

稀土冶炼渣中铅的固定技术研究

吴尚文, 高扬, 孙娟

(中核第四研究设计有限公司工程公司, 河北 石家庄 050021)

摘要: 稀土冶炼渣中铅的浸出毒性高。以3家四川省稀土企业的稀土冶炼渣(S1、S2、S3)为研究对象, 通过开展室内浸出试验, 探究磷基材料与碱性物质单独及联合作用下对稀土冶炼渣中铅的固定效果, 筛选并优化磷基材料与碱性物质的用量及配比。结果表明, 单独添加磷基材料可显著降低废渣中铅的浸出质量浓度, 加入废渣质量分数5%的过磷酸钙可使S1中铅的浸出质量浓度从485 mg/L降至70.2 mg/L, 但会导致废渣的pH降低, 可能引发次生污染; 单独添加碱性物质亦可显著降低废渣中铅的浸出质量浓度, 但过量投加易造成pH过高; 联合应用磷基材料与碱性物质可协同调控废渣pH至9~10, 同时降低铅的浸出质量浓度, 效果显著优于单一处理。磷基材料-碱性物质在降低铅迁移风险的同时减少了药剂过量投加引发的环境隐患, 研究结果可为稀土冶炼渣的多金属复合污染治理提供理论依据和技术参考。

关键词: 稀土; 冶炼渣; 铅; 化学稳定化; 磷基材料; 碱性物质; 协同效应

中图分类号: TL942 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-8063(2025)04-0063-08

DOI: 10.13426/j.cnki.yky.2025.03.14

铅是一种毒性强的重金属, 具有生物累积性和不可降解性^[1], 已成为全球环境治理的焦点^[2]。近年来, 中国四川、内蒙古等稀土资源富集区的冶炼废渣污染问题十分严峻^[3]。稀土冶炼过程中产生的放射性废渣, 具有重金属毒性和放射性风险, 对周边生态系统构成严重威胁^[4]。以四川省为例, 仅江铜稀土公司历史堆存稀土冶炼渣已达4 000吨, 全省年新增放射性稀土冶炼渣、铁钼渣超过400吨^[5]。治理是防止重金属污染扩散的关键屏障, 也是保障稀土资源绿色开发的必然要求。因此, 亟需高效、经济的修复技术对稀土冶炼渣实现风险管控。

化学稳定化技术通过钝化剂与重金属反应生成难溶化合物从而实现重金属的固定, 已被广泛应用于重金属污染治理^[6-7]。其中, 磷基材料成本低、反应路径明确^[8-10], 磷酸盐能与铅离子形成磷氯铅矿、羟基磷酸铅等矿物, 可显著抑制铅的迁移^[11]。碱性物质(如石灰、氢氧化钠)可通过调节pH促进铅的沉淀^[12-14]。碱性物质与磷基材料存在协同效应, 可加速磷酸盐溶解并促进羟基磷酸

铅的生成^[15]。目前, 碱性物质与磷基材料协同作用的研究多集中于单一介质(如土壤或废水)^[16-18]。为解决磷基材料溶解速率慢的问题, 传统采用磷基材料进行的化学修复主要依赖过量投加药剂, 该方式易引发二次污染^[19-20]。

针对上述问题, 以3家四川稀土企业的稀土冶炼渣为对象, 提出“磷基材料-碱性物质联合修复”技术。通过添加磷基材料将铅转化为稳定的沉淀物, 并联合碱性物质将废渣pH调至适宜范围, 抑制铅的再溶出并激活磷基材料的反应活性, 旨在为多金属复合污染体系的修复提供新思路。

1 试验部分

1.1 试验原料及试剂

本试验选用的稀土冶炼渣分别来自四川省3家稀土冶炼公司, 根据来源不同, 将其分别命名为S1、S2、S3。稀土冶炼渣样品取回后, 在自然通风条件下, 晾干并磨碎, 过2 mm与0.074 mm尼龙网筛, 备用。S1、S2、S3的水浸液pH分别为5.26、5.63、2.52, 水浸出态铅质量浓度分别为

收稿日期: 2025-03-28

第一作者简介: 吴尚文(1997—), 男, 河北石家庄人, 硕士, 助理工程师, 主要从事铀矿冶退役治理项目科研工作。

通信作者简介: 孙娟(1983—), 女, 河南项城人, 硕士, 正高级工程师, 主要从事环境评价和环境保护工程设计工作。

485、11.4、62.4 mg/L。

本试验所用化学试剂均为分析纯(AR),购自国药集团化学试剂有限公司。所用溶液均使用去离子水($>18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)配制。

试验用稳定化药剂的主要成分及价格见表 1。

表 1 试验材料主要成分及价格
Table 1 Main components and prices of test materials

材料名称	主要成分	市场价格/ (元/吨)
磷基材料	磷矿粉 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1 000
	过磷酸钙 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	600
	磷酸二氢铵 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	3 000
	磷酸二氢钙 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	3 000
碱性物质	氧化钙 CaO	500
	硫酸钙 CaSO_4	1 000
	氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$	600
	氢氧化钠 NaOH	2 000

1.2 试验设计

1.2.1 稀土冶炼渣性质表征

通过 X 射线荧光光谱仪(XRF)对废渣所含元素种类进行表征,并对每种元素含量进行半定量分析;通过扫描电子显微镜和能量色散仪(SEM-EDS)对废渣表面微观结构进行表征;通过 X 射线衍射仪(XRD)对废渣所含官能团进行鉴定。

1.2.2 磷基材料浸出试验

从表 1 中选取磷基材料开展室内培养试验,对 3 种稀土冶炼渣各设置 5 个处理样,分别为空白样、磷矿粉处理样、过磷酸钙处理样、磷酸二氢铵处理样和磷酸二氢钙处理样。废渣用量均为 300 g,磷基材料用量均为废渣质量的 5%。将磷基材料与废渣固固混合搅拌均匀,按固液质量体积比为 1:1 加入去离子水,自然通风条件下培养 7 d,培养过程中维持温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,控制含水率不变。培养结束后,测试水浸出液的 pH 和 Pb 含量。

从表 1 中筛选出 2 种对铅钝化效果较好的磷基材料,开展用量试验,每种磷基材料设置 3 个用量,分别为废渣质量的 0.5%、1.0%、2.0%。其

余试验条件同上,培养结束后,测试水浸出液的 pH 和 Pb 含量。

1.2.3 碱性物质浸出试验

从表 1 中选取碱性物质开展室内培养试验,3 种稀土冶炼渣各设置 5 个处理样,分别为空白样、氧化钙处理样、硫酸钙处理样、氢氧化钙处理样和氢氧化钠处理样。培养条件与 1.2.2 相同,培养结束后,测试水浸出液的 pH 和 Pb 含量。

从表 1 中筛选出 2 种对铅钝化效果较好的碱性材料,开展用量试验,每种碱性材料设置 3 个用量,分别为废渣质量的 2.0%、3.0%、4.0%。培养条件与 1.2.2 相同,培养结束后,测试水浸出液的 pH 和 Pb 含量。

1.2.4 磷基材料-碱性物质联合浸出试验

对 3 种稀土冶炼渣开展联合固定培养试验,培养条件与 1.2.2 相同。磷基材料设置 3 个用量,分别为废渣质量的 0.5%、1.0%、2.0%;碱性材料设置 3 个用量,分别为废渣质量的 2.0%、3.0%、4.0%。试验所用废渣种类与处理见表 2。培养结束后,测试水浸出液的 pH 和 Pb 含量。

表 2 试验组合与处理编号

Table 2 Types of treatments and combination in the experiment

试验组合	处理编号
空白	A
冶炼渣+0.5%过磷酸钙+2.0%氧化钙	B
冶炼渣+1.0%过磷酸钙+3.0%氧化钙	C
冶炼渣+2.0%过磷酸钙+4.0%氧化钙	D
冶炼渣+0.5%过磷酸钙+2.0%氢氧化钠	E
冶炼渣+1.0%过磷酸钙+3.0%氢氧化钠	F
冶炼渣+2.0%过磷酸钙+4.0%氢氧化钠	G

1.3 测试方法

稀土冶炼渣样品取回后,经自然风干,磨碎,备用。其中用于固相表征的样品经研磨后,过 2 mm 与 0.074 mm 尼龙网筛。将过 2 mm 筛的稀土冶炼渣样品按固液质量体积比 1:2.5,加入煮沸后的去离子水置于恒温振荡器中,以 250 r/min 震荡 30 min,测得上清液 pH。根据《危险废物鉴别

标准《浸出毒性鉴别》(GB 5085.3—2007)和《固体废物浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T 299—2007)对试验样品进行铅浸出量检验。

废渣的水浸态样品按照 HJ 557—2010 标准测定,由中核集团北京化工冶金研究院负责检测。XRF 指标由核工业 290 研究所负责检测,稀土冶炼渣样品的 XRD、SEM 由石家庄铁道大学进行检测。

2 试验结果与讨论

2.1 稀土冶炼渣光谱分析

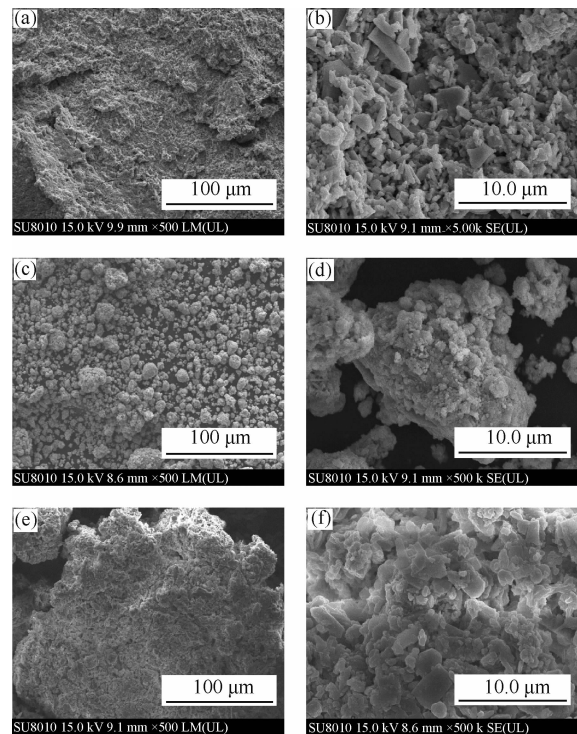
XRF 分析结果见表 3。S1、S2、S3 中的 Pb 质量分数分别为 34.3%、26.4%、0.19%,其中, S1 含有较多的金属元素,如 Mn(8.16%)与 La(4.58%)。S2、S3 中含有大量 Ba,属于典型的铅钡渣。相较于 S1、S2、S3 中 Pb 含量极低。S1、S2 的铅钝化难度高于 S3。

表 3 稀土冶炼渣 XRF 扫描结果
Table 3 XRF scanning results of rare earth smelting slag

类型	元素组成及质量分数/%								
S1	Pb	Mn	S	Cl	P	La	Nd	Ce	Zn
	34.3	8.16	6.02	6.02	5.86	4.58	3.78	1.46	1.14
S2	Pb	Ba	Co	P	La	Mn	Zn	Cu	Ni
	26.4	16.5	12.5	7.81	7.75	6.73	1.93	0.86	0.81
S3	Ba	La	Mn	P	F	Sr	Ce	S	Pb
	27.4	12.1	11.2	8.41	7.87	6.46	2.75	1.63	0.19

从 3 种稀土冶炼渣不同放大倍数的扫描电镜图像(图 1)可看出, S1 为致密的颗粒状结构,具有明显的贝壳状断口; S2 为团块状结构,表面有小颗粒聚集; S3 为致密的颗粒状结构,具有明显的贝壳状断口。S1、S3 的表面更光滑,结构排列有一定规律性,且表面无粒子负载与聚集; S2 表面光滑度较低,表面出现小颗粒聚集的现象。相较于团块状的 S2,颗粒状的 S1、S3 的反应活性更高,潜在的修复难度更低。3 种稀土冶炼渣 SEM-EDS 分析结果(图 2)的元素组成与 XRF 结果的元素组成一致性较好,能谱中 Pb 峰十分明显。

XRD 扫描结果见图 3。S1 出现了 $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{SO}_4$ 的衍射峰,表明 S1 表面负载 BaSO_4 与 PbSO_4 沉淀。Pb 和 Ba 之间存在明显类质同向, PbSO_4 的化学性质较稳定,是铅钒或硫酸铅矿的主要成分,难溶于水,不溶于酸,表明 S1 中的铅有一部分以难溶出的稳定态形式存在。S2 与 S3 出现了 $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{SO}_4$ 与 PbS 的衍射峰,与 S1 相比,多出了 PbS 的衍射峰;硫化铅虽然也不溶于水,但是溶于弱酸,其活性高于 PbSO_4 。S3 中 Pb 含量低,3 种稀土冶炼渣中 S2 中铅的钝化难度最高。



(a) 100 μm 的 S1; (b) 10 μm 的 S1; (c) 100 μm 的 S2; (d) 10 μm 的 S2; (e) 100 μm 的 S3; (f) 10 μm 的 S3。

图 1 稀土冶炼渣 SEM 扫描图

Fig. 1 SEM scan of rare earth smelting slag

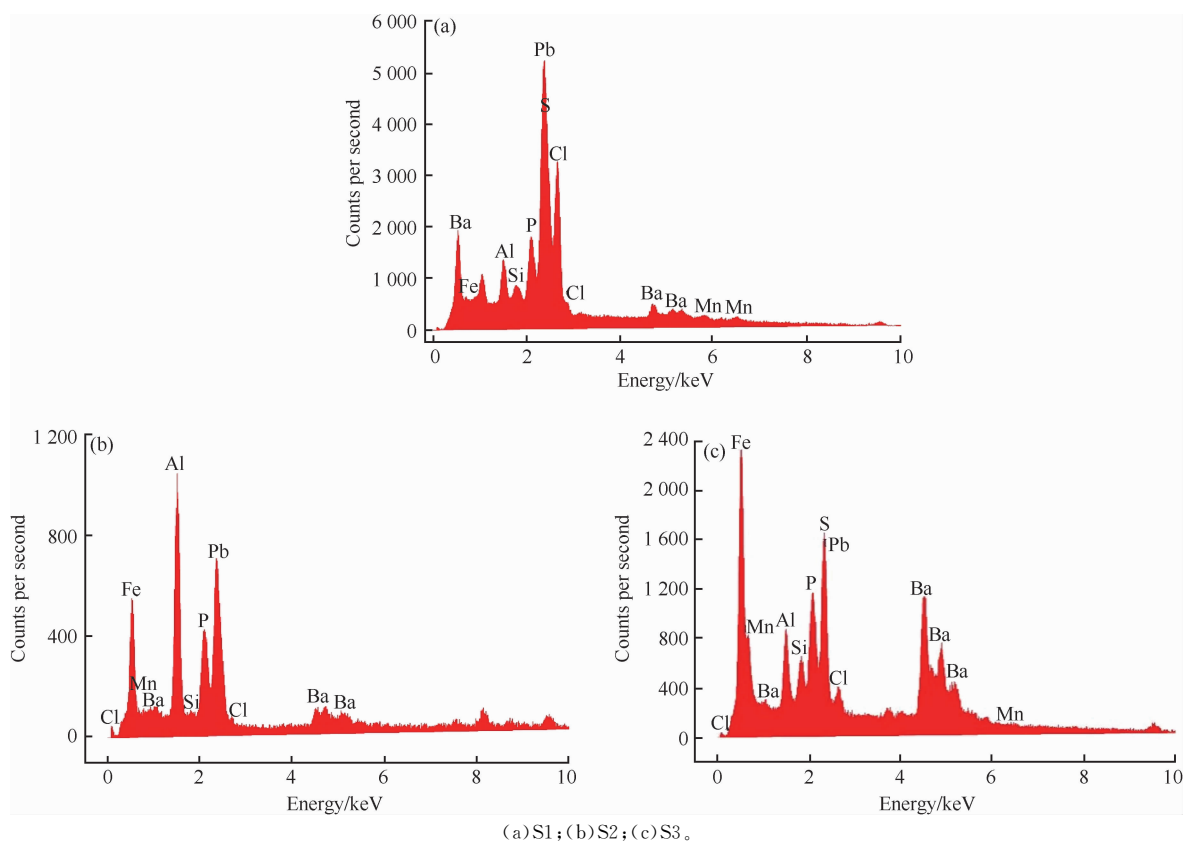


图 2 稀土冶炼渣 SEM-EDS 扫描图

Fig. 2 SEM-EDS scan image of rare earth smelting slag

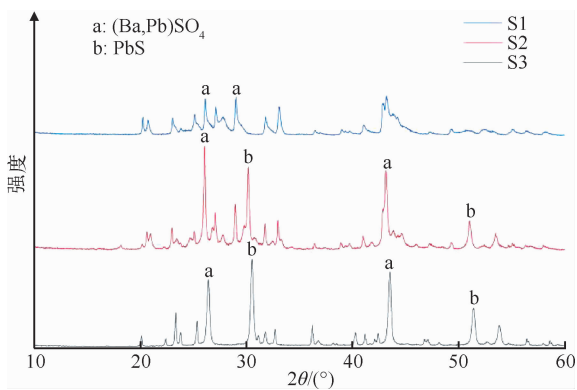


图 3 稀土冶炼渣 XRD 扫描图

Fig. 3 XRD scan of rare earth smelting slag

2.2 磷基材料浸出试验

2.2.1 不同磷基材料对稀土冶炼渣的处理效果

磷基材料对稀土冶炼渣的处理效果见表 4。与空白样相比,采用磷矿粉处理后,S2、S3 中铅的浸出量分别减少了 9.58、61.6 mg/L;3 种稀土冶炼渣浸出液的 pH 均降低。采用过磷酸钙处理后,S1、S3 中铅的浸出质量浓度分别降低至 70.2、0.50 mg/L;过磷酸钙对 S2 铅浸出质量浓度无显著影响。采用磷酸二氢铵与磷酸二氢钙处理后,S2、S3 的铅浸出质量浓度均降低,其对铅的处理效果弱于磷矿粉对铅的处理效果;增加了 S1 中铅的溶解,这可能是由于 2 种试剂使 S1 的 pH 显著降低而导致的。

表 4 磷基材料对稀土冶炼渣的处理效果

处理	S1		S2		S3	
	pH	浸出液 $\rho(\text{Pb})/(\text{mg/L})$	pH	浸出液 $\rho(\text{Pb})/(\text{mg/L})$	pH	浸出液 $\rho(\text{Pb})/(\text{mg/L})$
空白	5.26	485	5.63	11.4	2.52	62.4
磷矿粉	4.41	626	3.38	1.82	1.94	0.77
过磷酸钙	4.15	70.2	2.74	11.2	1.84	0.50
磷酸二氢铵	1.76	590	3.45	2.41	2.14	1.30
磷酸二氢钙	1.55	615	2.99	9.72	4.86	2.70

2.2.2 磷基材料用量对稀土冶炼渣的处理效果

磷基材料用量对 3 种稀土冶炼渣铅浸出质量浓度及 pH 的影响见表 5。可以看出,随着磷矿粉与过磷酸钙的加入,3 种稀土冶炼渣 pH 均降低。对于 S1 与 S3,过磷酸钙降低了铅浸出质量浓度,且铅浸出质量浓度随着过磷酸钙用量的增加而减少。与空白样相比,过磷酸钙的添加未导致稀土冶

炼渣 pH 显著降低,说明过磷酸钙的添加不会向这 2 种稀土冶炼渣中引入过多致酸离子。

与空白样相比,随着磷矿粉用量的增加,铅的浸出质量浓度减少,S2 和 S3 的 pH 显著降低。采用 2.0%磷矿粉处理,分别使 S2 与 S3 的 pH 降低了 0.87 与 0.43。pH 的降低可能导致废渣中其他金属离子的溶出。

表 5 磷基材料用量对 3 种稀土冶炼渣 pH 及铅处理效果的影响
Table 5 Influence of phosphorus based material dosage on pH and passivation effect of lead of three rare earth smelting slag

处理	S1		S2		S3	
	pH	浸出液 $\rho(\text{Pb})/(\text{mg/L})$	pH	浸出液 $\rho(\text{Pb})/(\text{mg/L})$	pH	浸出液 $\rho(\text{Pb})/(\text{mg/L})$
空白	5.26	485	5.63	11.4	2.52	62.4
0.5%磷矿粉	5.14	465	5.42	9.84	2.48	54.3
1.0%磷矿粉	5.02	498	5.01	6.42	2.27	28.4
2.0%磷矿粉	4.93	523	4.76	3.88	2.09	18.7
0.5%过磷酸钙	5.10	422	5.28	12.7	2.47	32.7
1.0%过磷酸钙	4.94	373	4.89	10.8	2.34	18.6
2.0%过磷酸钙	4.86	268	4.49	11.3	2.18	1.16

2.3 碱性物质培养试验

2.3.1 不同碱性物质对稀土冶炼渣的处理效果

碱性物质对 3 种稀土冶炼渣的处理效果见表 6。与空白样相比,采用碱性物质处理后,废渣的 pH 均有升高;所有碱性物质均显著降低了 S3 的铅浸出质量浓度,效果由大到小依次为氢氧化钙、氢氧化钠、氧化钙、硫酸钙。采用氧化钙与氢氧化钠处理 S1,显著降低了 S1 中铅的浸出质量浓度,降幅分别为 97.7%、99.8%;且经处理后废渣 pH 在 9.0~10.3,此范围也能显著降低其他重金属离子的浸出风险。

2.3.2 碱性物质用量对稀土冶炼渣的处理效果

碱性物质用量对 3 种稀土冶炼渣 pH 及铅处

理效果的影响见表 7。与空白样相比,随着碱性物质用量增大,废渣 pH 增加;采用 2.0%氧化钙处理,S1、S2、S3 的 pH 分别增加了 0.94、5.07、7.53。除采用 4.0%氢氧化钠处理的 S2 外,碱性物质均显著降低了稀土冶炼渣中的铅浸出质量浓度;但降低幅度并不会随着碱性物质投加量增多而增加,其中经 2.0%氧化钙与 3.0%氧化钙处理后,S3 的铅浸出质量浓度最低($<0.05 \text{ mg/L}$),经 4.0%氢氧化钠处理后,S2 铅浸出质量浓度显著增加(82.9 mg/L)。对比可知,pH 为 9~10 更有利于稀土冶炼渣中的铅转化为沉淀。

表 6 碱性材料对 3 种稀土冶炼渣的处理效果
Table 6 Passivation effect of alkaline materials on three types of rare earth smelting slag

处理	S1		S2		S3	
	pH	浸出液 $\rho(\text{Pb})/(\text{mg/L})$	pH	浸出液 $\rho(\text{Pb})/(\text{mg/L})$	pH	浸出液 $\rho(\text{Pb})/(\text{mg/L})$
空白	5.26	485	5.63	11.4	2.52	62.4
氧化钙	9.71	10.8	12.50	22.4	12.20	0.76
硫酸钙	5.39	568	7.16	7.22	2.65	13.4
氢氧化钙	14.00	591	14.00	33.4	14.00	0.35
氢氧化钠	10.30	1.21	12.80	64.9	11.80	0.48

表 7 碱性物质用量对 3 种稀土冶炼渣 pH 及铅处理效果的影响

Table 7 Influence of alkaline materials dosage on pH and passivation effect of lead of three rare earth smelting slag

碱性物质用量	S1		S2		S3	
	pH	浸出液 ρ /(mg/L)	pH	浸出液 ρ /(mg/L)	pH	浸出液 ρ /(mg/L)
空白	5.26	485	5.63	11.4	2.52	62.4
2.0%氧化钙	6.20	24.6	10.70	1.69	9.55	<0.05
3.0%氧化钙	7.23	29.4	11.30	8.34	10.90	<0.05
4.0%氧化钙	7.37	0.47	11.80	17.6	11.40	0.23
2.0%氢氧化钠	5.81	205	9.82	12.8	7.84	11.7
3.0%氢氧化钠	6.17	23.8	11.90	13.8	10.50	1.20
4.0%氢氧化钠	9.76	0.69	12.40	82.9	11.20	0.82

2.4 磷基材料-碱性物质联合固定浸出试验

磷基材料与碱性物质混用对 3 种稀土冶炼渣 pH 及铅处理效果的影响见表 8。不同于单独添加磷基材料,磷基材料-碱性物质联合处理使 3 种废渣 pH 均显著增加,极大消除了因单独添加磷基材料使废渣 pH 降低带来的其他金属离子浸出风险。与空白样对比,G 处理对 3 种废渣 pH 增幅最大,分别使 S1、S2、S3 的 pH 增加了 3.88、6.33、8.20。

在 S1 与 S3 中,与空白样相比,B、C、D、E、F、G 处理均显著降低了铅浸出质量浓度。在 S1 中,铅浸出质量浓度随着磷基材料与碱性物质用量的增加而降低;在 S3 中,除空白样外,各处理方式下铅浸出质量浓度无显著差异,这可能是由 S3 铅含量较低导致的。在 S2 中,各处理方式下铅浸出浓度并不会随着磷基材料与碱性物质用量的增加而降低;采用 C 与 D 处理后的铅浸出质量浓度分别为 1.34、0.57 mg/L,显著低于其他处理。

表 8 磷基材料与碱性物质混用对 3 种稀土冶炼渣 pH 及铅处理效果的影响

Table 8 Influence of mixing phosphorus based materials with alkaline materials dosage on pH and passivation effect of lead of three rare earth smelting slag

磷基材料与 碱性物质	S1		S2		S3	
	pH	浸出液 ρ /(mg/L)	pH	浸出液 ρ /(mg/L)	pH	浸出液 ρ /(mg/L)
A	5.26	485	5.63	11.4	2.52	62.4
B	6.05	41.8	10.27	2.50	9.06	<0.05
C	6.93	14.9	10.75	1.34	9.90	<0.05
D	7.14	1.19	11.40	0.57	9.46	<0.05
E	6.93	6.29	10.47	3.44	10.12	0.22
F	8.38	0.82	11.28	4.85	10.44	0.30
G	9.14	0.39	11.96	26.8	10.72	0.33

3 结论

1) 稀土冶炼渣中铅质量分数(0.19%~34.3%)及矿物组成差异显著,S1 与 S2 中铅质量分数高,治理难度大;S3 中铅质量分数低,更易治理。

2) 单独使用磷基材料或碱性物质可有效固定冶炼渣中的铅,但存在局限性:磷基材料(如磷矿粉)易降低废渣 pH,加剧其他重金属溶出;碱性物质(如氢氧化钠)过量投加则导致 pH 过高,可

能引发二次污染;磷基材料与碱性物质联合应用表现出协同效应,过磷酸钙与氧化钙组合(1.0%+3.0%)可将 S2 浸出液铅质量浓度降至 0.57 mg/L,同时将废渣 pH 稳定于 9.0~10.3,兼顾了铅固定效果与环境安全性。

参考文献:

[1] 郭笃发.环境中铅和镉的来源及其对人和动物的危害[J].环境科学进展,1994(3):71-76.
GUO Dufa. Environmental sources of Pb and Cd and

- their toxicity to man and animals[J]. *Advances in Environmental Science*, 1994(3):71-76(in Chinese).
- [2] PAN D, LI L L, TIAN X, et al. A review on lead slag generation, characteristics, and utilization[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2019, 146: 140-155.
- [3] 杜娟, 张贺飞, 柏学凯, 等. 中国稀土冶炼渣时空分布与区域处置策略研究[J]. *铀矿冶*, 2024, 43(2): 90-95.
- DU Juan, ZHANG Hefei, BAI Xuekai, et al. Spatiotemporal distribution and regional disposal strategy of rare earth waste residue in China[J]. *Uranium Mining and Metallurgy*, 2024, 43(2): 90-95(in Chinese).
- [4] 王国珍. 稀土冶炼“三废”及放射性污染现状及治理建议[J]. *稀土信息*, 2007(8):19-23.
- WANG Guozhen. The current situation and treatment suggestions of "Three Wastes" and radioactive pollution from rare earth smelting[J]. *Rare Earth Information*, 2007(8):19-23(in Chinese).
- [5] 杨寿南. 四川省稀土生产中产生的含放射性废渣环境问题及安全处置建议[J]. *环境与发展*, 2018, 30(7):69-70.
- YANG Shounan. Sichuan Province rare earth generation production including radioactive waste environmental problems and procurement full treatment construction[J]. *Environment and Development*, 2018, 30(7):69-70(in Chinese).
- [6] 曹梦华, 祝玺, 刘黄诚, 等. 无机稳定剂对重金属污染土壤的化学稳定修复研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(9):3722-3726.
- CAO Menghua, ZHU Xi, LIU Huangcheng, et al. Effect of inorganic amendments on the stabilization of heavy metals in contaminated soils[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(9):3722-3726(in Chinese).
- [7] 邵雁, 王文坦, 郭华军, 等. 化学稳定剂对矿渣胶凝材料固化 Pb^{2+} 的影响研究[J]. *环境工程*, 2018, 36(1):118-122.
- SHAO Yan, WANG Wentan, GUO Huajun, et al. Effect of chemicals on stabilization/solidification of Pb^{2+} using blast furnace slag-based[J]. *Environmental Science*, 2018, 36(1):118-122(in Chinese).
- [8] 左继超, 高婷婷, 苏小娟, 等. 外源添加磷和有机酸模拟铅污染土壤钝化效果及产物的稳定性研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(10):3874-3881.
- ZUO Jichao, GAO Tingting, SU Xiaojuan, et al. Effect of phosphate and organic acid addition on passivation of simulated Pb contaminated soil and the stability of the product[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(10):3874-3881(in Chinese).
- [9] 袁志辉, 刘敏超, 陈志良, 等. 磷基材料钝化土壤铅及其影响因素研究进展[J]. *土壤通报*, 2015, 46(6): 1514-1522.
- YUAN Zhihui, LIU Minchao, CHEN Zhiliang, et al. A review of research progress on phosphorus immobilization of lead and its affecting factors[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2015, 46(6):1514-1522(in Chinese).
- [10] 宋波, 曾炜铨, 陆素芬, 等. 含磷材料在铅污染土壤修复中的应用[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(12): 5649-5658.
- SONG Bo, ZENG Weiquan, LU Sufen, et al. Application of phosphorus materials in remediation of lead-contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(12):5649-5658(in Chinese).
- [11] CAO X D, MA L Q, RHUE D R. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 131(3):435-443.
- [12] 郭森, 李贝贝, 许琳玥, 等. 氢氧化钠改性生物炭/凹凸棒石复合材料对铅、镉的吸附机理研究[J]. *生态与农村环境学报*, 2024, 40(1):119-129.
- GUO Miao, LI Beibei, XU Linyue, et al. Study on the adsorption mechanism of sodium hydroxide modified biochar/attapulgite composites for lead and cadmium[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2024, 40(1):119-129(in Chinese).
- [13] 朱佳文, 邹冬生, 向言词, 等. 钝化剂对铅锌尾矿砂中重金属的固化作用[J]. *农业环境科学学报*, 2012, 31(5):920-925.
- ZHU Jiawen, ZOU Dongsheng, XIANG Yanci, et al. Effects of passivators on stabilization of Pb, Zn and Cd in lead and zinc mine tailings[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(5):920-925(in Chinese).
- [14] 严刚, 肖举强. $Ca(OH)_2$ 、高岭土与 $FeCl_3$ 组配处理含 Pb^{2+} 废水[J]. *化工环保*, 2007(4):353-356.
- YAN Gang, XIAO Juqiang. Treatment of Pb^{2+} -containing wastewater with $Ca(OH)_2$, kaolin and $FeCl_3$ [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2007(4):353-356(in Chinese).
- [15] 姜明明, 黄安宜, 王小书, 等. β -半水磷石膏低温制备及固化铅污染土壤性能研究[J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(4):402-406.
- JIANG Mingming, HUANG Anyi, WANG Xiaoshu, et al. Research on the preparation of β -hemi-

- hydrate phosphogypsum at low temperature and properties of solidified lead contaminated soils [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2019, 41 (4):402-406 (in Chinese).
- [16] MELAMED R, CAO X D, CHEN M, et al. Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application [J]. *Science of The Total Environment*, 2003, 305(1-3):117-127.
- [17] 宋子文, 张琢, 郭观林, 等. 磷基材料对铅酸蓄电池污染场地土壤铅的稳定化研究 [J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(10):1188-1192.
- SONG Ziwen, ZHANG Zhuo, GUO Guanlin, et al. Stabilization of lead in the soil of lead-acid battery contaminated site with phosphorus-based materials [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2019, 41 (10):1188-1192 (in Chinese).
- [18] MAVROPOULOS E, ROSSI A M, COSTA A M, et al. Studies on the mechanism of lead immobilization by hydroxyapatite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(7):1625-1629.
- [19] 王小彬, 闫湘, 李秀英, 等. 磷石膏农用的环境安全风险 [J]. *中国农业科学*, 2019, 52(2):293-311.
- WANG Xiaobin, YAN Xiang, LI Xiuying, et al. Environmental risks for application of phosphogypsum in agricultural soils in China [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2019, 52(2):293-311 (in Chinese).
- [20] 张慧, 王超, 王沛芳, 等. 不同磷营养水平对 2 种沉水植物在 Cd · Zn 复合污染下的影响 [J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(3):1654-1658.
- ZHANG Hui, WANG Chao, WANG Peifang, et al. Effects of different phosphorus concentrations on two submerged plants under combined pollution of Cd, Zn [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sci*, 2011, 39(3):1654-1658 (in Chinese).

Research on Lead Immobilization Technology in Rare Earth Smelting Slag

WU Shangwen, GAO Yang, SUN Juan

(The Fourth Research and Design Engineering Corporation of CNNC, Shijiazhuang 050021, China)

Abstract: The leaching toxicity of lead in rare earth smelting slag is significantly high. Taking rare earth smelting slags (S1, S2, S3) from three Sichuan-based rare earth enterprises as research objects, this study conducted laboratory leaching experiments to investigate the immobilization effects of phosphorus-based materials and alkaline substances, both individually and in combination on lead in rare earth smelting slag, while screening and optimizing the dosage and ratio of phosphorus-based materials to alkaline substances. The results demonstrate that the sole addition of phosphorus-based materials can significantly reduce the leaching concentration of lead. For instance, adding 5% calcium superphosphate (by slag mass) can decrease the lead leaching concentration in S1 from 485 mg/L to 70.2 mg/L. However, this approach will cause pH reduction in slag, potentially inducing secondary pollution. While sole application of alkaline substances also notably reduce lead leaching concentration, excessive dosing risked excessively high pH levels. The combined use of phosphorus-based materials and alkaline substances can synergistically regulate slag pH to 9~10 while effectively reducing lead leaching concentration, achieving significantly superior outcomes compared to single treatments. The phosphorus-alkaline combined approach not only mitigate lead migration risks but also minimize environmental hazards caused by chemical overdosing. These findings provide theoretical basis and technical references for the remediation of multi-metal composite pollution in rare earth smelting slags.

Key words: rare earth; smelting slag; lead; chemical stabilization; phosphorus based materials; alkaline substances; synergy effect