

# 赤泥对电解锰渣中可溶性锰离子固化效果研究

刘 津<sup>1,2</sup>, 张军方<sup>2,\*</sup>, 王 济<sup>1</sup>, 宁增平<sup>3</sup>

(1. 贵州师范大学 地理与环境科学学院, 贵阳 550025; 2. 贵州省环境科学研究设计院, 贵阳 550023;  
3. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

**摘要:** 为了探讨赤泥固化电解锰渣中可溶性锰离子的固化效果和可行性, 本文采用 X 射线衍射 (XRD)、电子扫描显微镜 (SEM) 和 X 射线荧光光谱 (XRF) 等分析手段, 对比评估了新鲜赤泥、陈旧赤泥 (堆放 1 年以上)、生石灰以及陈旧赤泥复合生石灰等固化剂在不同添加剂量下对电解锰渣中可溶性锰离子的固化效果, 并初步阐释了赤泥固化电解锰渣中可溶性锰离子的作用机理。结果表明, 新鲜赤泥的固化效果优于陈旧赤泥, 但差于生石灰; 当添加量为 30% 时, 新鲜赤泥对可溶性锰离子的固化率为 93.7%, 而陈旧赤泥仅为 58.6%。这种差异主要是由于陈旧赤泥在堆存过程中部分碱性物质流失所致。另外, 30% 陈旧赤泥复合 5% 生石灰时, 固化率可达 99.8%, 与 10% 生石灰固化效果相近, 表明利用赤泥取代部分生石灰同样可以取得较好的固化效果, 并且降低了固化成本。总之, 赤泥具有作为电解锰渣固化剂的潜力, 但考虑到电解锰渣和赤泥还存在其它的危害物质, 因此大规模利用时还需要综合评估其使用过程中是否会引发次生风险。

**关键词:** 电解锰渣; 可溶性锰离子; 赤泥; 生石灰; 固化率

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2021)04-0455-08 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2021.49.026

随着近几十年电解金属锰行业的不断发展, 我国目前露天堆存的电解锰渣超过 1.2 亿吨, 并且每年新排放电解锰渣量超过 1 000 万吨左右<sup>[1-2]</sup>。当前, 国内外关于电解锰渣固化稳定技术的研究主要包括石灰固化、水泥固化、粉煤灰固化等。如方选进<sup>[3]</sup>研究发现水泥添加比达到 25%~45% 时, 浸出液中锰浓度低于污水综合排放标准 (GB8978-1996), 锰被水化产物包裹或吸附。李昌新等<sup>[4]</sup>研究发现, 当硫化钙焙砂掺入量为 15%, 固化时间 3 h 时, 电解锰渣中锰等重金属的浸出浓度均低于污水综合排放标准 (GB8978-1996)。Zhou 等<sup>[5]</sup>评估了碱性固化剂生石灰和氢氧化钠对锰渣中可溶性锰的固化效果, 发现生石灰与电解锰渣质量比为 1:8 时, 锰的固化率可达到 99.98%, 固化后电解锰渣中锰的浸出浓度低于污水综合排放标准 (GB8978-1996)。杜兵等<sup>[6]</sup>对比了氧化钙、氧化镁、磷酸盐独立使用及其与碳酸氢钠和磷酸钠联合使用固化电解锰渣中可溶性锰的效果, 发现添加 10% MgO 时, 对可溶性锰的固化效率可达到 100%。可见, 目前

电解锰渣中可溶性锰离子的固封主要通过加入碱性材料来实现, 主要反应机理为:  $Mn^{2+}$  在碱性条件下与  $OH^-$  反应生成  $Mn(OH)_2$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $MnO_2$ 、 $MnOOH$  等难溶于水的物质<sup>[7]</sup>。总体而言, 目前电解锰渣的稳定固定化技术大都仍处于实验室研究阶段, 技术不够成熟, 存在处理成本高、工艺复杂等问题。“以废治废, 以渣治渣”无疑是研发针对电解锰渣的新型固定剂的新方向。

我国是氧化铝生产大国, 氧化铝生产过程中会产生大量的强碱性固体废弃物—“赤泥”。据估计, 每生产 1 吨氧化铝就会产生 0.7~1 吨赤泥<sup>[8-10]</sup>, 全世界每年产生约 1.2 亿吨赤泥<sup>[11]</sup>。赤泥中的碱包含可溶性碱与化学结合碱, 其中可溶性碱 (又称自由碱) 是赤泥碱性的重要组成部分。赤泥中的可溶性碱在水中以  $OH^-$  的形式存在, 易与锰离子反应, 生成沉淀, 有效固定电解锰渣中可溶性锰离子。化学结合碱以稳定矿物相形式赋存在赤泥中, 可与氢离子反应, 提升电解锰渣渗滤液 pH<sup>[12]</sup>。可见, 赤泥具有稳定固定可溶性锰离子的潜力。因此, 为了科

收稿日期: 2020-07-12; 改回日期: 2020-12-03

基金项目: 贵州省社发攻关项目 (黔科合 [2016] 支撑 2804 号); 贵州省 2015 年度高层次创新型人才培养计划项目; 2018 年度贵州省生态环境厅科技基金项目。

第一作者简介: 刘津 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为固体废物处置与资源化技术。E-mail: a1131264199@qq.com.

\* 通讯作者: 张军方 (1979-), 男, 研究员, 博士, 研究方向为污染物环境行为及其控制。E-mail: 7385969@qq.com.

学深入地研究和评估赤泥基质固化剂稳定固定电解锰渣中可溶性锰离子的效果,论证其“以废治废”的可行性。本论文对比了新鲜、陈旧拜耳法赤泥与生石灰及其复合固化剂等不同掺入量对电解锰渣中的可溶性锰离子的固化效果,确定了赤泥的最佳掺入量,探讨了固化反应机理。研究成果有望为解决电解锰渣长期堆放所带来的区域环境污染问题和提升赤泥的资源化综合利用等方面提供新的思路。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料与预处理

电解锰渣样品:贵州松桃苗族自治县某电解锰渣渣库,外观呈黑糊状,偏酸性。电解锰渣样品带回实验室后,经自然风干、研磨,过100目筛,备用。

赤泥样品:贵州贵阳市某氧化铝公司赤泥堆场,为拜耳法赤泥(一种用苛性碱溶液溶出铝土矿的氧化铝生产方法产生的固体废物,外观呈红色粉泥状)。其中,新鲜赤泥样品取自出渣口,强碱性。陈旧赤泥样品取自在赤泥堆场堆放1年以上、表层10 cm以下。赤泥样品经自然风干、研磨,过100目筛,备用。

生石灰:市售生石灰,有效氧化钙含量约43.6%。

### 1.2 实验方法

(1) 电解锰渣的固化稳定实验。称取100 g锰渣干样品,将固化剂分别按照一定比例与电解锰渣样品充分混合,均加入20 mL去离子水充分混匀,搅拌12 h后,静置24 h,每组实验设置3个平行实验,未加固剂样品作为空白对照。

选用新鲜赤泥、陈旧赤泥、生石灰、陈旧赤泥复合生石灰作为固化剂对电解锰渣中可溶性锰进行固定,具体添加量见表1。

(2) 电解锰渣固化前后可溶性锰浸提实验与检

测方法。按GB 5086.1—1997《固体废物浸出毒性浸出方法—翻转法》<sup>[13]</sup>,提取浸出液,参照GB/T 5750.6—2006生活饮用水标准检验方法—金属指标<sup>[14]</sup>测定浸提液中锰离子浓度。

(3) 电解锰渣固化前后和赤泥的矿物学特征分析。采用X射线衍射仪(XRD)对电解锰渣固化前后矿物组分进行分析,测试条件:工作电压40 kV、电流300 mA;Cu靶K $\alpha$ 辐射( $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ ),并以石墨单色器滤波;扫描角度范围为 $5^\circ\sim 70^\circ$ ,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ ;采用扫描电子显微镜(SEM)观察赤泥的微观结构形貌。XRF分析采用便携式XRF分析仪,型号为F2-9000,测试过程:在5 MPa压力下保持60 s,包覆一层麦拉膜后置于PXRF探头上,时间设置120 s。

### 1.3 质量控制及数据处理方法

本研究中浸出数据使用Excel 2016进行整理及计算;XRD数据使用Jade 6.0进行分析;实验数据绘图使用Origin 2017完成。实验采用加标及有证样品进行实验,确保加标回收率在80%~120%之间,有证样品测定值在标准要求范围内,平行实验3~6次,以平均值 $\pm$ 标准差的形式作为分析结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电解锰渣及赤泥的理化性质

#### 2.1.1 电解锰渣理化性质

电解锰渣呈弱酸性,其pH在5.4左右。X射线荧光光谱仪(XRF)分析结果显示电解锰渣中总锰含量达 $1.18\times 10^4\ \text{mg}/\text{kg}$ ,并且含有不同含量的Pb、Zn、Fe、Se、Rb、Sr、Zr、Mo等金属元素(表2)。X射线衍射(XRD)分析结果如图1所示,电解锰渣中主要含有石英、石膏、方解石、硫酸锰( $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸锰氨( $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、黑钙锰矿氧化物( $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ )等矿物。陈红亮等<sup>[15]</sup>通过XRD研究发现电解锰渣中锰主要以可溶化合物硫酸锰、硫酸锰氨等形式存在,这与我们的研究结果

表1 固化剂种类与添加量

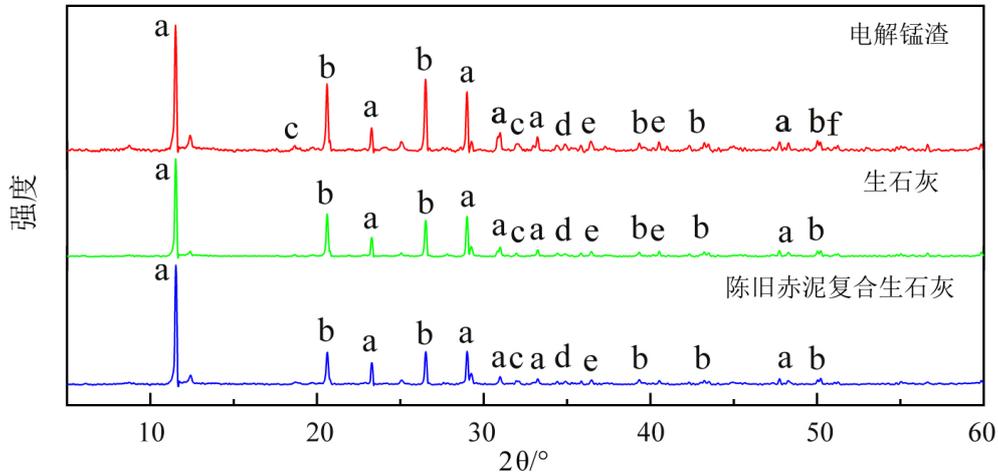
Table 1 Types and dosages of solidification agents for soluble manganese in electrolytic manganese slag

名称	物理状态	每100 g 电解锰渣中固化剂的添加量
新鲜赤泥	固体	5%(5 g)、10%(10 g)、15%(15 g)、20%(20 g)、25%(25 g)、30%(30 g)
陈旧赤泥	固体	5%(5 g)、10%(10 g)、15%(15 g)、20%(20 g)、25%(25 g)、30%(30 g)
生石灰	固体	1%(1 g)、2%(2 g)、3%(3 g)、4%(4 g)、5%(5 g)、6%(6 g)、7%(7 g)、8%(8 g)、9%(9 g)、10%(10 g)
陈旧赤泥(30 g)复合生石灰 <sup>a</sup>	固体	1%(1 g)、2%(2 g)、3%(3 g)、4%(4 g)、5%(5 g)、6%(6 g)、7%(7 g)、8%(8 g)、9%(9 g)、10%(10 g)

注: a—每100 g 电解锰渣中加固剂量陈旧赤泥(30 g)和不同剂量生石灰。

表 2 电解锰渣的 XRF 分析  
Table 2 XRF analysis of electrolytic manganese slag

项目	Pb	Zn	Mn	Fe	Se	Rb	Sr	Zr	Mo
含量	29±11	33±15	11 800±100	9 069±326	10±6	41±6	147±9	84±8	9±6



a-石膏, b-石英, c-硫酸锰铵, d-硫酸镁铵, e-黑钙锰矿氧化物, f-硫酸锰

图 1 电解锰渣、生石灰和陈旧赤泥复合生石灰的 XRD 衍射图

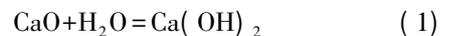
Fig. 1 XRD patterns of electrolytic manganese slag, quicklime and mixture of quicklime and old red mud

一致。电解锰渣的酸性浸出实验结果表明电解锰渣中可溶性锰离子浸出量平均值为  $1\ 208.00 \pm 317.83\ \text{mg/L}$  ( $n=6$ )，是 GB8978-1996《污水综合排放标准》<sup>[16]</sup> 的 600 倍。若露天堆放电解锰渣，大量的可溶性锰将以二价锰离子的形式进入渗滤液，对堆场周边生态环境和居民健康构成潜在威胁。

2.1.2 赤泥矿物组分特征与微区形貌

赤泥的 X 射线衍射 (XRD) 分析结果 (图 2) 显示赤泥中主要含有黏土矿物、高岭石、方解石、斜方石、珍珠岩、赤铁矿、钙霞石等矿物，其中钙霞石占比较大 (图 1)。因钙霞石是赤泥中的主要矿物，属碱性矿物，所以 SEM 图中的分析点 EDS Spot3 打在

赤泥矿物中的钙霞石上 (图 3)，EDS 分析显示 (图 3 (EDS Spot3)、图 4) 赤泥中含有大量 C、O、Na、Al、Fe、Si 等化学元素。赤泥的 (XRF) 分析结果如表 3 所示，赤泥中主要含有  $\text{CO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  等氧化物，其中  $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  等属于碱性氧化物，是赤泥碱性的重要组成部分，易溶于水，反应生成相应的碱性水化合物 (如式 1 和式 2 所示)



2.2 单一固化剂对电解锰渣中可溶性锰离子的固化效果

石灰、新鲜赤泥、陈旧赤泥三种固化剂不同添加剂量对电解锰渣中可溶性锰离子的固化效果如

表 3 赤泥的 XRF 分析  
Table 3 XRF analysis of red mud

项目	$\text{CO}_2$	N	$\text{Na}_2\text{O}$	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$
含量	48.095	0.534 6	0.618 3	0.587	13.993 1	19.354 7	0.065 1
项目	Cl	$\text{K}_2\text{O}$	CaO	$\text{TiO}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	MnO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
含量	0.009	1.483 9	4.520 2	1.321	0.011 8	0.012 9	5.434 7
项目	$\text{SO}_3$	CuO	ZnO	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	$\text{SeO}_2$	Br	$\text{Rb}_2\text{O}$
含量	3.789 3	0.007 6	0.005 5	0.002 4	0.001 5	0.000 6	0.003 2
项目	$\text{Y}_2\text{O}_3$	SrO	$\text{ZrO}_2$	NiO	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	BaO	PbO
含量	0.004 1	0.064 9	0.035 9	0.004 9	0.006 9	0.026 8	0.003 9

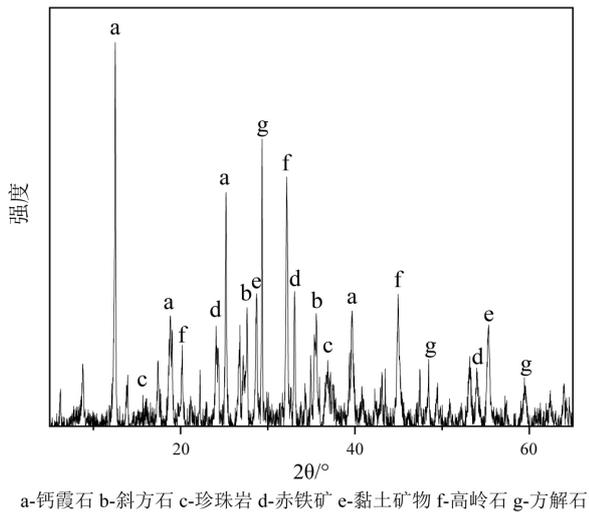


图2 赤泥的XRD图谱

Fig. 2 XRD pattern of red mud

图5所示。结果显示,电解锰渣中可溶性锰离子浓度平均值为1 208 mg/L ( $n=6$ ),随着三种固化剂添加量的增加,电解锰渣中可溶性锰离子含量都呈下降趋势,而固化率呈上升趋势。在添加量为30%时,新鲜赤泥固定电解锰渣后的浸提液中残余可溶性锰离子含量为74.6 mg/L,固化率为93.7%;与之相比,陈旧赤泥固定电解锰渣后的浸提液中残余可

溶性锰离子浓度仍高达490.0 mg/L,固化率仅为58.6%。可见,新鲜赤泥较陈旧赤泥的固化效果更好,这是因为新鲜赤泥中的自由碱含量大于陈旧赤泥<sup>[17]</sup>,新鲜赤泥浸出液pH为12.81~13.43,陈旧赤泥浸出液pH为10.29~11.83。生石灰添加量为5%时,浸提液中残余锰离子浓度为53.9 mg/L,固化率为96%,继续增加生石灰添加量,对电解锰渣的固化效果提升较小,当生石灰添加量达到10%时,固化率为99.4%。这与前人的研究结果基本一致,如罗乐等<sup>[18]</sup>利用生石灰固化电解锰渣,当生石灰添加量达10%时,浸出液中的 $Mn^{2+}$ 浓度为2.60 mg/L,固化率达99.8%。王积伟等<sup>[19]</sup>发现当生石灰添加量为12.5%时,锰的固化率可达99%。

新鲜赤泥与陈旧赤泥对电解锰渣的固化效果对比:在0~30%的添加剂量范围内,新鲜赤泥、陈旧赤泥对电解锰渣可溶性锰离子的固化效果均随着添加剂量的增加呈上升趋势,在30%时固化效果最佳;相对于陈旧赤泥,新鲜赤泥的固化效果更好,其中,当添加剂量为30%时,新鲜赤泥对电解锰渣中可溶性锰的固化率比陈旧赤泥高35.1%。主要原因在于,拜耳法工艺过程中添加氢氧化钙进行预脱硅处理,并在高温高压下利用苛性碱溶出铝土矿中的氧化铝,经矿浆稀释和沉降分离后的固体废物为

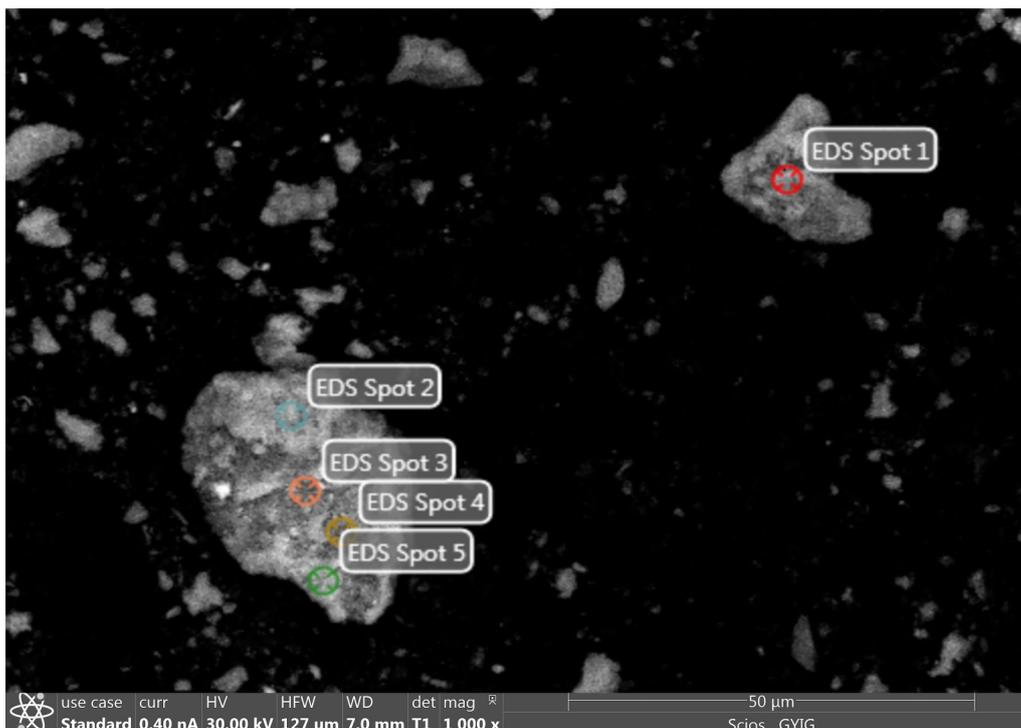


图3 赤泥的SEM照片

Fig. 3 SEM photo of red mud

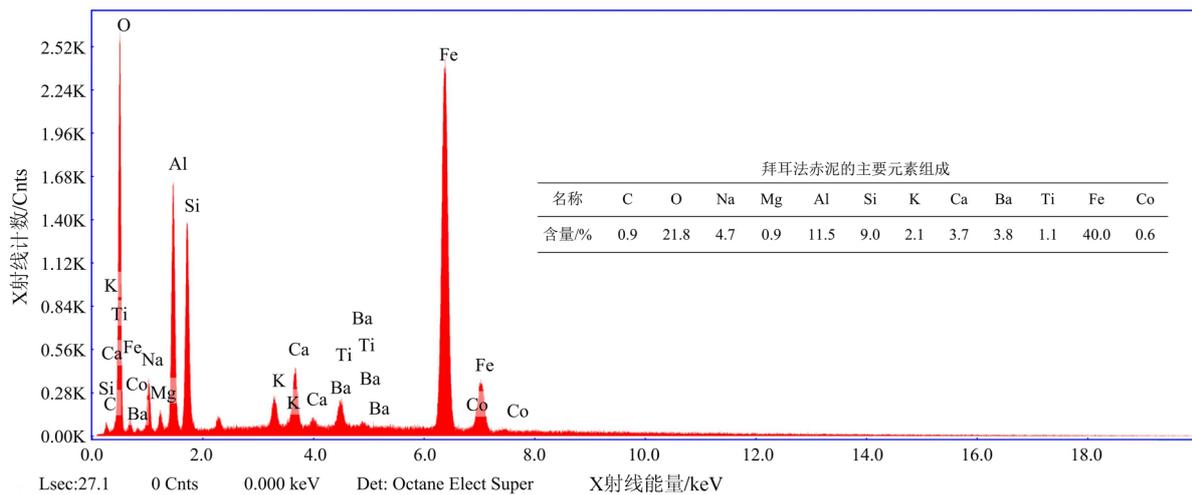


图4 赤泥的EDS分析

Fig. 4 EDS analysis of red mud

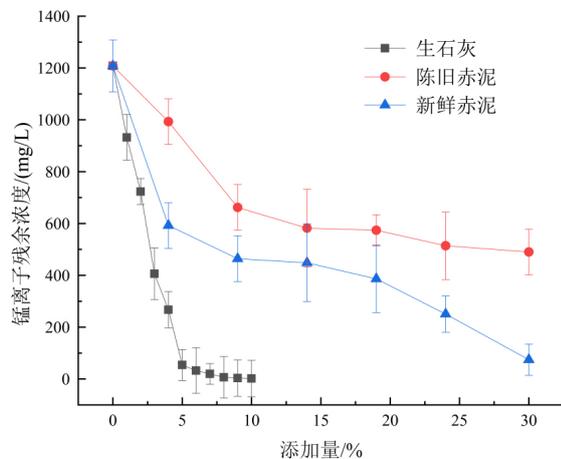


图5 多种固化剂固化效果对比

Fig. 5 Comparison of curing effects of various curing agents

赤泥<sup>[20]</sup> 因此新鲜赤泥含有大量的可溶性碱。而对于电解锰渣中可溶性锰离子的去除,可溶性碱及碱液占主导因素,锰离子在碱性条件下与 $\text{OH}^-$ 发生反应,生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 在氧气的作用下生成稳定且难溶于水的 $\text{MnO}_2$ 。而陈旧赤泥在长期堆存过程中,受雨水淋滤的影响,其中的部分可溶性碱或碱溶液随渗滤液排出而发生损失,使得其中与锰离子发生反应的有效组分含量降低,从而降低了对锰离子的固化效果。陈红亮等<sup>[21]</sup>研究了拜耳法赤泥对废水中 $\text{Mn}^{2+}$ 的吸附性能,分析了pH、温度、赤泥投入量、吸附时间等因子对吸附效果的影响,发现当 $\text{pH} < 8.5$ 时,主要以赤泥颗粒表面阳离子与 $\text{Mn}^{2+}$ 的交换吸附为主,当 $\text{pH} > 8.5$ 时,主要是赤泥

中羟基化铁、铝氢氧化物与 $\text{Mn}^{2+}$ 作用形成表面络合物的化学吸附为主<sup>[22]</sup>。

新鲜赤泥与生石灰固化效果对比,二者仅相差2.3%,这是由于二者均是以 $\text{OH}^-$ 去沉淀可溶性锰离子,所以去除效果很好且相差不大。但考虑到赤泥属于固体废物,无需购买,而且利用赤泥固定电解锰渣,有利于消纳赤泥,促进铝化工的发展,而生石灰需要购买,大量使用成本较高,因此,从节约治理成本和保护生态环境的角度,利用赤泥代替生石灰是双赢的选择。

## 2.3 老赤泥复合生石灰固化锰渣效果

### 2.3.1 添加量的影响对比

尽管新赤泥比陈旧赤泥对电解锰渣的固化效果更好,但是考虑到目前存在大量堆存的陈旧赤泥,从消纳库存赤泥和促进铝化工产业发展的角度,本文重点考察陈旧赤泥和陈旧赤泥复合生石灰作为固化剂固化电解锰渣的效果。由图6可知,当电解锰渣添加30%陈旧赤泥时,固化率仅为58.6%;当30%陈旧赤泥与1%生石灰复合时,此时固化率为48%,固化率反而降低了10.6%。这可能是因为此时pH相对较低,反应以物理吸附为主,而生石灰的水化产物具有比表面积较大、晶粒小、微孔道多等特点,它们吸附或包裹了一部分赤泥,进而降低了固化效果<sup>[23-24]</sup>。陈旧赤泥复合生石灰固化剂随着生石灰添加量的增加,pH逐渐升高,此时可溶态锰离子的固化反应以化学吸附为主,固化率逐渐提高;当30%陈旧赤泥复合5%生石灰时,对电解锰渣中可溶态锰离子的固化率达99.8%,残余锰

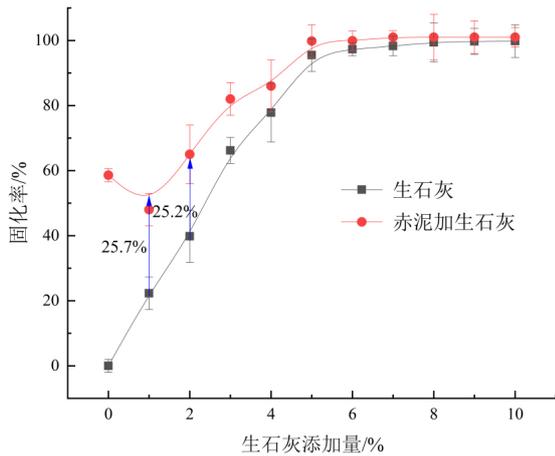


图6 30%陈旧赤泥复合生石灰与生石灰固化效果对比  
Fig.6 Comparison of solidification effect between 30% old red-mud plus quick lime composite and quick lime

离子的浓度仅为 1.84 mg/L, 低于国家排放标准<sup>[16]</sup> 这与仅添加 10% 的生石灰固化效果相同。

由图 6 可知, 当生石灰添加量低于 5%, 复合加入 30% 的陈旧赤泥, 能够大幅提升对电解锰渣中可溶性锰离子的固化效果; 而当生石灰添加量高于 5% 时, 复合加入 30% 的陈旧赤泥对固化效果提升影响较小。如当仅添加 1% 生石灰作为固化剂时, 电解锰渣中可溶性锰离子的固化率仅为 22.3%, 而在 30% 陈旧赤泥复合 1% 生石灰时, 电解锰渣中可溶性锰离子固化率为 48%, 此时赤泥占主导作用, 固化率提高了 25.7%。当仅添加 2% 生石灰时, 对可溶性锰离子的固化率为 39.8%, 而 30% 陈旧赤泥与 2% 生石灰复合时, 对可溶性锰离子的固化率提升为 65%, 此时陈旧赤泥与生石灰呈协同作用, 固化率提高了 25.2%。而后随着生石灰添加量的继续增加,

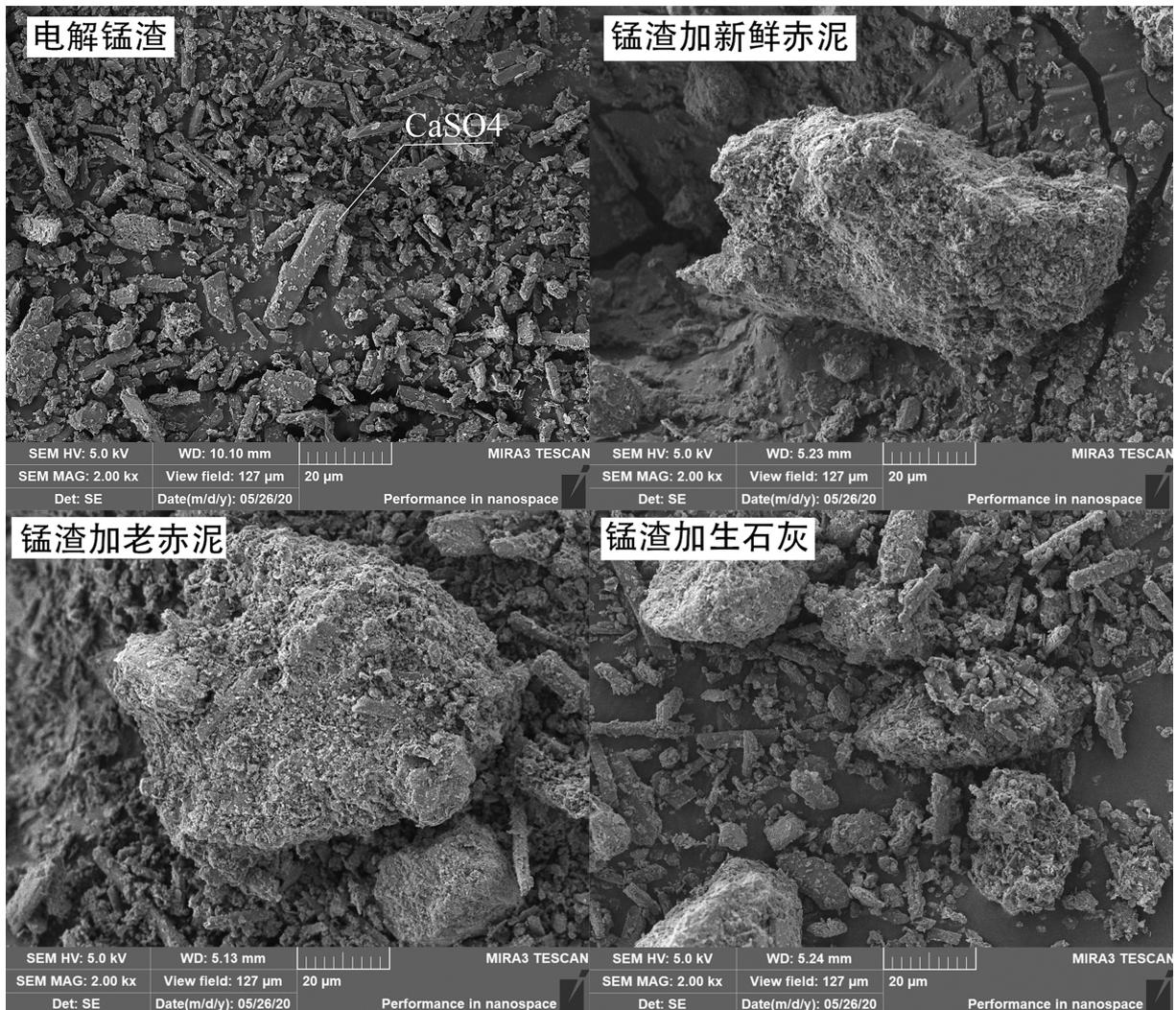
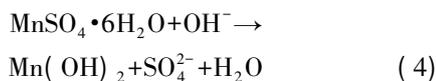
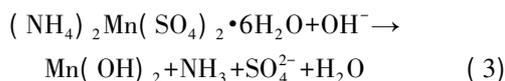


图7 电解锰渣固化过程中的SEM图  
Fig.7 SEM image during solidification of electrolytic manganese slag

两者固化率均趋于 99%。

## 2.4 电解锰渣固化过程的机理分析

图 1 给出了生石灰、陈旧赤泥复合生石灰固化电解锰渣前后的 XRD 图谱。由固化前电解锰渣 XRD 图谱(图 1(电解锰渣))可以看出,在  $10^\circ \sim 20^\circ$ 、 $30^\circ \sim 35^\circ$  之间,  $c$  点有细小的特征峰,经过软件 Jade 分析,其为矿物相  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,而在图 1(生石灰)与图 1(陈旧赤泥复合生石灰)中, $10^\circ \sim 20^\circ$  中  $c$  点特征峰几乎消失, $30^\circ \sim 35^\circ$  中点特征峰强度减弱。同样地,经过对比可以看出,经过固化后,矿物相  $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的特征峰消失,主要原因是浆液体系下固结体中存在大量可溶性  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$  等,根据难溶物沉淀溶解平衡常数, $\text{CaSO}_4$  溶度积  $K_s = 7.10 \times 10^{-5}$ , $\text{CaCO}_3$  溶度积  $K_s = 4.96 \times 10^{-9}$ , $\text{Mn}(\text{OH})_2$  溶度积  $K_s = 4 \times 10^{-14}$ , $K_{(\text{Mn}(\text{OH})_2)} < K_{(\text{CaCO}_3)} < K_{(\text{CaSO}_4)}$ ,电解锰渣中  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的锰离子与  $\text{OH}^-$  发生反应,首先生成  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  沉淀(式 3、式 4)。图 7 电解锰渣固化前后 SEM 图表明,分别加入赤泥(新、旧)以及生石灰后,电解锰渣中的柱状、条状颗粒( $\text{CaSO}_4$ )在  $20 \mu\text{m}$  倍数下逐渐减少,这是因为  $\text{CaSO}_4$  在  $\text{OH}^-$  以及  $\text{CO}_2$  作用下逐渐向  $\text{CaCO}_3$  转化,最终达到溶解平衡(式 5)。



## 2.5 应用前景初步讨论

对电解锰渣的无害化处理成本进行估算,在实际工程中赤泥的运输成本需根据实际运输距离确定,此处设生石灰的购买费用为  $a$  元/吨,设赤泥的

运输成本为  $Xa$  元/t。处理 1 吨电解锰渣,根据 2.3.1 节的最优固化效果配比,以生石灰为固化剂处理成本为  $0.1a$  元,添加陈旧赤泥复合生石灰固化剂处理成本为  $(0.3X+0.05)a$  元,当  $X < 1/6$  时,使用复合固化剂的处理成本小于生石灰的处理成本(表 4)。

表 4 电解锰渣处理成本估算

Table 4 Estimation of treatment cost of electrolytic manganese slag

序号	处理方式	处理成本/元
1	添加 10% 生石灰	$0.1a$
2	添加 30% 陈旧赤泥复合 5% 生石灰	$(0.3X+0.05)a$
当 $0.1a = (0.3X+0.05)a$ 时, $X = 1/6$		

电解锰渣经无害化处理后,处理后的固结体采用《电解锰行业污染防治可行性技术指南》<sup>[25]</sup>中指出的方法进行资源化利用,电解锰渣可以用来制砖,实验中处理后的固结体添加量  $\geq 30\%$ 、水泥  $10\% \sim 15\%$ 、石硝  $5\% \sim 8\%$ 、砂石  $47\% \sim 55\%$ ,具体优化参数有待进一步研究。

## 3 结论

1) 单一固化剂对电解锰渣中可溶性锰离子的固化效果表现为:新鲜赤泥的固化效果优于陈旧赤泥,但差于生石灰;同样的固化效果所需的固化剂用量,新鲜赤泥远高于生石灰。

2) 陈旧赤泥复合生石灰能够有效固定电解锰渣中的可溶性锰离子,其中当 30% 陈旧赤泥复合 5% 生石灰时,对电解锰渣中可溶性锰离子的固化率可达 99% 以上。

3) 研究初步表明利用赤泥固化电解锰渣中可溶性锰离子是可行的,利用赤泥代替生石灰,可以大幅降低对电解锰渣的处理成本,同时有望消纳大量赤泥,降低其对生态环境的影响。

## 参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] 陈友莲. 污染矿区利益相关者共同治理原则内容和实现路径: 以西南地区“锰三角”为例[J]. 现代农业, 2016(2): 83-85.
- [3] 方选进. 电解锰渣及其复合胶凝材料的环境特性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
- [4] 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.
- [5] Zhou C, Wang J, Wang N. Treating electrolytic manganese residue with alkaline additives for stabilizing manganese and removing ammonia[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2013, 30(11): 2037-2042.
- [6] 杜兵,汝振广,但智钢,等. 电解锰渣处理处置技术及资源化研究进展与展望[J]. 桂林理工大学学报, 2015, 35(1): 152-159.
- [7] 母维宏,周新涛,黄静,等. 电解锰渣中 Mn 和  $\text{NH}_3\text{-N}$  固化/稳定化处理研究现状及展望[J]. 现代化工, 2020, 40(4): 17-21.
- [8] 许国栋,敖宏,余元冠. 可持续发展背景下世界铝业发展现状、趋势及我国的对策[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 2040-2051.
- [9] Xue S, Kong X, Zhu F, et al. Proposal for management and alkalinity transformation of bauxite residue in China[J]. Environmental Science and

- Pollution Research , 2016 , 23( 13) : 12822-34.
- [10] Zhu F , Li Y , Xue S , et al. Effects of iron-aluminium oxides and organic carbon on aggregate stability of bauxite residues [J]. Environmental Science and Pollution Research , 2016 , 23( 9) : 9073-9081.
- [11] 高卫国 , 黄益宗 , 雷鸣. 添加堆肥和赤泥对土壤生物有效性 Cd 和 Zn 的影响 [J]. 环境工程学报 , 2008( 1) : 78-82.
- [12] 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.
- [13] 国家环境保护局. GB5086. 1-1997 固体废物浸出毒性浸出方法—翻转法 [S]. 北京: 中国标准出版社 , 1997.
- [14] 中华人民共和国卫生部. GB/T5750. 6-2006 生活饮用水标准检验方法—金属指标 [S]. 北京: 中国标准出版社 , 1985.
- [15] 陈红亮 , 龙黔 , 舒建成 , 等. 碳酸盐对电解锰渣中可溶性锰固定和硫酸钙转化的研究 [J]. 工业安全与环保 , 2017 , 43( 5) : 81-84+89.
- [16] 国家环境保护部. GB8978-1996 污水综合排放标准 [S]. 北京: 中国标准出版社 , 1998.
- [17] Gomes H I , Mares W M , Rogerson M , et al. Alkaline residues and the environment: A review of impacts , management practices and opportunities [J]. Journal of Cleaner Production , 2016 , 112( 4) : 3571-3582.
- [18] 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.
- [19] 王积伟 , 周长波 , 杜兵 , 等. 电解锰渣无害化处理技术 [J]. 环境工程学报 , 2014 , 8( 1) : 329-333.
- [20] Pontikes Y , Angelopoulos G N. Bauxite residue in cement and cementitious applications: Current status and a possible way forward [J]. Resources Conservation & Recycling , 2013 , 73: 53-63.
- [21] 陈红亮 , 赵荣飞 , 李琳 , 等. 拜耳法赤泥吸附废水中  $Mn^{2+}$  和  $NH_4^+$  的研究 [J]. 环境科学与技术 , 2015 , 38( 6) : 161-166+171.
- [22] Lackovic K , Wells J D , Johnson B B , et al. Modeling the adsorption of Cd ( II) onto kaolinite and Muloorina illite in the presence of citric acid [J]. Journal of Colloid and Interface Science , 2004 , 270( 1) : 86-93.
- [23] 慕容春 , 罗乐 , 徐初阳 , 等. 不同消解方法对定量研究样品中有毒有害元素的影响 [J]. 现代化工 , 2012 , 32( 8) : 112-115.
- [24] 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.
- [25] 中国环境保护部. 000014672/2014-01265. 电解锰行业污染防治可行技术指南( 试行) [S]. 北京: 中国生态环境保护办公厅 , 2014.

## Study on the Solidification Effect of Red-mud on Soluble Manganese Ions in Electrolytic Manganese Slag

LIU Jin<sup>1,2</sup> , ZHANG Junfang<sup>2</sup> , WANG Ji<sup>1</sup> , NING Zengping<sup>3</sup>

( 1. Guizhou Normal University , School of Geography and Environmental Science , Guiyang 550025 , China; 2. Guizhou Environmental Science Research and Design Institute , Guiyang 550023 , China; 3. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550081 , China)

**Abstract:** This study explored the solidification effect and feasibility of red mud on  $Mn^{2+}$  of electrolytic manganese slag , and X-ray diffraction ( XRD) , scanning electron microscope ( SEM) and X-ray fluorescence spectroscopy ( XRF) and other analytical methods were used. Fresh red-mud , old red-mud ( stacked for more than one year) , quicklime , composite of old red-mud and quicklime at different dosages were tested for their solidification effects , and a preliminary explanation on the mechanism of  $Mn^{2+}$  solidification by red-mud was presented. The results show that the solidification effect of fresh red mud is better than that of old red mud , but worse than quicklime; when the addition amount of the fresh red mud is 30% , the solidification rate of  $Mn^{2+}$  is 93. 7% , while the solidification rate with the same addition amount of old red mud is only 58. 6% , the loss of some alkaline substances during the storage of old red mud may explain the difference. In addition , when 30% old red mud is combined with 5% quicklime , the solidification rate of  $Mn^{2+}$  can reach 99. 8% , which is similar to the solidification effect of 10% quicklime , indicating that using red mud to replace part of the quicklime can also achieve comparative solidification effects and reduce the solidification costs. In short , red mud has the potential as a solidifying agent for electrolytic manganese slag , but considering that there are other hazardous substances in electrolytic manganese slag and red mud , it is necessary to comprehensively evaluate whether it will cause secondary risks before large-scale use.

**Key words:** electrolytic manganese slag; soluble manganese ions; red-mud; quick lime; solidification rate