 肖海鑫. 基于石灰改良的电解锰渣作为路基土工程特性和耐久性研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆交通大学, 2024.
- [3] 何德军, 舒建成, 陈梦君, 等. 电解锰渣建材资源化研究现状与展望[J]. 化工进展, 2020, 39(10): 4227-4237.
- [4] 闫敏婕. 电解锰渣的无害化处理及用于路基填料的环境风险评价[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2022.
- [5] 朱志刚. 2017 年中国电解锰工业回顾及未来展望[J]. 中国锰业, 2018, 36(1): 1-5.
- [6] 徐金荣. 电解锰渣无害化处理技术及资源化利用研究进展[J]. 中国锰业, 2020, 38(6): 1-6.
- [7] 方选进, 王智, 钱觉时, 等. 电解锰渣的水泥固化与浸出毒性研究[J]. 安全与环境学报, 2010, 10(5): 46-49.
- [8] 付晓辛, 肖雪, 谭道永, 等. 电解锰渣库周边土壤重金属污染特征评价[J]. 环境科学与技术, 2024, 47(3): 179-191.
- [9] 陆凤, 陈淼, 陈兰兰. 贵州松桃某电解锰企业锰渣重金属污染特征及对植物生长的毒性效应[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(5): 124-129.
- [10] 石明星, 魏振康. 电解锰渣的环境危害和资源化利用[J]. 四川化工, 2016, 19(3): 52-54.
- [11] 罗乐, 降林华, 段宁. 电解锰废渣的浸出毒性及生石灰固化技术[J]. 环境工程, 2017, 35(12): 139-143.
- [12] 王加真, 胡万明, 彭昌娟, 等. 香根草在电解锰渣液中的生长策略研究简报[J]. 中国园艺文摘, 2017, 33(10): 4-5+188.
- [13] 杨鉴, 张珍明, 刘方, 等. 轻烧白云岩砂固化电解锰渣中的锰离子[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2025, 39(2): 204-211.
- [14] 龙腾发, 周恒宇, 姚再恒, 等. 电解锰渣中氨氮的无废液脱除及稳定化研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(5): 88-91+97.
- [15] 张歆, 刘方, 朱健, 等. 基于电解锰渣-磷石膏复合胶凝材料的制备与表征[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(5): 1610-1619. 1
- [16] 赵明星, 霍鹏臣, 郭今锴, 等. 磷石膏环境问题和资源化利用初探[J]. 当代化工研究, 2024(4): 68-70.
- [17] 商成梅. 改性磷石膏赤泥复合材料对镉砷的吸附机理及复合污染土壤修复研究[D]: [硕士学位论文]. 贵阳: 贵州师范大学, 2024. 10.
- [18] 戴取秀, 胡瑶, 马丽萍, 等. 改性磷石膏对污泥重金属迁移变化的影响机制[J]. 中国环境科学, 2024, 44(9): 5063-5076.
- [19] 曾维. 改良磷石膏基质对污染物的固化机制及其对植物生长的影响[D]: [硕士学位论文]. 贵阳: 贵州大学, 2023.