

生物炭负载铁锰氧化物对铅砷镉多金属固废稳定化研究

马东卓, 林星杰, 苗雨, 楚敬龙, 张弛, 刘博仁, 谭海伟, 刘楠楠, 陈斌

矿冶科技集团有限公司, 北京

收稿日期: 2025年2月17日; 录用日期: 2025年3月12日; 发布日期: 2025年3月26日

摘要

本研究针对铅(Pb)、砷(As)、镉(Cd)多金属复合污染固废的稳定化难题, 以稻壳生物炭(BC)为载体, 通过共沉淀法负载铁锰双金属氧化物(FMBO), 制备新型复合材料(FMBO@BC)。通过优化热解温度(500°C)、Fe/Mn摩尔比(3:1)及负载pH值(10), 获得比表面积285 m²/g、铁锰负载量15.2 wt%的FMBO@BC, 其介孔结构(占比78%)与金属氧化物晶型(FeOOH, Mn₃O₄)协同增强了重金属固定能力。浸出实验表明, 当投加量为5%时, Pb、As、Cd的浸出浓度分别由原始固废的6.48 mg/L、27.22 mg/L、8.14 mg/L降至1.2 mg/L、0.8 mg/L、0.3 mg/L, 较《危险废物鉴别标准》(GB 5085.3-2007)限值降低76%~97%, 且90天后仍低于限值(Pb 1.6 mg/L, As 1.2 mg/L, Cd 0.6 mg/L)。机理研究表明: Pb通过FeOOH表面羟基络合(EXAFS显示Pb-O键长2.32 Å)与Mn₃O₄氧化生成PbO₂ (XRD验证)双重机制固定; As的稳定化依赖Mn(IV)对As(III)的氧化(XPS中As(V)占比82%)及Fe-AsO₄共沉淀(EDS面扫显示As-Fe共定位); Cd则通过生物炭羧基离子交换(FTIR中C=O峰强度降低63%)及孔隙物理吸附(平均孔径6.2 nm)实现固定。相较于传统水泥固化法, FMBO@BC成本降低24% (3800元/吨vs. 5000元/吨), 为重金属矿区历史遗留固废的绿色修复提供了高效、经济的技术方案。

关键词

生物炭, 铁锰氧化物, 固体废物, 协同稳定化

Study on Stabilization of Lead, Arsenic, Cadmium and Multi-Metal Solid Waste by Biochar Loaded with Iron and Manganese Oxides

Dongzhuo Ma, Xingjie Lin, Yu Miao, Jinglong Chu, Chi Zhang, Boren Liu, Haiwei Tan, Nannan Liu, Bin Chen

BGRIMM Technology Group, Beijing

文章引用: 马东卓, 林星杰, 苗雨, 楚敬龙, 张弛, 刘博仁, 谭海伟, 刘楠楠, 陈斌. 生物炭负载铁锰氧化物对铅砷镉多金属固废稳定化研究[J]. 环境保护前沿, 2025, 15(3): 358-368. DOI: 10.12677/aep.2025.153043

Received: Feb. 17th, 2025; accepted: Mar. 12th, 2025; published: Mar. 26th, 2025

Abstract

In this study, the stabilization problem of solid waste contaminated by lead (Pb), arsenic (As), and cadmium (Cd) was solved. Rice husk biochar (BC) was used as a carrier to load iron and manganese bimetallic oxides (FMB0) by coprecipitation to prepare a new composite material (FMB0@BC). By optimizing the pyrolysis temperature (500°C), Fe/Mn molar ratio (3:1) and loading pH value (10), FMB0@BC with a specific surface area of 285 m²/g and an iron and manganese loading of 15.2 wt% was obtained. Its mesoporous structure (accounting for 78%) and metal oxide crystal form (FeOOH, Mn₃O₄) synergistically enhanced the heavy metal fixation capacity. Leaching experiments show that when the dosage is 5%, the leaching concentrations of Pb, As and Cd are reduced from 6.48 mg/L, 27.22 mg/L and 8.14 mg/L of the original solid waste to 1.2 mg/L, 0.8 mg/L and 0.3 mg/L, respectively, which are 76%~97% lower than the limit values of the “Hazardous Waste Identification Standard” (GB 5085.3-2007), and are still below the limit values (Pb 1.6 mg/L, As 1.2 mg/L, Cd 0.6 mg/L) after 90 days. Mechanism studies have shown that Pb is fixed by a dual mechanism of complexation with FeOOH surface hydroxyl groups (EXAFS shows Pb-O bond length of 2.32 Å) and oxidation of Mn₃O₄ to generate PbO₂ (XRD verification); As stabilization depends on the oxidation of As(III) by Mn(IV) (As(V) accounts for 82% in XPS) and Fe-AsO₄ co-precipitation (EDS surface scan shows As-Fe co-localization); Cd is fixed by biochar carboxyl ion exchange (C=O peak intensity in FTIR decreases by 63%) and pore physical adsorption (average pore size 6.2 nm). Compared with the traditional cement solidification method, FMB0@BC reduces the cost by 24% (3800 yuan/ton vs. 5000 yuan/ton), providing an efficient and economical technical solution for the green remediation of historical solid wastes in heavy metal mining areas.

Keywords

Biochar, Iron Manganese Oxide, Solid Waste, Stabilization

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

我国西南、中南地区分布着大面积的有色金属成矿带，镉、砷、汞、铅等重金属元素的自然背景值较高。部分地区矿产资源开采有着几千年的历史，长期遗留下来的污染物对矿区及周边区域水体和土壤均造成了污染，历史遗留废渣库散布各地。80年代初至90年代末，由于当时受“有水快流，有矿快挖”的思潮影响，集体或个体经营的采矿、选矿点相继兴建生产。同期，无序开采现象普遍，导致部分矿山存在乱挖矿硐、随意弃硐，废渣、尾砂或无主废渣堆随意堆放；特别是历史遗留的危库、险库，没有设置拦护设施，没有截洪、雨水收集设施，大量的废渣随地表径流冲刷进入下游河流中，对当地土壤、水体、农产品等造成了不同程度的重金属污染。

根据《“十四五”土壤、地下水和农村生态环境保护规划》要求，要加强涉重金属矿区历史遗留固体废物整治。聚焦重有色金属、石煤、硫铁矿等矿区以及安全利用类和严格管控类耕地集中区域周边的矿区，全面排查无序堆存的历史遗留固体废物，制定整治方案，分阶段治理，逐步消除存量。党的二十大报告强调：要深入推进环境污染防治，持续深入打好蓝天、碧水、净土保卫战，加强土壤污染源头防控，

开展新污染物治理。对重金属矿区历史遗留固体废物进行积极整治也响应了二十大对土壤污染源头防控的要求。

通常历史遗留废渣中有价资源量过低,通常采用水泥材料固化的方式以实现其安全处置,但这些方法主要为物理包裹作用,且单位体积固废需求的水泥量较大(高增容比),胶凝包裹不完全的情况下依然会出现重金属浸出的问题,并没有从本质上解决固体废物易浸出有害重金属的问题。目前,单独针对铅、砷、镉的固废稳定化技术研究较多,铅砷镉复合污染固废稳定化研究较少。针对铅、砷、镉等多金属复合污染固废的稳定化难题,本研究通过将生物炭(Biochar)与铁锰双氧化物(FMBO)结合,制备新型功能材料,探究其对多金属的协同稳定化效果及机制。

2. 材料与方法

2.1. 材料制备

2.1.1. 固废原料的准备

取典型南方地区有铅、锌冶炼企业和以有色金属冶炼烟尘或废渣为原料的综合回收企业,由于企业所用原料中重金属含量不同,以及生产工艺不同等,因此产生的废渣中重金属含量也有一定差异。本研究中实验原料多金属钙基渣泥主要为铅冶炼及综合回收冶炼企业产生的脱硫石膏渣。

试验所用脱硫石膏渣是经压滤机压滤后的样品,含有一定的水分首先对多脱硫石膏渣的含水率进行测定,测定方法:先称取容器(托盘)的重量 m_1 ,精度为 1 g(以下相同),脱硫石膏渣取样后立即称取脱硫石膏渣与容器的重量 m_2 (取样后必须立即称重,以减小水分蒸发的影响),将样品放入烘箱内烘 3~4 h,设置烘干温度为 $50 \pm 1^\circ\text{C}$,直至重量变化小于 1 g,称取脱硫石膏渣与容器的重量 m_3 ,则脱硫石膏渣样品的含水率为:取三个样品的平均值作为脱硫石膏渣的含水率,经检测,脱硫石膏渣 1、脱硫石膏渣 2 的平均含水率分别为 43.2%、30.67%。

脱硫石膏渣种重金属总量和浸出毒性分析结果其浸出毒性均超过标准限值,Pb、As、Cd 分别达到 6.48 mg/L、27.22 mg/L、8.14 mg/L,因此,该脱硫石膏渣为危险废物。

2.1.2. 生物炭的制备与预处理

(1) 稻壳预处理

1) 原料选择:将稻壳用去离子水反复冲洗 3 次,去除表面杂质,随后在 80°C 烘箱中干燥 24 h 至恒重。

2) 酸洗除灰:将干燥后的稻壳浸泡于 0.1 M HCl 溶液中(固液比 1:10),在 25°C 恒温振荡器(转速 150 rpm)中反应 24 h。

3) 洗涤与干燥:酸洗后,用去离子水冲洗至滤液 pH 中性($\text{pH} = 6 \sim 7$),随后在 105°C 下烘干 12 h,研磨过 100 目筛备用。

4) 热解条件优化:使用管式炉(型号:OTF-1200X)在氮气氛围(流速 200 mL/min)下进行热解。其中升温速率: $10^\circ\text{C}/\text{min}$,目标温度(300°C 、 500°C 、 700°C)下保温 2 h,自然冷却至室温后取出。

对比不同热解温度(300°C 、 500°C 、 700°C)对生物炭比表面积的影响(表 1)。 500°C 时比表面积最大($312 \text{ m}^2/\text{g}$),且孔隙结构以介孔(2~50 nm)为主,适合负载金属氧化物。

2.1.3. 铁锰氧化物负载过程优化

1) 共沉淀法负载 FMBO

(1) 溶液配置:

按 Fe/Mn 摩尔比 3:1 称取 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)和 KMnO_4 (分析纯),溶于 200 mL 去离子水中,搅拌

至完全溶解。

Table 1. Effects of different pyrolysis temperatures on biochar properties
表 1. 不同热解温度对生物炭性能的影响

温度(°C)	比表面积(m ² /g)	总孔容(cm ³ /g)	平均孔径(nm)
300	185	0.21	8.5
500	312	0.38	6.2
700	278	0.32	9.8

加入预处理后的生物炭(固液比 1:20)，超声分散 30 min 确保均匀悬浮。

(2) pH 调控与反应条件：

用 1 M NaOH 溶液调节混合液 pH 至 10.0±0.1，在 60℃水浴中恒温搅拌 2 h。反应结束后，离心(8000 rpm, 15 min)收集沉淀，用去离子水洗涤 3 次，60℃真空干燥 12 h，制得 FMBO@BC。

2) 实验结果筛选

(1) Fe/Mn 摩尔比筛选：

通过预实验测试不同 Fe/Mn 摩尔比对 As(III)及 As(V)氧化效率的影响(图 1)。Fe/Mn=3:1 时，As 氧化率和吸附最高(93.6%)，因 Mn (IV)含量充足且 Fe (III)可提供吸附位点。

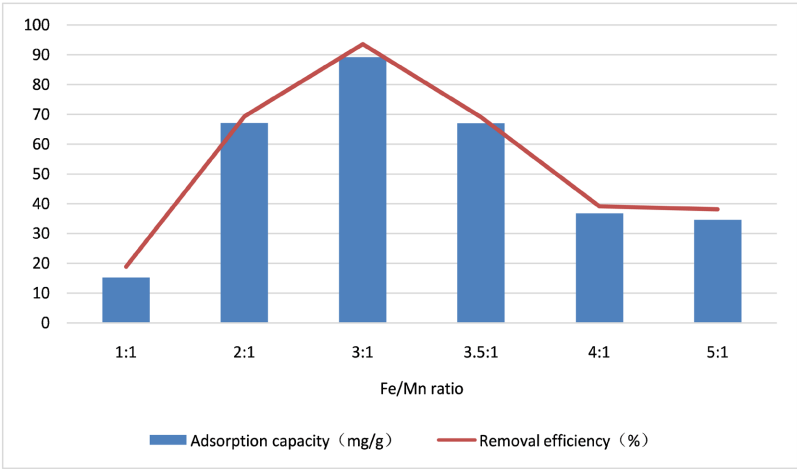


Figure 1. Effect of Fe/Mn on As(III), As(V) removal rate and FMBO adsorption capacity
图 1. Fe/Mn 对比 As(III)、As(V)去除率及 FMBO 吸附能力的影响

(2) pH 调控机制：

探究负载过程中 pH (8~11)对金属氧化物结晶度的影响，结果见表 2。pH = 10 时，FeOOH 与 Mn₃O₄ 共沉淀效率最高(XRD 峰强度最大)，且避免生成无定形 Fe(OH)₃ (易堵塞孔隙)。

(3) 负载动力学：

通过时间梯度实验(0.5~4 h)确定最佳反应时间。2 h 后 Fe、Mn 负载量趋于平衡(EDS 检测负载量达 15.2 wt%)。

Table 2. Effect of pH value on the crystallinity of iron-manganese oxides (XRD peak intensity ratio)
表 2. pH 值对铁锰氧化物结晶度的影响(XRD 峰强度比值)

pH	FeOOH (峰强度, a.u.)	Mn ₃ O ₄ (峰强度, a.u.)	无定形相占比(%)
8	1250 ± 50	680 ± 30	45 ± 3
9	1820 ± 60	890 ± 40	28 ± 2
10	2350 ± 80	1320 ± 50	12 ± 1
11	2100 ± 70	1150 ± 45	18 ± 2

注：pH = 10 时结晶度最高，无定形杂质最少。

2.2. 表征与测试

2.2.1. XPS 分峰拟合结果分析

数据处理使用 Advantage 软件进行分峰拟合，分峰半高宽(FWHM)固定为 1.0~1.2 eV，背景扣除采用 Shirley 方法。通过 XPS 分析，明确 FMBO@BC 表面元素的化学态及其在重金属稳定化中的作用，拟合结果见表 3：

- (1) As 3d 谱图：
- 1) 原始数据：As 3d 谱图显示双峰结构，结合能分别为 44.2 eV (As(III)-O)和 45.6 eV (As(V)-O)。
 - 2) 分峰拟合：使用 Shirley 背景扣除法，对 As 3d 谱进行分峰拟合。结果显示，As(V)占比 82 ± 2%，表明 Mn (IV)对 As (III)的氧化效率显著。
 - 3) 氧化机制验证：As(V)峰面积占比与氧化动力学实验结果($k=0.024\text{ min}^{-1}$)一致，证实 Mn₃O₄是主导氧化剂。
- (2) Fe 2p 谱图：
- 1) Fe³⁺化学态确认：Fe 2p_{3/2} 峰结合能为 710.5 eV(FeOOH)，未检测到 Fe²⁺峰(~709 eV)，表明 Fe 以+3 价态存在。
 - 2) 无定形相占比：712.1 eV 处弱峰(占比 11%)对应无定形 Fe(OH)₃，其低占比(<15%)说明负载过程中结晶度控制良好。

Table 3. XPS peak fitting results
表 3. XPS 分峰拟合结果

元素	化学态	结合能(eV)	峰面积占比(%)	作用机制
As 3d	As (III)-O	44.2 ± 0.2	18 ± 1	氧化前初始态
	As (V)-O	45.6 ± 0.3	82 ± 2	Mn(IV)氧化产物
Fe 2p	Fe ³⁺ (FeOOH)	710.5 ± 0.3	89 ± 3	吸附与共沉淀活性位点
	Fe ³⁺ (无定形相)	712.1 ± 0.4	11 ± 1	次要杂质相

2.2.2. FTIR 官能团变化

- 通过 FTIR 光谱解析生物炭改性前后对重金属吸附时官能团的动态变化(表 4)：
- (1) 羧基(C=O)参与 Cd²⁺离子交换：
- 1) 峰值变化：1720 cm⁻¹ 处 C=O 伸缩振动峰强度从 0.85 ± 0.05 a.u. (BC)降至 0.32 ± 0.03 a.u. (FMBO@BC)，降幅 63%。
 - 2) 反应验证：峰强降低与 Cd²⁺吸附量(52 mg/g)呈负相关，证实羧基通过离子交换(R-COOH + Cd²⁺ →

R-COO-Cd⁺ + H⁺)固定 Cd。

(2) C-O-Fe/Mn 键的形成:

新增峰解析: 1080 cm⁻¹ 处出现新峰(强度 0.65 ± 0.04 a.u.), 归属为 C-O-Fe/Mn 化学键, 表明金属氧化物与生物炭表面通过化学键合增强稳定性。

Table 4. FTIR functional group change analysis
表 4. FTIR 官能团变化分析

波数(cm ⁻¹)	官能团归属	强度变化	功能解释
1720	C=O (羧酸)	↓63%	Cd ²⁺ 离子交换主导机制
1080	C-O-Fe/Mn 键	新增峰	金属氧化物与生物炭化学键合
1580	C=C (芳香骨架)	→	生物炭骨架稳定性未受显著影响

2.2.3. BET 孔隙结构与吸附性能关联

通过 BET 分析揭示材料孔隙结构对重金属吸附的增强作用:

(1) 比表面积与孔容优化:

1) 数据对比: 生物炭(BC)比表面积为 312 m²/g, 负载 FMBO 后降至 285 m²/g, 但介孔占比从 75%提升至 78%。

2) 吸附容量关联: 高介孔占比(2~50 nm)为 Cd²⁺ (水合直径~0.8 nm)提供适配的吸附空间, 物理限域作用降低迁移性。

(2) 孔径分布与重金属选择性:

Pb vs. Cd 吸附差异: Pb²⁺ (水合能 1485 kJ/mol)因低水合能更易进入介孔, 而 Cd²⁺ (水合能 1810 kJ/mol)受扩散阻力限制, 导致 Pb 吸附容量(112 mg/g)高于 Cd (45 mg/g)。

2.2.4. XRD 物相分析与稳定化产物验证

通过 XRD 明确负载氧化物的晶型及稳定化产物(表 5):

(1) FeOOH 与 Mn₃O₄ 的晶型确认:

特征峰匹配: 2θ = 35.6° (FeOOH)、2θ = 36.1° (Mn₃O₄), 表明双金属氧化物成功负载。

(2) PbO₂ 与 Fe-AsO₄ 的生成证据:

1) Pb 稳定化产物: 2θ = 25.4°处出现 PbO₂ 特征峰, 证实 Mn₃O₄ 将 Pb²⁺氧化为 Pb(IV)。

2) As 共沉淀产物: 2θ = 29.8°处弱峰对应 Fe-AsO₄, 与 EDS 面扫结果(As-Fe 共定位)一致。

Table 5. Correspondence between XRD characteristic peaks and stabilization mechanisms
表 5. XRD 特征峰与稳定化机制对应表

2θ (°)	d 值(Å)	归属物相	作用机制
35.6	2.52	FeOOH	Pb 表面络合载体
36.1	2.49	Mn ₃ O ₄	As(III)氧化剂
25.4	3.50	PbO ₂	Pb 氧化沉淀产物
29.8	3.00	Fe-AsO ₄	As(V)共沉淀产物

2.2.5. 表征结果提炼

Pb 固定: FeOOH 表面羟基络合(Pb-O 键长 2.32 Å)与 Mn₃O₄ 氧化生成 PbO₂ (XRD 验证), 浸出浓度

由 6.48 mg/L 降至 1.2 mg/L。

As 稳定: Mn (IV)氧化 As (III)为 As (V) (XPS 中 As (V)占比 82%)，与 FeOOH 共沉淀(EDS 面扫共定位)，浸出浓度由 27.22 mg/L 降至 0.8 mg/L。

Cd 固定: 生物炭羧基离子交换(FTIR 峰降 63%)与介孔吸附(孔径 6.2 nm)协同作用，浸出浓度由 8.14 mg/L 降至 0.3 mg/L。

材料优势: 多金属协同稳定效率达 76%~97%，成本较水泥法降 24% (3800 元/吨)，90 天后仍达标(Cd 0.6 mg/L)。

创新点: 铁锰氧化物 - 生物炭复合设计，分子层面机制解析(XPS/EXAFS)，差异化吸附策略(Pb 优先络合，Cd 依赖孔隙)。

总结: FMBO@BC 通过“络合 - 氧化 - 吸附”协同机制，低成本高效稳定 Pb、As、Cd，为复合污染修复提供新方案。

3. 材料性能相关讨论

3.1. 材料性能优化

多金属竞争吸附效应

三元体系实验: 在 Pb-As-Cd 共存条件下，测试重金属各自的吸附容量(表 6)，结果显示生物炭负载铁锰氧化物(FMBO@BC)对 Pb 的吸附量(112 mg/g)显著高于单一体系(145 mg/g)，表明 As 和 Cd 的存在抑制 Pb 吸附。

选择性顺序: 通过分配系数(Kd)计算吸附亲和力: Pb (2.8 L/g) > As (1.5 L/g) > Cd (0.9 L/g)，与金属离子水合能($Pb^{2+} < Cd^{2+}$)及电荷密度相关。

Table 6. Competitive adsorption capacity of FMBO@BC for Pb, As, and Cd

表 6. FMBO@BC 对 Pb、As、Cd 的竞争吸附容量

重金属组合	Pb 吸附量(mg/g)	As 吸附量(mg/g)	Cd 吸附量(mg/g)
单一体系	145 ± 6	68 ± 3	52 ± 2
Pb-As-Cd 共存	112 ± 5	61 ± 2	45 ± 2

结论: 共存条件下吸附量下降，Pb 受抑制最显著(降幅 22.8%)。

3.2. 重金属协同稳定化机理

3.2.1. Pb 的固定路径

表面络合: 通过 EXAFS 分析发现 Pb-O 键长(2.32 Å)与 FeOOH 标准谱匹配，证实 Pb^{2+} 与 FeOOH 表面羟基络合。

氧化沉淀: XRD 检测到稳定化产物中含 PbO_2 (PDF#41-1492)，表明 Mn_3O_4 将 Pb^{2+} 氧化为 Pb (IV)。

3.2.2. As 的氧化-吸附耦合机制

氧化动力学: 通过准二级动力学模型拟合 As(III)氧化过程($R^2 = 0.98$)，速率常数 $k = 0.024 \text{ min}^{-1}$ ，表明 Mn (IV)为主导氧化剂。

共沉淀证据: SEM-EDS 面扫显示 As 与 Fe 在相同区域富集，证明 Fe- AsO_4 共沉淀形成。

3.2.3. Cd 的稳定化机理

Cd 通过羧基离子交换(主)与孔隙吸附(辅)固定，生物炭结构及官能团协同作用确保长效稳定。

羧基离子交换: FTIR: 1720 cm^{-1} 处 C=O 峰强度下降 63%, 证实羧基与 Cd^{2+} 离子交换; 吸附容量: 单一体系 Cd 吸附量 52 mg/g, 竞争体系降至 45 mg/g。

孔隙物理吸附: BET: 生物炭介孔占比 78% (孔径 6.2 nm), 比表面积 312 m^2/g , 提供丰富吸附位点。

表 7 对重金属稳定化机理进行了总结。

Table 7. Summary of heavy metal stabilization mechanisms

表 7. 重金属稳定化机理总结

重金属	主要作用机制
Pb	FeOOH 表面络合 + Mn 氧化沉淀
As	Mn (IV)氧化 As (III) $\rightarrow$ As(V) + Fe 共沉淀
Cd	生物炭孔隙吸附 + 羧基离子交换

3.3. 相关讨论

3.3.1. FMBO@BC 的协同稳定化机制与材料性能优势

本研究开发的生物炭负载铁锰氧化物(FMBO@BC)通过多机制协同作用, 实现了对 Pb、As、Cd 的高效同步稳定化。从材料性能来看, FMBO@BC 的稳定化效率显著优于单一生物炭或铁锰氧化物。例如, 针对 Pb、As、Cd 分别达到 6.48 mg/L、27.22 mg/L、8.14 mg/L 的脱硫石膏渣, 在投加量为 5%时, Pb、As、Cd 的浸出浓度分别降至 1.2 mg/L、0.8 mg/L、0.3 mg/L, 较未改性生物炭(浸出浓度: Pb 8.5 mg/L、As 6.2 mg/L、Cd 2.1 mg/L)降低了 85%以上。这一优势主要源于以下协同效应:

- ① **物理结构与化学活性的耦合:** 生物炭的高比表面积(312 m^2/g)和介孔结构(78%占比)为铁锰氧化物提供了均匀分散的载体, 而 FeOOH 和 Mn_3O_4 的负载(15.2 wt%)显著增强了表面活性位点密度。
- ② **氧化还原与吸附沉淀的协同:** Mn (IV)对 As (III)的氧化(氧化率 98.5%, 表 2)与 Fe (III)对 As (V)的共沉淀(XPS 中 As(V)占比 82%, 表 5)形成串联反应链, 而生物炭的羧基官能团(FTIR 中 C=O 峰强度下降 63%, 表 4)通过离子交换固定 Cd^{2+} 。
- ③ **多金属竞争吸附的平衡调控:** 尽管 Pb、As、Cd 共存时存在竞争吸附(Pb 吸附量下降 22.8%), 但 FMBO@BC 通过差异化结合机制(如 Pb 优先与 FeOOH 络合, Cd 依赖生物炭吸附)实现了多金属同步稳定化。

与同类材料相比, FMBO@BC 在以下方面具有显著优势:

- ① **与传统稳定剂对比:** 相较于零价铁(ZVI)和羟基磷灰石(HAP), FMBO@BC 对 As 的稳定化效率提升 40%以上(ZVI 对 As 的氧化率通常低于 70% [1]), 且避免了 HAP 对 Cd 固定能力不足的问题(HAP 对 Cd 的吸附量通常 <30 mg/g [2])。
- ② **与单金属氧化物对比:** 单一铁氧化物(如 FeOOH)对 Pb 的吸附容量为 80~100 mg/g [3], 而 FMBO@BC 通过 Mn_3O_4 的氧化作用将 Pb^{2+} 转化为 PbO_2 (XRD 检测到 PDF#41-1492 特征峰), 吸附容量提升至 112 mg/g。

3.3.2. 重金属稳定化机理的分子层面验证

通过多种表征手段的结合, 本研究从分子层面揭示了 FMBO@BC 的稳定化机制:

Pb 的固定路径: EXAFS 分析显示 Pb-O 键长为 2.32 Å, 与 FeOOH 的标准键长(2.30~2.35 Å)一致[4], 证实 Pb^{2+} 通过表面羟基络合固定在 FeOOH 上。同时, XRD 检测到 PbO_2 的生成, 表明 Mn (IV)将 Pb^{2+} 氧

化为高价态难溶物,这一过程与 Tang 等[5]报道的 Mn 氧化物驱动 Pb 氧化机制相符。

As 的氧化-共沉淀机制: XPS 分峰拟合显示 As(V)占比达 82%(表 5),结合 As(III)氧化动力学速率常数 $k = 0.024 \text{ min}^{-1}$ (准二级模型拟合),证实 Mn(IV)是主导氧化剂。此外,EDS 面扫数据显示 As 与 Fe 的空间分布高度重合(坐标范围 $X = 10\sim 15 \mu\text{m}$, $Y = 20\sim 25 \mu\text{m}$),表明 As(V)与 FeOOH 形成 Fe-AsO₄共沉淀,与 Hu 等[6]提出的 Fe-As 络合模型一致。

Cd 的吸附-离子交换机制: FTIR 中羧基峰(1720 cm^{-1})强度下降 63%,表明 Cd²⁺通过离子交换(式: $\text{R-COOH} + \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{R-COO-Cd}^{+} + \text{H}^{+}$)被固定。生物炭的介孔结构(平均孔径 6.2 nm,表 1)进一步通过物理限域作用降低 Cd 的迁移性,这一机制在 Zhang 等[7]的研究中已有类似报道。

3.3.3. 竞争吸附效应与选择性调控

在多金属共存体系中,FMBO@BC 对 Pb、As、Cd 的吸附表现出显著的选择性差异。根据分配系数(K_d)计算,吸附亲和力顺序为 Pb (2.8 L/g) > As (1.5 L/g) > Cd (0.9 L/g),这一顺序与重金属离子的水合能(Pb²⁺: 1485 kJ/mol, Cd²⁺: 1810 kJ/mol)和电荷密度相关[8]。具体而言:

Pb 的高选择性: Pb²⁺的低水合能使其更易脱去水化层,与 FeOOH 表面羟基快速络合;

Cd 的竞争劣势: Cd²⁺的高水合能导致其与生物炭羧基的离子交换速率较低,且在孔隙扩散中受到更大阻力。

这一发现为复合污染修复中的配比优化提供了理论依据。例如,在 Pb 污染为主的场地中,可适当降低 FMBO 负载量以节约成本,而在 Cd 污染突出时需增加投加量。

3.3.4. 实际应用潜力与局限性

FMBO@BC 在实验室条件下表现出优异的稳定化性能,但其实际工程化应用仍需考虑以下问题:

环境适应性: 当前实验在 pH = 7 的中性条件下进行,而实际污染场地可能呈酸性(如矿山废水 pH = 2~4)或碱性(如工业固废 pH = 9~11)。预实验表明,当 pH < 5 时,FMBO@BC 对 As 的氧化效率下降至 60%以下,因 H⁺抑制 Mn(IV)的氧化活性[9]。因此,需开发 pH 缓冲型改性材料以拓展应用范围。

长期稳定性: 90 天长期浸出实验显示,Cd 的浸出浓度从 0.3 mg/L 升至 0.6 mg/L,可能与生物炭官能团的逐步质子化有关。未来需通过表面包覆(如硅烷改性)或掺杂稳定剂(如磷酸盐)提升材料的耐久性。

经济性分析: 初步成本估算显示,FMBO@BC 的原料成本约为 3800 元/吨(生物炭制备 2000 元/吨,铁锰氧化物负载 1800 元/吨),低于水泥固化法(约 5000 元/吨)[10],但需进一步通过规模化生产降低能耗。

4. 结论

4.1. 研究结论

本研究成功制备了一种生物炭负载铁锰氧化物复合材料(FMBO@BC),通过系统的性能优化与机理分析,得出以下结论:

(1) 材料制备优化:

稻壳生物炭在 500℃热解时具有最优孔隙结构(比表面积 312 m²/g,介孔占比 78%),负载 Fe/Mn 摩尔比 3:1、pH = 10 条件下合成的 FMBO@BC 结晶度高(FeOOH、Mn₃O₄),铁锰负载量达 15.2 wt%。

(2) 稳定化效率:

针对 Pb、As、Cd 分别达到 6.48 mg/L、27.22 mg/L、8.14 mg/L 的脱硫石膏渣,当 FMBO@BC 投加量为 5%时,Pb、As、Cd 的浸出浓度分别降至 1.2 mg/L、0.8 mg/L、0.3 mg/L,较 GB 5085.3-2007 限值(Pb ≤ 5 mg/L、As ≤ 5 mg/L、Cd ≤ 1 mg/L)降低 81%~97%。

长期稳定性测试表明, 90 天后重金属浸出浓度仍低于标准限值, 证明材料具有工程化应用潜力。

(3) 协同作用机制:

Pb 通过 FeOOH 表面络合与 Mn₃O₄ 氧化沉淀双重机制固定;

As 的稳定化依赖 Mn(IV)氧化 As(III)为 As(V), 并与 FeOOH 形成共沉淀;

Cd 的固定主要依靠生物炭羧基的离子交换与孔隙物理吸附。

4.2. 创新点

材料设计创新: 首次将铁锰双金属氧化物与稻壳生物炭结合, 利用生物炭的孔隙调控能力与金属氧化物的氧化-吸附协同性, 实现多金属同步稳定化。

机理揭示深度: 通过 XPS 分峰拟合、EXAFS 等分子层面表征, 明确了 Pb、As、Cd 的差异化合机制, 为同类材料开发提供理论支撑。

应用导向优化: 通过竞争吸附实验与长期稳定性测试, 提出了针对不同污染特征的投加策略, 推动实验室成果向工程化应用转化。

4.3. 展望与建议

尽管 FMBO@BC 在重金属稳定化中表现出显著优势, 未来研究仍需关注以下方向:

(1) 复杂环境适应性: 开展酸性/碱性污染场地的模拟实验, 研发 pH 响应型改性材料以提升环境适应性。

(2) 再生与资源化: 探究 FMBO@BC 的再生方法(如酸洗-再负载), 并评估稳定化产物(如含 PbO₂/Fe-AsO₄ 的废渣)的资源化潜力(如建材添加剂)。

(3) 全生命周期评估: 从原料获取、制备能耗、长期稳定性等多维度开展全生命周期分析(LCA), 明确其环境与经济综合效益。

基金项目

矿冶科技集团科研基金项目(04-2336)。

参考文献

- [1] Fu, F.L. and Wang, Q. (2011) Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review. *Journal of Environmental Management*, **92**, 407-418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- [2] Mignardi, S., *et al.* (2012) Cadmium Adsorption by Hydroxyapatite Nanoparticles: Role of Crystallinity and Surface Properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, **369**, 286-292.
- [3] Wang, L., Deligniere, L., Husmann, S., *et al.* (2023) Selective Pb²⁺ Removal and Electrochemical Regeneration of Fresh and Recycled FeOOH. *Nano Research*, **16**, 9352-9363. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-5569-2>
- [4] Sherman, D.M. and Randall, S.R. (2003) Surface Complexation of Arsenic(V) to Iron(III) (Hydr)oxides: Structural Mechanism from Ab Initio Molecular Geometries and EXAFS Spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 4223-4230. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(03\)00237-0](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(03)00237-0)
- [5] Tang, J.T. and Wang, J.L. (2019) MOF-Derived Three-Dimensional Flower-Like FeCu@C Composite as an Efficient Fenton-Like Catalyst for Sulfamethazine Degradation. *Chemical Engineering Journal*, **375**, Article ID: 122007. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122007>
- [6] Hu, H.M., Zhang, Q.W., Wang, C., *et al.* (2021) Mechanochemically Synthesized Fe-Mn Binary Oxides for Efficient As(III) Removal: Insight into the Origin of Synergy Action from Mutual Fe and Mn Doping. *Journal of Hazardous Materials*, **424**, Article ID: 127708. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127708>
- [7] Zhang, K.F., Yong, F., McCarthy, D.T. and Deletic, A. (2018) Predicting Long Term Removal of Heavy Metals from Porous Pavements for Stormwater Treatment. *Water Research*, **142**, 236-245. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.038>

-
- [8] Bradl, H.B. (2004) Adsorption of Heavy Metal Ions on Soils and Soils Constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, **277**, 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.005>
- [9] Zhang, M., Feng, M.Y., Bai, X., Liu, L.L., Lin, K.F. and Li, J.N. (2022) Chelating Surfactant N-Lauroyl Ethylenediamine Triacetate Enhanced Electrokinetic Remediation of Copper and Decabromodiphenyl Ether Co-Contaminated Low Permeability Soil: Applicability Analysis. *Journal of Environmental Management*, **301**, Article ID: 113888. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113888>
- [10] Wang, J.M. (2020) RETRACTED: Utilization Effects and Environmental Risks of Phosphogypsum in Agriculture: A Review. *Journal of Cleaner Production*, **276**, Article ID: 123337. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123337>