引文格式:陈涛,何斌,褚东鑫,等. 基于响应面法的铅砷污染土固化剂优化设计及机理研究[J]. 太原理工大学学报,2026,57(5):964-972.

CHEN Tao, HE Bin, CHU Dongxin, et al. Optimization design and mechanism of curing agent for lead-arsenic contaminated soil based on response surface method[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2026, 57(5): 964-972.

基于响应面法的铅砷污染土固化剂优化设计及机理研究

陈 涛,何 斌,褚东鑫,刘克难,王林浩,马富丽,韩鹏举,白晓红

(太原理工大学 土木工程学院,山西 太原)

摘 要:**【目的】**由于铅(Pb)和砷(As)的物理化学性质不同,且三价砷具有很强的流动性,有毒阳离子铅[Pb(Ⅱ)]和阴离子砷[As(III)/As(V)]污染土壤的耦合修复过程一直是一项技术挑战。**【方法】**本文采用响应曲面法中Box-Behnken设计试验,探究了以不同钢渣、改性电解锰渣和赤泥比例合成的固化剂(ERS)并结合芬顿试剂用于固化/稳定化铅砷复合污染土壤的效果。**【结果】**结果显示,通过响应面法建立的模型能够精确预测因素与固化性能之间的关系。当芬顿试剂含量为1.92%、ERS(锰渣与钢渣质量比0.544、赤泥含量28.755%)为15%时,其固化/稳定化污染土壤的强度值达到1.05 MPa。此外,以ERS-芬顿为基础固化/稳定化土壤的铅和砷浸出浓度仅为0.10和0.33 mg·L^{-1}。芬顿试剂可协助ERS固化剂将污染土壤中的大部分As(III)氧化为As(V),并促进钙矾石的生成。络合沉淀、化学氧化和物理包裹是控制ERS固化剂和芬顿试剂对土壤中铅和砷固化/稳定化机制。**【结论】**为重金属污染场地修复提供一种新的研究思路和技术路径,同时研究成果可为危险固废资源化利用提供科学依据和理论支持。

关键词:铅砷污染土;固化/稳定化;芬顿试剂;响应面法;协同机制

中图分类号:TU411 **文献标识码**:A

DOI:10.16355/j.tyut.1007-9432.20240304 **文章编号**:1007-9432(2026)05-0964-09

Optimization Design and Mechanism of Curing Agent for Lead-Arsenic Contaminated Soil Based on Response Surface Method

CHEN Tao, HE Bin, CHU Dongxin, LIU Kenan, WANG Linhao, MA Fuli, HAN Pengju, BAI Xiaohong

(*College of Civil Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China*)

Abstract: **【Purposes】** Because of the different physicochemical properties of lead (Pb) and arsenic (As) and the intense mobility of trivalent arsenic, coupled remediation processes of contaminated soils with toxic cations [Pb(Ⅱ)] and anions [As(III)/As(V)] have always been a technical challenge. **【Methods】** In this paper, the Box-Behnken design test in response surface methodology was used to explore the effect of curing agent (ERS) synthesized by different steel slag, modified electrolytic manganese slag, and red mud ratios combined with Fenton reagent on solidification/stabilization of lead-

收稿日期:2024-04-24;**修回日期**:2024-09-18

基金项目:国家自然科学基金项目(41807256);山西省基础研究计划项目(202203021211136)

第一作者:陈涛,硕士研究生,(E-mail)chentao0459@link.tyut.edu.cn

通信作者:何斌,博士,副教授,主要从事环境岩土工程研究,(E-mail)hebin@tyut.edu.cn

arsenic co-contaminated soil.【**Results**】The results show that the model developed by response surface methodology can accurately predict the relationship between factors and curing performance. The strength value of stabilized/solidified contaminated soil reaches 1.05 MPa when the content of the Fenton reagent is 1.92% and ERS (manganese slag to steel slag mass ratio of 0.544 and red mud content of 28.755%) is 15%. In addition, the Pb and As leaching concentrations from the ERS-Fenton-based stabilized/solidified soil are only 0.10 and 0.33 mg·L^{-1}, respectively. Adding the Fenton reagent can assist the ERS curing agent to oxidize most of the As(III) in the contaminated soil to As(V) and promote ettringite production. Complexation-precipitation, chemical oxidation, and physical encapsulation are the main solidification/stabilization mechanisms controlling the effects of the ERS curing agent and Fenton reagent on Pb and As in the soil.【**Conclusions**】This paper provides a new research idea and technical path for the remediation of heavy metal contaminated sites, and the research results can provide a scientific basis and theoretical support for the resource utilization of hazardous solid waste.

Keywords: lead-arsenic contaminated soil; solidification/stabilization; Fenton reagent; response surface method; synergistic mechanism

铅(Pb)主要以Pb(Ⅱ)阳离子的形式存在,通过有色金属冶炼、制造、使用铅制品的工矿企业和采矿等工业活动进入土壤[1]。砷(As)主要以As(III)和As(V)的形式存在,通过施用农药、燃烧化石燃料和采矿等方式进入土壤[2]。进入土壤的重金属易累积、难降解,造成的污染几乎不可逆转,经食物链进入人体后严重危害人体健康[3]。研究显示,工业污染场地当中由单一污染物致污的情况较为少见,多种重金属同时赋存于场地土壤的情况最为显著。其中,Pb和As均为土壤中较为典型的无机污染物,二者多同时以高浓度形式赋存于工业污染场地[3,4]。由于阳离子和阴离子的物理化学特性不同,污染土壤中有毒阳离子铅[Pb(Ⅱ)]和阴离子砷[As(III)/As(V)]的耦合有效修复研究一直是一项技术挑战[5]。固化/稳定化技术(S/S)是土壤修复实际应用中最常见的修复方法[6]。其中水泥基固化剂是S/S技术最常见的固化剂[7,8]。然而,水泥在生产时会产生大量的CO_2和污染物,大量的使用水泥对环境有巨大的危害[9]。最近,对As污染土的治理常采用氧化锰、含铁材料等。然而,由于As(III)的高毒性和高移动性,As(III)很难被铁氧化物/氢氧化物吸附[10]。

芬顿试剂是指由过氧化氢和亚铁离子组成的具有强氧化性的试剂[11]。研究表明,芬顿试剂结合三氯化铁和水泥对重度砷污染土壤中砷的固定率高达99.5%~99.8%[12]。但水泥和氯化铁的大量使用,会显著增加使用成本和碳排放。同时,土壤中氯化铁(水解呈酸性)的大量存在还会导致土壤酸化,从而增加铅淋滤的风险。

电解锰残渣(EMR)、赤泥(RM)和钢渣(SS)均是工业产生中的工业废渣[13,14]。SS和RM具有金属氧化物含量高,碱性强,对重金属具有良好的吸附性能等特性。因此,它们常被用于污水、污染土处理等领域[15,16]。因为RM具有较强的碱性,因此RM具有作为碱性激发剂激发SS的水化活性的潜力。此外,EMR、RM、SS在$CaO-SiO_2-Al_2O_3-SO_3$矿物体系中具有一定的互补性。然而,三种固废的最优配比及合适的芬顿试剂掺量尚不清楚;另一方面,目前还缺乏基于EMR、RM和SS的S/S技术结合化学氧化技术同时稳定土壤中Pb和As的机制研究。

综上所述,本研究的目的是评价EMR-RM-SS(ERS三元固化剂)协同芬顿试剂固化/稳定化铅砷污染土壤的效果,通过响应面法优化固化剂配比和芬顿试剂掺量,并借助XPS、FTIR和XRD测试手段探讨ERS协同芬顿试剂对铅、砷污染土的固化/稳定化机制。

1　材料与方法

1.1　材料

为保证试验的可重复性,本研究采用人工制备污染土壤的方法。在中国山西省太原市某建筑工地(北纬112°37′N;东经37°52′E)采集未污染土壤。EMR由湖南弘善锰业提供,RM由山西大同某铝厂提供,SS粉料从固废回收工厂购买。表1列出了通过X射线荧光光谱全量分析(XRF)测得土壤、SS、EMR和RM的主要化学成分。土体基本物理化学性质见表2。其中液塑限值测试采用ASTM D4318标准进行;土体的pH值参考ASTM D4972方法;比

重的测试具体方法为(GB/T50123)中规定的比重瓶法;通过参照我国《公路土工试验规程》(JTG E40)中的击实试验测定土的最大干密度和最优含水率;根据我国《土的工程分类标准》(GB/T 50145),判定该土为含砂低液限黏土(CL)。为避免引入重金属离子后SO_4^{2-}、Cl^-与固化剂发生反应影响试验结果[15],因此选择从化学药品公司购买易溶于水和酸的$Pb(NO_3)_2$(>99%)和$NaAsO_2$(>98%)作为污染源。芬顿试剂是H_2O_2和$FeSO_4\cdot 7H_2O$(>99%)按Fe^{2+}和H_2O_2摩尔比1∶10配制而成。

表1 土壤、RM、SS和EMR的主要化学成分(质量分数)

Table 1 Main chemical compositions of soil, RM, SS, and EMR %

原材料	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	SO_3	MnO
土	49.07	10.75	6.11	3.70	1.99	1.97	0.17	0.11
赤泥	20.78	6.26	22.36	22.56	0.57	5.78	0.38	0.32
钢渣	14.72	37.39	6.75	22.49	9.57	0.34	0.99	1.26
锰渣	7.1	18.65	12.41	16.25	0.24	0.19	34.66	7.50

表2 土壤基本物理化学性质指标

Table 2 Basic physical and chemical properties of soil indices

土粒比重 Gs	液限 w_L/%	塑限 w_P/%	最大干密度 ρ_d/(g/cm³)	最优含水率 w_{opt}/%	pH	分类
2.70	29.60	19.40	1.74	16.05	7.81	CL

1.2 试验材料预处理

由于EMR含有大量Mn^{2+}和NH_4^+-N等有害物质,直接将其用于污染土处理具有较大的环境风险。因此,EMR在作为固化剂使用前,对其进行化学改性处理是必要的。首先,将EMR放入烘箱烘干,然后使用破碎机破碎。然后将EMR和氧化钙按7∶3的比例拌和,以固液比1∶3(g/mL)的比例与去离子水混合,充分搅拌后,静置1 d以达到充分反应;然后,将混合物过滤烘干,使用破碎机破碎;最后,将粉状EMR放入马弗炉内以800 ℃煅烧2 h,得到M-EMR。土体在风干、破碎后过2 mm筛,其特征粒径d_{10}、d_{30}和d_{60}分别为6.26、19.16和33.51 μm。RM在烘干研磨后过0.1 mm筛后备用。SS在烘箱中烘干后备用。SS,RM和M-EMR的粒径分布图见图1。芬顿试剂在使用前需要用稀硫酸酸化至pH值为4,以获得更好的氧化性能[12]。

1.3 试验参数设计

试验参数设计利用Design Expert 13软件中基于Box-Behnken原理的响应面方程。考虑到高掺量的芬顿试剂(酸性试剂)会影响碱性固废基固化剂的水化效果,高掺量的锰渣或赤泥会使固化剂体系中的活性SiO_2/CaO含量过少,不利于水化产物的生成,因此,3个自变量分别被制定为A(芬顿试剂含量为0~4%)、B(改性锰渣与钢渣质量比为0.20~1.00)、C(赤泥含量(w)为10%~30%)。以固化土无侧限抗压强度(UCS)、重金属Pb和As浸出浓度作为应变量(表3)。每组固化土样进行3次实验,取3次实验的平均值作为强度和毒性浸出浓度的结果。

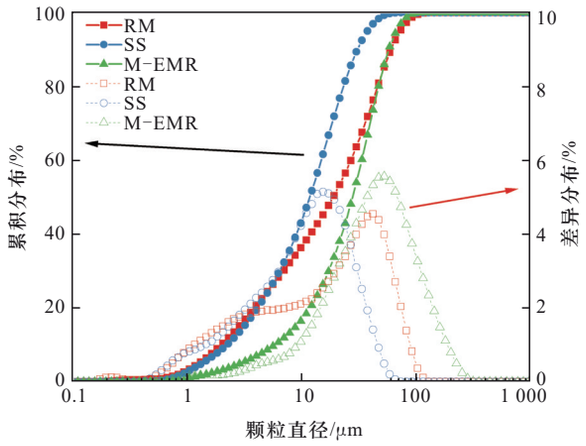


图1 试验材料的粒度分布结果

Fig. 1 Pparticle size distributions of raw materials

表3 试验因素与水平

Table 3 Factors and levels of simulation test

因素	水平			单位
	1	2	3	
芬顿试剂含量(A)	0	2	4	%
m(M-EMR)/m(SS)(B)	0.2	0.6	1	-[a]
m(RM)/m(ERS)(C)	10	20	30	%

[a]无量纲

1.4 试验方法

参考《中国建设用地土壤污染风险管控标准》(GB36600—2018)和高浓度铅砷污染场地典型值[5,17],污染土中铅含量和砷质量分数分别为管制值的4倍和15倍。即人工拌和铅质量分数为10 000 mg/kg(1.00%Pb)和砷质量分数为2 100 mg/kg(0.21%As)的铅砷复合重度污染土。ERS固化剂的设计掺量为15%,养护龄期为28 d。本研究中的芬顿剂量、重金属含量和固化剂剂量是指芬顿试剂、重金属和固化剂质量与干土质量的比值。固化/稳定化土样制备流程如下:首先,将设计浓度的$Pb(NO_3)_2$和$NaAsO_2$溶液依次加入洁净土体并搅拌均匀,使土壤的重金属含量和含水率分别达到1.00%Pb、0.21%As和20%。参考前人的方法[18],将污染土壤密封后放入阴凉处钝化10 d以模拟实际污染土壤的条件。钝化后,污染土的pH、Pb浸出浓度和As浸出体积浓度分别为6.39、65.67 mg·L^{-1}

和 49.33 mg·L^{-1}，远超国家危废鉴别标准限值（GB 5085.3—2007），具有极大的环境风险。随后，按掺量向污染土中加入芬顿试剂，搅拌均匀，等待 3 d 至完全反应。再将 RM、SS、M-EMR 和适量水与土壤按设计比例均匀混合，使固化土总体含水率达到 18.05%。考虑到固化剂水化会消耗部分水，本研究固化土的最优含水率取 18.05%（w_{opt}+2%）[19]。最后，称取一定质量的固化土放入 Φ50 mm×H100 mm 的不锈钢模具中，使用液压千斤顶以 20 kN 的力压至土样高度为 50 mm，进而得到具有最大干密度的土样。脱模后，将土样装入聚乙烯袋密封，在标准条件下进行养护（温度 20±2 ℃、相对湿度 95%）。

同时以响应面分析得到的最佳试验参数制作净浆试样。首先，将 ERS 固化剂与设计浓度 Pb（NO_3）$_2$和 $NaAsO_2$混合溶液以液固比 0.6∶1（ml/g）混合均匀，使净浆的重金属含量达到 1.00%Pb 和 0.21%As。然后，添加设计掺量的芬顿试剂后，将混合均匀的净浆放入 20×20×20 mm^{3}的模具中。最后，将试块在室温静置 7 d 后脱模，在标准条件下养护 21 d 后进行微观测试。作为对照，同样的方法制作和养护无污染和的不含芬顿的净浆试样作为对比。

1.5　测试方法

无侧限抗压强度（UCS）测试使用伺服液压万能试验机（SHT 4605）进行无侧限抗压强度测试，试验时仪器轴向加载速率恒定为 1%/min。测试结束，将破碎的试样收集用于后续的测试。毒性浸出试验所按照中国《固体废物浸出毒性浸出方法-硫酸硝酸法》标准进行测试，使用硫酸/硝酸溶液（质量比 2∶1；pH=3.20±0.05）作为浸提液以达到模拟酸雨侵蚀的场景。进行 XRD，XPS，FTIR 测试的样品需要经过冷冻干燥机冷冻干燥 12 h 后，研磨后过 0.075 mm 筛，即可得到用于测试的样品。使用 X 射线衍射仪（EMPYREAN）分析样品中的物相，测量角度为 8°～80°，试验时仪器的扫描速度为 5(°)/min。使用 X 射线光电子能谱仪（Thermo Kalpha）记录样品的 XPS 测量值，使用 284.8 eV 的碳的 C1s 峰校准结合能。使用傅里叶红外光谱仪（Nicolet iS 10）分析样品的官能团变化，试验中 FTIR 光谱的采集范围为 4 000～400 cm^{-1}。

2　结果和讨论

2.1　电解锰渣的改性

图 2 显示了电解锰渣在改性前后的 X 射线衍射图和傅里叶变换红外光谱。由图 2（a）可知，电解锰

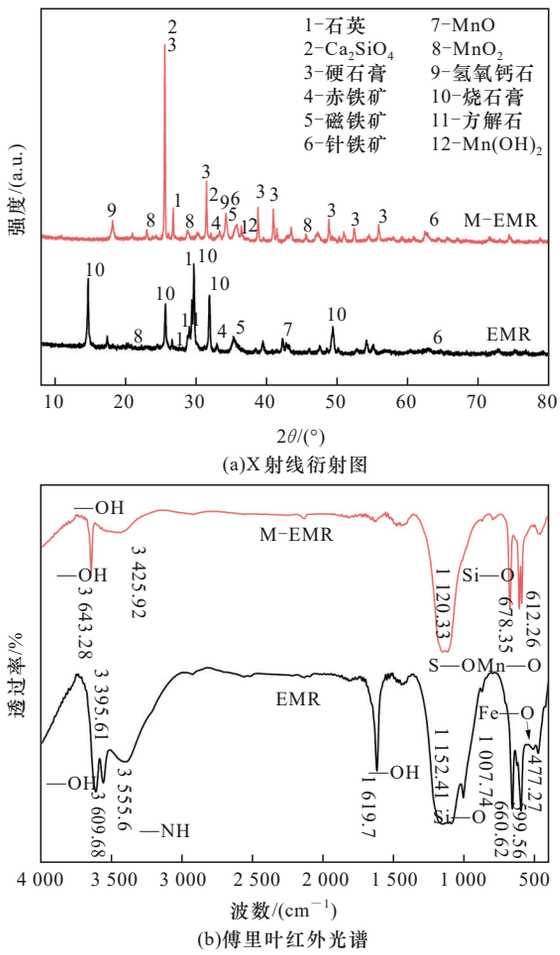


图 2　EMR 和 M-EMR 的 X 射线衍射图和傅里叶变换红外光谱

Fig. 2　XRD patterns and FTIR spectra of EMR and M-EMR

渣中的主要物质和矿物相是烧石膏和石英。经过化学改性后，电解锰渣中主要存在的物质形态和矿物相有氢氧钙石、硬石膏和硅酸钙。此外，M-EMR 中还检测出少量的 MnO_2，针铁矿（FeOOH）和磁铁矿（Fe_3O_4）。由图 2(b)可知，经过改性后，EMR 中一些游离水和结合水键（1 619.70 cm^{-1}和 3 395.61 cm^{-1}）的强度和位置发生了移动。结合 XRD 分析，这种变化是由于水化反应致使新的水化产物（水合硅酸钙）产生。此外，我们还发现 S—O、Si—O、Fe—O 和 Mn—O 键的吸收波长也发生了变化。EMR 中含有大量的 NH_3-N，可以在 EMR 的 FT-IR 中检测到—NH（3 555.6 cm^{-1}）的特征振动峰。然而，这些特征峰在 M-EMR 中没有发现，说明 NH_3-N 在改性过程中几乎消失。因此，EMR 经过改性后，不仅除去了大量有害物质，还产生了大量硅酸盐和更多的铁锰氧化物，提高了其吸附重金属的能力。

2.2　回归模型建立

根据表 4 的数据样本，通过 Design-Expert 软件得到 ERS 固化土抗压强度与重金属浸出浓度的二

次多项式回归模型。

$$Y_{UCS}=0.796\,8-0.042\,3A+0.805\,0B+0.011\,6C+0.031\,3AB-0.001\,0AC+0.001\,9BC-0.008\,2A^2-0.876\,6B^2-0.000\,2C^2. \quad (1)$$

$$Y_{Pb}=0.304\,6-0.301\,3A-1.210B+0.012\,1C+0.075\,0AB-0.001\,4AC-0.038BC+0.164\,6A^2+1.159B^2-0.000\,3C. \quad (2)$$

$$Y_{As}=3.362-1.691A-2.101B-0.003\,4C+0.034\,4AB+0.001\,3AC-0.003\,8BC+0.273\,1A^2+1.608B^2-0.000\,1C^2. \quad (3)$$

式中：Y_{UCS}为固化/稳定化土抗压强度；Y_{Pb}为铅离子浸出浓度；Y_{As}为砷离子浸出浓度；A为芬顿试剂含量；B为改性锰渣与钢渣质量比；C为赤泥含量。

表4 正交试验结果

Table 4 Design and results of orthogonal test

A/%	B	C/%	UCS/MPa	ρ(Pb)/(mg·L^{-1})	ρ(As)/(mg·L^{-1})
0	0.2	20	1.09	0.18	2.95
4	0.2	20	0.75	1.65	0.59
0	1	20	0.89	0.27	2.75
4	1	20	0.65	1.98	0.5
0	0.6	10	1.08	0.12	2.58
4	0.6	10	0.8	1.58	0.41
0	0.6	30	1.17	0.092	2.41
4	0.6	30	0.81	1.44	0.34
2	0.2	10	0.88	0.25	0.7
2	1	10	0.78	0.48	0.59
2	0.2	30	0.92	0.22	0.64
2	1	30	0.85	0.39	0.47
2	0.6	20	1.05	0.13	0.31
2	0.6	20	0.98	0.2	0.35
2	0.6	20	1.00	0.16	0.38
2	0.6	20	1.02	0.18	0.39
2	0.6	20	1.04	0.21	0.31

根据式(1)—(3)可知，固化土的强度、铅和砷浸出浓度与芬顿试剂含量、改性锰渣与钢渣质量比和赤泥含量存在二次方关系。表5进一步对上述回归模型进行了方差分析和可信度分析。变异系数$Cv<10\%$，表明试验的误差较小。P值是用于判断假设检验的参数，P值越小表明建立的模型越显著。此外，R^2可用来评估实际实验结果与模型预测值之间的相似程度，R^2越接近1代表实验结果与预测值之间的相似度越高。同时，R_{adj}^2(校正决定系数)和R_{pre}^2(预测决定系数)之间的差值小于0.2，信噪比大于4。这表示拟合而来的模型能较准确地预测试验结果。由表5可知，由软件拟合的固化/稳定化土的强度、铅和砷浸出浓度的回归模型是可用的，能较精确地预测试验结果。

2.3 三因素作用分析

图3表示固化土在养护28 d后抗压强度和Pb、As浸出的响应曲面图。由图2可知，芬顿试剂掺量和改性锰渣与钢渣质量比对固化土强度和毒性浸出值的影响显著，而赤泥含量的影响相对较小。图3(a、d和g)为芬顿试剂掺量和改性锰渣与钢渣质量比对固化土强度和重金属浸出浓度影响的三维响应曲面图。从图中可以看出，三维响应曲面图均为曲率较大的二次抛物线，说明在试验范围内存在最大的固化土强度值和最小重金属浸出浓度值，且不同芬顿试剂掺量对强度和重金属浸出值的影响尤为明显，由上述分析和回归方程可知，A因素对重金属浸出值和强度的影响程度均大于B。这是因为高移动性的As(III)被芬顿试剂氧化为低移动性的As(V)，而As(V)更有可能与ERS试剂中的铁/锰氧化物形成络合物，从而固定土壤中的As[20]。然而，随着芬顿试剂含量上升，抗压强度不断下降。芬顿试剂中含有的H^+会消耗ERS水化产生的$Ca(OH)_2$，影响具有胶凝特性的水化产物的形成。另外，由图3(b、e和h)可知，在一定范围内，随着赤泥含量的上升，固化土强度存在上升趋势，但Pb、As浸出浓度几乎没有变化。高含量的赤泥会提供更多的Al_2O_3，有利于C-A-S-H凝胶的生成。由上述分析和回归方程可知，A因素稳定土强度和重金属浸出值的影响程度均大于C。从图3(c、f和i)可以看出，固化土的强度随锰渣和钢渣比的增加先增后减，而铅和砷浸出浓度反而先减后增。这可能是因为适量的锰渣含量有利于钙矾石的形成，然而当锰渣过量时，会体系中活性SiO_2和Al_2O_3过少，不利于具有物理包裹和离子交换性能的水化硅酸钙和钙矾石生成[21]。结合上节方差分析可知，B因素固化土强度和重金属浸出值的影响程度大于C。同时，从图中可以看出，图3(f和i)的曲率明显小于图3(d和g)和图3(e和h)。这表明对于重金属浸出浓度来说，改性锰渣与钢渣质量比之间存在交互作用，而改性锰渣和钢渣质量比与赤泥含量之间几乎没有交互作用。图2(b)的三维响应面扭曲程度同样较低，表明芬顿试剂掺量和赤泥含量之间没有显著的交互作用。

2.4 参数优化与验证

本节采用Design-Expert软件中Numencial功能，优化模型自变量参数，使选取固化/稳定化铅砷复合污染土的最优实验参数。对于固化/稳定化土最

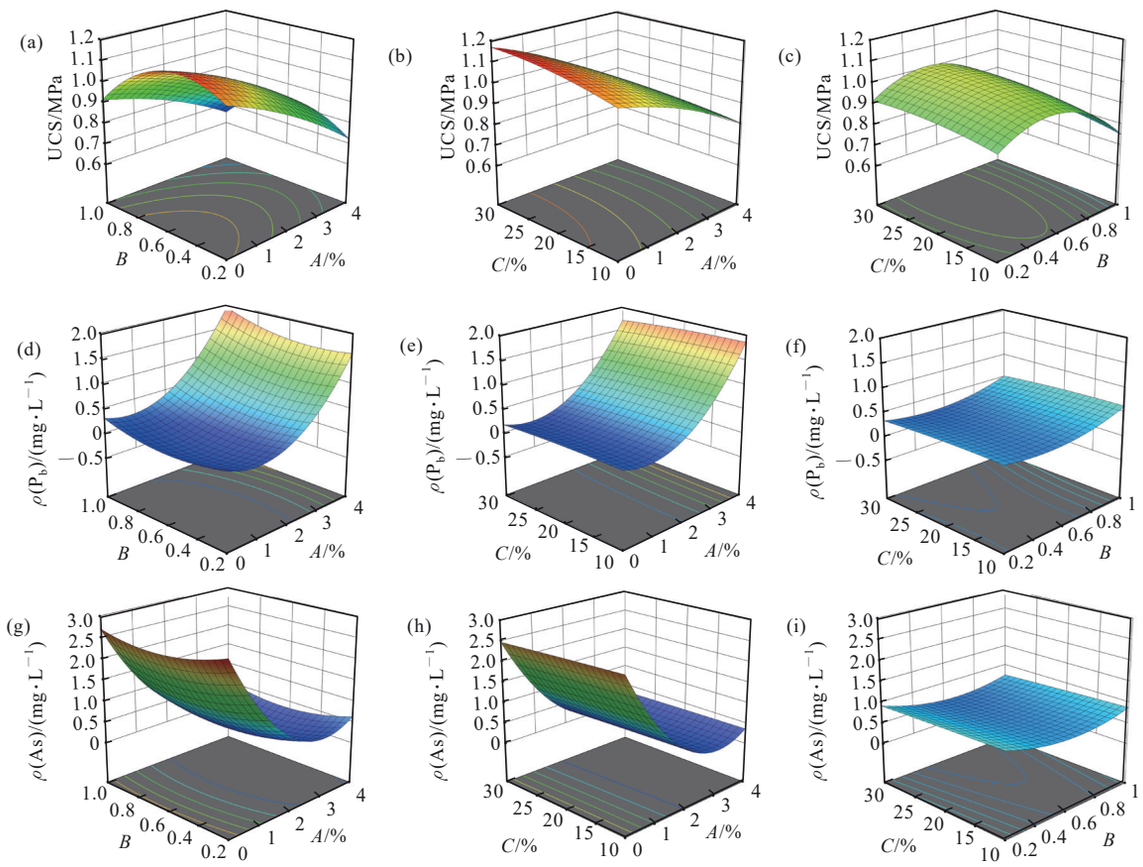


图 3　强度和毒性浸出三维响应曲面

Fig. 3　Strength and toxicity leaching three-dimensional response surfaces

佳工程参数为芬顿含量 1.92%、锰渣与钢渣质量比 0.54∶1、赤泥含量 28.76%,此时模型预测的固化土的抗压强度为 1.03 MPa,铅的浸出浓度为 0.09 mg·L^{-1},砷的浸出浓度为 0.35 mg·L^{-1}。在此参数下,开展验证试验对该工程参数进行验证,试验结果表明固化土的确定 1.05 MPa,固化土满足作为工程填料再利用的条件;铅的浸出浓度为 0.10 mg·L^{-1},砷离子的浸出浓度为 0.33 mg·L^{-1},接近Ⅳ类地下水质量标准的安全限值(ρ(Pb)≤0.1 mg·L^{-1}, ρ(As)≤0.05 mg·L^{-1})。固化土的抗压强度和铅、砷浸出浓度与预测值之间的误差均小于 10%。上述分析说明回归模型对试验参数进行预测和优化的可靠度较高。基于响应曲面法优化后的模型得出的最优试验参数较为精确可靠,对于最优芬顿试剂掺量和 RM-EMR-SS 配合比具有一定的参考价值。

2.5　S/S 机理分析

2.5.1　XRD 和 FTIR 分析

ERS 净浆的 XRD 分析结果如图 4(a)所示。清洁净浆中检测出了大量的水化产物包括钙矾石($3CaO·Al_2O_3·3CaSO_4·32H_2O$)、水化硅酸钙[$CaO·SiO_2·H_2O$]和氢氧钙石[$Ca(OH)_2$]。但在添加 Pb(Ⅱ)和 As(III)后,其含量显着降低,并有硬石膏($CaSO_4$)、$PbCO_3$、$Pb(OH)_2$和 Ca/Fe/Mn-As 沉淀被检测出。当 ERS 固化剂加入污染土后,M-EMR 和 RM 水化释放了大量 OH^-、SO_4^{2-}、Ca^{2+}和 AlO_4^{5-}。OH^-和 SO_4^{2-}激发了 SS 的水化活性,进而释放了大量 Ca^{2+}、OH^-和 SiO_4^{4-}。Ca^{2+}、OH^-和 SiO_4^{4-}可以发生火山灰反应生成水化硅酸钙(C-S-H)。C-S-H 不仅具有较好的胶凝和填充特性,而且对 Pb^{2+}这类阳离子具有静电吸附,物理封固和离子交换的作用[22]。Ca^{2+}、OH^-和 AlO_4^{5-}可以生成钙矾石(AFt)。AFt 具有较好的力学性能,可以填充孔隙,提高固化体强度[13]。同时,AFt 具有离子交换能力,AFt 中的 Ca^{2+}和 SO_4^{2-}分别可被 Pb^{2+}和 AsO_4^{3-}置换,形成 Pb-AFt 和 As-AFt 沉淀从而固定 Pb 和 As[23]。Pb 和 As 同时分别易与 CO_3^{2-}、OH^-和铁、锰氧化物/氢氧化物络合形成 $PbCO_3$、$Pb(OH)_2$以及 Fe-As、Mn-As 沉淀[24,25]。与 ERS 浆料相比,添加芬顿试剂的 ERS 浆料中 AFt 含量较高,而 $Ca(OH)_2$含量较低。

尽管污染土制备过程中亚砷酸根可能会于土壤中的铅离子或其他阳离子与生成少量以亚砷酸铅为主的亚砷酸盐沉淀。由于 ERS 固化土为碱性

表5 响应曲面回归模型方差分析

Table 5 Variance analysis of response surface regression model

来源	df	UCS			Pb			As		
		*F*值	*P*值[a]	显著性	*F*值	*P*值[a]	显著性	*F*值	*P*值[a]	显著性
模型	9	42.10	＜0.000 1	**	236.92	＜0.000 1	**	512.43	＜0.000 1	**
A	1	222.43	＜0.000 1	**	1 442.09	＜0.000 1	**	2 946.99	＜0.000 1	**
B	1	33.01	0.000 7	**	27.04	0.001 3	**	12.22	0.010 0	**
C	1	6.59	0.037 2	**	3.34	0.110 5	*	6.64	0.036 7	**
AB	1	2.99	0.127 5	*	4.63	0.068 4	*	0.91	0.371 7	*
AC	1	1.91	0.209 1	*	1.01	0.348 6	*	0.75	0.414 4	*
BC	1	0.27	0.620 0	*	0.29	0.607 2	*	0.27	0.618 8	*
A^2	1	5.40	0.053 1	*	587.44	＜0.000 1	**	1 512.04	＜0.000 1	**
B^2	1	99.02	＜0.000 1	**	46.62	0.000 2	**	83.87	＜0.000 1	**
C^2	1	2.06	0.193 9	*	0.95	0.361 9	*	0.03	0.857 0	*
残差	7									
失拟性	3	1.05	0.463 3	*	5.71	0.062 8	*	4.13	0.102 3	*
纯差	4									
总离差	16									
Cv/%		3.12			9.94			5.88		
R^2		0.98			0.99			0.99		
R_{pre}^2		0.86			0.96			0.98		
R_{adj}^2		0.96			0.99			0.99		
信噪比		22.77			43.96			58.84		

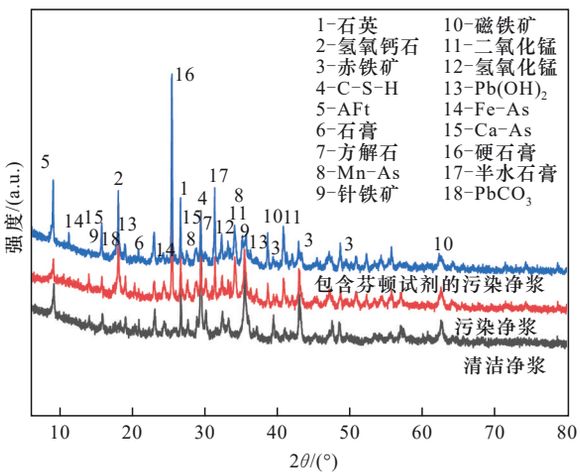
[a]$P>0.05$表示说明因素影响不显著(*),$P<0.05$表示说明因素影响显著(**)

(养护28 d后的固化土的pH在10.5～11.0之间),固化土中碱性的孔隙液会使亚砷酸铅(易溶于酸/碱性溶液)溶解,使他们重新成为游离的离子,污染土中重金属。污染净浆的XRD测试结果中可以检测到的Ca-As、Fe-As和Mn-As络合物,却几乎检测不到亚砷酸铅。这一现象进一步说明固化土中的几乎不存在亚砷酸铅沉淀。亚砷酸铅沉淀可能会一开始存在于污染土,但固化剂水化提供的碱性的环境会使其溶解。溶解产生的污染离子被硅酸盐以及Fe/Mn氧化物吸附固定。尽管仍可能会有少量的亚砷酸铅存在,但它会在毒性浸出实验过程中溶解。这种情况会导致固化土中Pb和As的稳定率下降。尽管如此,固化土中砷和铅的毒性浸出值仍满足危险固废安全处理标准,这充分证明了芬顿试剂协同ERS固化剂修复铅砷污染土壤这一修复策略的有效性。

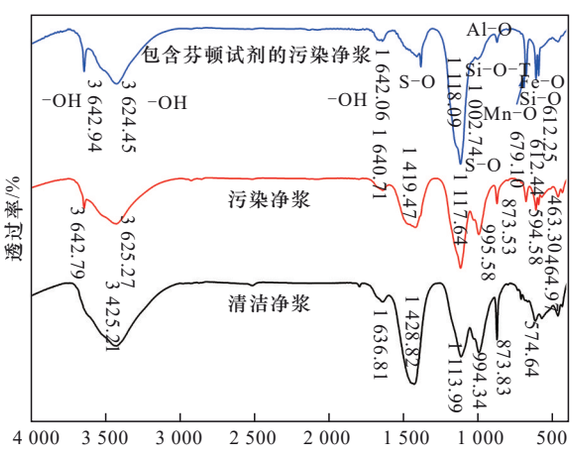
图4(b)显示了净浆FTIR光谱。在ERS净浆中添加Pb(Ⅱ)和As(III)后,3 425.21 cm^{-1}(H—O—H伸缩振动)处的高强度峰有所下降[26]。这一发现可能是由于Pb^{2+}与羟基的沉淀反应以及水合产物中Pb^{2+}和Ca^{2+}之间的离子交换所致[27]。此外,S—O(1 428.82 cm^{-1})、Si—O—T(1 113.99 cm^{-1})(T=Al/Si)、Si—O(994.34 cm^{-1})和Al—O(873.73 cm^{-1})的峰和强度发生了变化。这表明水化产物与污染物离子可能发生络合[28]。与不含芬顿的净浆相比,位于612.25和618.95 cm^{-1}的Fe—O和Mn—O峰的强度降低,这可能是添加芬顿试剂的净浆中Mn—O和Fe—O键发生断裂,随后与As(V)络合,从而形成Mn/Fe-As络合物[14]。—OH(3 424.45 cm^{-1})的拉伸振动表明芬顿试剂可能会对水化产物的形成存在影响,这与XRD中观察到的结果一致。

2.5.2 XPS分析

上述对污染土壤中与芬顿试剂联合ERS相关的S/S机制的分析结果仅基于净浆的生成产物。图5为添加芬顿试剂和ERS固化剂后的固化土的表面Pb和As元素XPS分析结果。结果显示,添加ERS固化剂和经过芬顿试剂处理的污染土壤中As(V)(44.9 eV)的相对含量达到88%。As 3d结合能的跃迁表明污染土壤中大部分的As(III)被芬顿试剂中的·OH、EMR固化剂中的Mn(IV)和Fe(III)氧化成As(V)。As(V)的毒性和移动性极低,且更易与Fe/Mn元素配位形成更稳定的化合物[29]。Pb 4f的138.58 eV和143.37 eV分别对应于Pb $4f_{7/2}$和Pb $4f_{5/2}$的峰值,表明在ERS氧化/固化土壤中存在$PbSiO_3$、$Pb(OH)_2$和$PbCO_3$沉淀[30]。通过对XPS结果分析进一步证实了铅和砷是通过离子交换和络合沉淀被固定的。



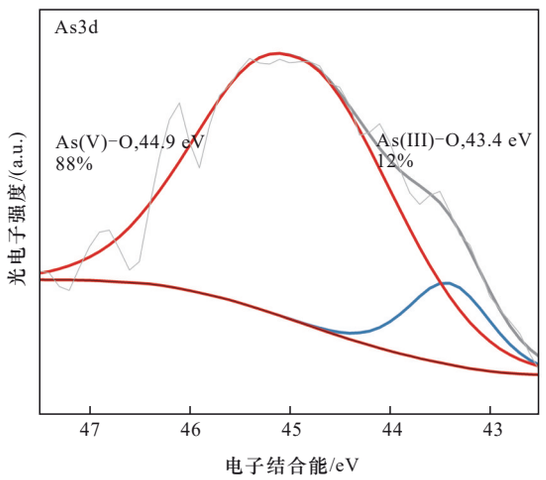
(a)X 射线衍射图



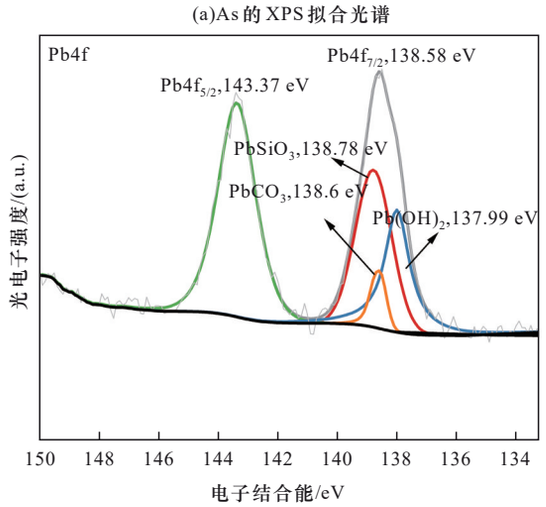
(b)傅立叶红外光谱

图 4　ERS 净浆的 X 射线衍射图和傅立叶变换红外光谱

Fig. 4　XRD patterns and FTIR spectra of ERS paste



(a)As 的 XPS 拟合光谱



(b)Pb 的 XPS 拟合光谱

图 5　ERS 稳定土体的 XPS 拟合光谱

Fig. 5　XPS fitting spectra of ERS stabilized soil

3　结语

本研究采用 RM、SS 和化学改性 EMR（M-EMR）合成了一种新型固化剂（ERS）与芬顿试剂联合固化/稳定化 As(III)-Pb(II)复合污染土壤。此外，通过一系列微观测试分析了 ERS 固化剂与芬顿试剂的 S/S 性能以及相关机理。本研究主要得出以下结论：

1）钢渣、锰渣、赤泥三者在 S/S 过程中存在互补效应，在合适的配比下产生更多胶凝水化产物；三者均含有较多铁/锰氧化物，有利于重金属离子的吸附固化；

2）基于响应面法建立了固化土力学性能和重金属稳定性能之间的预测回归模型，并通过试验验证了模型的可靠性。对固化土强度和重金属稳定能力的影响因素大小依次为芬顿试剂含量、改性锰渣与钢渣比、赤泥含量。

3）微观分析结果表明 ERS 固化剂的水化产物以及其产生的碱性环境有利于 Pb 的稳定。ERS 固化剂与芬顿试剂复合作用下能将大部分 As(III)转化为 As(V)，从而提升其在 Fe、Mn 氧化物/氢氧化物上的吸附效率。

参考文献：

[1] Pu S, Duan W, Zhu Z, et al. Environmental behavior and engineering performance of self-developed silico-aluminophosphate geopolymer binder stabilized lead contaminated soil[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 379: 134808.

[2] Huang T, Song D, Zhou L, et al. Self-alkali-activated self-cementation achievement and mechanism exploration for the synergistic treatment of the municipal solid waste incineration fly ashes and the arsenic-contaminated soils[J]. Chemosphere, 2023, 325: 138397.

[3] Moon D H, Dermatas D. Arsenic and lead release from fly ash stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions[J]. Journal of Hazardous materials, 2007, 141(2): 388-394.

[4] Wang L,Cho D W,Tsang D C W,et al.Green remediation of As and Pb contaminated soil using cement-free clay-based stabilization/solidification[J].Environment International,2019,126:336-345.
[5] Wang L,Chen L,Guo B,et al.Red mud-enhanced magnesium phosphate cement for remediation of Pb and As contaminated soil [J].Journal of Hazardous Materials,2020,400:123317.
[6] Du Y J,Wei M L,Reddy K R,et al.Effect of acid rain pH on leaching behavior of cement stabilized lead-contaminated soil[J].Journal of Hazardous Materials,2014,271:131-140.
[7] Du Y J,Jiang N J,Liu S Y,et al.Engineering properties and microstructural characteristics of cement-stabilized zinc-contaminated kaolin[J].Can Geotech J,2014,51(3):289-302.
[8] 方佩莹,索崇娴,董晓强,等.工业废渣协同水泥固化高浓度铜污染土的试验研究[J].太原理工大学学报,2021,52(3):450-455.
[9] Yin C Y,Mahmud H B,Shaaban M G.Stabilization/solidification of lead-contaminated soil using cement and rice husk ash[J].Journal of Hazardous materials,2006,137(3):1758-1764.
[10] Zhang Y L,Hou Z W,Fu P F,et al.Remediation of As-contaminated soil by utilizing steel slag-based passivators with different Fe/Ca ratios:As bioavailability and passivation characterization[J].Journal of Cleaner Production,2023,427:139219.
[11] Grisales C M,Salazar L M,Garcia D P.Treatment of synthetic dye baths by Fenton processes:evaluation of their environmental footprint through life cycle assessment[J].Environmental Science and Pollution Research International,2019,26(5):4300-4311.
[12] 张文杰,余海生,蒋墨翰.预氧化—稳定化—固化联合修复As(Ⅲ)污染土[J].岩土工程学报,2023,45:1231-1239.
[13] Chen T,Wang L,He B,et al.Study on the solidification/stabilization of cadmium-contaminated soil by red mud-assisted blast furnace slag under excitation conditions[J].Journal of Cleaner Production,2024,435:140505.
[14] Ma M,Ha Z,Xu X,et al.Simultaneous immobilization of multiple heavy metals in polluted soils amended with mechanical activation waste slag[J].Science of the Total Environment,2023,894:164730.
[15] Feng Y S,Du Y J,Zhou A,et al.Geoenvironmental properties of industrially contaminated site soil solidified/stabilized with a sustainable by-product-based binder[J].Science of the Total Environment,2021,765:142778.
[16] Yang L,Wei T,Li S,et al.Immobilization persistence of Cu,Cr,Pb,Zn ions by the addition of steel slag in acidic contaminated mine soil[J].Journal of Hazardous Materials,2021,412:125176.
[17] Xia W Y,Feng Y S,JIN F,et al.Stabilization and solidification of a heavy metal contaminated site soil using a hydroxyapatite based binder[J].Construction and Building Materials,2017,156:199-207.
[18] Du Y J,Wei M L,Reddy K R,et al.New phosphate-based binder for stabilization of soils contaminated with heavy metals:leaching,strength and microstructure characterization[J].Journal of Environmental Management,2014,146:179-188.
[19] Suo C,Fang P,Cao H,et al.Influence and microscopic mechanism of the solid waste-mixture on solidification of Cu^{2+}-contaminated soil[J].Construction and Building Materials,2021,305:124651.
[20] Yang K,Kim B C,Nam K,et al.The effect of arsenic chemical form and mixing regime on arsenic mass transfer from soil to magnetite[J].Environmental Science and Pollution Research International,2017,24(9):8479-8488.
[21] Zhang J,Yang F,Yao X,et al.The synergistic action mechanisms of ternary industrial waste stabilized lead ion contaminated soil[J].Construction and Building Materials,2023,409:133827.
[22] Ren Z,Wang L,Wang H,et al.Solidification/stabilization of lead-contaminated soils by phosphogypsum slag-based cementitious materials[J].Science of the Total Environment,2023,857(Pt 3):159552.
[23] Chrysochoou M,Dermatas D.Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization:Literature review and experimental study[J].Journal of Hazardous materials,2006,136(1):20-33.
[24] Mccann C M,Peacock C L,Hudson-edwards K A,et al.In situ arsenic oxidation and sorption by a Fe-Mn binary oxide waste in soil[J].Journal of Hazardous Materials,2018,342:724-731.
[25] Sun X,Li J,Sun X,et al.Efficient stabilization of arsenic in the arsenic-bearing lime-ferrate sludge by zero valent iron-enhanced hydrothermal treatment[J].Chemical Engineering Journal,2021,421:129683.
[26] Wu P,Zhang Q,Dai Y,et al.Adsorption of Cu(II),Cd(II) and Cr(III) ions from aqueous solutions on humic acid modified Ca-montmorillonite[J].Geoderma,2011,164(3/4):215-219.
[27] Liu N,Niu G,Xu L,et al.Efficient cadmium immobilization by organic loaded Na-montmorillonite in a contaminated soil[J].Science of the Total Environment,2023,881:163457.
[28] Lan J,Dong Y,Sun Y,et al.A novel method for solidification/stabilization of Cd(II),Hg(II),Cu(II),and Zn(II) by activated electrolytic manganese slag[J].Journal of Hazardous materials,2021,409:124933.
[29] Zhang S,Li X Y,Chen J P.An XPS study for mechanisms of arsenate adsorption onto a magnetite-doped activated carbon fiber [J].Journal of Colloid and Interface Science,2010,343(1):232-238.
[30] Wang T,Liu W,Xiong L,et al.Influence of pH,ionic strength and humic acid on competitive adsorption of Pb(II),Cd(II) and Cr(III) onto titanate nanotubes[J].Chemical Engineering Journal,2013,215/216:366-374.

(编辑:万 佳)