

陆红雨,程红光,Gratien Twagirayezu,等.生物炭辅助湿法球磨锰渣增效吸附 Sb(V) [J]. 中国环境科学, 2024,44(7):3741-3748.

Lu H Y, Cheng H G, Gratien Twagirayezu, et al. Synergistic adsorption of Sb(V) using wet ball milling of manganese slag supported by biochar [J]. China Environmental Science, 2024,44(7):3741-3748.

生物炭辅助湿法球磨锰渣增效吸附 Sb(V)

陆红雨^{1,2},程红光^{1*},Gratien Twagirayezu^{1,2},房鑫^{1,2},黄銓岚^{1,3},邓林波^{1,2},吉波^{1,3} (1.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,贵州 贵阳 550081; 2.中国科学院大学,北京 100049; 3.长江大学资源与环境学院,湖北 武汉 430100)

摘要: 为提高废弃物锰渣 Sb(V) 吸附效能,推动锰渣资源化利用,将生物炭和锰渣 1:1 混合辅助湿法球磨技术制备了球磨炭基锰渣复合材料(QBM),并结合材料理化性质、浸出毒性和 Sb(V) 吸附性能进行探讨.结果表明,在固液比(材料:去离子水)1:6,转速 150r/min 室温持续 8h 湿法球磨下,复合材料 pH 值、电导率、阳离子交换容量和粒径各降低了 9.7%、64%、15%、71%,同时 Zeta 电位更负,由 -15mV 降至 -21mV ($P < 0.05$).同时,湿法球磨将锰渣中锰离子和氨氮的浸出分别由 415mg/L 和 82mg/L 降至《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)一级标准 2mg/L 和 15mg/L 以下,提高了复合材料安全性.此外,球磨将复合材料 Sb(V) 去除率从 32% 提升至 81% ($P < 0.05$),增强了复合材料吸附性能.最后,本研究揭示了湿法球磨通过改善材料理化性质提高 Sb(V) 吸附性能和安全性影响规律,显示出生物炭辅助湿法球磨锰渣增效吸附 Sb(V) 在治理环境锑污染领域的应用潜力,为资源化利用锰渣和缓解锰渣堆存带来的环境污染问题提供了理论支撑.

关键词: 生物炭; 锰渣; 湿法球磨; 浸出; 吸附; 锑

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2024)07-3741-08

DOI:10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20240016.023

Synergistic adsorption of Sb(V) using wet ball milling of manganese slag supported by biochar. LU Hong-yu^{1,2}, CHENG Hong-guang^{1*}, GRATIEN Twagirayezu^{1,2}, FANG Xin^{1,2}, HUANG Sheng-lan^{1,3}, DENG Lin-bo^{1,2}, JI Bo^{1,3} (1.State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081,China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.College of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan 430100, China). *China Environmental Science*, 2024,44(7): 3741~3748

Abstract: This study used wet ball milling to synthesize ball-milled biochar-based manganese slag composites (QBM) with a 1:1 ratio of biochar to manganese slag. The goal was to improve the adsorption efficiency of Sb(V) and the resource utilization of waste manganese slag. Herein, physicochemical properties, leaching toxicity, and Sb(V) adsorption properties of the composite materials were discussed. The composite materials exhibited a reduction of 9.7%, 63.9%, 15.2%, and 70.9% in pH value, conductivity, cation exchange capacity, and particle size, respectively, after being wet ball milled at room temperature for 8 hours with a solid-liquid ratio of 1:6 and a rotation speed of 150r/min. Zeta potential significantly increased ($P < 0.05$) between -15 and -21mV. Ball milling effectively reduced the leaching of manganese ions and ammonium nitrogen in the manganese slag from 415mg/L to 2mg/L and 82mg/L to 15mg/L, respectively, which is the levels below the standard "Integrated Wastewater Discharge Standard" (GB8978-1996). Moreover, the Sb(V) removal rate significantly increased from 31.86% to 80.98% ($P < 0.05$). Wet ball milling improved Sb(V) adsorption efficiency and safety by enhancing the physicochemical properties of materials. This study suggests that biochar-assisted wet ball milling of manganese slag can effectively mitigate Sb(V) antimony pollution in the environment. This provides the idea that manganese slag can be used as a resource to reduce environmental pollution.

Key words: biochar; manganese slag; wet ball milling; leaching; adsorption; antimony

锑是一种全球关注的有毒致癌类金属^[1-2],它被欧盟和美国环境保护局视为优先关注的污染物^[3].在环境系统中,Sb 可以显示为四种价态(-3、0、+3 和 +5),但主要以两种氧化态(+3 和+5)存在.在相对有毒的环境中,它通常以[Sb(OH)₆]⁻即 Sb(V)的形式出现,在缺氧环境中,通常以[Sb(OH)₃]⁺即 Sb(III)的形式出现^[4-5].近年来,锑矿开采和锑化合物的广泛使用,导

致诸多地区水体环境均受到不同程度的锑污染.据报道,贵州独山地区水体锑浓度高达 263.0 μ g/L^[6],湖南锡矿山地下水体中锑浓度达 23.0mg/L^[7],分别超出中国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)规

收稿日期: 2023-11-15

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1807700)

* 责任作者, 副研究员, chenghongguang@vip.gyig.ac.cn

定限值 $5\mu\text{g/L}$ 52.6 和 4600 倍^[8],污染形势触目惊心. 污染水体中的锑随着地表径流和渗滤等途径逐渐向周边土壤、地上植物等渗透、迁移,甚至通过食物链在人体中富集,给人体健康造成潜在风险^[9].因此,阻控污染水体中锑向周边介质迁移成为修复锑污染进程中的首要任务.

目前针对水体锑污染治理的方法主要包括沉淀法、离子交换法、电化学、氧化还原法等^[10-12]. 相比上述方法,吸附法因工艺简单,技术要求低在实际应用中得以广泛推广.然而,尽管近年来利用吸附法移除水体中锑的研究屡见报告^[13-15],但寻求价格低廉,制作方便,吸附性能优越的吸附材料依然是水体锑污染治理的瓶颈.近年来,生物炭作为一种新型的重金属吸附材料受到全世界诸多领域的关注^[16-18].高温裂解制备而成的生物炭,吸附能力强,制作成本低,在诸多移除水体重金属污染的研究中表现优越.但是,由于生物炭碱性和表面负电荷等特性,对 Sb(V) 等阴离子团重金属吸附性能一般^[18-20],无法达到预期效果.因此,为了进一步优化生物炭对 Sb(V) 去除性能,许多研究人员采用锰氧化物、铁氧化物和镧氧化物等金属氧化物对生物炭进行了改性,发现金属氧化物改性显著提高了生物炭对锑的吸附性能(表 1).然而,上述诸多方法在改性过程中基本上都是使用金属氧化物,费用昂贵.调查发现,我国的电解锰行业每年约产生 1000 万 t 的电解锰渣^[21],锰渣不仅含有过量的游离态锰离子和氨氮,更存在着大量的铁锰氧化物^[22],能够为生物炭的金属氧化物改性提供铁锰氧化物来源.尽管就理论而言,利用锰渣对生物炭改性存在诸多便利.首先,我国锰渣累计堆存量高达 1.5 亿 t^[21],利用锰渣对生物炭进行改性不仅可以达到废弃物资源化的目的,更是为缓解锰渣堆积对周边环境污染的紧迫形势.其次,锰渣中铁锰氧化物能增强生物炭的吸附性能^[23-24],从而达到移除水体中锑的目的.然而,锰渣的无害化处理和利用是锰渣改性生物炭运用到环境污染修复领域不可忽视的问题^[51-52],锰渣含有的氨氮、游离锰和其他重金属离子含量较高,存在二次污染风险.锰渣改性生物炭能否达到理想中的效果?锰渣改性生物炭是否会造其他污染问题?比如重金属离子释放,氨氮的超标?这些问题的答案都是决定能否利用锰渣改性生物炭进行水体锑污染治理的关键.

因此,本研究利用废弃锰渣对生物炭进行改性,结合理化特征的观测,浸出实验的监测与吸附结果,评估锰渣能否对生物炭进行改性.此外,为了进一步优化锰渣改性生物炭对锑的吸附性能,我们同时利用球磨这一物理手段对该复合材料进行了优化.

表 1 不同类型生物炭材料锑吸附能力

Table 1 Comparison of adsorption capacities of biochar-based materials in this study with other studies on Sb(V)

原材料	改性方法	改性前	改性后	参考文献
油菜秸秆	硫酸锰	0.17	0.73	[23]
腺毛杨	硫酸铁	0	0.51	[25]
大豆秸秆	未改性	0.1	0	[26]
活性炭	氯化铁	0.54	2.40	[27]
玉米秸秆	锰渣	0.59	2.44	(This study)

注:“0”表示该处无相关数据,加粗部分为本研究所得数据,单位为 mg/g .

1 材料和方法

1.1 材料收集与制备

生物炭原材料玉米秸秆采自于贵州省贵阳市龙里县牛打场村农田($26^{\circ}23'2''\text{N}$, $106^{\circ}45'41''\text{E}$),将田间废弃玉米秸秆收割后,自然晾干,粉碎成 1cm 左右,备用.锰渣采自于贵州省松桃县制锰厂($28^{\circ}10'42.59''\text{N}$, $109^{\circ}12'16.39''\text{E}$),锰渣运回实验室后,自然风干,磨细.为了保障实验结果的均一度,磨细后的锰渣统一过 100 目筛备用.将前面风干、粉碎好的玉米秸秆装入石英管,置于高温管式炉中,在通 N_2 (10mL/min)条件下以 11°C/min 的速率升温,至 550°C 持续热解 2h,获取原始玉米秸秆生物炭(BC).将前期备好的锰渣按照生物炭制备过程进行热解,获取热解锰渣(MZ).过筛后的 BC 和 MZ 按照质量比 1:1 均匀混合获得炭基锰渣复合材料(BM);将 BC, MZ 和 BM 按照下面实验条件分别进行湿法球磨制得球磨生物炭(QBC)、球磨锰渣(QMZ)和球磨炭基锰渣复合材料(QBM).具体的球磨信息如下:使用长沙天创粉末技术有限公司生产的罐磨机(GQM-4-5),将各种原材料 100g 和 600mL 去离子水分别加入容积为 2L 的不锈钢磨罐中,然后加入约 2kg 的 15,25,35mm 直径的不锈钢磨球,在转速 150r/min, 25°C 条件下持续球磨 8h 后,将样品倒入烧杯中静置.待材料沉至底部,将上层液体倒出,放置于烘箱内烘干制备成球磨材料.

1.2 理化性质测定

上述六种材料的 pH 值和电导率分别使用上海雷磁仪器有限公司生产的 pH 计(pHS-3E)与电导率仪(DDS-307)进行测定,由于生物炭密度低,采用固液比 1:10 配置悬浊液测定.采用 Zeta 电位分析仪(Malvern Zetasizer 3600)测定材料表面电荷,将前期备好的样品称取 0.05g 于烧杯中,利用电磁搅拌器使其均匀悬浮于去离子水进行测定.阳离子交换容量(CEC)根据我国环境保护标准《土壤-阳离子交换量的测定三氯化六氨合钴浸提分光光度法》(HJ 889-2017)测定;粒径使用粒度分析仪(Mastersizer-2000)进行测定;称取各材料 0.100g 于陶瓷坩埚,随后置于马弗炉中,在 576℃ 下灼烧 16h 计算质量差得到材料无机组分含量.此外,还对采集的原始锰渣进行了基本理化性质和重金属含量的测定,基本理化性质 pH、EC 按照上述方法测定,重金属含量按照环境保护标准《土壤和沉积物-金属元素总量的消解微波消解法》(HJ 832-2017)将锰渣进行消解,采用 ICP-MS 测定.为了保证测量的准确性,测试过程中均测定 4 个平行样品,后续实验同样如此设置.

1.3 制备材料的浸出与氨氮吸附实验

参照我国环境保护标准《固体废物-浸出毒性浸出方法》(HJ 557-2010)对研究材料的毒性浸出进行测定.按照固液比 1:10 将 2g 材料与 20mL 去离子水加入到 50mL 离心管中,在设定转速为 120r/min 条件下震荡 8h,然后静置 16h 后用 0.45μm 滤膜过滤得到浸出液体样品,待测.样品使用 ICP-MS 测定浸出液中的锰、铜、铅、锌、镍、砷、铬、镉等重金属离子含量;同时根据环境保护标准《水质-氨氮的测定纳式分光光度法》(HJ 535-2009)测定浸出液体样品的氨氮浓度.

此外,为了评估生物炭在复合制备过程中对锰渣浸出元素的吸附,以氨氮为例,进行了生物炭材料吸附氨氮实验,该实验采用氯化铵配置氨氮母液,分别称取 0.10g BC、QBC 于 50mL 离心管,然后注入 20mL 20mg/L 的氯化铵溶液.放置于往复复震荡摇床,在 25℃,250r/min 震荡 24h,然后离心、过滤,测量液体中氨氮浓度.

1.4 六种材料对水体中 Sb(V)的吸附实验

实验中利用六羟基铋酸钾配置铋溶液用于模

拟水体中的铋.将 0.22g 六羟基铋酸钾于烧杯溶解,稀释并定容到 100mL 容量瓶制备 1000mg/L 的铋溶液.将已经配置好的铋溶液稀释成 15mg/L 的溶液备用.分别称取 0.10g 材料置入 50mL 离心管中,然后注入 20mL 提前配置好的六羟基铋酸钾溶液,拧紧盖子后在 25℃,250r/min 条件下震荡吸附 24h 后过滤待测.

1.5 数据处理

无机组分含量(%)采用如下公式(1)计算;

$$\text{Inorganic}(\%) = \frac{M_2 - M_1}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_0 (g)是灼烧前材料的质量; M_1 (g)是灼烧前坩埚的质量; M_2 (g)是灼烧后坩埚与剩余材料的质量.

氨氮浓度根据环境保护标准《水质-氨氮的测定纳式分光光度法》(HJ 535-2009)测定,并利用下述式(2)计算生物炭对氨氮吸附容量.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \times 1000 \quad (2)$$

式中: Q_e 是吸附容量,mg/kg; C_0 是氨氮工作溶液的初始浓度,mg/L; C_e 是吸附后氨氮剩余浓度,mg/L; M 是吸附剂的量,g; V 是溶液的体积,L.

Sb(V)浓度使用原子荧光光度计测定,根据式(3)和式(4)计算吸材料 Sb(V)吸附容量和去除率.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \times 1000 \quad (3)$$

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中: Q_e 是吸附容量,mg/kg; C_0 是 Sb(V)的初始浓度,mg/L; C_e 是平衡时 Sb(V)的浓度,mg/L; M 是吸附剂的量,g; V 是溶液的体积,L;去除效率以 Sb(V)的百分比(%)为单位,通过上述等式计算.用 Origin 2021 进行绘图,采用 SPSS 26.0 软件进行统计和差异性分析.

2 结果与讨论

2.1 球磨对研究材料理化性质的影响

如图 1 所示,生物炭、锰渣和炭基锰渣复合材料都呈碱性,其 pH 值分别为 10.13、8.71、9.17.相比原始材料,球磨后材料的 pH 值略有下降($P < 0.05$),具体表现为 QBC(9.35)、QBM(8.18)、QMZ(8.28).同样的,球磨前 BC、BM、MZ 的电导率分别从 4.92,5.73,5.79mS/cm 降低到球磨后 QBC、QMZ、QBM 的 0.56,

2.84, 2.08 mS/cm ($P < 0.05$). 并且, 球磨增加了材料表面的电荷数 ($P < 0.05$), BC、BM、MZ 比表电荷分别从 -23.88、-8.2、-14.5 mV 增加到了 QBC(-26.53 mV)、QMZ(-10.68 mV)、QBM(-20.6 mV). 与此同时, 阳离子交换容量也显示球磨将 BC、BM、MZ 的阳离子交换容量分别从 BC(8.52 cmol/kg)、BM(4.22 cmol/kg)、MZ(6.51 cmol/kg) 降低到 QBC(6.82 cmol/kg)、QBM(3.40 cmol/kg)、QMZ(5.53 cmol/kg) ($P < 0.05$). 对于材料中的无机组分而言, 原始材料中由于组成性质的差异存在很大差别, BC 占比 16.91%, MZ 中无机组分占比却有 91.72%, BM 的无机组分占比处于二者中

间. 由于球磨是一种物理手段, 对无机组分占比影响不大, 材料的灰分虽相应地有所下降, 却并未造成显著差异. 但是, 湿法球磨显著降低了研究材料的平均粒径 ($P < 0.05$), 相比原始材料 BC、MZ 和 BM, 球磨材料 QBC、QMZ 和 QBM 的平均粒径分别降低了 72.4%、86.6% 和 70.9%. 表 2 显示出所采集锰渣样品 pH 为 3.76, EC 为 3.59 mS/cm. 重金属含量结果表示锰渣 Mn 含量最高, Zn 含量次之, 分别为 24720.92, 158.70 mg/kg, As、Cu、Ni、Pb、Cr 含量分别为 51.65, 37.65, 44.10, 54.31, 49.52 mg/kg, Cd 含量最低为 0.46 mg/kg.

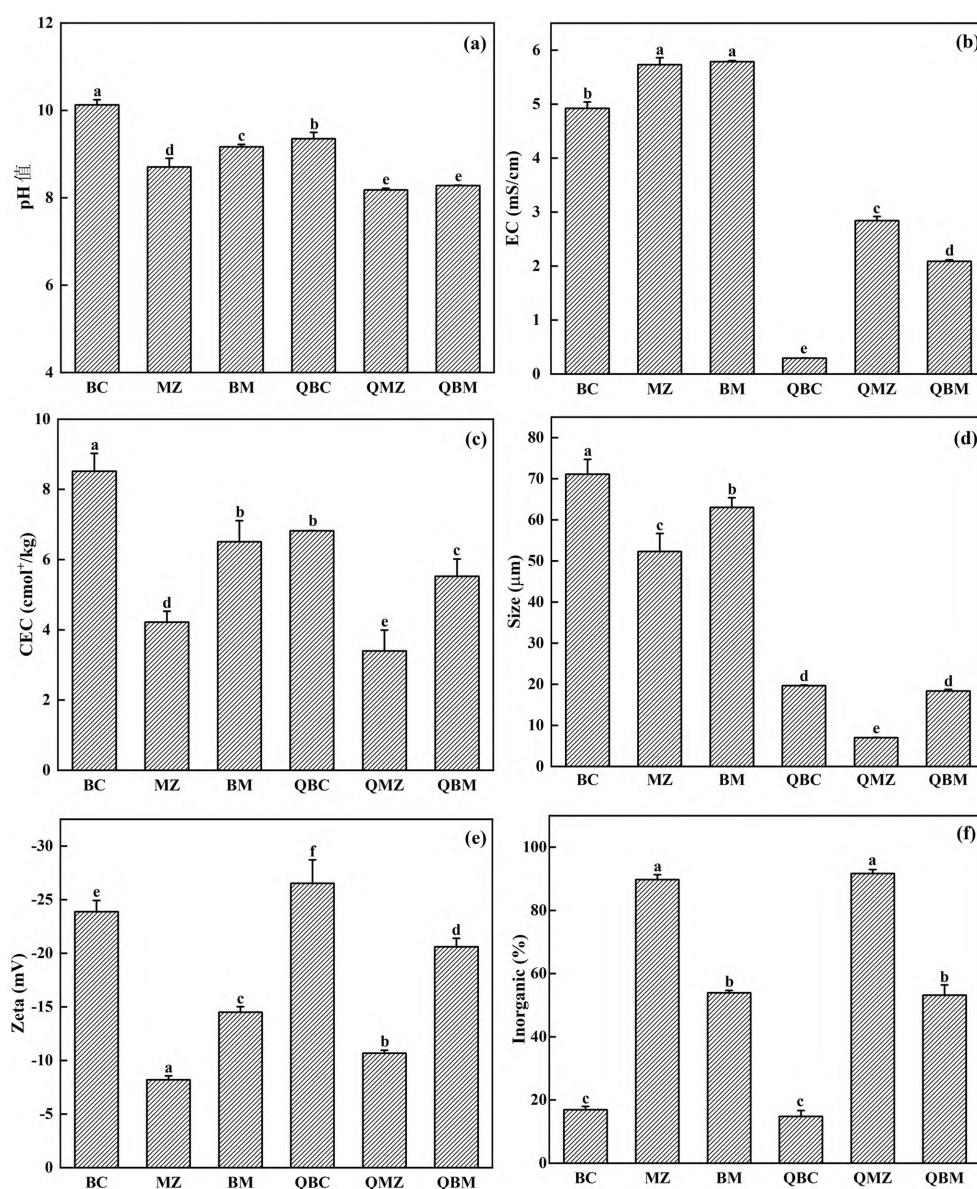


图1 材料理化性质

Fig.1 physicochemical properties of materials

(a). pH;(b). EC;(c). CEC;(d). Size;(e). Zeta;(f). Inorganic

首先:湿法球磨过程中加入了相比材料而言近 6 倍的去离子水,在球磨过程中可以与材料中碳酸盐、钾盐等碱金属或碱土金属物质发生水解反应,导致碱金属形成离子溶于水中,并在后期的固液分离过程中与固体材料脱离^[28-29],从而导致了材料 pH 值的下降.同时,这些碳酸盐、磷酸盐和硫酸盐等溶解盐类的流失^[30],也造成了 QBC、QMZ 和 QBM 的电导率(图 1b)和阳离子交换量(图 1c)相比对应的原材料有所降低($P<0.05$)^[31].并且,在球磨过程中,由于金属球的挤压、破碎和研磨,材料颗粒进一步坍塌和碎裂,导致粒径减小(图 1d),同时增大了颗粒的比表面积,增加了表面电荷数量^[32-33],导致材料 Zeta 电位绝对值增大,增加了材料分散体系的稳定性^[34].

表 2 锰渣的基本理化性质和重金属含量

Table 2 Basic physicochemical properties and heavy metal content of manganese slag

指标	pH 值	EC	Cd	As	Cu
含量	3.76	3.59	0.46	51.65	37.65
指标	Ni	Pb	Cr	Zn	Mn
含量	44.10	54.31	49.52	158.70	24720.92

注:重金属含量单位为mg/kg, EC单位为mS/cm.

2.2 湿法球磨对研究材料中污染物浸出的影响

经过浸泡后,不同研究材料中 Cr、Cd、As、Pb、Ni、Cu、Zn 等重金属离子的浸出量都小于我国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)限值,但 MZ 中 Mn 的浸出浓度达 415.0mg/L,超出排放标准值(2.0mg/L)207.5 倍,具有较高的环境污染风险;同时,BM 中 Mn 的浸出浓度在标准 2.0mg/L 附近,存在一定的环境污染风险.但是在生物炭以及球磨后各种材料中,锰离子的浸出浓度显著降低,远远低于我国污水排放一级标准(图 2).同时,我们针对浸出液中氨氮的浓度进行了测定,发现除锰渣外,其他材料中氨氮的浸出均低于我国污水排放的一级标准(15mg/L)(图 3).此外,我们利用生物炭和球磨生物炭对氨氮的吸附实验显示(图 4):BC 的氨氮吸附容量为 315.2mg/kg,经过球磨后 QBC 的氨氮吸附容量 538.1mg/kg.

显然,湿法球磨降低了相应材料中有害物质的浸出.正如前面论述球磨对材料 pH 值影响一样,BC、MZ 和 BM 在球磨过程中,大量的氨氮和锰离子溶于水体中,在固液分离的时候随着水体离开,从而降低

了球磨后研究材料中氨氮和锰离子的浸出^[35-36].同时,通过 MZ、QMZ 中锰离子和氨氮与 BM 和 QBM 中锰离子和氨氮浸出的对比,我们发现锰渣与生物炭复合过程中生物炭的吸附性能可能会对锰渣中浸出的锰离子和氨氮产生吸附作用,从而降低了材料中相应的浸出浓度^[37-38].上述研究表明,通过生物炭与锰渣的复合,可以有效降低锰渣中有害物质的浸出,而球磨更进一步降低了锰渣及其复合材料中有害物质的浸出,为锰渣的进一步应用提供了理论依据^[39-40].

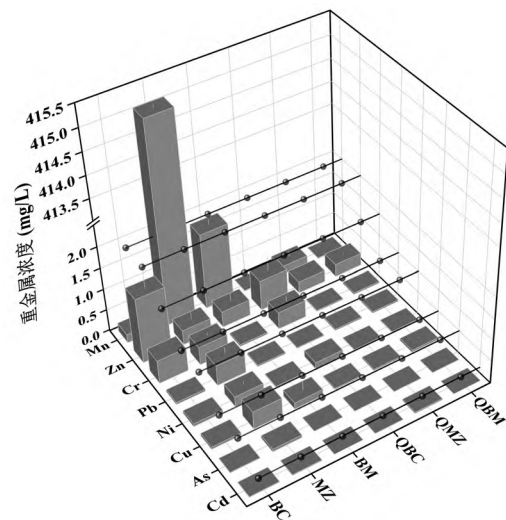


图 2 材料重金属浸出

Fig.2 Heavy metal leaching from the synthesized materials

图中圆点为《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中各重金属离子浓度一级排放标准值.Cd:0.1mg/L; As:0.5mg/L; Cu:0.5mg/L; Ni:1.0mg/L; Pb:1.0mg/L; Cr:1.5mg/L; Zn:2.0mg/L; Mn:2.0mg/L

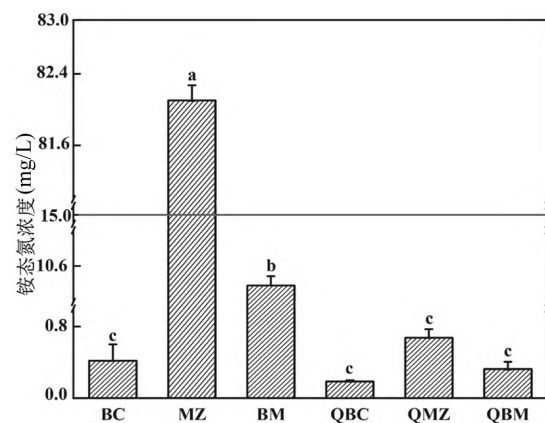


图 3 材料氨氮浸出

Fig.3 Ammonia nitrogen leached from the synthesized materials

图中横线为《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中氨氮一级排放标准值 15mg/L

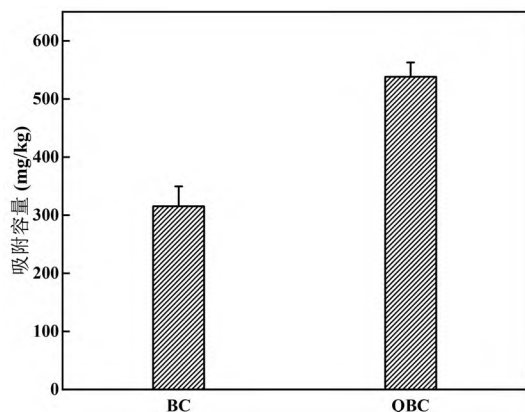


图4 生物炭材料吸附氨氮

Fig.4 Adsorption of ammonia nitrogen by biochar materials

2.3 湿法球磨对研究材料吸附 Sb(V)的影响

图5显示材料在吸附溶液Sb(V)时的pH值情况,初始Sb(V)溶液的pH值为2.72,当加入材料后,体系pH值有所变化,BC、MZ、BM混合体系的pH值变为6.62、4.07、4.87,QBC、QMZ、QBM的体系pH值略微降低分别为4.46、3.66、4.04.总体上混合体系的pH值均呈酸性,但高低顺序和图1(a)材料pH值的变化规律相同.图6显示六种材料在上述条件下对Sb(V)溶液的吸附去除能力.图中清晰显示球磨前BC、MZ、BM对溶液中Sb(V)的去除率分别为20.22%、49.64%、31.86%.而球磨后材料对溶液中Sb(V)的去除率显著提升至78.76%(QBC)、68.77%(QMZ)和80.98%(QBM) ($P < 0.05$).

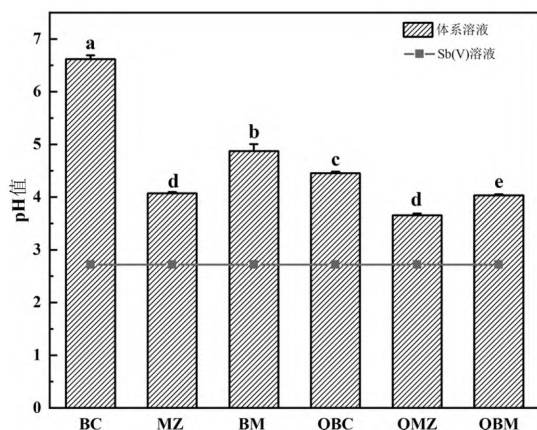


图5 材料吸附溶液中Sb(V)的体系pH值

Fig.5 System pH of Sb(V) in material adsorption solution

正如前人研究一样,生物炭与锰渣混合提高了对Sb(V)的吸附^[23,41-42].而湿法球磨进一步优化了

炭基锰渣复合材料对Sb(V)的去除率和吸附容量(图6).从理论上而言,锰渣中含有大量的铁锰氧化物,能够同Sb(V)进行络合,因而在移除Sb(V)方面具有较强的效果^[23,43].但是,在重金属锰离子与氨氮释放方面对周围环境存在潜在风险.而BC则因较强的碱性和负电荷表面,削弱了对锑阴离子的吸附^[30,44],在原始材料中表现出最低的去除效率.因此,利用锰渣和生物炭进行复合材料的制备有望实现双向奔赴,既发挥了锰渣对Sb(V)的吸附性能,同时也利用生物炭对锰渣中游离态锰离子和氨氮进行固持,减少对周围环境的污染风险.研究中实验结果表明,尽管生物炭和锰渣直接结合材料没有完全达到我国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)限值,但相比原始锰渣而言,的确降低了锰离子与氨氮的释放,同时也相应提高了生物炭对Sb(V)的吸附.此外,吸附实验结果表明球磨不仅降低了原始锰渣和锰渣复合材料中锰离子和氨氮的析出,更是显著增强了复合材料对Sb(V)的吸附.主要原因有以下三个方面:首先,湿法球磨在球磨过程中将材料中大量碱性物质洗脱,并随着固液分离时将其同材料分开,降低了材料表面的负电荷数,从而减弱材料与锑阴离子的静电互斥,增强了Sb(V)与材料间的络合作用^[19,45-46].其次,湿法球磨同时降低了材料阳离子交换容量含量,减少了QBM对阳离子的吸附,增加了材料与锑阴离子的接触机率^[45].最后,球磨减小了颗粒的粒径,增大了材料的内外比表面积,颗粒微孔暴露增多,增加了Sb(V)吸附位点的数量^[47-49].此外,湿法球磨还导致了材料吸附性能强弱顺序发生改变.原始材料中,MZ含有较多的铁锰氧化物等Sb(V)结合位点,有利于Sb(V)的结合,具有最高的去除效率;而湿法球磨材料中,QBC由于洗涤脱除了部分表面负电荷,同时内外表面暴露出更多的微孔和官能团等吸附位点,增强了锑的吸附^[23];而QMZ由于可溶性锰的流失^[50],Sb(V)吸附位点数量减少导致去除率低于QBC;QBM则在湿法球磨的作用下,更为细小的锰渣颗粒大量附着到生物炭表面和孔隙中,形成了更稳定的锰渣改性表面,单位质量内锑的吸附位点大幅增加^[45],从而表现出最优的吸附性能.此外,就经济角度而言,QBM节约了一半的生物炭使用量,替换为更廉价的锰渣,节约了成本,从而具备更大应用潜力.

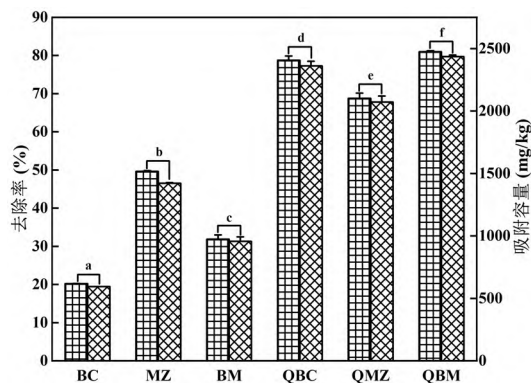


图6 材料 Sb(V)去除率和吸附容量

Fig.6 Removal rate and adsorption capacity of the synthesized materials on Sb(V)

3 结论

3.1 对比湿法球磨前后不同材料理化性质,湿法球磨处理脱除了材料含有的碱性离子和可溶性盐,直观上降低了材料的 pH 值和电导率值.同时,球磨作用使得 QBM 的粒径降低了 70.9%,比表电荷从 -14.5mV 增加到-20.6mV,增强了材料的稳定性.

3.2 材料浸出毒性研究评估了制备材料对周边环境释放毒性物质的污染风险,湿法球磨处理将 MZ 中锰离子和氨氮的浸出分别由 415mg/L 和 82mg/L 降至《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)一级标准 2mg/L 和 15mg/L 以下,同时生物炭材料对污染物的吸附固持也极大提高了复合材料安全性,为安全利用炭基锰渣复合材料提供了理论和实践指导.

3.2 湿法球磨使得复合材料 Sb(V)去除率从 BM 的 32%提升至 QBM 的 81%,球磨对材料吸附性能得优化效果显著.本项研究开发了球磨生物炭-锰渣这一高性能吸附 Sb(V)复合材料,不仅有利于改善锑污染水体治理,还实现了缓解锰渣长期堆存造成的资源浪费和环境污染等问题.尽管球磨炭基锰渣复合材料已经表现出优异的吸附性能,但为深层次探究其在环境污染治理领域的应用,还需进一步加深吸附机理方面的研究.

参考文献:

[1] Amarasiriwardena D, Wu F. Antimony: Emerging toxic contaminant in the environment Preface [J]. *Microchemical Journal*, 2011,97(1):1-3.
 [2] Kulp T R, Early E. Arsenic and primordial life [J]. *Nature Geoscience*, 2014,7(11):785-786.
 [3] Ungureanu G, Santos S, Boaventura R, et al. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special

reference to latest advances in adsorption [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015,151:326-342.
 [4] Filella M, Belzile N, Chen Y W. Antimony in the environment: A review focused on natural waters I. Occurrence [J]. *Earth-Science Reviews*, 2002,57(1/2):125-176.
 [5] Wilson S C, Lockwood P V, Ashley P M, et al. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review [J]. *Environmental Pollution*, 2010,158(5): 1169-1181.
 [6] 马志强,胥思勤,孙靖茹,等.改性生物炭对废水中锑的去除研究进展 [J]. *化学通报*, 2021,84(4):372-376,382.
 Ma Z Q, Xu S Q, Sun J R, et al. Research progress on the removal of antimony from wastewater by modified biochar [J]. *Chemical Bulletin*, 2021,84(4):372-376,382.
 [7] 李立刚,周建伟,郝春明,等.湖南冷水江锡矿-山锡矿地下水污染成因研究 [C]//中国陕西西安,中国地质学会 2015 学术年会, 2015:111-112.
 Li L G, Zhou J W, Hao C M, et al. Research on the causes of groundwater pollution from antimony mines in Jiangxi Mine, Lengshui, Hunan [C]//Xi'an Shaanxi, China, Academic Annual Meeting of the Geological Society of China, 2015:111-112.
 [8] Jie R, Xiao W L, Jie L, et al. Analysis of exposure status quo and environmental chemical behaviors of antimony in China [J]. *Environmental Chemistry*, 2020,(12):3436-3449.
 [9] Belzile N, Chen Y W, Filella M. Human Exposure to Antimony: I. Sources and Intake [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2011,41(14):1309-1373.
 [10] Wu Z, He M, Guo X, et al. Removal of antimony (III) and antimony (V) from drinking water by ferric chloride coagulation: Competing ion effect and the mechanism analysis [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010,76(2):184-190.
 [11] Mitsunobu S, Takahashi Y, Terada Y, et al. Antimony(V) Incorporation into Synthetic Ferrihydrite, Goethite, and Natural Iron Oxyhydroxides [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010,44(10):3712-3718.
 [12] Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008,157(2/3):220-229.
 [13] Zhao X, Dou X, Mohan D, et al. Antimonate and antimonite adsorption by a polyvinyl alcohol-stabilized granular adsorbent containing nanoscale zero-valent iron [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014,247:250-257.
 [14] Jiang H, Tian L, Chen P, et al. Efficient antimony removal by self-assembled core-shell nanocomposite of Co₃O₄@rGO and the analysis of its adsorption mechanism [J]. *Environmental Research*, 2020,187,109657.
 [15] Zhang C, Wu M, Wu K, et al. Efficient removal of antimonate and antimonite by a novel lanthanum-manganese binary oxide: Performance and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023,442:130-132.
 [16] Meng Z, Huang S, Wu J, et al. Competitive adsorption and immobilization of Cd, Ni, and Cu by biochar in unsaturated soils under single-, binary-, and ternary-metal systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023,451:103-131.
 [17] Dong M, He L, Jiang M, et al. Biochar for the removal of emerging pollutants from aquatic systems: A review [J]. *International journal of environmental research and public health*, 2023,20(3):1679.
 [18] Qiu B, Tao X, Wang H, et al. Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: A review [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021,155:406-433.
 [19] Wang L, Wang J, Wang Z, et al., Enhanced antimonate (Sb(V)) removal from aqueous solution by La-doped magnetic biochars [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,46(4):623-632.
 [20] Ma Y, Liu W J, Zhang N, et al. Polyethylenimine modified biochar adsorbent for hexavalent chromium removal from the aqueous solution

- [J]. *Bioresource Technology*, 2014,169:403-408.
- [21] 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.
Jin X Q, Huang D K, Zhao S H, et al. Research progress on gelation and solidification of electrolytic manganese slag and discussion on the feasibility of cementation filling [J]. *Bulletin of Mineral Petrology and Geochemistry*, 2020,39(1):97-103.
- [22] 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.
- [23] Jia X, Zhou J, Liu J, et al. The antimony sorption and transport mechanisms in removal experiment by Mn-coated biochar [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,724:138-158.
- [24] Garau G, Lauro G P, Diqattro S, et al. Sb(V) adsorption and desorption onto ferrihydrite: Influence of pH and competing organic and inorganic anions [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019,26(26):27268-27280.
- [25] Liu X, Zhou J, Zhou W, et al. Efficiency and mechanisms of Sb(III/V) removal by Fe-modified biochars using X-ray absorption spectroscopy [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021,9(6):106741.
- [26] Vithanage M, Rajapaksha A U, Ahmad M, et al. Mechanisms of antimony adsorption onto soybean stover-derived biochar in aqueous solutions [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015,151:443-449.
- [27] Yu T C, Wang X H, Li C. Removal of antimony by FeCl₃-modified granular-activated carbon in aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2014,140:1-6.
- [28] Yuan J H, Xu R K, Zhang H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures [J]. *Bioresource Technology*, 2011,102(3):3488-3497.
- [29] 张伟明,修立群,吴迪,等. 生物炭的结构及其理化特性研究回顾与展望 [J]. *作物学报*, 2021,47(1):1-18.
Zhan W M, Xiu L Q, Wu D, et al. Review and prospects of research on the structure and physical and chemical properties of biochar [J]. *Journal of Crop Science*, 2021,47(1):1-18.
- [30] Panahi H K S, Dehghani M, Ok Y S, et al. A comprehensive review of engineered biochar: Production, characteristics, and environmental applications [J]. *Journal of Cleaner Production* 2020,270,122462.
- [31] Weber K, Quicker P. Properties of biochar [J]. *Fuel*, 2018,217:240-261.
- [32] Zhang Q, Wang J, Lyu H, et al. Ball-milled biochar for galaxolide removal: Sorption performance and governing mechanisms [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,659:1537-1545.
- [33] Lyu H, Gao B, He F, et al. Experimental and modeling investigations of ball-milled biochar for the removal of aqueous methylene blue [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,335:110-119.
- [34] Lunardi C N, Gomes A J, Rocha F S, et al. Experimental methods in chemical engineering: Zeta potential [J]. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2021,101(11):627.
- [35] 王家伟. 电解锰渣预处理除氨硫锰的研究 [J]. *矿产综合利用*, 2018,(1):115-118.
Wang J W. Research on electrolytic manganese slag pretreatment to remove ammonia, sulfur and manganese [J]. *Comprehensive utilization of minerals*, 2018,(1):115-118.
- [36] 赵博超,王雪婷,朱克松,等. 洗涤方式对电解锰渣中锰回收效率及无害化处理的影响 [J]. *环境工程学报*, 2017,11(11):6103-6108.
Zhao B C, Wang X T, Zhu K S, et al. Effect of washing methods on manganese recovery efficiency and harmless treatment in electrolytic manganese slag [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(11):6103-6108.
- [37] 赵洁,叶志隆,王佳妮,等. 改性生物炭固定床对模拟湖库水体中 Mn²⁺的吸附 [J]. *环境科学*, 2022,43(11):4971-4981.
Zhao J, Ye L Z, Wang J N, et al. Adsorption of Mn²⁺ in simulated lake and reservoir water by modified biochar fixed bed [J]. *environmental science*, 2022,43(11):4971-4981.
- [38] Wilamas A, Vinitnantharath S, Pinisakul A. Manganese adsorption onto permanganate-modified bamboo biochars from groundwater [J]. *Sustainability* 2023,15(8):6831.
- [39] 郑华楠,宋晴,朱义,等. 芦苇生物炭复合载体固定化微生物去除水中氨氮 [J]. *环境工程学报*, 2019,13(2):310-318.
Zheng H N, Song Q, Zhu Y, et al. Reed biochar composite carrier immobilized microorganisms remove ammonia nitrogen from water [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2019,13(2):310-318.
- [40] Sakhiya A K, Vijay V K, Kaushal P. Development of rice straw biochar through pyrolysis to improve drinking water quality in arsenic and manganese contaminated areas [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023,36:102582.
- [41] Cao D, Zeng H, Yang B, et al. Mn assisted electrochemical generation of two-dimensional Fe-Mn layered double hydroxides for efficient Sb(V) removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017,336:33-40.
- [42] Sun Q, Cui P, Liu C, et al. Antimony oxidation and sorption behavior on birnessites with different properties (δ -MnO₂ and triclinic birnessite) [J]. *Environmental Pollution*, 2019,246:990-998.
- [43] Zhu G, Lin J, Yuan Q, et al. A biochar supported magnetic metal organic framework for the removal of trivalent antimony [J]. *Chemosphere*, 2021,282,131068.
- [44] Tang B, Xu H, Song F, et al. Effect of biochar on immobilization remediation of Cd center dot contaminated soil and environmental quality [J]. *Environmental Research*, 2022,204:22-35.
- [45] Zhang Y, Ren M, Tang Y, et al. Immobilization on anionic metal(loid)s in soil by biochar: A meta-analysis assisted by machine learning [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,438,129442.
- [46] Yuan Y, Zhang N, Hu X. Effects of wet and dry ball milling on the physicochemical properties of sawdust derived-biochar [J]. *Instrumentation Science and Technology*, 2020,48(3):287-300.
- [47] Zhai W, Dai Y, Zhao W, et al. Simultaneous immobilization of the cadmium, lead and arsenic in paddy soils amended with titanium gypsum [J]. *Environmental Pollution*, 2020,258.
- [48] Lyu H, Gao B, He F, et al. Effects of ball milling on the physicochemical and sorptive properties of biochar: Experimental observations and governing mechanisms [J]. *Environmental Pollution*, 2018,233:54-63.
- [49] Xiao J, Hu R, Chen G. Micro-nano-engineered nitrogenous bone biochar developed with a ball-milling technique for high-efficiency removal of aquatic Cd(II), Cu(II) and Pb(II) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,387,121980.
- [50] 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.
Luo L, Xiang L H, Duan N. Leaching toxicity of electrolytic manganese waste residue and quicklime solidification technology [J]. *Environmental Engineering*, 2017,35(12):139-143.
- [51] Li M, He Z, Zhong H, et al. Highly efficient persulfate catalyst prepared from modified electrolytic manganese residues coupled with biochar for the roxarsone removal [J]. *Journal of Environmental Management*, 2023,328,116945.
- [52] Wei M, Wang B, Wu P, et al. Electrolytic manganese residue-biochar composite for simultaneous removal of antimony and arsenic from water: Adsorption performance and mechanisms [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024,437,140623.

作者简介: 陆红雨(1998-),男,山东德州人,中国科学院地球化学研究所硕士研究生,主要从事铈污染矿区修复治理研究.948661772@qq.com.