

氧化改性腐植酸对锰尾矿土淋溶液钝化效果的影响

陈荣^{1,2} 周剑林^{1,2*} 代泽宇^{1,2} 王领领^{1,2} 黎中旭¹ 李姝¹

1. 湖南科技大学资源环境与安全工程学院, 中国·湖南 湘潭 411201

2. 湖南科技大学煤炭资源清洁利用与矿山环境保护湖南省重点实验室, 中国·湖南 湘潭 411201

摘要: 土壤资源是广泛利用且不可或缺的重要资源之一, 随着农业、工业和采矿业的发展出现了各种污染问题, 其中采矿剩余尾矿堆积引起的淋溶液污染扩散为周边土地带来严重重金属污染。本研究通过高温、空气、硝酸和双氧水氧化改性腐植酸, 探究其对锰尾矿淋溶液中重金属的钝化效果。实验表明, 高温氧化 (200℃) 对 Mn^{2+} 钝化效果最佳 (78.4%), 双氧水改性对 Pb^{2+} 钝化率最高 (64.2%), 硝酸改性对 Mn^{2+} 和 Cu^{2+} 钝化率达约 70%。研究表明, 氧化改性腐植酸在锰尾矿淋溶液重金属污染治理中具有显著潜力, 为矿区土壤修复提供了低成本、高效的技术路径。

关键词: 腐植酸; 氧化改性; 重金属; 钝化率

Effect of Oxidation Modified Humic Acid on the Passivation Effect of Leaching Solution of Manganese Tailings Soil

Rong Chen^{1,2} Jianlin Zhou^{1,2*} Zeyu Dai^{1,2} Lingling Wang^{1,2} Zhongxu Li¹ Shu Li¹

1. College of Resources, Environment and Safety Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan, 411201, China

2. Hunan University of Science and Technology, Key Laboratory of Clean Utilization of Coal Resources and Environmental Protection of Mines in Hunan Province, Xiangtan, Hunan, 411201, China

Abstract: Soil resources are one of the most widely utilized and indispensable important resources. With the development of agriculture, industry, and mining, various pollution issues have emerged, including the spread of leachate pollution caused by the accumulation of tailings from mining, which brings severe heavy metal contamination to surrounding land. This study investigates the passivation effect of humic acid modified by high temperature, air, nitric acid, and hydrogen peroxide oxidation on heavy metals in leachate from manganese tailings. The experiments show that high-temperature oxidation (200°C) has the best passivation effect on Mn^{2+} (78.4%), while hydrogen peroxide modification has the highest passivation rate for Pb^{2+} (64.2%). Nitric acid modification achieves a passivation rate of about 70% for both Mn^{2+} and Cu^{2+} . The research indicates that oxidized humic acid has significant potential in the treatment of heavy metal pollution from leachate in manganese tailings, providing a low-cost and efficient technical approach for soil remediation in mining areas.

Keywords: humic acid; oxidation modification; heavy metal; passivation rate

0 前言

中国土地资源丰富, 但为满足农业、工业和采矿业等正常作业的需要, 在高速发展中产生了部分污染问题。在矿区附近常存在尾矿堆积及其淋溶液渗透的问题, 而重金属通过淋溶液渗透的方式进入附近土壤和地表水^[1], 对周边环境造成深远的危害。中国于 2014 年公布了《全国土壤污染状况调查公报》, 结果显示采样土壤污染超标率为 16.1%, 污染土壤中有 82.8% 以重金属为主要污染物^[2]。土壤重金属污染具有不可降解性特征, 经植物根系吸收后产生不可逆生物富集, 通过食物链逐级放大, 最终在人体内累积, 危害人体健康。尾矿作为选矿工艺流程产生的含重金属残余物, 由于其重金属含量达不到工业应用常被堆砌在矿区附近, 经过雨水的洗刷作用, 会渗出含有重金属的淋溶液, 通过进一步渗

透和传播进入附近土地和农田造成危害的进一步扩散^[3]。因此, 研究尾矿淋溶液中重金属的去除十分重要。

现有研究对于淋溶液中重金属的去除方法主要有隔离覆盖、生物修复、投加改良剂等。作为一种天然大分子有机物, 腐植酸分子内含有羧基、羟基、羰基等多种含氧官能团, 能够与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 等多种重金属离子发生络合反应, 达到钝化重金属的目的, 最终阻控土壤中重金属的迁移。Li 等^[4]通过在序批式活性污泥水处理过程中添加 HA, 研究 HA 对含 Mn^{2+} 污水中菌群和重金属抗性基因 (HMRGs) 等的影响, 结果显示 HA 能有效降低水体中 HMRGs 丰度, 提高菌群脱氮除磷作用。Liu 等^[5]在重金属污染土壤中添加含腐殖质的复合土壤改性剂, 研究表明该改性剂能固定土壤中的 Pb^{2+} , 使其危害性降低。除此之外, 腐植酸具有调节土壤理化性质、增加土壤有机质等优点, 为后

续土壤处理和利用提供有利条件^[6]。而含氧官能团与重金属吸附、土壤改善存在密切联系，提升含氧官能团丰度能有效提高腐植酸对重金属的吸附效率。因此，论文选取不同氧化方法对腐植酸进行改性，通过氧化改性增加含氧官能团种类数量的方式，判断其对锰尾矿淋溶液钝化效果的影响。

1 材料与方法

1.1 腐植酸制备

为使腐植酸氧化改性更完全，本实验使用自制腐植酸粉末作为反应物进行后续实验。腐植酸粉末由腐植酸钠(75%腐植酸钠样品)通过溶解酸析的方式制得，将腐植酸钠溶于去离子水中，经充分搅拌溶解后，加入 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸使 $\text{pH}=1$ ，进行充分搅拌后使用离心机分离，得到腐植酸样品，将得到的腐植酸样品放入鼓风干燥箱中干燥至恒重，得到不定型腐植酸固体，而后使用研磨机将干燥腐植酸研磨3min，过100目筛，得到腐植酸粉末，放入干燥皿干燥保存。

运用4种氧化改性方式处理腐植酸原样品，分别是高温氧化、空气氧化、硝酸氧化、双氧水氧化，高温改性是将腐植酸粉末放入马弗炉中，在 $150^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的条件下处理1h，待样品冷却至室温后取出，放入干燥皿保存。空气氧化是将腐植酸粉末放入恒温反应器中，在 30°C 的条件下处理8~48h，后放入干燥皿保存。

1.2 锰尾矿选取及吸附实验

锰尾矿取自中国湖南省湘潭市锰矿地区的矿山公园，取样后通过粗粉碎、晒干、筛选去石、研磨和筛分制备得到100目锰尾矿粉末样品，将锰尾矿粉末放入鼓风干燥箱中，在 105°C 下烘干至恒重后放入干燥皿保存。

将改性腐植酸粉末与锰尾矿粉末按1:9的质量比例进行配比，加入一定量的去离子水模拟雨水环境，将配比好的样品放入恒温振荡箱中在 25°C 下搅拌均匀，后放入温度为 25°C ，湿度为90%的培养箱中恒温培养10天。培养后的样品经浸取、抽滤、定容后，使用原子吸收光谱仪进行金属离子浓度的测定。

2 实验结果

2.1 氧化温度对腐植酸重金属钝化效果的影响

由表1计算得出的钝化率能明显得出， 200°C 下氧化腐植酸对 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的钝化量最大。导致这一现象的主要原因是 200°C 以前，腐植酸含氧官能团会逐渐增加，在氧化温度为 350°C 时，腐植酸含氧官能团的增加速度小于含氧官能团的分解速度，表现出钝化效果变差的结果。随着氧化温度不断升高，腐植酸表面含氧官能团数量逐渐减少，在 200°C 时，腐植酸官能团的数量较多，因此后续实验选取 200°C 进行高温氧化改性。

2.2 氧化剂对腐植酸重金属钝化效果的影响

当培养比例HA:R为1:9时，不同氧化条件下腐植酸对 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的钝化率如表2所示。由

吸附结果可以判断，不同改性方法对于腐植酸表面官能团的影响可能不同，最终导致对不同重金属钝化量存在差异，针对尾矿中 Mn^{2+} 较多的特点，结合其他3种重金属钝化率，得出高温改性方法较其他氧化改性方法具有一定优势。同时，论文所选取的4种氧化改性方式对锰尾矿淋溶液中 Mn^{2+} 的去除量均高于58%，证明氧化改性对于提高腐植酸钝化尾矿淋溶液具有很好的效果。

表 1 不同氧化温度腐植酸对重金属的钝化率

改性温度 ($^{\circ}\text{C}$)	钝化率 (%)			
	Mn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
150	78.3	32.8	77.0	46.7
200	79.1	33.1	78.6	47.9
350	72.8	32.1	73.7	45.2

表 2 不同氧化剂改性腐植酸对重金属的钝化率

改性方法	钝化率 (%)			
	Mn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
高温改性	78.4	32.8	77.0	46.7
空气 8 小时改性	75.8	35.0	75.4	50.2
0.5% 硝酸改性	69.2	29.6	69.3	45.0
2% 过氧化氢改性	58.4	64.2	66.4	46.3

3 结语

腐植酸氧化改性会影响腐植酸孔隙结构和表面官能团，一方面，高温条件下改性能让腐植酸的孔隙结构产生变化，孔隙结构改善能使腐植酸对重金属的吸附能力提升。另一方面，氧化改性后腐植酸表面含氧官能团增多，在硝酸改性的条件下能产生硝基等含N官能团，含氧官能团和硝基的产生都会增强腐植酸对重金属的钝化效果。

0.5% 硝酸改性腐植酸对不同重金属的钝化量存在明显差异，对 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 钝化效果显著，钝化率约70%，而对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的钝化量较少。出现这一结果的原因可能与硝酸的强氧化性和引入含N官能团有关，硝酸氧化改变了腐植酸表面的官能团种类及数目，在硝酸氧化的条件下，腐植酸被氧化得到更多的羧基、羟基、羰基等含氧官能团，而且生成了硝基、亚硝基等新的官能团，新官能团的引入可能引起对于特定重金属的钝化量提升，因此出现硝酸改性的腐植酸对不同重金属钝化效果存在差异的现象。

2% 双氧水改性腐植酸对 Pb^{2+} 的钝化量达到最大为64.2%。主要原因是双氧水能够分解产生氧气对腐植酸氧化改性有利，在腐植酸改性过程中，搅拌条件能使双氧水分解产生氧气，除双氧水自身的氧化作用外，氧气能同时与腐植酸发生氧化反应，使得腐植酸表面产生更多的羧基、醛、羟基、羰基等含氧官能团，因此双氧水氧化能够增加腐植酸表面含氧官能团数量，使腐植酸产生更多吸附点位，提高其对于重金属的钝化性能。

研究证明氧化改性 HA 能有效提升锰尾矿淋溶液中重金属钝化效率，尤其适用于 Mn^{2+} 主导污染场景，未来可进一步探索官能团—重金属特异性结合机制及复合改性策略，以推动矿区土壤修复应用。

参考文献：

[1] Budianta W. Heavy Metal Pollution and Mobility of Sediment in Tajum River Caused by Artisanal Gold Mining in Banyumas, Central Java, Indonesia[J]. Environ Sci Pollut Res,2021(28):8585-8593.

[2] Sun H, Zhu L, Zhou D. POLSOIL: Research on Soil Pollution in China[J]. Environ Sci Pollut Res,2018(25):1-3.

[3] Li W, Deng Y, Wang H, et al. Potential Risk, Leaching Behavior and Mechanism of Heavy Metals from Mine Tailings under Acid Rain[J]. Chemosphere,2023:140995.

[4] Li Y, Dong R, Guo J. Effects of Mn^{2+} and Humic Acid on Microbial Community Structures, Functional Genes for Nitrogen and Phosphorus Removal, and Heavy Metal Resistance Genes in

Wastewater Treatment[J]. Journal of Environmental Management, 2022(313):15028.

[5] Liu M. Modified Biochar/Humic Substance/Fertiliser Compound Soil Conditioner for Highly Efficient Improvement of Soil Fertility and Heavy Metals Remediation in Acidic Soils[J]. Journal of Environmental Management,2023.

[6] Zhao K, Yang Y, Peng H, et al. Silicon Fertilizers, Humic Acid and Their Impact on Physicochemical Properties, Availability and Distribution of Heavy Metals in Soil and Soil Aggregates[J]. Science of The Total Environment,2022(822):153483.

作者简介：陈荣（2001-），男，中国湖南岳阳人，硕士，从事环境工程研究。

通信作者：周剑林（1982-），男，博士，副教授，从事生态环境修复研究。