

不同pH条件下生石灰对电解锰渣中重金属释放的影响

蒋玉雪^{1,2}, 董慧林^{1,2*}, 徐秀月^{1,2}, 任军^{1,2}, 王宁宁³, 姜恒迪^{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

⁴贵州大学资源与环境工程学院, 贵州 贵阳

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

电解锰渣是电解锰生产过程中产生的一种工业固体废弃物, 含有大量的重金属, 存在严重的环境污染风险。本研究通过室内模拟方法探讨了不同pH (4、5、6、纯净水以及8)条件下生石灰添加量(1%、2%、3%、4%和5%)对电解锰渣中Mn、Cd、Cu、Zn、Pb和Tl等重金属释放行为的影响。结果表明, 浸出液pH随浸提液pH的升高而升高, 浸出液Eh随着生石灰添加比例的升高而降低, 同时, 生石灰添加比例的提高能显著抑制重金属的浸出, 浸提液pH 4时, 生石灰添加量从1%增至5%时, 浸出液Mn浓度由126.65 mg/L降至4.44 mg/L, 降幅达96.5%, 而pH升至8时, 5%添加组Mn浓度降低, 同时, 生石灰添加比例对Cu、Zn、Pb和Tl同样具有显著影响, pH 4浸提条件下, 与1%添加组相比, 5%添加组中Cu、Pb和Tl的下降幅度分别达到36.16%、86.09%、65.90%和47.84%, 表明不同重金属对pH敏感度及其沉淀物稳定性存在显著差异。

关键词

pH, 电解锰渣, 生石灰, 重金属

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

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

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

*通讯作者。

文章引用: 蒋玉雪, 董慧林, 徐秀月, 任军, 王宁宁, 姜恒迪, 曾明珍. 不同 pH 条件下生石灰对电解锰渣中重金属释放的影响[J]. 材料科学, 2025, 15(5): 1052-1057. DOI: 10.12677/ms.2025.155110

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 Mineral Resources), Chongqing

Received: Apr. 10th, 2025; accepted: May 13th, 2025; published: May 21st, 2025

Abstract

Electrolytic manganese residue is a kind of industrial solid waste produced in the process of electrolytic manganese production, which contains a lot of heavy metals and has serious environmental pollution risk. In this study, the effects of the amount of quick lime (1%, 2%, 3%, 4% and 5%) on the release behavior of heavy metals such as Mn, Cd, Cu, Zn, Pb and Tl in electrolytic manganese slag at different pH values (4, 5, 6, pure water and 8) were investigated by indoor simulation. The results showed that the pH of the leaching solution increased with the increase of the pH of the leaching solution, and the Eh of the leaching solution decreased with the increase of the proportion of quicklime added. Meanwhile, the increase in the proportion of quicklime added could significantly inhibit the leaching of heavy metals. When the pH of the leaching solution was 4, the amount of quicklime added increased from 1% to 5%. The concentration of Mn in the leaching solution decreased from 126.65 mg/L to 4.44 mg/L, a decrease of 96.5%, and the concentration of Mn in the 5% addition group decreased when pH increased to 8. At the same time, the proportion of quicklime addition also had significant effects on Cu, Zn, Pb and Tl. Cu, Pb and Tl decreased by 36.16%, 86.09%, 65.90% and 47.84% in the 5% addition group, respectively, indicating that there were significant differences in the sensitivity of different heavy metals to pH and the stability of sediments.

Keywords

pH, Electrolytic Manganese Slag, Quicklime, Heavy Metal

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

电解锰渣(electrolytic manganese residue, EMR), 作为一种工业固体废弃物[1], 其内部含有大量的重金属、氨氮以及硫酸盐, 对环境和周边生态环境构成了极大威胁[2], 我国电解锰渣分布广泛, 其中湖南的湘西地区, 如花垣县等地, 贵州的遵义、松桃等地; 重庆的秀山等地还有广西的靖西等地拥有丰富的锰矿资源, 电解锰产业较为发达, 产生的电解锰渣量也较大。电解锰渣主要集中在这些企业周边的渣场。通常情况下, 每生产一吨电解锰渣, 大约会产生 10~12 吨废渣[3]。截至 2023 年, 我国电解锰渣库存总量已超过 1.6 亿吨, 并且正以每年 1000 万吨的速度持续增长[4] [5]。锰, 作为在日常生活以及工业生产中发挥着关键作用的重要金属, 其地位愈发凸显。当下, 随着全球范围内对锰需求的持续攀升, 中国正逐步成为电解金属锰(EMM)生产、消费以及出口领域的主要国家之一[6]。Jn 电解锰渣的堆放不仅会对环境造成污染, 带来安全隐患, 还会因其中一些有用成分未得到有效利用, 造成资源的浪费。此外, 电解锰渣库存中大量的重金属, 也存在着环境污染风险[7]-[9]。

固化和稳定化是处理电解锰渣的主要方法, 目前常见的固化和稳定化材料包括水泥、石灰、磷酸盐

等碱性物质[10]-[12],而生石灰对电解锰渣中重金属也具有一定的固定效果,施用生石灰是一项传统的酸性土壤改良措施[13],研究表明生石灰能很好的固定 Cd、Cu 等重金属[14];生石灰用量对早竹林土壤酸碱度及有效态重金属含量的影响表明了生石灰的施入显著提高了土壤 pH,降低了早竹林地土壤中 Zn, Cu, Pb, Cd 的含量均降低[15];生石灰能够很好地钝化污泥中的重金属,使重金属由不稳定的状态转为稳定状态[16][17]。然而,目前尚未有研究探讨在环境条件发生变化时,已经固定处理的电解锰渣是否会导致重金属再次释放到环境中,特别是当环境中的 pH 值发生变化时,是否会引发污染物质的二次释放需要进一步深入研究。因此,本研究采取了室内模拟实验的方法,旨在探究在不同 pH 条件下,生石灰的添加对电解锰渣中锰(Mn)、镉(Cd)、铜(Cu)、锌(Zn)、铅(Pb)和铊(Tl)释放行为的影响,本研究的目的是希望能够从源头上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的指导和依据,同时能够为实现工业废弃物的减量化、无害化以及资源化协同发展目标提供依据。

2. 材料与方法

2.1. 试验材料

电解锰渣:取自贵州某电解锰厂,经过预处理后备用,生石灰:纯度 $\geq 95\%$,粒径小于 0.15 mm;赤泥取自某铝厂,主要成分包括氧化铝、氧化铁等;磷石膏:取自某磷肥厂,主要成分包括硫酸钙、少量磷酸盐等;玉米秸秆均取自贵州师范学院附近农田,牛粪来自某畜禽养殖基地。

2.2. 实验设计

根据前期团队预实验结果,本实验以 1000 g 电解锰渣,300 g 磷石膏和 300 g 的赤泥作为基质,分别将不同比例(1%、2%、3%、4%、5%)的生石灰加入上述基质中(分别记为 Q1、Q2、Q3、Q4、Q5),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。

将纯净水用 HCl 和 NaOH 调制成 pH 分别为 4、5、6、8 的不同浸提剂,并以纯净水为对照组(CK),按照土:水 = 1:10 加入不同浸提液,放置于 250ml 的锥形瓶中,用封口膜封口后置入振荡器中,振荡速率为 (140 ± 10) r/min,振荡 8 h,静置 16 h 后,取上清液过 0.45 μm 尼龙滤膜过滤除菌到离心管中,加酸酸化后置于冰箱内保存备用。

2.3. 测定项目及方法

pH、Eh 分别采用 pH 计(SH2601,上海大普)和电位测定仪(DZ-2,上海虹益)测定,浸提液中 Mn、Cd、Cu、Zn、Pb、Tl 采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICAP-7400,赛默飞世尔科技公司)测定。

2.4. 数据分析

应用 IBM SPSS Statistics25.0 和 Origin 2024 软件对试验所得的各种数据进行处理和分析,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. 结果与分析

3.1. 不同 pH 条件下生石灰对电解锰渣浸出液 pH 和 Eh 的影响

不同 pH 条件下生石灰添加对电解锰渣的浸出液 pH 的影响如图 1(a)所示,浸提液 pH 越低,电解锰渣的 pH 越低,当浸提液 pH 为 4 时, Q1、Q2、Q3、Q4 和 Q4 中浸出液 pH 分别为 6.94、7.15、7.23、7.1、7.4,与 CK 相比, pH 为别下降了 1.15、0.89、1.045、1.235、0.88 个单位。由图 1(a)得知,不同 pH 初始条件下,随着生石灰添加量的增加,浸出液 pH 值呈现不同的变化规律,在较低 pH 条件下,体系中

氢离子较多, 生石灰产生的氢氧根离子能大量中和氢离子, 使 pH 值显著上升, 当浸提液 pH 8 时, 生石灰添加带来的氢氧根增量对 pH 值的提升影响不明显。Eh 是土壤中多种氧化物与还原物质化学反应的综合反映, 代表土壤氧化性与还原性的相对程度, 是评估土壤氧化还原状态的重要指标, 不同 pH 条件下, 生石灰添加对体系中 Eh 的变化如图 1(b)所示, Q1 处理组中, pH 分别为 4、5、6、8 时, 浸出液中 Eh 值分别为 38、121、81、98 mV, CK 的 Eh 值为 167.5 mV, 较 CK 而言, 生石灰的添加使各处理组中 Eh 降低。

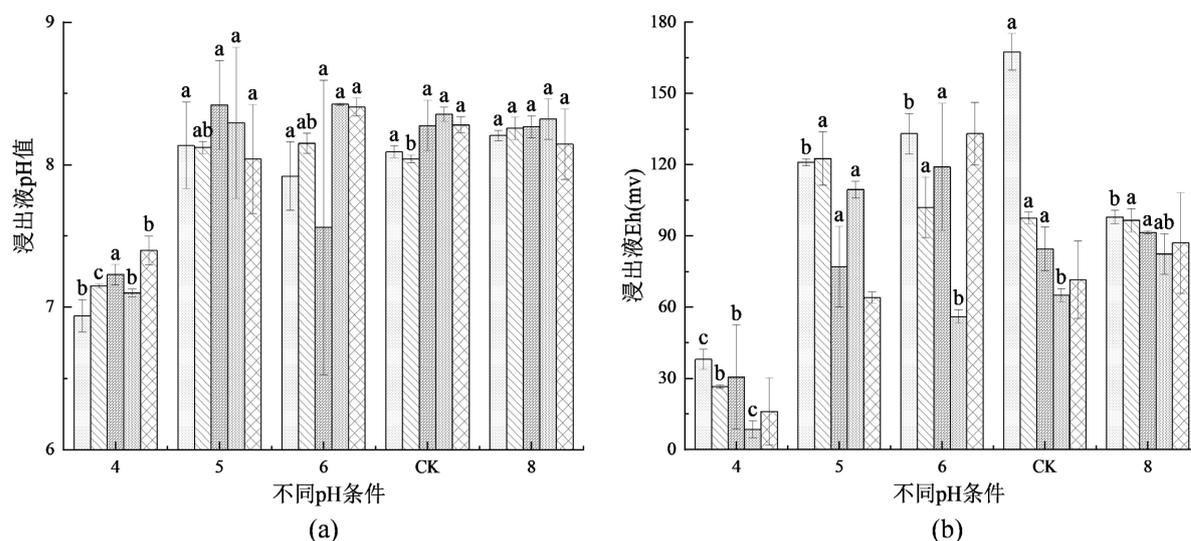


Figure 1. Effect of quicklime on pH and Eh of electrolytic manganese residue leaching solution under different pH conditions
图 1. 不同 pH 条件下生石灰对电解锰渣浸出液的 pH 及 Eh 的影响

3.2. 不同 pH 条件下生石灰添加对电解锰渣中浸出液重金属释放的影响

不同 pH 条件下生石灰的添加对电解锰渣中重金属的释放如图 2 所示, 浸提液 pH 相同时, 生石灰添加比例越高, 浸出液中 Mn 浓度越低, 生石灰的添加对电解锰渣中 Mn 具有明显的固定作用, pH 4 时, Q1、Q2、Q3、Q4 和 Q5 处理组中浸出液 Mn 浓度分别为 126.65 mg/L、41.68 mg/L、46.83 mg/L、12.18 mg/L 和 4.44 mg/L, 生石灰添加比例越高, Mn 浓度降幅越大, 随着浸提液 pH 的升高, 浸出液中 Mn 浓度明显降低, pH 8 时, 各处理组中 Mn 浓度明显小于其它 pH 条件, 这可能是由于生石灰添加比例越高, 其能够促使浓度中重金属离子与 OH⁻发生反应, 生成不溶性化合物, 因此 Q5 处理组中 Mn 浓度明显小于其它处理组。

处理组中浸出液中 Cd 浓度变化如图 2(b)所示, 当浸提液 pH 值为 4 时, Cd 浓度相对较高, Q1 处理组中 Cd 浓度为 5.90 μg/L, 当生石灰添加量达到 5% 时, 其 Cd 浓度下降幅度达到 23.73%, 随着浸提液 pH 的升高, Cd 浓度总体上呈现下降趋势, 但下降幅度不明显。

浸出液中 Cu 浓度的变化如图 2(c)所示, 从图中可以看出, 不同的 pH 条件下, 随着生石灰添加比例的增加, 浸出液中 Cu 的浓度呈现出一定的变化特征, 当浸提液 pH 4 时, Q1 处理组浸出液中 Cu 的浓度较高, 达到 22.43 μg/L, 当生石灰添加量达到 5% 时, 浸出液中 Cu 浓度降至 14.32 μg/L, 降低幅度达 36.16%, 随着生石灰添加比例的增加, 浸提液中 Cu 浓度明显降低, 当 pH 为 8 时, 浸出液中 Cu 浓度降至 7.22 μg/L, 明显低于其它处理组。

从图 2(d)可知, 随着 pH 值的变化, 浸出液中 Zn 的含量呈现出明显的波动趋势, 浸提液 pH 值为 4 时, 浸出液中 Zn 的含量明显高于其它处理组, 其中 Q5 处理组中 Zn 浓度为 31.21 μg/L, 随着 pH 的升高,

浸出液中 Zn 整体呈现降低的变化特征, 当 pH 为 8 时, Q5 组中 Zn 浓度降至 4.34 $\mu\text{g/L}$, 与 pH 4 相比, 下降幅度达 86.09%, 表明 pH 值的升高抑制了电解锰渣中 Zn 的释放。

随着 pH 值的升高, 浸出液中 Pb 浓度显著降低($P < 0.05$), Q1 处理组中, pH 4 和 pH 8 浸提下, 浸出液中 Pb 浓度分别为 24.43 $\mu\text{g/L}$ 和 8.33 $\mu\text{g/L}$, 说明浸出液中 Pb 浓度的变化受浸提液 pH 的影响较为明显, 且同一 pH 条件下, 生石灰添加比例越高, 浸出液中 Pb 浓度下降越明显, pH 4 条件下, 与 Q1 相比, Q2、Q3、Q4 和 Q5 处理组中 Pb 浓度分别下降了 37.02%、41.38%、62.71% 和 65.90%, 说明浸提液 pH 以及生石灰的添加量均会对电解锰渣中 Pb 的释放具有显著的影响。

从图 2(f)中可以看出, 浸出液中 TI 浓度的变化与 Pb 相似, 浸提液的 pH 值以及生石灰的添加比例均会对浸出液中 TI 浓度变化产生显著的影响, 如图所示, 随着浸提液 pH 的升高, 浸出液中 TI 浓度显著降低, Q1 处理组中 TI 浓度在 pH 分别为 4、5、6、CK 及 8 的浸提条件下, 浸出液中 TI 浓度分别为 278 $\mu\text{g/L}$ 、255 $\mu\text{g/L}$ 、176 $\mu\text{g/L}$ 、155 $\mu\text{g/L}$ 和 145 $\mu\text{g/L}$, 与 pH 4 相比, pH 8 浸提下 TI 浓度下降了 47.84%, 而同一处理组中, 生石灰添加比例越高, 浸出液中 TI 浓度下降越明显, pH 8 中, Q5 中浸出液中 TI 浓度降至 33 $\mu\text{g/L}$, 与 Q1 相比, 下降幅度达 77.24%。

综上, 生石灰添加比例对电解锰渣中重金属的释放产生重要的影响, 当生石灰添加比例增加, 浸出液中 Mn、Cu、Zn、Pb 和 TI 明显降低, 这可能是由于生石灰提供的 Ca^{2+} 和 OH^- 通过共沉淀、吸附及表面络合等作用, 促使重金属生成氢氧化物或碳酸盐沉淀, 而 Cd 在 $\text{pH} > 6$ 时的浓度降幅趋缓, 暗示其可能形成可溶性羟基络合物或受其他竞争离子干扰。

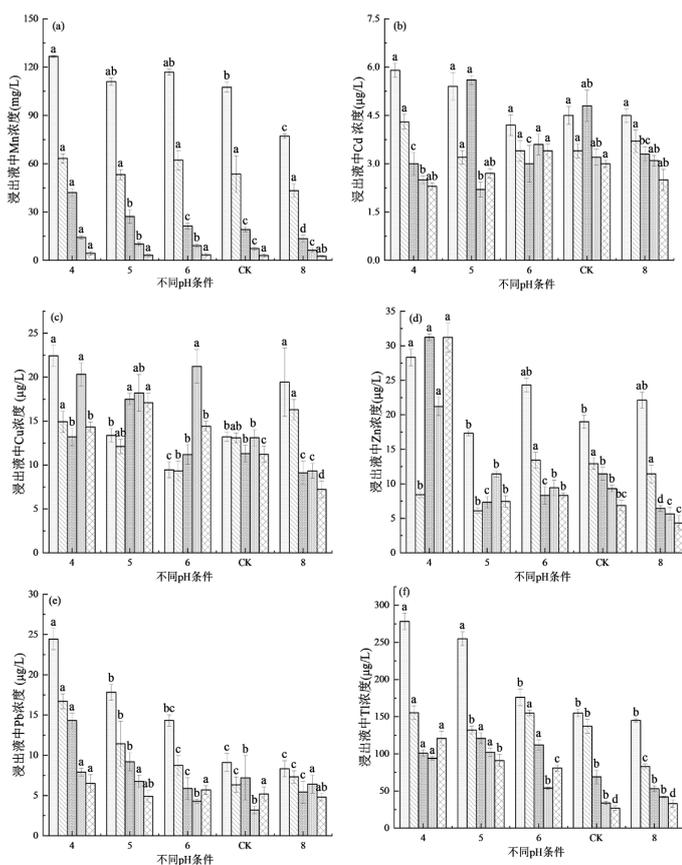


Figure 2. Effect of quicklime on release of heavy metals from electrolytic manganese slag in different pH
图 2. 不同 pH 条件下生石灰对电解锰渣中重金属释放的影响

4. 结论

本研究研究了不同 pH 条件下生石灰添加对电解锰渣中 Mn、Cd、Cu、Zn、Pb 和 Tl 等重金属释放行为的影响。结果表明,生石灰的添加比例和浸提液 pH 值均对重金属释放具有一定影响。生石灰添加比例的提高能显著抑制重金属的浸出,当浸提液 pH 为 4 时,生石灰添加量从 1%增至 5%时,浸出液 Mn 浓度由 126.65 mg/L 降至 4.44 mg/L,降幅达 96.5%,而 pH 升至 8 时,Q5 处理组 Mn 浓度降低,同时,生石灰添加比例对 Cu、Zn、Pb 和 Tl 同样具有显著影响,pH 4 浸提条件下,与 Q1 相比,Q5 处理组中 Cu、Pb 和 Tl 的下降幅度分别达到 36.16%、86.09%、65.90%和 47.84%,表明不同重金属对 pH 敏感度及其沉淀物稳定性存在显著差异。后续研究应关注固化产物的长期稳定性及复杂环境因子(如氧化还原电位、有机质)对重金属再释放的影响,以完善电解锰渣无害化处置技术体系。

基金项目

贵州师范学院大学生创新创业训练计划项目(No: S2024142231162; 2024142230448); 贵州省教育厅高等学校科研项目(No: [2022]252 号); 贵州省科技厅黔科合基础项目(No: ZK(2024)651)。

参考文献

- [1] 罗姗姗, 罗洋, 蒲丽群, 等. 电解锰渣与磷石膏复配芒草种子萌发及幼苗生长的影响[J]. 能源与环保, 2024, 46(11): 115-121.
- [2] 罗姗姗, 罗洋, 蒲丽群, 等. 优势植物对电解锰渣中 Mn 迁移的影响[J]. 安徽农学通报, 2024, 30(19): 61-64.
- [3] 吕扬涛. 锰成矿菌群对锰矿废弃地生态演替及锰渣无害化的影响[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2023.
- [4] 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.
- [5] 梁宇廷, 孟棒棒, 林晔, 等. 多种固废协同处理电解锰渣固锰除氨的最优配比及效果分析[J]. 环境工程学报, 2023, 17(7): 2342-2351.
- [6] 张阳. 中国锰金属产业发展现状及投资风险分析[J]. 中国锰业, 2024, 42(5): 1-8.
- [7] 吴霜, 王家伟, 刘利, 等. 电解锰渣综合利用评述[J]. 机盐工业, 2016, 48(4): 22-25.
- [8] 罗飞, 匡飞, 邹序安, 等. 电解锰渣的研究现状[J]. 化学工程与装备, 2018(1): 227-228.
- [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] 母维宏, 和森, 周新涛, 等. 铜渣/电解锰渣基磷酸盐凝胶材料的制备及其形成机理探讨[J]. 化学工程, 2020, 48(10): 23-28.
- [11] 杨瑞枝, 连海波, 李晓军, 等. 固化/稳定化重金属污染土力学及浸出特性试验研究[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(16): 6672-6677.
- [12] 刘健宇, 沈君, 金艳云, 等. 基于化学沉淀法去除电解锰渣中锰和氨氮的实验[J]. 中国锰业, 2024, 42(5): 15-20.
- [13] 孙晓, 庄舜尧, 桂仁意, 等. 集约经营下雷竹林土壤低分子量有机酸的初步研究[J]. 土壤通报, 2012, 43(3): 599-603.
- [14] 张德林, 喻文, 王梅, 等. 生石灰类处理对川芎 5 种重金属含量及产量和品质的影响研究[J]. 天然产物研究与开发, 2021, 33(11): 1925-1935.
- [15] 刘军, 冯秀智, 史磊, 等. 生石灰用量对早竹林土壤酸碱度及有效态重金属含量的影响[J]. 浙江林业科技, 2017, 37(2): 55-59.
- [16] 程毅, 黄剑明, 周柏明, 等. 生石灰在污泥重金属钝化中的应用[J]. 环境工程, 2012, 30(S2): 325-326.
- [17] 殷皓, 姜伟, 周自力, 等. 电解锰渣的无害化处理实验[J]. 中国锰业, 2024, 42(4): 26-31+35.