



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202303030 中图分类号 X705 文献标识码 A

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.
[LIANG Yuting, MENG Bangbang, LIN Ye, et al. Optimal ratio and effect analysis of solidified manganese and ammonia removal from electrolytic manganese residue treated with various solid wastes[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(7): 2342-2351.]

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

梁宇廷^{1,2}, 孟棒棒¹, 林晔², 岳波^{1,✉}, 何莉莉¹, 康志鹏^{1,2}

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. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 沈阳 110168

摘要 为降低电解锰渣中 Mn^{2+} 和 NH_4^+-N 的污染, 实现多种固体废物减量化处理, 采用锰渣、赤泥、粉煤灰 3 种大宗固废协同处理, 并加入少量生石灰, 制备无害化固结体, 利用水浸法评估无害化效果, 并通过 BCR 提取、XRD 和 SEM 对最佳处理固结体固锰除氨机理进行分析。结果表明, 通过正交实验和单因素优化实验, 当固结体中锰渣、赤泥、粉煤灰、生石灰的质量分数分别为 30%、44%、24%、2% 时, 浸出液中可溶性 Mn^{2+} 质量浓度降至 $5.23 \mu g \cdot L^{-1}$, 固化率达 99.99%; NH_4^+-N 质量浓度降至 $0.70 mg \cdot L^{-1}$, 去除率达到 99.93%, $pH=8.86$, 能够满足《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 最高允许排放浓度和一级标准限值; 同时浸出液中 Mn^{2+} 、 NH_4^+-N 的质量浓度均满足《锰渣污染控制技术规范》(HJ 1241-2022) 中锰渣利用污染控制要求, 可以作为替代原料用于生产除水泥之外的其它建筑材料产品。赤泥、生石灰为处理体系提供碱度, 粉煤灰增加胶凝作用, 使得无害化处理效果良好。本研究结果可为大宗固废协同无害化、减量化处理提供参考。

关键词 电解锰渣; 赤泥; 粉煤灰; 无害化处理

2021 年 12 月, 生态环境部联合 17 个部门共同印发《“十四五”时期“无废城市”建设工作方案》^[1], 旨在通过开展“无废城市”建设, 推动减污降碳协同增效, 提高固体废物的综合利用率。常见大宗固废包括电解锰渣、赤泥、粉煤灰等。电解锰渣是碳酸锰矿或氧化锰矿经酸浸或还原浸出后产生的浸出渣, 是电解锰生产过程中的主要污染物^[2]。我国是世界上最大的电解锰渣生产国, 近年来, 随着电解金属锰行业快速发展, 锰渣堆存量已突破 $1.6 \times 10^8 t$, 且每年新增近 $1.0 \times 10^7 t$ ^[3-4]。电解锰渣大量堆存, 其可溶性 Mn^{2+} 、 NH_4^+-N 和酸性渗滤液污染地下水, 严重影响周边环境; 赤泥是从铝土矿中提取氧化铝时产生的强碱性泥浆^[5], 每生产 1 t 氧化铝, 约产生 1~1.8 t 赤泥^[6]。我国赤泥以堆存处理为主, 仅不到 4% 的赤泥被回收和再利用^[5], 其强碱性造成了土壤、地下水污染; 粉煤灰是煤粉燃烧过后所产生的废渣, 随着电力工业的发展, 我国燃煤电厂的粉煤灰排放量逐年增加^[7]。目前, 全国粉煤灰堆存量超过 $3 \times 10^9 t$, 因其密度小, 颗粒细, 露天堆放时在风力的作用下, 表灰会随着大风飘散在空气中, 影响空气质量, 降尘则可造成河水浑浊河道堵塞, 加重环境危害。因此为电解锰渣、赤泥、粉煤灰寻找一种合理的处理处置方法降低其环境污染是目前面临的

收稿日期: 2023-03-06; 录用日期: 2023-05-28

基金项目: 贵州省交通运输厅科技项目 (2021-122-005); 贵州省科技计划项目 (黔科合重大专项 [2022]002)

第一作者: 梁宇廷 (1998—), 女, 硕士研究生, 17602475082@163.com; ✉通信作者: 岳波 (1980—), 男, 博士, 研究员, yuebo@caes.org.cn

重大挑战。

固化稳定化技术是一种简单、高效和低成本的技术,被广泛应用于固体废物的无害化处理,其基本原理是通过加入胶结材料、黏性剂和惰性材料等包裹、封装污染物,使污染物不易浸出^[8]。目前,对于固体废物的固化稳定化处理多以添加药剂为主,但多数药剂的成本和运行费用均较高,不利于大规模的应用。可用于电解锰渣的固化稳定剂包括碱性材料、火山灰材料、磷酸盐和其他化学试剂^[9]。赤泥是良好的碱性固体废物,韩雷等^[10]利用赤泥将土壤 pH 值调节至偏碱性。粉煤灰是一种火山灰材料,其潜在活性高、矿物化学成分稳定性好、颗粒细、有害物质少,具有良好的胶凝效果^[11]。伏程红等^[12]利用矿渣、粉煤灰、外加剂和少量的熟料研制出一种高性能混凝土的粉煤灰基胶凝材料;李茂辉等^[11]采用粉煤灰替代水泥作复合充填胶凝材料充填矿山。《2030年前碳达峰行动方案》^[13]中强调要推动工业领域绿色低碳发展,鼓励建材企业使用粉煤灰、工业废渣、尾矿渣等作为原料或水泥混合材等,若将电解锰渣、赤泥、粉煤灰协同处理,达到固化稳定化固体废物中污染物的效果,有助于提升资源利用效率,同时为发展循环经济和减少碳排放提供了新思路。

研究采用锰渣、赤泥、粉煤灰协同处理,并加入少量生石灰增强无害化效果,采用正交实验和单因素优化实验,探讨锰渣、赤泥质量比,粉煤灰、生石灰不同掺量下锰渣中特征污染物 Mn^{2+} 和 NH_4^+-N 浸出毒性的影响,以确定最佳处理配比,通过 BCR 提取、XRD 和 SEM 分析协同固化机理,实现 3 种大宗固废的低成本无害化,以期“无废城市”的建设提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

1) 锰渣样品。取自中国西南某电解锰企业电解锰渣,参照《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20-1998)^[14]进行采样,样品外观呈黄褐色块状, pH=6.59,含水率 31.67%;经 105 °C 烘箱烘干至恒重,研磨、过筛(100 目)备用,主要成分如表 1。

2) 赤泥样品。取自中国西南某铝业拜耳法赤泥,参照《工业固体废物采样制样技术规范》(HJ/T 20-1998)^[14]进行采样,样品外观呈褐红色糊状, pH=11.90,含水率 33.84%;经自然风干、研磨、过筛(100 目)备用,主要成分如表 1,其中 Na_2O 是衡量赤泥碱性强弱的重要指标^[15],其通过碱性物质的溶解作用释放大量碱性离子,致使赤泥体系 pH 升高。

3) 粉煤灰。购自西南某材料有限公司,外观呈粉状, pH=8.59,主要成分见表 1。

4) 生石灰。 CaO 质量分数为 95%。

表 1 电解锰渣、赤泥、粉煤灰的主要成分

Table 1 Main components of electrolytic manganese slag, red mud and coal fly ash

% (质量分数)

固废种类	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	MnO	Al_2O_3	TiO_2	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3
电解锰渣	32.85	18.49	14.07	7.93	2.43	—	2.10	—	—	8.99
赤泥	5.68	10.00	47.28	—	12.24	4.61	—	3.76	—	—
粉煤灰	53.63	4.75	4.83	—	30.02	—	—	—	2.08	—

1.2 实验设计

为研究锰渣、赤泥的质量比(A),生石灰占锰渣赤泥总体的质量分数(B)、粉煤灰占锰渣赤泥总体的质量分数(C)此 3 种因素对无害化效果的影响,采用 3 因素 5 水平 $L_{25}(5^3)$ 正交实验,将锰渣、赤泥与粉煤灰、生石灰按设计比例混合充分,控制水渣比为 0.50,搅拌均匀置于室内自然条件反应 3 d,每组实验设置 3 个平行。正交实验的影响因素及水平值见表 2。以正交实验结果为基

础, 细化因素配比, 进行单因素优化实验, 以确定最佳无害化配比。

1.3 实验方法

1) 浸出实验。按照《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557-2010)^[16]对过筛干燥后固废样品和处理后产物进行浸出测定, 与《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)^[17]和《锰渣污染控制技术规范》(HJ 1241-2022)^[18]进行比较, 以研究无害化效果。

2) BCR 提取实验。按照 RAURET^[19]在 1999 年修正的 BCR 方案对处理后样品进行弱酸提取态、可还原态、可氧化态、残渣态四种形态分析, 与原渣进行比较分析, 以探究重金属污染物的化学形态及稳定性。

1.4 分析方法

依据《固体废物 腐蚀性测定 玻璃电极法》(GB/T 15555.12-1995)^[20], 使用 pH 计 (pHs-3C 型, 上海仪电科学仪器股份有限公司) 测定浸出液 pH 值; 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)^[21], 采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-MS, 7500 型, 美国 Agilent 公司) 测定液体中重金属质量浓度; 依据《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535-2009)^[22], 采用紫外分光光度计 (UV2550, 岛津仪器 (苏州) 有限公司) 测定浸出液氨氮质量浓度; 按照《危险废物鉴别 浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007)^[23]中的附录 F《固体废物 氟离子、溴酸根、氯离子、亚硝酸根、氰酸根、溴离子、硝酸根、磷酸根、硫酸根的测定 离子色谱法》方法要求, 采用离子色谱仪 (Dionex ICS-1500, 美国戴安公司) 检测浸出液中氟离子的质量浓度; 依据《波长色散 X 射线荧光光谱方法通则》(JY/T 0569-2020)^[24], 采用波长色散 X 射线荧光光谱仪 (XRF, 1800 型, 日本岛津公司) 对固化前后渣进行化学成分分析; 依据《多晶体 X 射线衍射方法通则》(JY/T 0587-2020)^[25], 采用 X 射线衍射仪 (D8 Advance, 德国 BRUKER 公司) 对固化前后渣进行矿物组分分析; 依据《扫描电子显微镜分析方法通则》(JY/T 0584-2020)^[26], 采用扫描电子显微镜 (SEM, S4800 型, 日本日立公司) 和 X 射线光谱系统 (EDS, Sigma X-Max20, 德国蔡司公司) 对固化前后渣的微观形貌和各相元素进行分析。

2 结果与讨论

2.1 电解锰渣、赤泥、粉煤灰的浸出毒性分析

根据《一般固体废物分类与代码》(GB/T 39198-2020)^[27], 锰渣、赤泥、粉煤灰均为一般固体废物, 按照 HJ 557-2010^[16]的浸出方法测得 3 者中重金属 Cr、Cu、Zn、As、Cd、Pb、Mn、Ni、Hg 及锰渣中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、赤泥中氟化物的浸出量, 如表 3 所示。

由表 3 可知, 电解锰渣样品中可溶性锰离子的浸出质量浓度超标严重, 约为 GB 8978-1996^[17]三级标准的 373 倍, 其他重金属离子质量浓度均低于 GB 8978-1996^[17]中规定的最高允许排放限值及三级标准限值, 同时电解锰渣中氨氮质量浓度超过标准约 42 倍, 根据浸出结果最终确定以 Mn^{2+} 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为无害化处理的主要污染物, 以处理前后的质量浓度变化来评价无害化效果。

2.2 显著性分析

正交实验设计与污染物浸出结果如表 4 所示。影响因素极差分析结果如表 5 所示, 表中的 $K_{1,2,3,4,5}(\text{Mn}^{2+})$ 、 $K_{1,2,3,4,5}(\text{NH}_4^+\text{-N})$ 分别表示由表 4 浸出结果计算得到的 5 种不同水平在 A、B、C 因素下的 Mn^{2+} 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度平均值。表中 R 值为根据 K 值计算出 Mn^{2+} 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的极差结果, R 值大

表 2 正交实验因素水平表

水平	A	B/%	C%
1	7:3	50.00	4.00
2	6:4	45.00	3.50
3	5:5	40.00	3.00
4	4:6	35.00	2.50
5	3:7	30.00	2.00

表 3 锰渣、赤泥、粉煤灰浸出毒性检测结果

检测种类或标准	铬	铜	锌	砷	镉	铅	锰	镍	汞	氨氮	氟化物
电解锰渣	ND	ND	0.08	ND	ND	ND	1 863.16	0.87	ND	1 062.00	ND
赤泥	0.62	0.08	0.02	0.47	0.01	ND	0.20	ND	ND	—	4.29
粉煤灰	0.05	0.66	1.08	0.42	ND	0.03	ND	0.72	ND	—	ND
GB 8978-1996 ^[17] 最高允许排放限值	1.50	—	—	0.50	0.10	1.00	—	1.00	0.05	—	—
GB 8978-1996 ^[17] 三级标准	—	2.00	5.00	—	—	—	5.00	—	—	25.00	30.00

注：ND表示未检出。

小代表 A、B、C 3 个因素对结果的影响幅度，可用来判断 3 因素对无害化渣中 Mn^{2+} 固化稳定化和对氨氮去除效果的显著性， R 值越大，显著性越高。

由表 5 R 值分析可知，3 个因素的固锰、除氨效果主次关系均为 $A>B>C$ ，因此锰渣、赤泥质量比对无害化固结体影响最大，在单因素优化实验中首先优化锰渣、赤泥质量比这一因素，其次优化生石灰添加质量分数这一因素，最后优化粉煤灰添加质量分数这一因素。根据 K 值大小分析可知，在正交实验下的固锰最优参数组合为锰渣、赤泥质量比为 7:3，生石灰添加锰渣赤泥总质量的 4.00%，粉煤灰添加锰渣赤泥总质量的 50.00%。除氨最优参数组合为锰渣、赤泥质量比为 6:4，生石灰添加锰渣赤泥总质量的 4.00%，粉煤灰添加锰渣赤泥总质量的 50.00%。由此确定在后续优化锰渣、赤泥质量比这一因素的同时，生石灰、粉煤灰占锰渣赤泥总体质量此 2 种因素分别选择 4.00% 和 50.00%。得到优化后最佳锰渣、赤泥质量比之后，优化生石灰质量分数，此时锰渣、赤泥质量比选择优化后最佳值，粉煤灰质量分数选择 50.00%。以此类推最后优化粉煤灰质量分数。

2.3 单因素优化对浸出效果影响分析

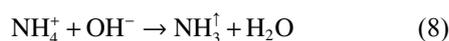
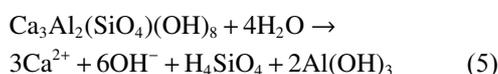
1) 锰渣、赤泥质量比对浸出毒性的影响。在生石灰占锰渣赤泥总体质量分数为 4.00%，粉煤灰占 50.00%，液固比 0.50 的条件下，细化锰渣、赤泥质量比，考察其对无害化固结体固锰除氨效果影响，结果如图 1 所示。

如图 1 所示，在实验配比范围内 Mn^{2+} 和 NH_4^+-N 的浸出质量浓度均达到 GB 8978-1996^[17] 一级标

表 4 正交实验设计及结果表

序号	A	B/%	C/%	Mn^{2+} 质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	NH_4^+-N 质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)
1	7:3	4.00	50.00	0.754	3.750
2	7:3	3.50	40.00	2.529	10.175
3	7:3	3.00	30.00	12.379	47.150
4	7:3	2.50	45.00	25.406	72.450
5	7:3	2.00	35.00	41.451	102.350
6	6:4	4.00	30.00	0.104	1.030
7	6:4	3.50	45.00	0.118	0.930
8	6:4	3.00	35.00	0.243	0.963
9	6:4	2.50	50.00	0.646	1.770
10	6:4	2.00	40.00	4.391	10.120
11	5:5	4.00	35.00	0.009	0.677
12	5:5	3.50	50.00	0.011	0.641
13	5:5	3.00	40.00	0.099	0.463
14	5:5	2.50	30.00	0.276	0.012
15	5:5	2.00	45.00	0.702	0.010
16	4:6	4.00	40.00	0.009	0.049
17	4:6	3.50	30.00	0.002	0.040
18	4:6	3.00	45.00	0.002	0.040
19	4:6	2.50	35.00	0.002	0.030
20	4:6	2.00	50.00	0.024	0.019
21	3:7	4.00	45.00	0.001	0.072
22	3:7	3.50	35.00	0.001	0.063
23	3:7	3.00	50.00	0.002	0.066
24	3:7	2.50	40.00	0.002	0.052
25	3:7	2.00	30.00	2.697	0.043

准(锰 $\leq 2.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、氨氮 $\leq 15.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。随着赤泥用量的增加, Mn^{2+} 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浸出质量浓度逐渐下降, 当锰渣、赤泥质量比由14:6降至13:7时, Mn^{2+} 的浸出浓度显著下降, 由 $93.47 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $24.63 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 这主要因为赤泥中存在自由碱和结合碱2种形式。自由碱如 NaOH 、 Na_2CO_3 形成反应如式(1)~式(3), 又称可溶性碱, 是赤泥碱性的重要组成部分, 可通过溶解作用向体系中引入碱性阴离子; 结合碱如方解石(CaCO_3)、水化石榴石($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_8$)等以矿物相形式赋存于赤泥中, 也存在溶解平衡反应^[28], 生成 OH^- 、 CO_3^{2-} , 主要反应如式(4)~式(5)。这些阴离子的引入使得 Mn^{2+} 生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 和 MnCO_3 沉淀^[29], $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 在碱性环境下转化为 NH_3 , 主要反应如式(6)~式(8)。



当锰渣、赤泥质量比继续下降, Mn^{2+} 的浸出质量浓度趋于平稳, 说明反应基本完全, Mn^{2+} 的浸出质量浓度满足HJ 1241-2022^[18]

中锰渣处理产物对于可浸出重金属的规定限值 $1.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 要求。当锰渣、赤泥质量比为8:12时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 质量浓度降至 $0.97 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 达到HJ 1241-2022^[18]中锰渣处理产物氨氮质量浓度小于 $1.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的要求, 此时浸出液pH为10.00, 固化过程中体系pH值得到有效降低, 减小了赤泥强碱性的危害。继续提高赤泥的加入量, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浸出质量浓度逐渐下降, 这与赤泥中更多的 OH^- 被引入体系有关, 但固结体的pH也持续升高, 综合考虑, 选取锰渣赤泥质量比为8:12。

2) 生石灰质量分数对浸出毒性的影响。在锰渣赤泥质量比为8:12, 粉煤灰占锰渣赤泥总体质量的50.00%, 液固比0.50的条件下, 细化生石灰占锰渣赤泥总体的质量分数, 考察其对无害化固结体固锰除氨效果的影响, 结果如图2所示。

由图2可以看出, 随生石灰添加量逐渐增加, Mn^{2+} 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浸出质量浓度逐渐下降。在实验配比范围内 Mn^{2+} 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的浸出质量浓度均达到GB 8978-1996^[17]一级标准。当生石灰占比由2.00%增加至2.25%时, Mn^{2+} 的浸出质量浓度显著下降, 由 $15.75 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $3.39 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 这是由于

表5 影响因素极差分析结果表

Table 5 Results of range analysis of influencing factors

指标	A	B	C
$K_1(\text{Mn}^{2+})$	16.50	0.18	0.29
$K_2(\text{Mn}^{2+})$	1.10	0.53	1.41
$K_3(\text{Mn}^{2+})$	0.22	2.55	2.55
$K_4(\text{Mn}^{2+})$	0.01	5.27	5.25
$K_5(\text{Mn}^{2+})$	0.00	9.32	8.34
$R(\text{Mn}^{2+})$	16.50	9.14	8.05
$K_1(\text{NH}_4^+\text{-N})$	235.88	6.71	8.72
$K_2(\text{NH}_4^+\text{-N})$	14.81	12.77	23.70
$K_3(\text{NH}_4^+\text{-N})$	4.61	51.25	52.12
$K_4(\text{NH}_4^+\text{-N})$	2.72	78.32	76.33
$K_5(\text{NH}_4^+\text{-N})$	7.91	116.86	105.06
$R(\text{NH}_4^+\text{-N})$	233.16	110.15	96.34

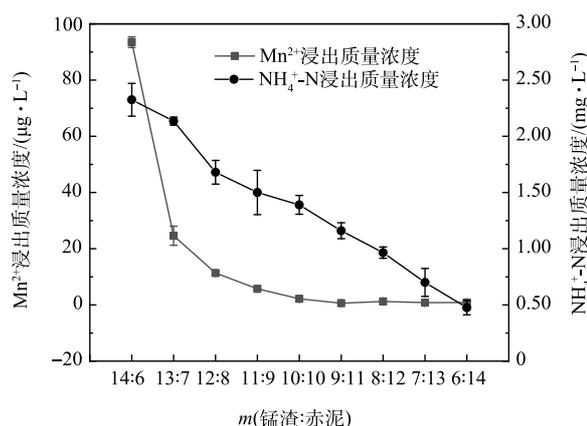


图1 锰渣、赤泥质量比对固锰除氨效果的影响

Fig. 1 Influence of mass ratio between manganese slag and red mud on curing effect of Mn^{2+} and $\text{NH}_4^+\text{-N}$

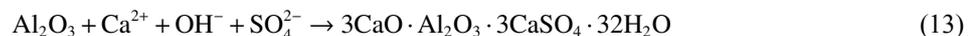
CaO易溶解,生成碱性水化合物,反应如式(9),研究表明生石灰的水化产物具有比表面积大、晶粒小、微孔道多等特点,对 Mn^{2+} 有较强的吸附和包裹作用。同时,反应形成了良好的碱性环境,将 Mn^{2+} 固定在沉淀中, NH_4^+-N 转化为游离 NH_3 ^[8],这也是生石灰固锰除氨的主要方式,反应同式(6)、式(8)。 $Mn(OH)_2$ 可被氧气氧化成更稳定的不溶性 MnO_2 ,使 Mn^{2+} 固化效果更佳^[30],主要反应如式(10)~式(11)。



当锰渣、赤泥的质量比继续下降,反应基本完全, Mn^{2+} 的浸出质量浓度趋于平稳, Mn^{2+} 的浸出质量浓度满足HJ 1241-2022^[18]中锰渣处理产物对于可浸出重金属的规定限值 $1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 要求。当生石灰质量分数由2.00%增加至2.50%时, NH_4^+-N 浸出质量浓度持续显著下降,由 $1.23 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $0.73 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,当生石灰占比在2.25%时, NH_4^+-N 浸出质量浓度为 $0.87 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,达到HJ 1241-2022^[18]锰渣处理产物 NH_4^+-N 质量浓度小于 $1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的要求,此时pH为9.27。SHU等^[31]研究表明,当pH值从8.00增加到10.00时,电解锰渣中的 Mn^{2+} 主要通过氢氧化物沉淀去除, NH_4^+-N 以氨气逸出,与本实验结果相近。继续增加生石灰, $Ca(OH)_2$ 持续增加将导致体系pH过高,考虑生石灰用量成本与体系pH值,选择生石灰质量分数为2.25%,固锰除氨效果满足标准。

3) 粉煤灰质量分数对浸出毒性的影响。在锰渣、赤泥质量比为8:12,生石灰占锰渣赤泥总体质量的2.25%,液固比0.50的条件下,细化粉煤灰占锰渣赤泥总体的质量分数,考察其对无害化固结体固锰除氨效果影响,结果如图3所示。

由图3可以看出,随粉煤灰占比逐渐下降, Mn^{2+} 和 NH_4^+-N 的浸出质量浓度逐渐下降,当粉煤灰占比由32.50%增加至35.00%时, Mn^{2+} 的浸出质量浓度显著下降,由 $5.23 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $2.02 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。ZHANG等^[32]研究证明赤泥中不存在的反应性二氧化硅,李坦平等^[33]研究表明经 $105 \text{ } ^\circ\text{C}$ 烘干的电解锰渣几乎没有水化活性和胶凝性。而大量研究表明粉煤灰中的硅、氧化物具有潜在的火山灰活性,可通过赤泥和生石灰中的碱和锰渣中的硫酸盐激发而产生火山灰反应,生成水化硅酸钙(C-S-H)凝胶类物质和水化硫铝酸钙(Aft)类矿物质^[34-36],主要反应如式(12)~式(13)。



在凝胶形成过程中,会出现同晶转换作用,系统中的锰离子能与其晶格中的Ca、Al、Si等离

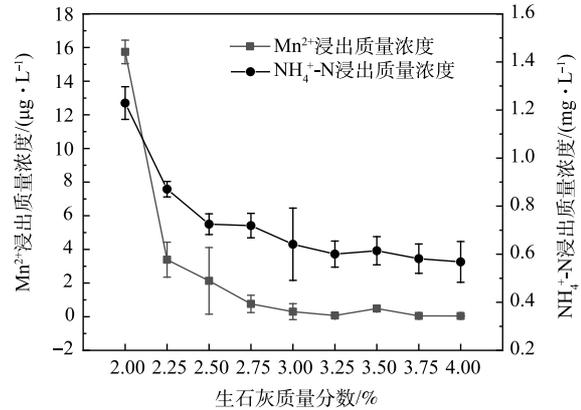


图2 生石灰质量分数对固锰除氨效果的影响

Fig. 2 Influence of mass fraction of quick lime on curing effect of Mn^{2+} and NH_4^+-N

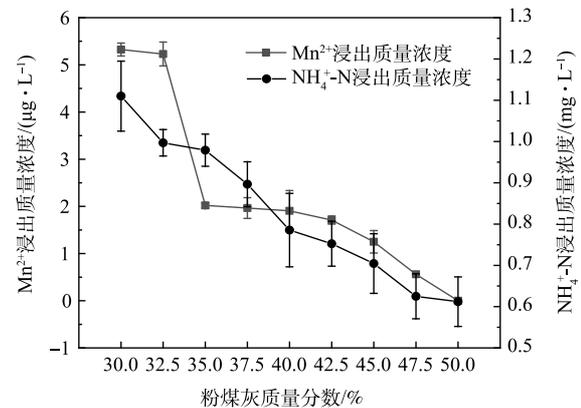


图3 粉煤灰质量分数对固锰除氨效果的影响

Fig. 3 Influence of mass fraction of coal fly ash on curing effect of Mn^{2+} and NH_4^+-N

子发生置换反应，从而晶格固定化进入晶体结构，以更加稳定的形式存在^[37]，这也是固化后，Mn²⁺的浸出量降低的原因之一。当粉煤灰比例继续增加，Mn²⁺的浸出质量浓度稳定在1.00 μg·L⁻¹左右，Mn²⁺的浸出质量浓度满足HJ 1241-2022^[18]中锰渣处理产物对于可浸出重金属的规定限值1.00 mg·L⁻¹要求。当粉煤灰占比在32.50%时，NH₄⁺-N浸出质量浓度降至1.00 mg·L⁻¹以下，达到HJ 1241-2022锰渣处理产物氨氮质量浓度要求，这除了铝、硅凝胶的凝聚作用，同时碱性环境下还可以使粉煤灰表面微孔内变得粗糙，比表面积增加，打开粉煤灰封闭的孔道，增加孔隙率和吸附效果^[38]。此时浸出液pH为8.86，满足HJ 1241-2022^[18]中pH值6~9的要求。

2.4 无害化机理分析

1) 锰化学形态分析。锰渣原样和无害化处理后的渣中锰的化学形态占比如图4所示，JAMALI等^[39]对重金属潜在风险的评价方法如式(14)。

$$C_f = (\text{弱酸提取态} + \text{可还原态} + \text{可氧化态}) / \text{残渣态} \quad (14)$$

式中：C_f为某重金属潜在溶出风险。重金属溶出风险分为4级：C_f ≤ 1.00，表示无溶出风险；1.00 < C_f ≤ 2.00，表示溶出风险低；2.00 < C_f ≤ 3.00，表示溶出风险中等；C_f > 3.00，表示溶出风险高。

原渣中弱酸提取态和残渣态占比较多，C_f值为1.11，有较低的溶出风险。无害化处理后的渣中弱酸提取态大量降低，与原渣相比降低26.53%，降低的弱酸提取态锰通过无害化处理转化为可还原态和残渣态，二者分别增加25.47%和10.70%，即大量可溶态锰离子转化为锰氧化物和部分残渣态锰，这与浸出毒性分析结果一致。无害化渣C_f值为0.72，无溶出风险，可知本研究中的无害化处理具有较好的重金属固化能力。

2) X射线衍射分析。图5为锰渣、赤泥、粉煤灰原样及最佳无害化处理后的固体体的X射线衍射图。如图所示电解锰渣主要组分包括石英(SiO₂)、烧石膏(CaSO₄·0.5H₂O)、石膏(CaSO₄·2H₂O)等矿物，少量锰在储存过程中主要以硫酸锰(MnSO₄·H₂O)的形式存在，这与SHU等^[40]的研究结果一致。赤泥的主要矿物组分包括三水铝石(Al(OH)₃)、硬水铝石(AlO(OH))、赤铁矿(Fe₂O₃)、水化石榴石(Ca₃Al₂SiO₄(OH)₈)等。粉煤灰XRD图中的尖锐峰较少，说明存在少量结晶相，包括石英(SiO₂)、莫来石Al(Al_{1.272}Si_{0.728}O_{4.864})₂两种主要矿物，在20°~45°(2θ)出现无定形峰，表明其中存在大量非晶相，根据XRF分析(表1)可知包含大量非晶相

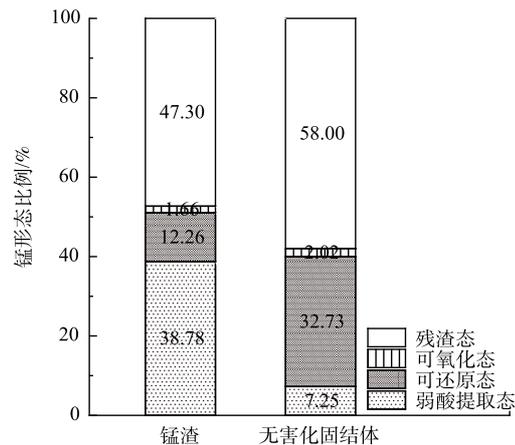


图4 无害化固结体中Mn的化学形态

Fig. 4 Chemical morphology of Mn in harmless consolidated body

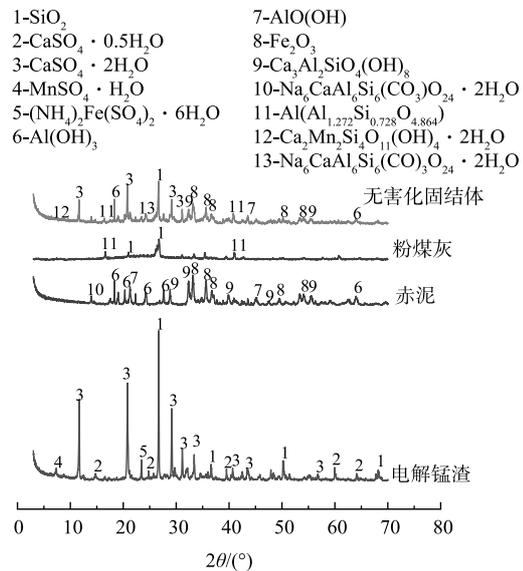


图5 电解锰渣、赤泥、粉煤灰和无害化固结体XRD图谱

Fig. 5 XRD Patterns of electrolytic manganese slag, red mud, coal fly ash and harmless consolidated body

二氧化硅和氧化铝，这些非晶相具有反应性，是参与水化反应的主要物质^[30]。

处理后无害化渣中主要相包括三水铝石 ($\text{Al}(\text{OH})_3$)、莫来石 $\text{Al}(\text{Al}_{1.272}\text{Si}_{0.728}\text{O}_{4.864})$ 、石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、赤铁矿 (Fe_2O_3)、水化石榴石 ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_8$) 等，大部分为来自母体材料 (锰渣、赤泥、粉煤灰) 的晶相的尖锐峰，这也证实了大部分晶相不参与反应，而作为非活性填料存在于体系中^[31]。在 $7.32^\circ(2\theta)$ 位置，锰渣原样中的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 经过无害化处理形成水硅锰钙石 ($\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 稳定晶体形式存在，增加了锰的固化效果，其中赤泥、生石灰提供了无定形的 Ca、粉煤灰主要提供了 Si。图中大量弱无定形峰，认为是水化产物的特征峰，主要为水化硅酸钙 (C-S-H) 凝胶类物质和水化硫铝酸钙 (AFt) 类物质^[41-42]，根据锰渣、赤泥、粉煤灰原样 XRD 图推断参与反应的有锰渣中不稳定的 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、赤泥中的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、以及粉煤灰中反应性的硅、铝氧化物。若增加水化龄期则水化反应更加完全，无害化固结体的力学强度增加，更有利于复合材料的资源化利用与处置^[12]。

3) 扫描电镜分析。电解锰渣、赤泥、粉煤灰和无害化固结体的 SEM 图谱如图 6 所示，由图可知电解锰渣微观结构较为疏松，晶体颗粒主要呈柱状和块状，结合 XRD 图，块状晶体颗粒为石膏，大量存在的柱状晶体颗粒为石英，为锰渣中的主要矿物成分之一。赤泥结构松散，表面较为粗糙，细小颗粒及尺寸不等的块状晶体分布其中，结合 XRD 分析可知大量分布的细鳞状小颗粒为三水铝石，板状、薄片状颗粒为赤铁矿，菱形颗粒为铝硅酸盐。粉煤灰由光滑的玻璃体表面包含着少量针状或棒状生长的晶体，同时还黏附有少量的玻璃体小球组成，球状玻璃体为是由于 SiO_2 、 Al_2O_3 、CaO 等碱性组分在高温下形成了共熔体，急速冷却后形成了球状玻璃体、针状或棒状物质为莫来石晶体^[43]。

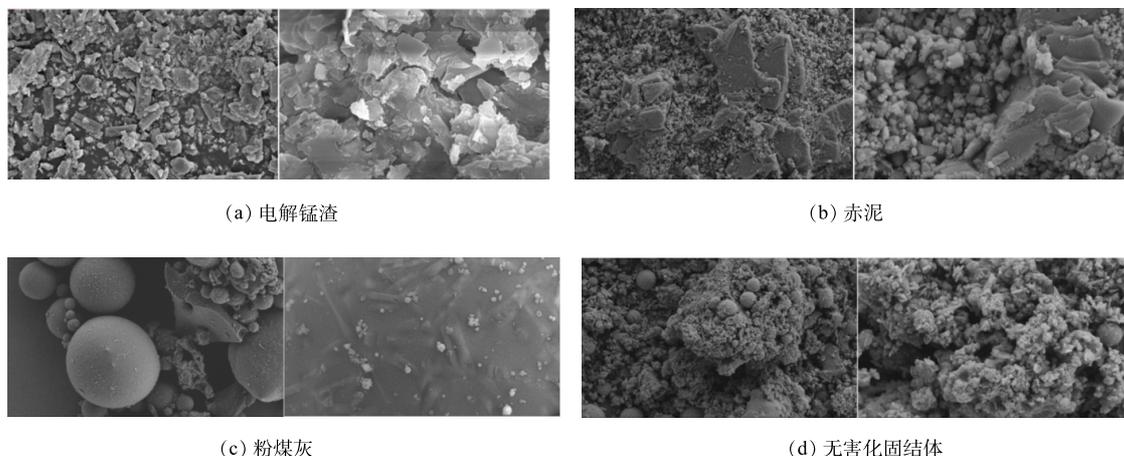


图 6 电解锰渣、赤泥、粉煤灰和无害化固结体的 SEM 图谱

Fig. 6 SEM atlas of electrolytic manganese slag, red mud, coal fly ash and harmless consolidation

无害化固结体呈多孔絮凝状团聚在一起，交叉形成网状结构，其中包含较大量的球状、柱状和絮状颗粒，与原材料相比，固结体的结构更紧密，说明联系在一起的絮状、纤维状水化产物在未反应的粒子表面覆盖着一层纤维凝胶，使原来分散的颗粒连接在一起。更致密的结构转变提高了固结体稳定性，意味着可以作为胶凝材料进行后续研究与利用^[44]。

3 结论

1) 增大锰渣、赤泥的质量比，添加粉煤灰、生石灰可有效固化体系中的锰离子，并去除氨氮，其中锰渣、赤泥质量比是影响固锰除氨的主要因素。

2) 对于无害化固结体中锰渣、赤泥的质量比与生石灰、粉煤灰质量分数进行优化，当锰渣、

赤泥、生石灰、粉煤灰分别约占无害化固结体总质量的30%、44%、2%、24%时,固锰除氨效果达到最佳,浸出液pH为8.86,赤泥的高碱性也有效降低。

3) 根据固结体的浸出毒性、样品表征和BCR提取分析结果,增加赤泥、生石灰的比例可增加体系碱度,促进可溶性锰离子向锰沉淀和锰氧化物转化,氨氮生成氨气去除。粉煤灰在碱激发作用下胶凝效果增加,包裹和吸附作用增强,使固结体结构更加紧密,有效固化污染物,多种固废协同处理发挥作用,对其无害化、减量化均有重要意义。

参考文献

- [1] 中华人民共和国生态环境部. 关于印发《“十四五”时期“无废城市”建设工作方案》的通知 [EB/OL]. [2023-02-15]. https://www.mee.gov.cn/xxgk/xxgk03/202112/t20211215_964275.html.
- [2] 李昌新, 钟宏, 王帅, 等. 电解金属锰渣中重金属的固化新技术[J]. *中国锰业*, 2014, 32(4): 23-26+35.
- [3] XUE F, WANG T, ZHOU M, et al. Self-solidification/stabilisation of electrolytic manganese residue: Mechanistic insights[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 255: 118971.
- [4] 邓亚玲, 舒建成, 陈梦君, 等. 不同堆存时间电解锰渣的理化特性分析[J]. *化工进展*, 2022, 41(4): 2161-2170.
- [5] MUKIZA E, ZHANG L L, LIU X, et al. Utilization of red mud in road base and subgrade materials: A review[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2019, 141: 187-199.
- [6] 宋阳. 提高粉煤灰利用率: 倒逼机制叩门[N]. *中国经济导报*, 2013-02-26(A3).
- [7] SARATH C K, KRISHNAIAH S, SAHILE K. Utilization of red mud-fly ash reinforced with cement in road construction applications[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021: 3728652.
- [8] ZHOU C B, WANG J W, WANG N F. Treating electrolytic manganese residue with alkaline additives for stabilizing manganese and removing ammonia[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2013, 30(11): 2037-2042.
- [9] HE S C, JIANG D Y, HONG M H, et al. Hazard-free treatment and resource utilisation of electrolytic manganese residue: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 306: 127224.
- [10] 韩雷, 陈娟, 杜平, 等. 不同钝化剂对Cd污染农田土壤生态安全的影响[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(7): 1289-1295.
- [11] 李茂辉, 杨志强, 王有团, 等. 粉煤灰复合胶凝材料充填体强度与水化机理研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2015, 44(4): 650-655+695.
- [12] 伏程红, 倪文, 张旭芳, 等. 矿渣—粉煤灰高性能混凝土专用胶凝材料[J]. *北京科技大学学报*, 2011, 33(5): 606-613.
- [13] 中华人民共和国国务院. 2030年前碳达峰行动方案 [EB/OL]. [2023-02-15]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2021-10/26/content_5644984.html.
- [14] 中华人民共和国环境保护部. 工业固体废物采样制样技术规范: HJ/T 20-1998[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1998.
- [15] 薛生国, 李晓飞, 孔祥峰, 等. 赤泥碱性调控研究进展[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(8): 2815-2828.
- [16] 中华人民共和国环境保护部. 固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法: GB 5086. 2-1997[S]. 北京: 环境保护部, 2010.
- [17] 国家环境保护局. 污水综合排放标准: GB 8978-1996[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
- [18] 中华人民共和国生态环境部. 锰渣污染控制技术规范: HJ 1241-2022[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2022.
- [19] RAURET G, LOPEZ —SANCHEZ J F, SAHUQUILLO A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999(1): 57-61.
- [20] 国家环境保护局. 固体废物 腐蚀性测定 玻璃电极法: GB/T 15555.12-1995[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- [21] 中华人民共和国环境保护部. 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[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [22] 中华人民共和国环境保护部. 水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法: HJ 535-2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [23] 中华人民共和国环境保护部. 危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别: GB5085.6-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [24] 华南理工大学, 北京化工大学, 西南科技大学, 等. 波长色散X射线荧光光谱方法通则: JY/T 0569-2020[S]. 北京: 中华人民共和国教育部, 2020.
- [25] 吉林大学, 北京大学, 浙江大学, 等. 多晶体X射线衍射方法通则: JY/T 0587-2020[S]. 北京: 中华人民共和国教育部, 2020.
- [26] 天津大学, 华南理工大学, 扬州大学, 等. 扫描电子显微镜分析方法通则: JY/T 0584-2020[S]. 北京: 中华人民共和国教育部, 2020.
- [27] 中国标准化研究院. 一般固体废物分类与代码: GB/T 39198-2020[S]. 北京: 国家标准化管理委员会, 2020.
- [28] 刘津, 张军方, 王济, 等. 赤泥对电解锰渣中可溶性锰离子固化效果研究[J]. *地球与环境*, 2021, 49(4): 455-462.
- [29] 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.
- [30] DU B, ZHOU C B, LI X H, et al. A kinetic study of Mn(II) precipitation of leached aqueous solution from electrolytic manganese residues[J]. *Toxicological & Environmental Chemistry Reviews*, 2015, 97(3-4): 349-357.
- [31] SHU J C, WU Y H, DENG Y L, et al. Enhanced removal of Mn²⁺ and NH₄⁺-N in electrolytic manganese metal residue using washing and electrolytic oxidation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 270: 118798.
- [32] ZHANG G P, He J, GAMBRELL R P. Synthesis, characterization, and mechanical properties of red mud-based geopolymers[J]. *Transportation*

- research record, 2010, 2167(1): 1-9.
- [33] 李坦平, 周学忠, 曾利群, 等. 电解锰渣的理化特征及其开发应用的研究[J]. *中国锰业*, 2006(2): 13-16.
- [34] 金修齐, 黄代宽, 赵书哈, 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.
- [35] 黄煜斌, 钱觉时, 张建业, 等. 燃煤固硫灰渣混凝土路面材料研究[J]. *应用基础与工程科学学报*, 2011, 19(5): 767-775.
- [36] 汪子杰. 山东泗水董庄石膏矿矿床地质特征及成因分析[J]. *现代矿业*, 2019, 35(1): 5-9.
- [37] 申祖桢, 何兆益, 唐亮, 等. 水泥固化电解锰渣性能及机理研究[J]. *应用化工*, 2022, 51(10): 2933-2938+2941.
- [38] 肖震. 粉煤灰的表面改性及其去除水中氨氮的研究[D]. 苏州科技学院, 2008.
- [39] 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 Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2007, 42(5): 649-659.
- [40] SHU J C, LI B, CHEN M J, et al. An innovative method for manganese (Mn^{2+}) and ammonia nitrogen (NH_4^+-N) stabilization/solidification in electrolytic manganese residue by basic burning raw material[J]. *Chemosphere*, 2020, 253: 126896.
- [41] LIU X M, ZHANG N, YAO Y, et al. Micro-structural characterization of the hydration products of bauxite-calcination-method red mud-coal gangue based cementitious materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 428-438.
- [42] PHAIR J W, DEVENTER J. Effect of the Silicate Activator pH on the Microstructural Characteristics of Waste-Based Geopolymers[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2002, 66(1-4): 121-143.
- [43] 尚颖颖, 王新刚, 王孝妹. 甘肃华亭多原料浆气炉渣的特性研究[J]. *煤炭与化工*, 2022, 45(4): 135-138.
- [44] LI Y C, MIN X B, KE Y, et al. Utilization of red mud and Pb/Zn smelter waste for the synthesis of a red mud-based cementitious material[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 343-349.

(责任编辑: 金曙光)

Optimal ratio and effect analysis of solidified manganese and ammonia removal from electrolytic manganese residue treated with various solid wastes

LIANG Yuting^{1,2}, MENG Bangbang¹, LIN Ye², YUE Bo^{1,*}, HE Lili¹, KANG Zhipeng^{1,2}

1. Research Institute of Solid Waste Management, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China

*Corresponding author, E-mail: yuebo@craes.org.cn

Abstract In order to reduce the pollution of Mn^{2+} and NH_4^+-N in electrolytic manganese slag and achieve a variety of solid waste reduction treatment, three kinds of bulk solid wastes, including manganese slag, red mud and coal fly ash, were treated collaboratively, and a small amount of quick lime was added to prepare harmless consolidated body. The harmless effect was evaluated by water leaching method. The best treated consolidation was analyzed by BCR extraction, XRD and SEM. The results showed that, through orthogonal experiment and single factor optimization experiment, when the mass fraction of manganese slag, red mud, coal fly ash and quick lime in the consolidated body was 30%, 44%, 24% and 2% of the total mass of harmless consolidated body, respectively, the soluble Mn^{2+} concentration in the leaching solution decreased to $5.23 \mu g \cdot L^{-1}$, and the curing rate reached 99.99%. NH_4^+-N concentration decreased to $0.70 mg \cdot L^{-1}$, the removal rate reached 99.93%, $pH=8.86$, which could meet the "Comprehensive Sewage discharge Standard" (GB 8978-1996) the maximum allowable discharge concentration and the first-level standard limit. At the same time, the mass concentrations of Mn^{2+} and NH_4^+-N in the leaching solution all met the requirements of manganese slag utilization pollution control in "Technical Specification for Manganese Slag Pollution Control" (HJ 1241-2022), and can be used as alternative raw materials for the production of other building materials except cement. Red mud and quick lime provided alkalinity for the treatment system, and coal fly ash increases the gelling effect, making the harmless treatment effect good. The results of this study can provide a reference for cooperative harmless stabilization treatment of bulk solid waste.

Keywords electrolytic manganese slag; red mud; coal fly ash; harmless treatment