

DOI: 10.11779/CJGE20220279

预氧化—稳定化—固化联合修复 As(III)污染土

张文杰, 余海生, 蒋墨翰
(上海大学力学与工程科学学院, 上海 200444)

摘要: 固化/稳定化是重金属污染土治理的最常用方法, 但因为 As(III)的迁移性强, 固化处理 As(III)污染土的效果欠佳。提出了 As(III)污染土的预氧化—稳定化—固化联合修复方法, 首先利用 Fenton 试剂将土中 As(III)氧化为迁移性弱的 As(V), 再用 FeCl_3 稳定 As(V), 最后通过水泥固化进一步固定 As(V)。通过无侧限抗压强度试验、毒性浸出试验(TCLP)、合成沉降浸出试验(SPLP)、pH 测试、连续萃取试验和光谱分析研究了联合修复的效果和机理。结果表明, Fenton 预氧化能够有效提高修复效率, 当 Fe 与 As 的摩尔比为 1:1、添加 10%水泥时, TCLP 和 SPLP 得到 As 的浸出毒性分别低至 2.51, 1.33 mg/L, 修复效率分别高达 97.46%, 98.53%; FeCl_3 能促进水泥的水化并改善固化体的孔隙结构, 提高固化体的强度; 修复方法可将 As 转化为更稳定的形态, 有效降低 As 的潜在环境风险; 大多数 As 可以与铁的水合氧化物结合而被固定, 但随着水泥用量增加 pH 增加, Fe-As 的结合减弱, 导致部分 As 释放; 光谱分析结果表明, 联合修复可以将土中 92.5%的 As(III)转化为 As(V), 并通过水化硅酸钙的固封和钙矾石的离子交换将 As 固定。该研究为 As(III)污染土的高效修复提供了新的视角。

关键词: As(III)污染土; 预氧化; 稳定化; 固化; 浸出毒性

中图分类号: TU411

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2023)06-1231-09

作者简介: 张文杰(1978—), 男, 博士, 教授, 主要从事环境岩土工程方面的研究工作。E-mail: zhwjlyl@163.com。

Combined remediation of As(III)-contaminated soils by pre-oxidation, stabilization and solidification

ZHANG Wenjie, YU Haisheng, JIANG Mohan

(School of Mechanics and Engineering Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The solidification/stabilization (S/S) is the most popular method for treatment of heavy metal-contaminated soils, however, the S/S treatment of As(III)-contaminated soils is not effective due to the high mobility of As(III). A combined remediation technique is proposed, in which As(III) is first oxidized to As(V) by the Fenton reagent, then stabilized by FeCl_3 and finally stabilized by cement. The unconfined compressive strength tests, toxicity characteristic leaching procedure (TCLP), synthetic precipitation leaching procedure (SPLP), pH measurements, sequential extraction procedure and spectroscopic investigations are carried out to investigate the effects and mechanism of the proposed technique. The results show that the Fenton pre-oxidation process significantly improves the remediation efficiency. Under an Fe-to-As molar ration of 1:1 and a cement dosage of 10%, the leaching toxicity of As in TCLP and SPLP is as low as 2.51 and 1.33 mg/L, and the immobilization efficiency reaches 97.46% and 98.53%, respectively. The hydration degree of the cement and the pore structure of the curing body are improved by FeCl_3 and therefore the strength increases. The combined remediation can transform As to more stable phases and effectively reduce the potential environmental risk. The majority of As is bound to hydrous oxides of Fe, but an increase in pH due to the increasing cement dosage will affect the Fe-As binding and cause potential release of As. The spectroscopic investigations show that the proposed remediation can transform 92.5% of As(III) to As(V) and immobilize As by the encapsulation of calcium silicate hydrate and the ion exchange of ettringite. This study provides a new insight into the effective remediation of As(III)-contaminated soils.

Key words: As(III)-contaminated soil; pre-oxidation; stabilization; solidification; leaching toxicity

0 引言

砷(As)是一种剧毒的类金属元素, 对于人的健康有严重危害, 长期接触 As 会造成人体皮肤、神经

系统、消化系统等癌变、畸变^[1], 当人体 As 含量达到

基金项目: 国家自然科学基金项目(41772300)

收稿日期: 2022-03-16

10~50 mg 时即会引发不同程度的 As 中毒现象,达到 60~300 mg 时会导致死亡^[2]。As 主要来自采矿、冶炼、燃煤、化工、电子元件的制造以及农药喷洒等工农业生产活动^[3]。土中 As 主要以 As(III)和 As(V)两种价态存在,研究表明,土中 As(III)的移动性远高于 As(V),且其毒性是 As(V)的 (25~60) 倍^[4-5]。伴随着经济的快速发展,中国一些地区土中的 As 含量已经远远超过了安全值,对环境安全和人类健康造成严重威胁。据 2014 年发布的《全国土壤污染状况调查公报》,中国土壤 As 污染的点位超标率达 2.7%。探索安全高效的 As 污染土修复技术符合中国污染土治理的重大需求,具有重要实际意义。

固化处理成本低、易实施,是最常用的重金属污染土治理方法,目前已经证实对铅、镉、镍、铜等重金属污染土具有较好的处理效果^[6-7]。但与一般重金属阳离子不同,土中 As 以阴离子基团(如 AsO_2^- 、 HAsO_4^{2-})形式存在,不易发生吸附和沉淀,特别是 As(III),其移动性更强,因此处理难度大,单纯固化处理效果通常不佳^[8]。并且,As 的阴离子基团很容易溶解于水泥基质的碱性溶液($\text{pH}>12.5$)^[9],因此仅使用水泥对 As(III)污染土进行固化修复甚至可能增加 As 的潜在移动风险。水泥的生产伴随较高的碳排放^[10](每吨水泥产生 0.66~0.82 t CO_2),大量使用水泥作为固化剂不符合国家双碳战略,并且水泥的增容作用也会导致填埋处置效率降低,不利于可持续发展。

化学稳定法处理主要通过吸附、沉淀等作用减小砷的迁移性^[11],常用药剂有含铁材料、氧化锰、氧化铝、黏土矿物等^[12-15]。其中由于铁盐具有良好的水溶性,已被广泛用于 As 污染土的稳定化修复。然而目前研究中使用的铁盐量通常数倍于理论用量,如 Xenidis 等^[16]针对 As 含量 840 mg/kg 的尾矿土,采用 5 倍理论用量的 FeSO_4 进行稳定化修复,使其浸出毒性满足低于 5 mg/L 的修复标准;赵慧敏^[17]采用 3 倍理论用量的 FeCl_3 稳定化修复 2117 mg/kg 的 As 污染土,最终仅能将其浸出毒性降至 17.91 mg/L。过量的添加铁盐(水解呈酸性)会导致土的酸化,并且,当前 As 污染土稳定化修复时一般没有区分 As 的初始价态,实际上 As(III)很难被铁盐的水解产物吸附或以沉淀的方式被固定,因此,高效的修复方法应同时考虑将 As(III)氧化为 As(V)和固定^[18],然而,直接使用空气或氧气氧化 As(III)的效率较低。

Fenton 试剂通过亚铁离子作为均相催化剂,在酸性条件下催化过氧化氢(H_2O_2)生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$),作为一种强氧化剂,经常被用来处理有毒污染物。Fenton 试剂可以迅速将 As(III)氧化为 As(V),

使用 Fenton 试剂处理工业废水和地下水中的 As(III)已被广泛研究^[19]。理论上,通过 Fenton 试剂将污染土中的 As(III)氧化成 As(V)将提高后续稳定化或固化效果,然而迄今为止,将 Fenton 试剂用于 As(III)污染土修复的研究尚很少见。

基于 As(III)与 As(V)迁移性和毒性的差异,本文提出先使用 Fenton 试剂将土中的 As(III)氧化成 As(V),然后用 FeCl_3 对 As(V)进行稳定化,再用水泥固化的预氧化—稳定化—固化联合修复技术。选用 As(III)含量为 2300 mg/kg 的污染土进行修复试验,通过无侧限抗压强度(UCS)试验和毒性浸出试验(TCLP)、合成沉降浸出试验(SPLP)分析了修复效果,通过 pH 测试、连续萃取试验、X 射线衍射图谱(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)研究固化体的矿物成分、As 的赋存形态和价态,深入揭示联合修复机理。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用土取自河南郑州某工地,土样取回后自然风干两周,过 2 mm 筛备用。颗粒分析表明,土样主要由细粒至中粒砂质土组成;XRD 分析结果显示土样中的主要矿物成分为石英、钠长石、堇青石、钾长石和铁氧化物/氢氧化物;按《土壤 pH 的测定》(NYT 1121.2-2006)测得土样 pH 为 7.45;采用重铬酸钾氧化稀释热法测得有机质含量为 0.1%;根据 ASTM D3974-81 方法,强酸消解后,用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测得土样中金属的含量如表 1 所示。

表 1 试验用土的金属含量

Table 1 Metal contents in test soil (单位: mg/kg)						
金属元素	As	Mn	Al	Fe	Ca	Mg
含量	8.9	679	67700	13100	9650	2470

经检测,试验用土中总 As 含量为 8.9 mg/kg,为了制备 As(III)污染土,向土样中添加定容后的 NaAsO_2 溶液并充分搅拌。将混合好的污染土装入密封袋焖土 120 d,完成 As 的老化过程。之后检测得到污染土中总 As 含量为 2300 mg/kg,其中主要为 As(III),占 90.2%。本文中使用的 Fenton 试剂按照 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的摩尔比为 10:1 制备。为了产生足够的 $\cdot\text{OH}$ 以提高氧化能力,在 Fenton 试剂中加入稀 H_2SO_4 ,将其 pH 调至 4(这已被证明是较佳的反应条件^[20])。使用普通硅酸盐水泥作为固化剂,水泥特性与文献[21]相同。本文所有化学试剂均为分析纯,所有溶液均用去离子水配制。

1.2 土样制备

按预氧化—稳定化—固化顺序修复 As(III)污染土, 首先, 在污染土中加入 1%的 Fenton 试剂(按未处理污染土干重计算), 加入一定量去离子水使固液比为 1:1 并混合均匀, 静置 24 h 使氧化反应进行; 为了表明本文修复方法可以在较少的化学稳定剂用量下取得较好的修复效果, FeCl₃ 稳定剂中 Fe 与 As 的摩尔比仅取 1:1, 将 FeCl₃ 溶液与氧化后的污染土充分混合, 稳定化处理 3 d; 将稳定化后的污染土与水泥在砂浆搅拌器内混合均匀, 然后浇注到圆柱形聚乙烯模具(内径 5 cm, 高 10 cm)中并压实养护 24 h 使其硬化, 其中水泥添加量分别为 10%, 15%, 20%, 25%, 30%(按未处理污染土干重计算), 水灰比控制在 0.35; 最后, 将硬化土样从模具中取出, 标准养护(20±1 °C、95%相对湿度) 14 d。为了对比研究修复机理, 将污染土样用水泥固化处理, 水泥用量和养护条件相同。本研究中每组均设 3 个平行试验, 结果取平均值。

1.3 试验方法

用 CTM 8050 万能材料试验机测定土样的 UCS 值, 加载速率控制在 0.01 mm/min, 连续加载直至试样破坏, 然后回收破碎的土样, 用于土样 pH 测量和浸出试验。pH 测量时将破碎样研磨并过 2 mm 筛, 取 10 g 加入 50 ml 去离子水中, 然后置于恒温振荡器中, 以 180 r/min 的转速振荡 3 min 并静置 30 min, 用 FE28-Standard 型 pH 计测上清液的 pH。

浸出试验包括 TCLP 和 SPLP, 其中 TCLP 采用《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300—2007) 来评价填埋条件下 As 的浸出, 采用冰醋酸(pH=2.88±0.05)溶液作为浸提液; SPLP 采用《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007) 来评价酸雨暴露环境中 As 的浸出, 使用硫酸/硝酸溶液(质量比 6:4; pH=3.20±0.05)作为浸提液。将土样破碎并过 9.5 mm 筛, 按规定的固液比(TCLP 为 1:20; SPLP 为 1:10)与一定量的浸提液在聚乙烯广口瓶中混合, 然后置于翻转式震荡装置上, 调节转速为 (30±2) r/min, 于 (23±2) °C 下震荡 18 h, 用 0.45 μm 的滤膜过滤后, 用 ICP-OES 测定浸出液中 As 浓度。本研究使用固定效率 *E* 定量评价修复效果:

$$E = \left(1 - \frac{L_1}{L_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: *E* 为土样中 As 的固定效率; *L*₀, *L*₁ 分别为修复前后土样中 As 的浸出浓度 (mg/L)。

为了研究修复前后土样中 As 的赋存形态, 采用 Wenzel 等^[22]提出的连续萃取方法将 As 分为非专性吸

附态 (F1)、专性吸附态 (F2)、无定型铁铝氧化物结合态 (F3)、晶质铁铝氧化物结合态 (F4) 和残渣态 (F5) 5 种形态。各级形态对应的萃取剂和萃取方法如表 2 所示。将各级浸提液过 0.45 μm 的滤膜, 用 ICP-OES 测 As 浓度。

表 2 连续萃取试验步骤

Table 2 Sequential extraction procedure

形态	萃取剂	萃取条件	固液比	洗涤步骤
F1	(NH ₄) ₂ SO ₄ (0.05 mol/L)	震荡 4 h, 20 °C	1:25	
F2	(NH ₄)H ₂ PO ₄ (0.05 mol/L)	震荡 16 h, 20 °C	1:25	
F3	草酸铵缓冲液 (0.2 mol/L); pH 3.25	暗处震荡 4 h, 20 °C	1:25	草酸铵溶液(0.2 mol/L); pH 3.25; 固液比 1:12.5; 暗处震荡 10 min
F4	草酸铵缓冲液 (0.2 mol/L); +抗坏血酸(0.1 mol/L) pH 3.25	开盖和非避光条件下, 96 °C 水浴处理 30 min	1:25	草酸铵溶液 (0.2 mol/L); pH 3.25; 固液比 1:12.5; 暗处震荡 10 min
F5	HNO ₃ /H ₂ O ₂	微波消解	1:50	

用 XRD 分析土中的矿物成分, 仪器工作条件为: Cu 阳极靶, 电流 25 mA, 电压 35 kV, 步进扫描步长 0.02°, 扫描范围 10°~80°, 扫描速度为 10°/min, 使用 High Score Plus v3.0 分析 XRD 图谱。用 XPS 分析土中 As 的价态: 首先使用 150 eV 的能量进行全谱扫描, 然后使用 30 eV 的能量对 As 3d 进行高分辨谱扫描, 使用 284.8 eV 的碳的 C 1s 峰校准结合能, 使用曲线拟合软件 XPSPEAK41 拟合获得的光谱, 减去 Shirley 基线后, 使用洛伦兹-高斯峰形的 80%的峰对光谱进行最小二乘拟合, 通过将它们的结合能与文献中的值进行对比分析, 从而确定成分峰。

2 试验结果与讨论

2.1 土样的 pH 和 UCS

修复后土样的 pH 如图 1 所示。由于水泥水化过程中生成了硅酸盐和 Ca(OH)₂ 等一系列的碱性物质, 土样的 pH 随着水泥用量的增加而增加。在相同的水泥用量下, 联合修复土样的 pH 比仅用水泥固化的土样低, 这是由于 Fe(III)水解产生了 H⁺, 一定程度上降低了 pH。

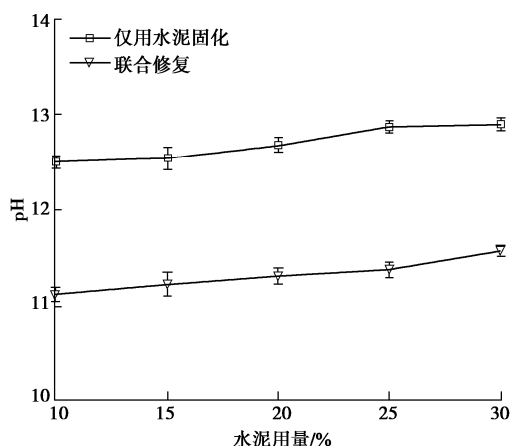


图1 修复后土样的pH

Fig. 1 pH of treated soil

修复后土样的无侧限抗压强度如图2所示。随着水泥用量的增加，土样的UCS逐渐增加，这是由于产生了更多的水化产物水化硅酸钙（C-S-H）和钙矾石（AFt），通过土颗粒间胶结和填充，提高了土样的强度^[23]。对比可知，在相同水泥用量下，联合修复土样的UCS比仅用水泥固化的土样高，这是由于FeCl₃在一定程度上提高了水泥的水化程度，形成了更多的C-S-H和AFt，此外，Fe(III)与水泥水化产生的Ca(OH)₂等碱性物质反应生成了不溶于水的沉淀^[24]，填充孔隙进一步增加了密实度，也导致UCS提高。各国对于进入填埋场的污染土固化体的UCS要求不同，其中美国环保署以0.35 MPa为最低要求，以承受填埋场典型的上覆压力；中国香港规定现场填埋材料的UCS不低于1 MPa^[25]。从图2可以看出，所有修复后土样的UCS均高于1 MPa，抗压强度的标准较易满足。

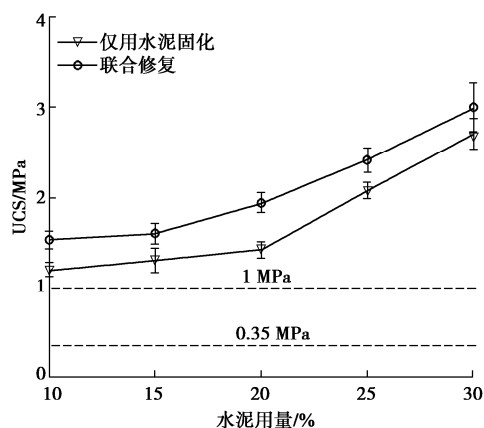


图2 修复后土样的无侧限抗压强度

Fig. 2 UCS of treated soil

2.2 As的浸出特性

浸出试验表明，未经处理的污染土中As的TCLP和SPLP浸出浓度分别为98.9, 90.45 mg/L。由仅使用水泥固化的处理结果（图3）可知，当添加10%的水泥时，TCLP和SPLP得到的As浸出浓度分别为45.9,

41.9 mg/L，As的固定效率分别为53.59%，53.68%；当水泥添加量增至30%时，As浸出浓度分别降至26.5, 18.8 mg/L，固定效率分别增至73.21%，79.22%。这表明，随着水泥用量增加，产生了更多的水化产物对As起到了化学稳定和物理封固作用，As的浸出浓度逐渐降低。然而，随着水泥用量的增加，修复效果提高不多，特别是水泥用量超过25%之后，这是因为试验土样中的As主要为As(III)，与As(V)相比，As(III)具有更强的迁移性，不易通过吸附和共沉淀等方式固定。并且，水泥水化生成的碱性物质导致土样的pH随水泥用量增加而升高（图1），高碱度环境会促进As的解吸和溶解，从而增强As的移动性^[9]。对于As(III)污染土，仅用水泥固化后As的浸出浓度仍然超过《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》（GB 5085.3—2007）中规定的5 mg/L的限值。

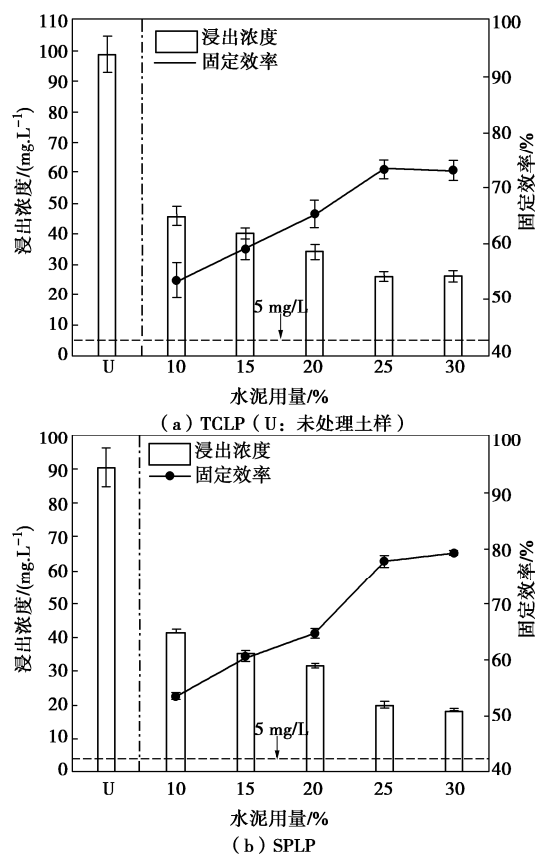


图3 仅用水泥固化时As的浸出浓度

Fig. 3 Leached As concentrations after cement treatment

联合修复后的As浸出浓度如图4所示。对比图3可见，联合修复后浸出浓度明显降低，在10%水泥用量下，TCLP和SPLP得到的As浸出浓度分别为2.51, 1.33 mg/L，固定效率分别高达97.46%，98.53%。土样中As的价态对修复效果影响很大，高移动性的As(III)被Fenton试剂氧化成低移动性的As(V)，可提高后续处理效率。稳定化处理时FeCl₃通过形成Fe-As

沉淀以及外层和内层络合物将土中的 As 固定, 且这种修复过程主要与 As(V)有关^[26]。联合修复后 As 的存在形态更稳定 (下节详述), 使得 10% 的水泥足以将剩余具有潜在移动性的 As 大部分封固起来。因此, 联合修复可以在较低的水泥用量下取得良好的修复效果, 完全满足标准中浸出浓度低于 5 mg/L 的要求。

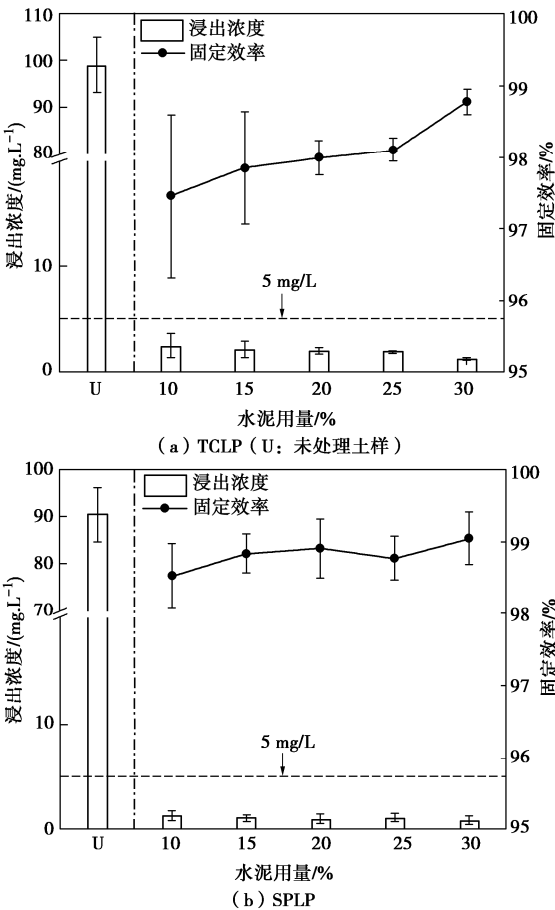


图4 联合修复后 As 的浸出浓度

Fig. 4 Leached As concentrations after combined remediation

通过比较 TCLP 和 SPLP 的结果可知, TCLP 对应 As 的浸出浓度高于 SPLP, 表明填埋场浸出液提取 As 的能力高于模拟酸雨。这是由于 TCLP 浸提液的酸性大于 SPLP 浸提液的酸性, 在酸性较强的环境中, 水泥基质的腐蚀会降低其包裹性, H^+ 则会促进与 As 结合的铁氧化物的溶解, 使得 As 更容易被释放出来^[27-28]。

2.3 As 的形态分布

连续萃取试验得到修复前后 As 的赋存形态如图 5 所示, 其中每种形态的 As 以每步萃取的 As 占总萃取量的百分比表示。未经处理的污染土中 F1 含量高达 31.62%, F1 被认为是最不稳定的形态, 具有极高的移动风险^[29]。仅用水泥对污染土进行固化后 (图 5 (a)), 10% 的水泥使 F1 下降到 7.85%, 说明固化处理可以在一定程度上提高 As 的稳定性, 但随着水泥用量的增加, F1 下降不明显, 这是由于土样中的 As 主要是

As(III), 以非离子形态 (H_3AsO_3) 存在, 不容易转化为其他更稳定的形态。随着水泥用量增加, F3 和 F4 占比略有下降, 这可能是由于 pH 增加导致更多的 As 以含氧阴离子的形式从铁/铝水合氧化物表面解吸^[25]。F2 和 F5 随着水泥用量增加而增加, 其中 F5 的增加是由于更多的水泥矿物晶格将 As 固定, F5 是最稳定的形态, 因此 F5 的增加促进了 As 在土中的固定; F2 的增加是因为在固化处理后, 从 F1, F3, F4 中释放的一部分 As 与水泥水合产物形成了 Ca-As 结合物质, 与 F3 和 F4 相比, F2 也被认为是不稳定的形态, 因此 F2 的增加可能会增加 As 的潜在移动性。上述分析表明, 用水泥对污染土进行固化处理并不能有效地降低 As 的潜在移动风险。

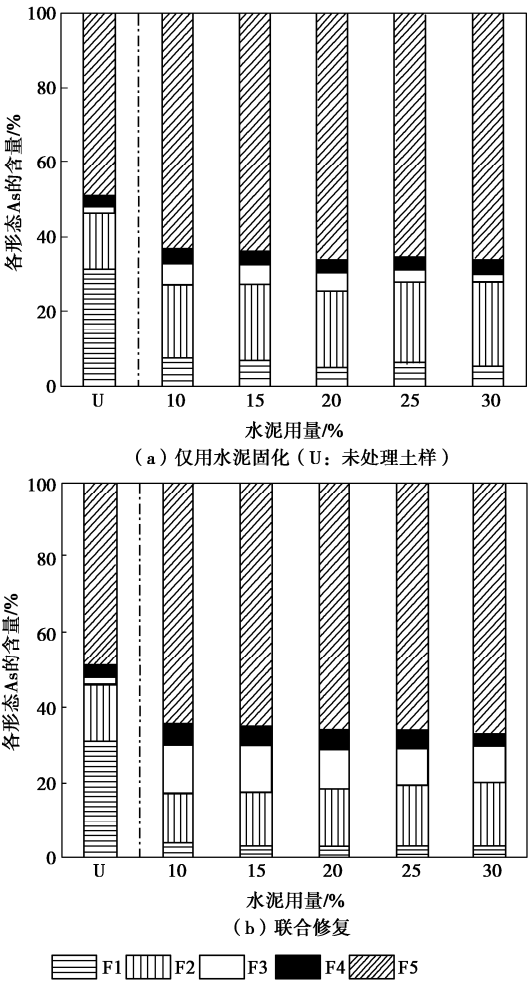


图5 不同方法修复后 As 的形态分布

Fig. 5 Speciation of As after different treatments

相比仅用水泥处理, 联合修复后 (图 5 (b)) F1 和 F2 大幅减小, 10% 的水泥用量下联合修复的 F1 和 F2 分别减少至 4.34%, 13.38%, 表明 As 的潜在环境风险明显降低, 同时, F3, F4, F5 的含量增加, 表明土样中的大部分 As 被转化为较稳定的形态。F3 和 F4 的增加可能是由 Fenton 预氧化和 $FeCl_3$ 稳定化引起

的, As 与水合氧化铁结合导致吸附和共沉淀。随着水泥用量增加, F2 略有增加, 这主要是由于 pH 的升高, 虽然增加量较少, 但仍需注意水泥增加导致 pH 增强的负面作用, 因此在满足修复目标的前提下, 应控制水泥的用量。总的来说, 联合修复可以将 As(III)污染土中的不稳定态 As 转变为更稳定的形态, 从而明显降低 As 的环境风险, 这与前述浸出试验结论一致。

2.4 土样的光谱特性

修复前后土样的 XRD 图谱如图 6 所示。土样中的铁氧化物/氢氧化物对 As 有较强吸附作用, 可一定程度上减小 As 的移动性, 但因含量有限, 故浸出浓度仍然很高。联合修复时由于添加了 FeCl_3 , 土样中的铁氧化物/氢氧化物的峰值增加, 对 As 的固定作用增强。

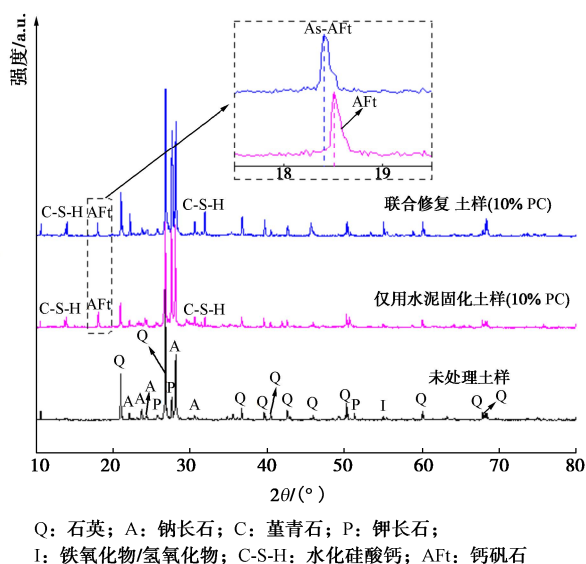


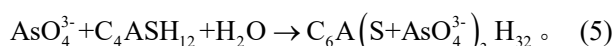
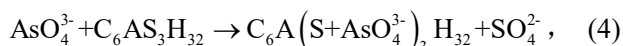
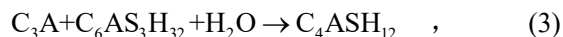
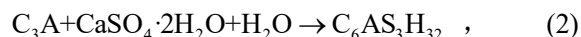
图 6 土样的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of specimens

与未经处理的土样相比, 水泥和联合修复土样的 XRD 图谱在 $12^\circ \sim 14^\circ$ (2θ) 和 $30^\circ \sim 32^\circ$ (2θ) 处出现了 C-S-H 的特征峰。C-S-H 具有良好的胶结性, 可增强固化体强度, 并且可以通过吸附和封固作用降低 As 的移动性。与仅用水泥的土样相比, 联合修复土样 XRD 图谱中 C-S-H 特征峰的强度更高, 具有更好地结晶度, 这是因为氯盐的加入增加了水泥矿物的溶解度, 促进了硅酸钙和硅酸二钙的水化反应^[30]。这也解释了在相同的水泥用量下, 联合修复土样的 UCS 大于水泥固化样 (图 2)。

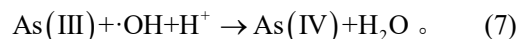
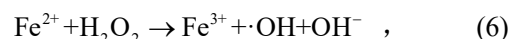
修复后土样的 XRD 图谱在 $17^\circ \sim 19^\circ$ (2θ) 处出现了 AFt 的特征峰, AFt 是由铝酸钙 (C_3A) 和硫酸根 (SO_4^{2-}) 结合产生的结晶水合物。AFt 具有较好的力学性能和离子交换能力, 可以填充孔隙, 提高固化体强度。同时, 因为 AFt ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)

— $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$) 是一种含 SO_4^{2-} 的矿物, 主要通过静电作用结合 SO_4^{2-} , AFt 中的 SO_4^{2-} 容易被 AsO_4^{3-} 置换, 形成 As-AFt 异构体 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Ca}(\text{SO}_4 + \text{AsO}_4) \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), 从而固定 As; 另外, 当水化过程中的 SO_4^{2-} 含量不足时, AsO_4^{3-} 可与单硫酸盐 ($\text{C}_4\text{ASH}_{12}$) 生成 As-AFt。在以上水化过程中会发生下列异构反应^[31-32]:



联合修复土样 XRD 图谱中的 AFt 特征峰低于仅用水泥固化土样, 且该特征峰略微地往低角度移动, 这可能是由于发生了上述异构反应, 导致 AFt 特征峰的变化^[33]。研究表明, Fe(III)和水泥可以通过形成 Fe-As 沉淀和 Ca-As 沉淀来固定 As, 然而, 在本研究中没有检测到 Fe-As 物相和 Ca-As 物相, 对于水泥固化土样, 这可能是由于 As(III)不容易与 Fe(III)或水泥水化产物产生沉淀; 对于联合修复土样, 未检测到 Fe-As 物相可能是因为 Fe(III)固定 As 的主要方式是通过水化产物吸附, 如前述连续萃取结果所揭示的, 修复后主要增加的形态为 F3。而 Ca-As 物相的缺失可能是由于 As 已经被稳固地吸附在铁氧化物/氢氧化物上, 这种稳定的形态不容易再形成 Ca-As 物相。

不同土样的 XPS 谱如图 7 所示。由于制备污染土时添加的外源 As 为 NaAsO_2 , 因此未经修复的土样 (图 7 (a)) 中最主要的 As 是 As(III)-O (结合能为 42.2 和 44.01 eV), 有 9.8% 的 As 以 As(V)-O (结合能为 45.2 和 44.01 eV) 的形态出现^[34], 说明土中某些矿物成分可氧化小部分 As(III)。在用 10% 的水泥进行固化后, As(III)的比例仍高达 90.1% (图 7 (b)), 表明水泥固化未改变 As 的价态, 无法有效降低 As(III)的毒性和移动性, 因此修复后仍具有较高的潜在环境风险。联合修复后 (图 7 (c)), 92.5% 的 As 为 As(V)-O (结合能为 44.9 和 46 eV)^[35], 说明预氧化处理可以有效地将土样中 As(III)氧化成 As(V)。研究表明, As(III)氧化成 As(V)会经过短暂的 As(IV)形态的中间过程^[36], 这一过程只能由强氧化性物质 (如 $\cdot\text{OH}$, $E_0(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O})=2.730\text{ V}$) 驱动, Fenton 试剂产生的 $\cdot\text{OH}$ 可以驱动该反应^[37]:



相比之下, As(IV)氧化为 As(V) ($E_0(\text{As(V)}/\text{As(IV)})=-1.200\text{ V}$) 要容易得多, 可被更多的氧化物物质 (如 $\cdot\text{OH}$, $E_0(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O})=2.730\text{ V}$ 或 O_2 , $E_0(\text{O}_2/\text{HO}_2)=0.100\text{ V}$) 驱动^[38]:

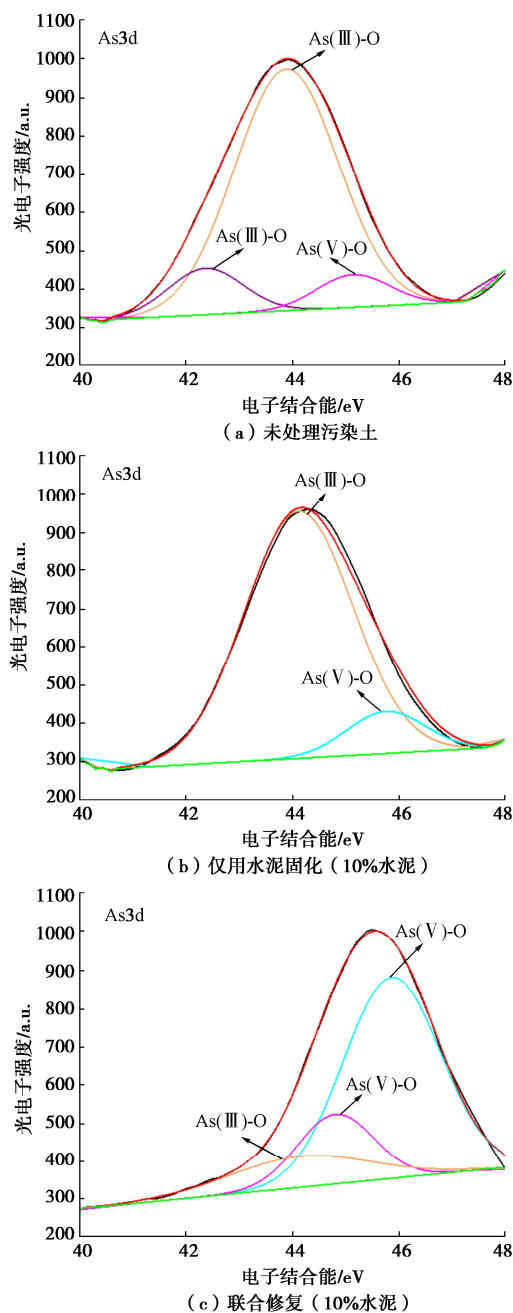
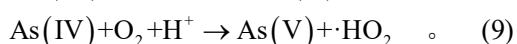
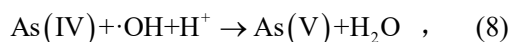


图7 修复前后土样的XPS图谱

Fig. 7 XPS spectra before and after treatment

联合修复后, As 的结合能向更高的方向移动, 表明 As 和其他元素间配位产生了更稳定的物质^[39], 有利于 As 的固定。综上所述, 联合修复通过先将 As(III) 氧化成 As(V) 再固定, 能够有效降低 As(III) 的潜在环境风险, 其效果远优于仅使用水泥固化。

3 结 论

基于 As(III) 和 As(V) 迁移性的差异, 本文提出先

使用 Fenton 试剂将污染土中的 As(III) 氧化成 As(V), 然后用 FeCl_3 对 As(V) 进行化学稳定化, 再用水泥固化的预氧化—稳定化—固化联合修复技术, 研究了修复效果和机理, 得出 4 点结论。

(1) FeCl_3 能够提高水泥水化程度并提高孔隙填充程度, 在相同的水泥用量下, 联合修复土样的 UCS 比仅用水泥固化的高; 由于 Fe(III) 的水化作用, 在相同的水泥用量下, 联合修复土样的 pH 比仅用水泥固化低。

(2) 与水泥固化相比, 预氧化—稳定化—固化联合修复能够显著减少 As 的浸出, 当 Fe 与 As 的摩尔比为 1:1、添加 10% 水泥时, TCLP 和 SPLP 对应的固定效率分别高达 97.46%、98.53%, As 浸出浓度分别降低至 2.51、1.33 mg/L, 低于 5 mg/L 的标准限值。

(3) 连续萃取结果表明, 联合修复能够将 As 从不稳定的形态 (F1 和 F2) 转化为更稳定的形态 (F3、F4 和 F5), 从而降低 As 的潜在环境风险; 水泥用量的增加导致 pH 升高, 使得较不稳定的 F2 增加, 修复时应控制水泥用量。

(4) XRD 和 XPS 分析表明, 联合修复可以有效地将高毒和高移动性的 As(III) 转化为低毒和低移动性的 As(V), 并且在水泥水化过程中产生了更多的 C-S-H 和 AFt, 可以有效固定 As 从而达到更好的修复效果。

参考文献:

- [1] LOUKOLA-RUSKEENIEMI K, MÜLLER I, REICHEL S, et al. Risk management for arsenic in agricultural soil-water systems: lessons learned from case studies in Europe[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **424**: 127677.
- [2] MOHAMMED ABDUL K S, JAYASINGHE S S, CHANDANA E P S, et al. Arsenic and human health effects: a review[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2015, **40**(3): 828-846.
- [3] SONG P P, YANG Z H, ZENG G M, et al. Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: a comprehensive review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **317**: 707-725.
- [4] FERREIRA R T, SILVA A R C, PIMENTEL C, et al. Arsenic stress elicits cytosolic Ca^{2+} bursts and Crz1 activation in *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Microbiology*, 2012, **158**(9): 2293-2302.
- [5] TSANG D C W, HARTLEY N R. Metal distribution and spectroscopic analysis after soil washing with chelating agents and humic substances[J]. *Environmental Science and*

- Pollution Research, 2014, **21**(5): 3987-3995.
- [6] 查甫生, 刘晶晶, 许 龙, 等. 水泥固化重金属污染土干湿循环特性试验研究[J]. 岩土工程学报, 2013, **35**(7): 1246-1252. (ZHA Fusheng, LIU Jingjing, XU Long, et al. Cyclic wetting and drying tests on heavy metal contaminated soils solidified/stabilized by cement[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2013, **35**(7): 1246-1252. (in Chinese))
- [7] 杜延军, 金 飞, 刘松玉, 等. 重金属工业污染场地固化/稳定处理研究进展[J]. 岩土力学, 2011, **32**(1): 116-124. (DU Yanjun, JIN Fei, LIU Songyu, et al. Review of stabilization/solidification technique for remediation of heavy metals contaminated lands[J]. Rock and Soil Mechanics, 2011, **32**(1): 116-124. (in Chinese))
- [8] PARK J Y, KANG W H, HWANG I. Hexavalent chromium uptake and release in cement pastes[J]. Environmental Engineering Science, 2006, **23**(1): 133-140.
- [9] LI J S, BEIYUAN J, TSANG D C W, et al. Arsenic-containing soil from geogenic source in Hong Kong: Leaching characteristics and stabilization/solidification[J]. Chemosphere, 2017, **182**: 31-39.
- [10] PAN S Y, SHAH K J, CHEN Y H, et al. Deployment of accelerated carbonation using alkaline solid wastes for carbon mineralization and utilization toward a circular economy[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, **5**(8): 6429-6437.
- [11] 张亭亭, 李江山, 王 平, 等. FeSO_4 对铬污染土的稳定特性及风险评价试验研究[J]. 岩土力学, 2019, **40**(10): 3928-3936. (ZHANG Tingting, LI Jiangshan, WANG Ping, et al. Stabilization characteristics and risk assessment of hexavalent chromium-contaminated soils by ferrous sulfate treatment[J]. Rock and Soil Mechanics, 2019, **40**(10): 3928-3936. (in Chinese))
- [12] LI L, WANG X, ZHOU Y Y, et al. Effectiveness and limitation of A-nZVI for restoration of a highly As-contaminated soil[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, **284**: 124691.
- [13] WANG Y N, TSANG Y F, WANG H W, et al. Effective stabilization of arsenic in contaminated soils with biogenic Manganese oxide (BMO) materials[J]. Environmental Pollution, 2020, **258**: 113481.
- [14] ZHANG M Y, WANG Y, ZHAO D Y, et al. Immobilization of arsenic in soils by stabilized nanoscale zero-valent iron, iron sulfide (FeS), and magnetite (Fe_3O_4) particles[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, **55**(4): 365-372.
- [15] MOON D H, WAZNE M, YOON I H, et al. Assessment of cement kiln dust (CKD) for stabilization/solidification (S/S) of arsenic contaminated soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **159**(2/3): 512-518.
- [16] XENIDIS A, STOURAITI C, PAPASSIOPI N. Stabilization of Pb and As in soils by applying combined treatment with phosphates and ferrous iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **177**(1/2/3): 929-937.
- [17] 赵慧敏. 铁盐-生石灰对砷污染土壤固定/稳定化处理技术研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2010. (ZHAO Huimin. Study on Solidification/Stabilization Technology of Arsenic Contaminated Soils Using Molysite and Quicklime[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2010. (in Chinese))
- [18] NAZARI A M, RADZINSKI R, GHAREMAN A. Review of arsenic metallurgy: treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic[J]. Hydrometallurgy, 2017, **174**: 258-281.
- [19] HUANG Y F, GAO M L, DENG Y X, et al. Efficient oxidation and adsorption of As(III) and As(V) in water using a Fenton-like reagent, (ferrihydrite)-loaded biochar[J]. The Science of the Total Environment, 2020, **715**: 136957.
- [20] BURBANO A A, DIONYSIOU D D, SUIDAN M T, et al. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent[J]. Water Research, 2005, **39**(1): 107-118.
- [21] ZHANG W J, LIN M F. Influence of redox potential on leaching behavior of a solidified chromium contaminated soil[J]. Science of the Total Environment, 2020, **733**: 139410.
- [22] WENZEL W W, KIRCHBAUMER N, PROHASKA T, et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, **436**(2): 309-323.
- [23] 陈 蕾, 杜延军, 刘松玉, 等. 水泥固化铅污染土的基本应力-应变特性研究[J]. 岩土力学, 2011, **32**(3): 715-721. (CHEN Lei, DU Yanjun, LIU Songyu, et al. Experimental study of stress-strain properties of cement treated lead-contaminated soils[J]. Rock and Soil Mechanics, 2011, **32**(3): 715-721. (in Chinese))
- [24] AL-KINDI G. Evaluation the solidification/stabilization of heavy metals by Portland cement[J]. Journal of Ecological

- Engineering, 2019, **20**(3): 91-100.
- [25] LI J S, WANG L, CUI J L, et al. Effects of low-alkalinity binders on stabilization/solidification of geogenic As-containing soils: Spectroscopic investigation and leaching tests[J]. Science of the Total Environment, 2018, **631/632**: 1486-1494.
- [26] 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, 2017, **24**(9): 8479-8488.
- [27] ZHA F S, LIU C M, KANG B, et al. Acid rain leaching behavior of Zn-contaminated soils solidified/stabilized using cement-soda residue[J]. Chemosphere, 2021, **281**: 130916.
- [28] 查甫生, 许 龙, 崔可锐. 水泥固化重金属污染土的强度特性试验研究[J]. 岩土力学, 2012, **33**(3): 652-656, 664. (ZHA Fusheng, XU Long, CUI Kerui. Strength characteristics of heavy metal contaminated soils stabilized/solidified by cement[J]. Rock and Soil Mechanics, 2012, **33**(3): 652-656, 664. (in Chinese))
- [29] KARAK T, ABOLLINO O, BHATTACHARYYA P, et al. Fractionation and speciation of arsenic in three tea gardens soil profiles and distribution of As in different parts of tea plant (*Camellia sinensis* L.)[J]. Chemosphere, 2011, **85**(6): 948-960.
- [30] CAO Y Z, GUO L P, CHEN B, et al. Modeling early age hydration kinetics and the hydrated phase of cement paste blended with chloride and sulfate[J]. Construction and Building Materials, 2020, **261**: 120537.
- [31] COUSSY S, PAKTUNC D, ROSE J, et al. Arsenic speciation in cemented paste backfills and synthetic calcium-silicate-hydrates[J]. Minerals Engineering, 2012, **39**: 51-61.
- [32] 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.
- [33] ZHANG M T, YANG C H, ZHAO M, et al. Immobilization potential of Cr(VI) in sodium hydroxide activated slag pastes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, **321**: 281-289.
- [34] KIM E J, LEE J C, BAEK K. Abiotic reductive extraction of arsenic from contaminated soils enhanced by complexation: arsenic extraction by reducing agents and combination of reducing and chelating agents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **283**: 454-461.
- [35] ZHANG S J, 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.
- [36] SUN M, ZHANG G, QIN Y H, et al. Redox conversion of chromium(VI) and arsenic(III) with the intermediates of chromium(V) and arsenic(IV) via AuPd/CNTs electrocatalysis in acid aqueous solution[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(15): 9289-9297.
- [37] CHEN Z H, JIN J Y, SONG X J, et al. Redox conversion of arsenite and nitrate in the UV/quinone systems[J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(17): 10011-10018.
- [38] KOPPENOL W H, STANBURY D M, BOUNDS P L. Electrode potentials of partially reduced oxygen species, from dioxygen to water[J]. Free Radical Biology and Medicine, 2010, **49**(3): 317-322.
- [39] HERNÁNDEZ-FLORES H, PARIONA N, HERRERA-TREJO M, et al. Concrete/maghemite nanocomposites as novel adsorbents for arsenic removal[J]. Journal of Molecular Structure, 2018, **1171**: 9-16.