

刘淑婕,胡明月,罗本福,等.磷石膏掺杂改性水泥对酸性矿山废水中铅的去除 [J]. 中国环境科学, 2025,45(6):3118-3127.

Liu S J, Hu M Y, Luo B F, et al. Lead removal from acid mine water by phosphogypsum modified cement [J]. China Environmental Science, 2025,45(6):3118-3127.

磷石膏掺杂改性水泥对酸性矿山废水中铅的去除

刘淑婕¹,胡明月¹,罗本福³,左开霞¹,刘 天¹,谢燕华^{1,2*} (1.成都理工大学生态环境学院,四川 成都 610059; 2.成都理工大学,地质灾害防治与地质环境保护国家重点实验室,四川 成都 610059; 3.西华大学建筑与土木工程学院,四川 成都 610039)

摘要: 基于磷石膏(PG)的酸性和富磷特性特征,将其对水泥(PO)进行掺杂改性(PO-PG),并用于酸性矿山废水中铅的去除.结果表明,PO-PG在适宜的投加量下对不同浓度铅(15~100mg/L)的去除效率均高于99%;在初始pH值为3、PO-PG投加量0.2g/L、25℃反应条件下,PO-PG对30mg/L的Pb²⁺完全去除时间由PO的120min缩短至20min;同时,PO-PG对铅具有较高的亲和力,在成分复杂的模拟废水中,对铅的去除效果仍然稳定.机理分析可知,晶格置换和表面异质化学沉淀是PO-PG除铅的主要机制,其中PO-PG中Ca(OH)₂、CaCO₃和Ca₅(PO₃)₃OH是主要的除铅因子,Pb²⁺通过与Ca²⁺发生晶格置换及其他化学反应形成难溶于水的沉淀而被去除,除铅后的产物主要包括PbCO₃、Pb(OH)₂、Pb₃(CO₃)₂(OH)₂和Pb₅(PO₄)₃OH沉淀.综上,酸性PG的掺杂可加快碱性PO的水化速率,提高反应效率,并缓解PO处理出水pH值偏高的问题,PG中磷酸盐的存在也可成为有效的除铅物种.

关键词: 磷石膏; 水泥; 掺杂; 除铅; 机制

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)06-3118-10

Lead removal from acid mine water by phosphogypsum modified cement. LIU Shu-jie¹, HU Ming-yue¹, LUO Ben-fu³, ZUO Kai-xia¹, LIU Tian¹, XIE Yan-hua^{1,2*} (1.College of Ecology and Environment, Chengdu university of Technology, Chengdu 610059, China; 2.State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 3.School of Architecture and Civil Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China). *China Environmental Science*, 2025,45(6): 3318~3327

Abstract: Based on the acidic and phosphorus-rich properties of phosphogypsum (PG), it was dope-modified (PO-PG) to cement (PO) and used for lead removal from acid mine wastewater. The results showed that PO-PG removed more than 99% of lead at different concentrations (15~100mg/L) with suitable dosage; under the reaction conditions of initial pH=3, PO-PG dosage of 0.2g/L, and 25℃, the effect of PO-PG on the removal of lead from 30mg/L Pb²⁺ was completely removed in 20min instead of 120min for PO; meanwhile, PO-PG had a high affinity for lead, and the removal effect of lead remained stable in the simulated wastewater with complex composition. Mechanistic analysis showed that isomorphous replacement and surface heterogeneous chemical precipitation were the main mechanisms for lead removal by PO-PG, Ca(OH)₂, CaCO₃ and Ca₅(PO₃)₃OH were the main lead removal factors in PO-PG, and Pb²⁺ is removed by lattice displacement and other chemical reactions with Ca²⁺ to form a water-insoluble precipitate, and the products of the lead removal mainly included PbCO₃, Pb(OH)₂ and Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ and Pb₅(PO₄)₃OH precipitates. In summary, the doping of acidic PG can accelerate the hydration rate of alkaline PO, thus improving the reaction efficiency and alleviating the problem of high pH in PO-treated effluent, in addition to the presence of phosphates in PG can be an effective species for lead removal. This study provides a cost-effective and efficient new method for the removal of lead from acid mine wastewater and can realize the resource utilization of phosphogypsum.

Key words: phosphogypsum; cement; doping; lead removal; mechanism

铅锌尾矿堆存量,占用土地面积广,其中的硫化矿在氧化作用下,会产生酸性矿山废水^[1],未进行妥善处理的酸性矿山废水排放后,会淋溶出大量重金属离子^[2].其中,重金属铅离子(Pb²⁺)的危害尤为严重,因此亟需开发更加经济高效的处理技术.

目前,去除酸性矿山废水中铅的主要方法包括离子交换法、人工湿地法、吸附法和中和沉淀法

等^[3-5].离子交换法在中性及偏酸性条件下对Pb²⁺去除效果较好,去除率可达95.54%^[6],具有广泛适用性和可再生性等优点.然而,浓缩废液处理和离子交换树脂的老化等问题需要进一步研究和优化;人工湿

收稿日期: 2024-09-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(41977170)

* 责任作者, 教授, xieyanhua10@cdut.cn

地法对 Pb^{2+} 的去除率超过 97%, 具有投资少、能耗低、净化效果好等优点, 但存在寒冷气候下废水净化能力差、水生植物易受伤害、堵塞风险占用土地面积大等问题^[7]; 吸附法适用于 Pb^{2+} 浓度较低的废水, 对于高浓度 Pb^{2+} 溶液(300mg/L), 去除率仅达 66.5%, 而对于低浓度(50~3000 $\mu\text{g/L}$), 去除率可达 97.4%^[8], 吸附法易于操作和维护、可再生^[9], 但如何进一步提高吸附剂的吸附容量和对废液进行妥善处理等问题需要进一步研究和优化; 中和沉淀法较适用于高浓度、强酸性废水中重金属的去除, 其对 Pb^{2+} 的去除率超过 99%, 具有材料易得、设备和操作简单等优势, 现行最常用的中和剂为石灰, 但采用石灰作为中和剂去除水体中的重金属时存在出水 pH 值高、浊度高、沉淀较慢和泥量较大等问题^[10].

硅酸盐水泥(PO)因廉价易得、溶解速率缓慢、中和酸性废水等优势, 同时克服了石灰除铅出水浊度高和沉淀较慢的问题, 常被用于矿山废水涌水的封堵^[11], 故本文尝试将 PO 用于酸性矿山废水中重金属的去除. 利用磷石膏(PG)的酸性和富磷特性, 缓解处理出水 pH 值偏高的问题, 在加快碱性 PO 水化速率的同时, 提高反应活性. 此外, 磷石膏是湿法磷酸工艺中产生的酸性固体废物, 目前进入使用阶段的磷石膏库中大部分都快达到服务期限, 且磷石膏量的增加使得磷石膏库的运行费用

也在不断增多^[12], 在本研究方法中, 以磷石膏为部分原料去除酸性矿山废水中的铅, 可以实现磷石膏的资源化利用.

1 材料与方法

1.1 化学试剂及仪器

本实验中所用主要试剂见表 1, 本实验中所用常规仪器设备见表 2.

表 1 化学试剂一览
Table 1 Chemical reagents

序号	试剂	分子式	试剂等级	生产厂家
1	硝酸	HNO_3	分析纯	成都科龙化工试剂厂
2	高氯酸	HClO_4	分析纯	成都科龙化工试剂厂
3	盐酸	HCl	分析纯	成都科龙化工试剂厂
4	氢氧化钠	NaOH	分析纯	成都科龙化工试剂厂
5	硫酸钠	Na_2SO_4	分析纯	成都科龙化工试剂厂
6	氯化钠	NaCl	分析纯	成都科龙化工试剂厂
7	硝酸钠	NaNO_3	分析纯	成都科龙化工试剂厂
8	磷酸二氢钾	KH_2PO_4	分析纯	成都科龙化工试剂厂
9	重铬酸钾	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	分析纯	成都科龙化工试剂厂
10	氯化铜	CuCl_2	分析纯	成都科龙化工试剂厂
11	氯化锌	ZnCl_2	分析纯	成都科龙化工试剂厂
12	2.5 水二氯化镉	$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	分析纯	成都科龙化工试剂
13	高岭土	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	工业级	成都科龙化工试剂
14	硅酸盐水泥	$\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{O}_{15}\text{Si}_5$	工业级	抚顺市大伙房水泥公司
15	磷石膏	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	工业级	成都科龙化工试剂

表 2 实验仪器设备

Table 2 Experimental instruments and equipment

序号	仪器名称	型号	生产厂家
1	电子天平	BSA2245	赛多利斯科学仪器(北京)有限公司
2	恒温水浴锅	KW-400	上虞佳星仪器厂
3	超声波清洗器	HKC-40A	天津欧诺仪器股份有限公司
4	电热恒温鼓风干燥箱	101-3	上海申贤恒温设备厂
5	火焰原子吸收光谱仪	GGX-830	北京海光仪器有限公司
6	pH 酸度计	FE-28	梅特勒-拖利仪器(上海)有限公司
7	优普系列超纯水器	UPT-I-10T	四川优普超纯科技有限公司
8	水浴恒温振荡器	SHZ-82	常州国宇仪器制造有限公司
9	便携式浊度仪	2100P	美国 HACH 公司

1.2 材料制备

称取磷石膏与硅酸盐水泥之比为 1:10 的材料共 3g, 置于六联混凝试验搅拌机内, 加入 500mL 的去离子水, 并在(25 \pm 1) $^\circ\text{C}$ 下以 200r/min 转速振荡 30min, 然后将悬浊液使用 0.45 μm 滤膜进行过滤烘干, 得到磷石膏改性水泥基材料(PO-PG).

1.3 实验方法

本研究通过一系列室内模拟实验研究了各种环境因素对酸性废水中除铅的影响, 该实验基本方法如下: 控制反应条件为 Pb^{2+} 浓度为 30mg/L、PO-PG 投加量为 0.20g/L、pH 值为 3、温度为(25 \pm 1) $^\circ\text{C}$, 通过单一变量法研究初始浓度、投加量、pH

值、温度、共存离子及浊度对 PO-PG 除铅的影响;之后依照大冶某铅锌矿山废水中的平均离子含量配置模拟废水, Pb^{2+} 为 30mg/L, Zn^{2+} 为 100mg/L, Cr^{6+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 为 1mg/L,pH 值为 4,取 100mL 废水放入血清瓶中,向瓶中分别加入 0.05,0.10,0.15 和 0.20mg/L 的 PO 及 PO-PG 材料,实验均以 200r/min 的速率振荡 2h,取得水样经 0.45 μ m 滤膜过滤后测定 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 及 Cr^{6+} 等其他重金属浓度。

1.4 测试及材料表征

水样中的 Pb^{2+} 采用《水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法》(GB 7475-87)^[13]测定,水样中其他重金属采用电感耦合等离子体-质谱仪(ICP-MS)测定.采用美国 MIPOOMERITICS 公司生产的 ASAP2020 型全自动比表面积孔径分布分析仪、英国 Malvern Zetasizer Nano ZS90 的纳米粒度及 Zeta 电位分析仪、德国的 Zeiss Merlin Compact 型扫描电子显微镜、德国的 Zeiss Merlin Compact 型仪、日本 Rigaku D/max-A 型 X 射线衍射仪及美国的 Thermo Scientific K-AlphaX 射线光电子能谱仪等对反应前后的材料样品进行表征。

2 结果与讨论

2.1 磷石膏改性水泥材料对酸性矿山废水中 Pb^{2+} 的去除

2.1.1 初始浓度与投加量对 PO-PG 去除 Pb^{2+} 的影响 不同初始铅浓度及不同 PO 及 PO-PG 投加量下铅的去除情况如图 1 所示.在同一初始浓度下,随着 PO 及 PO-PG 投加量逐渐增加,除铅效率均明显提高,这是因为投加量的增加会使反应体系的 pH 值增加,同时体系中反应活性位点也将增加,从而提高对铅离子的去除能力;在初始铅浓度分别为 15,30,50 及 100mg/L 时,PO 较优的投加量分别为 0.10,0.20,0.35 和 0.45g/L,处理后出水的 pH 值分别为 8.63,8.87,8.53 和 8.34;PO-PG 较优的投加量分别为 0.09,0.18,0.25 和 0.40g/L,处理后出水的 pH 值分别为 8.12,8.32,7.89 和 8.31,此时铅的去除率均达到 99.9% 以上.当达到较优投加量后,进一步增加 PO 及 PO-PG 的投加量时,铅的去除效率不再增加,同时反应体系的 pH 值将会进一步升高,并超过《污水综合排放标准 GB 8978-1996》^[14]的限值。

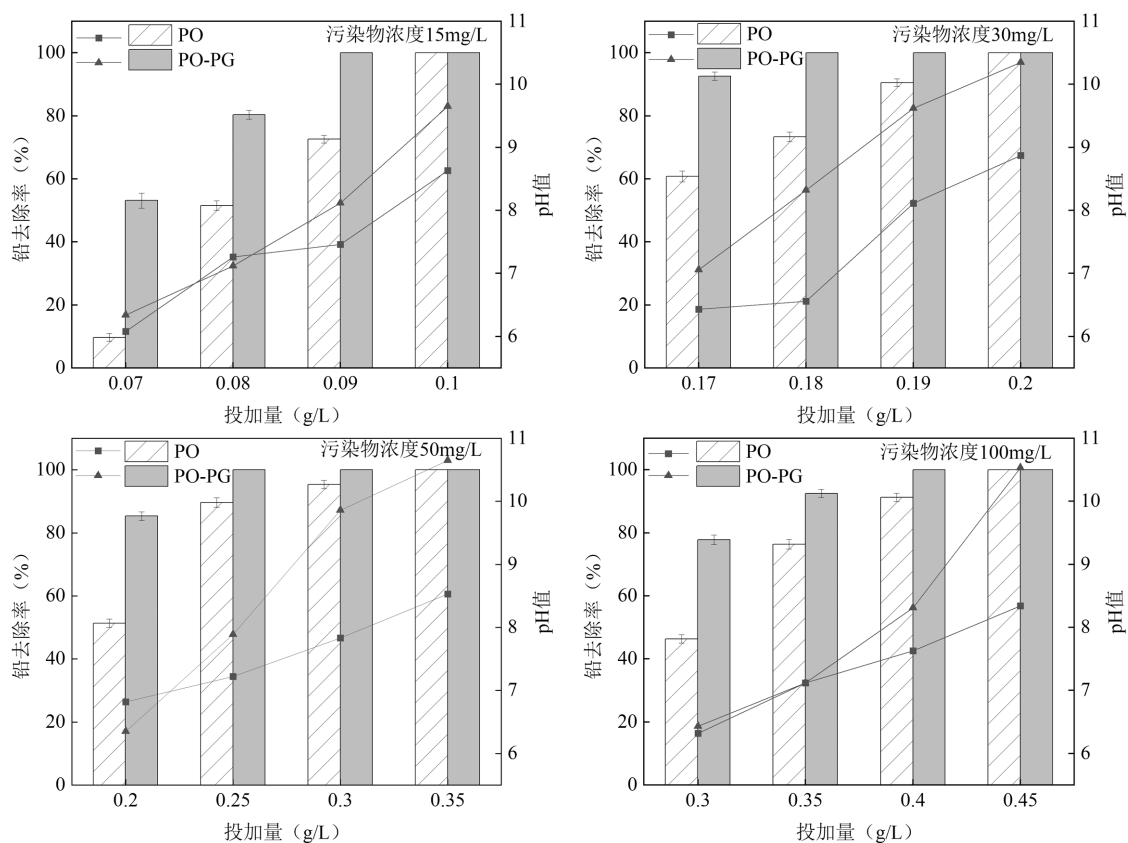


图 1 初始浓度与投加量对 PO 及 PO-PG 除铅的影响

Fig.1 Effects of different initial concentrations and dosages on the removal of Pb^{2+} by PO and PO-PG

对比改性前的 PO 材料,在相同的初始铅浓度下,PO-PG 的较优投加量均小于 PO,即改性后 PO-PG 材料的除铅能力优于改性前,从而可降低材料的投加量.原因可能为改性后 PO-PG 材料含有许多可与铅发生反应的活性物质,如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 等,同时改性后材料的比表面积增大,有利于铅的去^[15].

综上所述,在较宽的初始铅浓度范围内(15~100mg/L),经适量的 PO 及 PO-PG 处理后,均能达到较好的除铅效果.

2.1.2 初始 pH 值对 PO-PG 除 Pb^{2+} 的影响 不同初始 pH 值对 PO 及 PO-PG 对铅(30mg/L)的去除效果如图 2 所示.相关研究表明,在中性及碱性条件下, Pb^{2+} 易在水中发生水解,会生成部分氢氧化铅和水合氧化物沉淀,因此仅需研究在溶液初始 $\text{pH}<6$ 条件下体系对铅的去除性能,从而避免沉淀的产生影响实验结果^[16].由图 2 可知,总体而言,随着 pH 值的升高,PO 及 PO-PG 材料对铅的去除率逐渐增加.在相同 pH 值下,经掺杂改性后,PO-PG 的除铅速率远快于 PO,表明改性后材料的除铅能力优于改性前.特别地,当 $\text{pH}=3$ 、材料投加量为 0.2g/L 时,PO-PG 对 Pb^{2+} 完全去除的时间由 PO 的 120min 降低至 20min,即 PG 的掺杂大大地加快了反应速率,缩短了反应平衡时间.但当溶液初始 $\text{pH}<2$ 时,两种材料对铅的去除效率均不佳,需通过增加材料投加量或提高反应温度等方法,提高反应体系的 pH 值和反应效率.综上,PG 的掺杂增强了酸性环境下 PO 对铅的去除效率.

2.1.3 温度对 PO-PG 除 Pb^{2+} 的影响 图 3 为在 (15±1)、(25±1)、(35±1)、(45±1)°C 下 PO 及 PO-PG 对铅(30mg/L)的去除效果.温度升高会加快 PO 及 PO-PG 除铅的反应速率和效率.随着温度从 15°C 升高至 45°C,PO 及 PO-PG 对铅的去除率大幅度上升,PO 对铅的去除率在前 30min 从 71.80% 增加到 99.9%,PO-PG 对铅的去除率在前 10min 从 79.54% 增加到 99.9%.可能原因为:温度升高及 PG 的掺杂会加快水泥的水化过程,将材料中的硅酸二钙(C_2S)、硅酸三钙(C_3S) 等快速转化为氢氧化钙,促使溶液中的铅离子与氢氧化钙中的钙离子快速交换,生成氢氧化铅沉淀而被去除,意味着该材料具有吸热性质,这与其他碱性金属混合材料相

似^[17-18];提高温度会使材料中的硅酸盐矿物更易溶解并释放离子^[19],同时加快溶液中分子运动速率,提升离子在溶液与材料间的碰撞速度,增强除铅能力^[20].

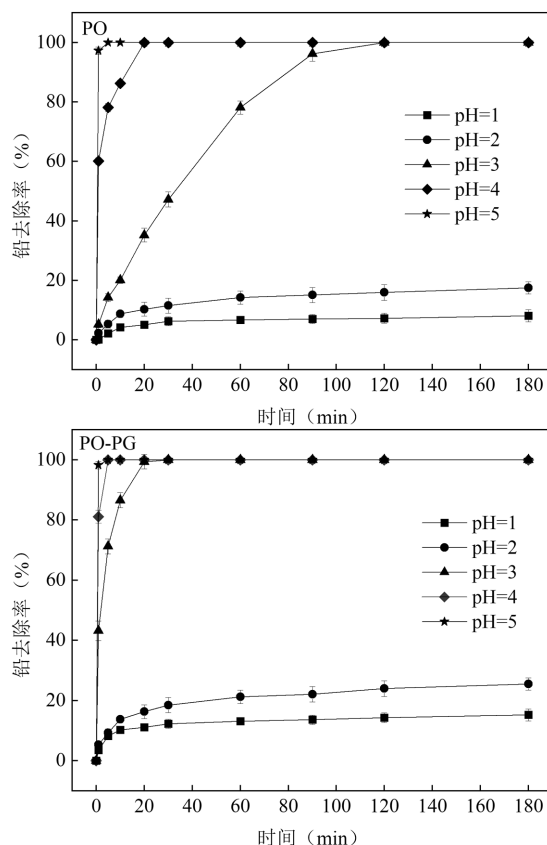


图 2 溶液初始 pH 值对 PO 及 PO-PG 除铅的影响
Fig.2 Effects of initial pH on Pb^{2+} removal by PO and PO-PG

与改性前的 PO 材料相比,改性后的 PO-PG 材料在相同温度下展现出了更好的除铅性能,例如在常温 25°C 下,改性后的 PO-PG 材料除铅反应平衡时间显著缩短,由原来的 120min 大幅度减少至 20min.此外,在不利的低温条件下(15°C),随着去除时间延长至 30min,PO-PG 对铅的去除率也能接近于 100%,而反应进行了 140min 后 PG 对铅的去除率仅为 90%.结果表明,较 PO 而言改性材料 PO-PG 更能抵御低温对反应的不利影响.

2.1.4 共存离子及浊度对 PO-PG 去除 Pb^{2+} 的影响 共存离子对 PO-PG 去除 Pb^{2+} (30mg/L) 的结果如图 4 所示.共存阴离子(SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 F^-) 和阳离子(Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+}) 在不同浓度下对 Pb^{2+} 的去除均无明显不利影响,铅去除率均高于 99.0%.

因阴离子不会与铅离子产生竞争作用,不同浓度的 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 和 F^- 的存在对材料除铅影响较小.不同浓度阳离子对 PO-PG 去除铅也无明显不利影响,表明 PO 及 PO-PG 对铅均具有较高的亲和力^[3],可能原因为: PO-PG 中可与铅发生反应的活性物质主要包括 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 等,而 Pb^{2+} 的离子半径(1.19Å)与 Ca^{2+} 的离子半径(1.00Å)接近,可更好地与 Ca^{2+} 进行交换而生成沉淀; PO-PG 改性材料中新生成的 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 更易与 Pb^{2+} 发生反应,生成羟基磷酸铅沉淀,且 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 很难与其他重金属离子发生反应^[21].

有效的除铅成分外,改性材料中掺杂了磷石膏,其中磷酸盐与铅离子之间的沉淀过程也主要依赖于表面的化学反应,这一去除机制也不会受到悬浮颗粒物的影响.

总之,共存杂质离子和浊度对 PO-PG 除铅的影响可以被忽略不计,预示着 PO-PG 可作为一种有效的除铅材料,在实际的高浊度废水中仍能保持良好的去除性能.

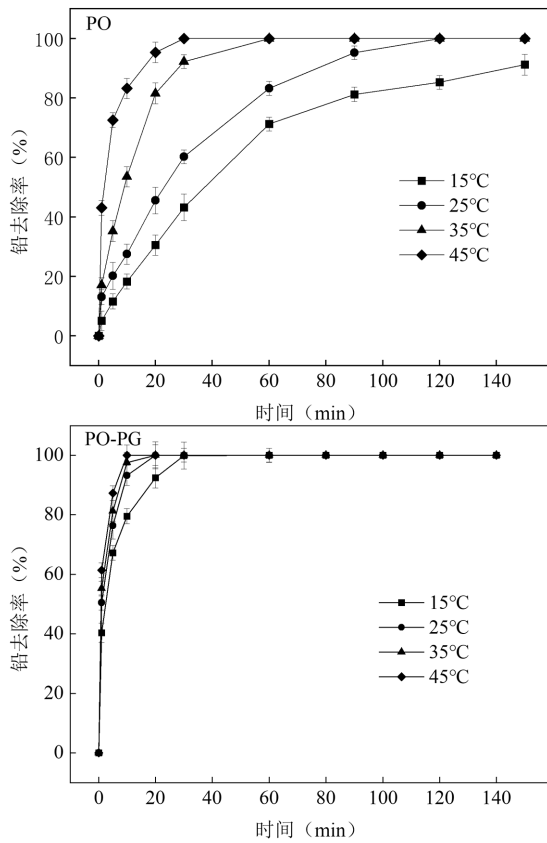


图3 温度对 PO 及 PO-PG 除铅的影响

Fig.3 Effects of temperature on Pb^{2+} removal by PO and PO-PG

矿山废水具有浊度较高的特点,因此采用外加高岭土来模拟浊度对 PO 及 PO-PG 除铅的影响.浊度对 PO-PG 除 Pb^{2+} 的影响结果如图 5 所示,随着浊度的增加,PO 及 PO-PG 对铅的去除性能无显著影响,铅的去除率仍高达 99.9%,可能是由于硅酸盐水泥本身结构稳定,具有较高的化学吸附能力和选择性,能够有效地吸附和去除水中铅离子^[22];除 PO 中

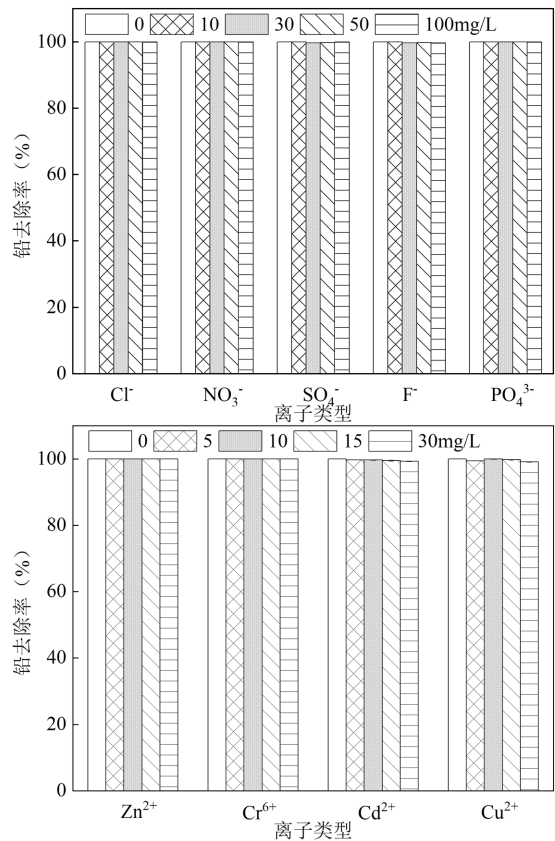


图4 共存离子对 PO-PG 除铅的影响

Fig.4 Effect of coexisting cations on Pb^{2+} removal by PO-PG

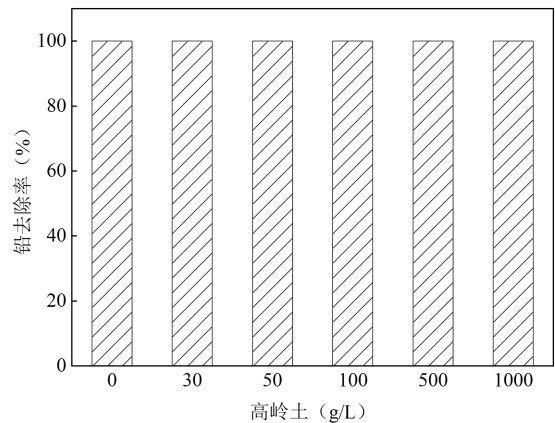


图5 浊度对 PO-PG 除铅的影响

Fig.5 Effect of turbidity on Pb^{2+} removal by PO-PG

2.1.5 PO-PG 去除模拟废水中 Pb^{2+} 的效能 如图 6 所示,模拟废水中 Pb^{2+} 为 $30mg/L$, Zn^{2+} 为 $100mg/L$, Cr^{6+} , Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 为 $1mg/L$, pH 值为 4, 反应温度为 $(25 \pm 1)^\circ C$. 随着材料投加量的增加,其对模拟实际废水中铅的去效率也相应提高,对比改性前的 PO 材料,在相同条件下,掺杂改性后的 PO-PG 材料对模拟实际水体中铅的去能力优于改性前.当 PO-PG 投加量为 $0.2g/L$ 时,在去除的前 20min 内,废水中铅的浓度就由 $30mg/L$ 降低为 $0mg/L$. 值得注意的是,此时反应后上清液中 Zn^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 含量几乎为 0,表明 PO-PG 对其他重金属也具有良好去除效果. 综上,在成分复杂的废水中,PO-PG 对铅的去效果仍然稳定,且比 PO 具有更高的除铅效率.

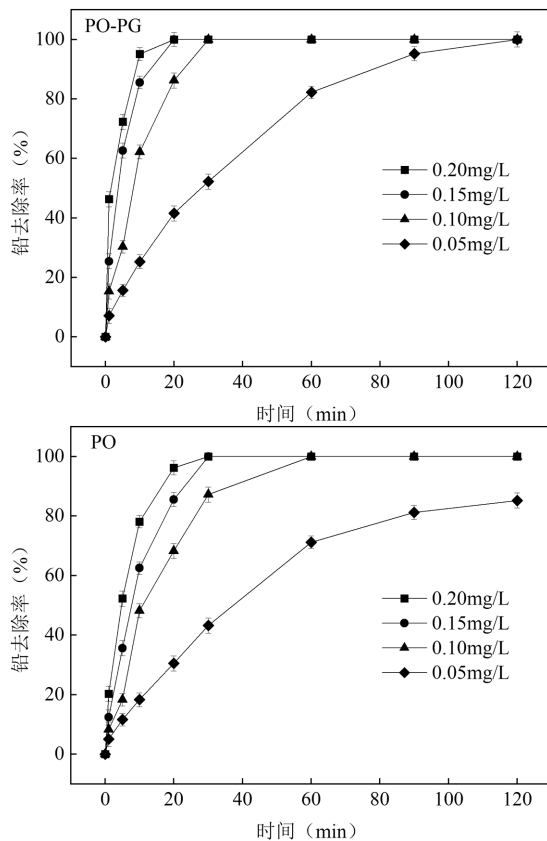


图 6 PO 及 PO-PG 对模拟实际废水中铅的去效果
Fig.6 The removal effects of Pb^{2+} in simulated actual wastewater by PO and PO-PG

2.1.6 反应动力学 由图 7 可知,PO-PG 对铅的去可以分成快速反应的第一阶段和缓慢反应达到平衡的第二阶段.这是由于在第一阶段中,PO-PG 表面含有的大量空白活性点位与铅离子结合;在第二阶段中,随着 Pb^{2+} 逐渐被去除和活性点位的逐渐减

少,导致反应速率减慢^[23].同时,随着初始铅浓度增加,达到反应平衡的时间延长^[24].当铅浓度为 30 和 $50mg/L$ 时,反应体系分别在 10 和 20min 时达到平衡,这是因为当材料投加量一定,铅浓度较低时,材料相对于铅浓度的比例较高,反应去除速率会增加^[25].与 PO 除铅过程相比,在相同反应条件下反应平衡时间大大缩短;同时,随着初始浓度的增加,平衡吸附量也逐渐增加.

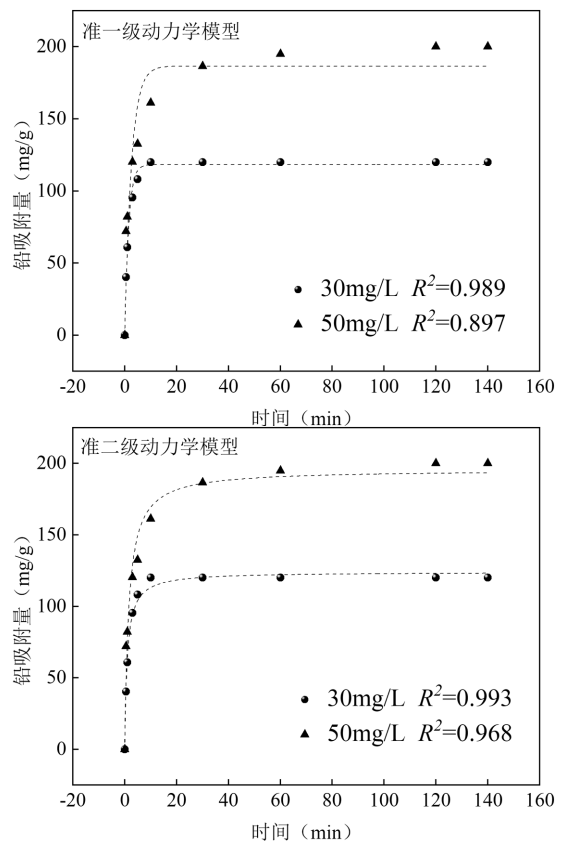


图 7 PO-PG 在不同初始铅浓度下的反应动力学
Fig.7 Reaction kinetics of PO-PG at different initial Pb^{2+} concentrations

当铅浓度设定为 $30mg/L$ 时,准一级和准二级动力学模型均能够很好地拟合 PO-PG 的除铅过程,其中 R^2 分别为 0.989 和 0.993.这一结果表明,在低浓度条件下,物理吸附和化学吸附均对反应过程产生显著影响,两者共同作为控制反应步骤的关键因素.随着铅浓度增加至 $50mg/L$ 时, R^2 分别为 0.897 和 0.968,准二级动力学模型比准一级动力学模型展现出了更高的拟合度,这一变化暗示着在高浓度铅离子环境中,化学吸附逐渐成为控制反应过程的主导步骤^[26].

准一级和准二级动力学模型在低浓度条件下均能较好地描述 PO-PG 的除铅过程,但随着铅浓度的增加,化学吸附逐渐成为控制反应过程的主要步骤.

2.2 机理分析

2.2.1 形貌分析 图 8 显示,与 PO 相比,PO-PG 表面有许多细小颗粒附着,颗粒呈不规则的松散状,可能是

因为磷石膏与水泥反应生成了较多蓬松的物质,并覆盖于材料表面与孔隙之中,使表观形态发生了改变;还可观察到改性材料表面出现了大面积的孔洞,形成了蜂窝状,可能是因为水化形成的氢氧化钙对材料表面的侵蚀作用所致^[24].结合 EDS 数据,发现改性材料钙和铝的相对含量降低,而磷的相对含量增加,表明这些蓬松的物质可能为改性过程中产生的磷酸盐矿物^[27].

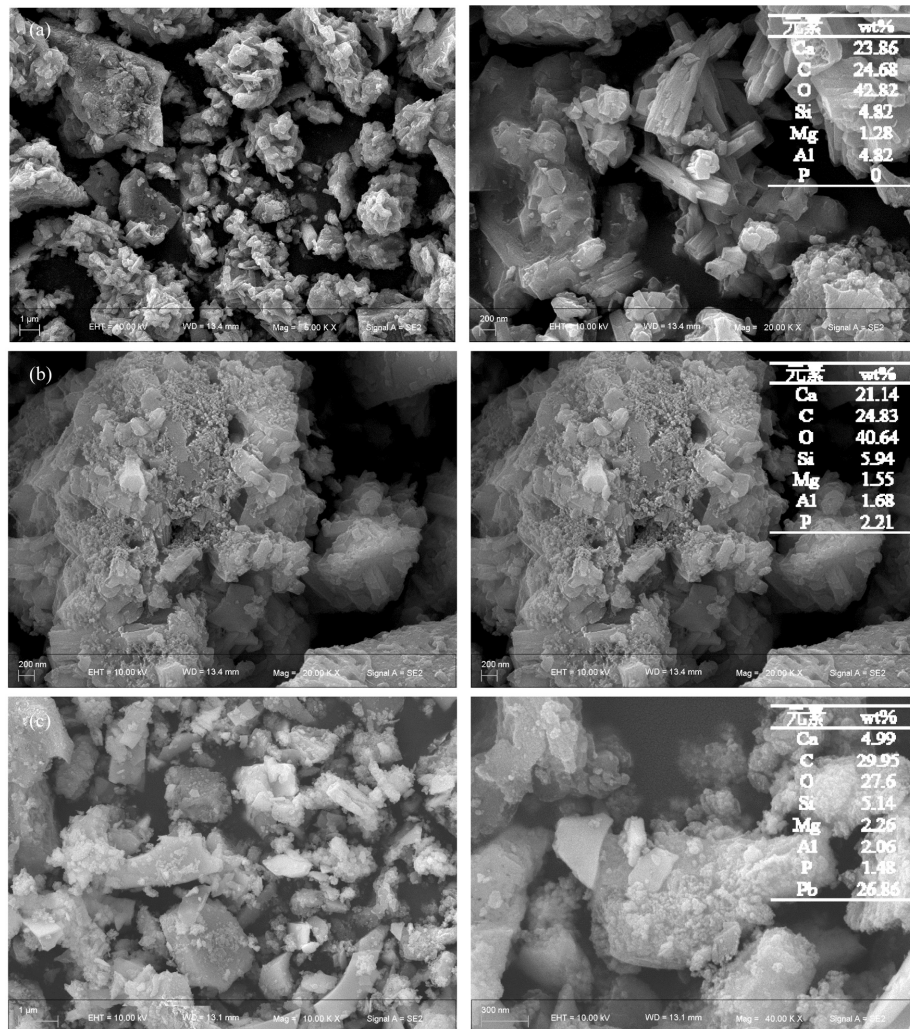


图 8 SEM 和 EDS 图谱 (a)PO、(b)PO-PG 及(c) 除铅后的 PO-PG

Fig.8 SEM and EDS diagrams of the (a) PO, (b)PO-PG, and (c) PO-PG after Pb^{2+} removal

SEM 分析可知, PO-PG 除铅后材料表面出现了大量的片状结构,这与白铅矿($PbCO_3$)的片状结果吻合^[28-29];同时伴随有大量球状、椭球状物质的出现,这与李东平^[30]制备的磷酸铅粒子的形态相似.结合 EDS 数据可知,PO-PG 中含有大量的 Ca、C 和 O 和一定量的 P,表明 PO-PG 材料可能含有大量碳酸钙物质和一部分磷酸钙;特别地,材料除铅后 Ca 大幅度降低,Pb 的比例上升,表明 Pb^{2+} 可能与 Ca^{2+} 发生了置

换作用,并与碳酸根和磷酸根反应生成含铅物质而被去除^[31].

同时,PO 的比表面积为 $2.580m^2/g$,而 PO-PG 比表面积达 $6.336m^2/g$,即水泥经磷石膏改性后复合材料的比表面积增加较明显,这可能是由于水化过程中会生成具有高比表面积的 C-S-H 以及大量的凝胶孔所致^[32].此外,磷石膏呈极酸性,也可对 PO 起到酸化作用,导致原料孔道中的酸溶性盐(碳酸盐类)被

溶解,使内孔扩宽,比表面积增加。

2.2.2 X 射线衍射分析 由图 9 可见,PO-PG 材料中主要含有 $\text{Ca}_5\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ 、 Ca_3SiO_5 、 Ca_2SiO_4 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 等矿物成分.反应后材料 $\text{Ca}_5\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 等特征衍射峰减弱或消失,在 $2\theta=26.18^\circ, 34.12^\circ, 53.22^\circ, 57.73^\circ$ 处出现了符合标准卡片(No.76-2056)中 PbCO_3 的特征衍射峰;在 $2\theta=19.86^\circ, 24.7^\circ, 33.42^\circ$ 处出现了符合标准卡片(No.13-0131)中 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ 的特征衍射峰,这与 Tangahu 等^[33]的研究相符合.这是因为硅酸盐相 PO 在除铅过程会发生溶解,释放 Ca^{2+} 和 OH^- ,进一步结合生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,再与 Pb^{2+} 反应生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 富集在材料表面;同时,溶液中高浓度 Ca^{2+} 会吸收空气中的 CO_2 产生碳酸钙沉淀, Pb^{2+} 与 Ca^{2+} 进一步交换后生成更稳定的 PbCO_3 沉淀.值得注意的是,反应后在 $2\theta=27.18^\circ, 31.3^\circ$ 处出现了符合标准卡片(No.08-0259)中 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 的特征衍射峰^[34],可能是因为 PO-PG 材料中 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 的 Ca^{2+} 与 Pb^{2+} 发生了晶格置换而生成 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

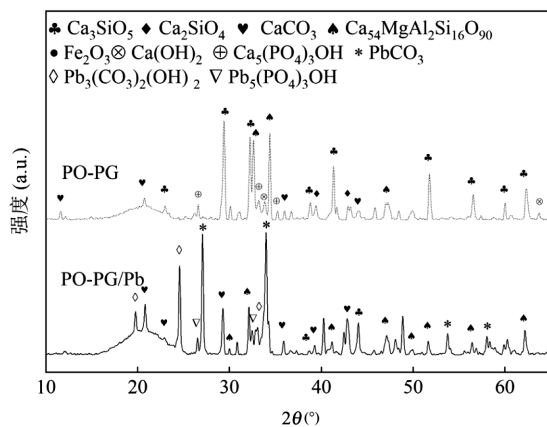


图 9 PO-PG 除铅前后的 XRD 图谱

Fig.9 XRD pattern before and after Pb^{2+} removal by PO-PG

2.2.3 X 射线光电子能谱分析 为了更好地表征除铅前后改性材料 PO-PG 的表面化学组成,进行了 XPS 扫描.如图 10 所示,在 138.08,142.88eV 结合能处出现的 $\text{Pb}4f_{7/2}$ 和 $\text{Pb}4f_{5/2}$ 轨道峰说明了铅在 PO-PG 表面的成功吸附; $\text{Pb}4f_{7/2}$ 和 $\text{Pb}4f_{5/2}$ 的双峰分离为 4.8eV,表明存在 $\text{Pb}-\text{O}$ 键^[35].此外发现,PO-PG 除铅后,铅元素的相对含量升高,与此同时钙和磷元素的相对含量明显降低,故可以推断 $\text{Pb}-\text{O}$ 键的形

成可归因于 Pb^{2+} 与 Ca^{2+} 的交换,进而与 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 的结合所致,此结果与 XRD 的结果相吻合.XPS 分析进一步证实反应后 Pb^{2+} 通过形成稳定的碳酸铅和磷酸铅而被去除.

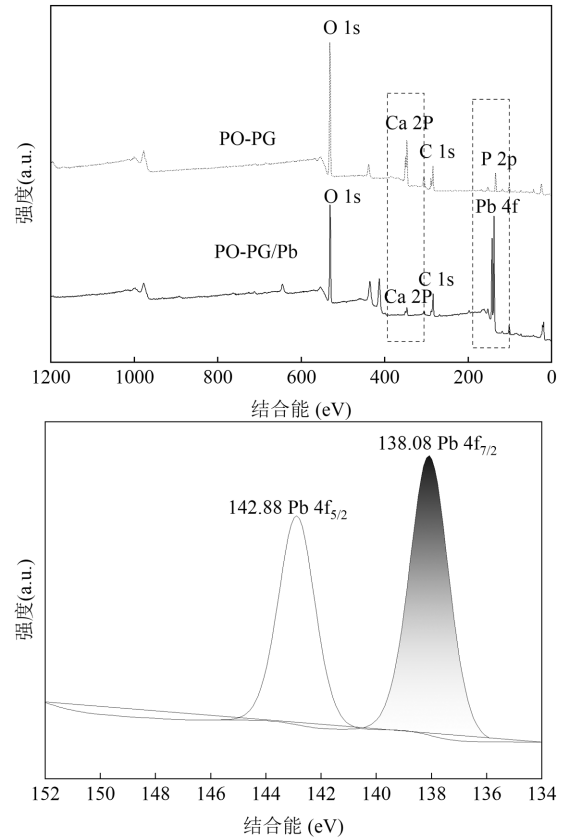


图 10 PO-PG 除铅前后的 XPS 图谱

Fig.10 XPS pattern before and after Pb^{2+} removal by PO-PG

2.3 去除机制

通过对除铅前后材料的表征分析和动力学拟合,概括了 PO-PG 的除铅机理.PO-PG 材料主要是由 $\text{Ca}_5\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ 、 Ca_3SiO_5 、 Ca_2SiO_4 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、和 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 等矿物成分组成,当 PO-PG 与污染液接触时,PO-PG 材料会继续发生水化反应,同时不断释放 OH^- ,进一步与溶解的 Ca^{2+} 反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$;且 Ca^{2+} 可通过吸收空气中的 CO_2 生成 CaCO_3 .PO-PG 材料中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 和 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 为主要的除铅物质.通过表征分析及动力学分析可知,同晶置换和表面异质化学沉淀是 PO-PG 除铅的主要机制,反应最终产生的铅沉淀物包括 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 PbCO_3 、 $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 和 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$,是由于 Ca^{2+} (0.99Å)和 Pb^{2+} (1.20Å)的离子半径较接近, Pb^{2+} 易与材料中的含钙物质如

Ca(OH)₂、CaCO₃和Ca₅(PO₄)₃OH中的Ca²⁺发生晶格置换形成Pb(OH)₂、PbCO₃和Pb₃(PO₄)₃OH沉淀^[36],Pb²⁺也可与水化作用产生的OH⁻和溶液中的CO₃²⁻反应生成Pb₃(CO₃)₂(OH)₂沉淀.PO-PG除铅的机理图如图11所示,可能的反应过程如式(1)~(6).

水化过程:

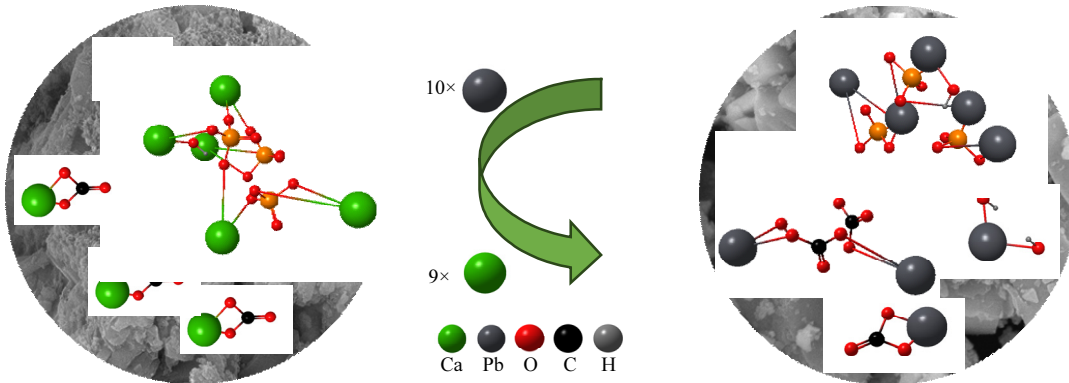
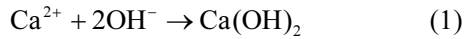
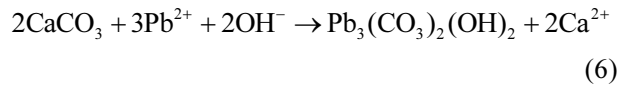
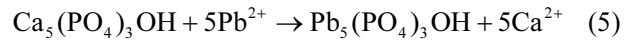
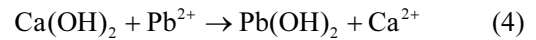


图11 PO-PG除铅机理

Fig.11 Mechanism of Pb²⁺ removal by PO-PG



去除过程:



3 结论

3.1 在15,30,50及100mg/L铅浓度下,PO-PG较优投加量分别为0.10,0.20,0.35和0.45g/L,可使铅去除率大于99.9%,且缓解了出水pH值偏高的问题.

3.2 对比PO对铅的去除,PO-PG具有显著低温适应性及较好的自调节pH值优势.增加温度可加快PO-PG的水化速率,提高材料对铅的去除能力,温度从15℃升至45℃时,反应10min时,铅去除率从79.54%提升至100%;pH=3时,0.2g/L PO-PG处理30mg/L铅仅需20min,较PO缩短了100min.

3.3 水体中共存离子、浊度及模拟废水中的杂质对PO-PG除铅的影响较小,表明PO-PG对含铅废水具有稳定、高效的去除效果及对铅的去除有较好的抗干扰能力.

3.4 PO-PG对铅的去除机理表明:动力学拟合结果表明PO-PG在除铅过程中存在物理吸附与化学吸附作用过程,且以化学吸附为主;除铅机理主要为晶格置换和表面异质化学沉淀作用,XRD等表征显示Ca(OH)₂、CaCO₃和Ca₅(PO₄)₃OH是主要的除铅因子,Pb²⁺通过与Ca²⁺交换形成难溶于水的沉淀而被去除,结果表明除铅后最终产物为PbCO₃、

Pb₃(CO₃)₂(OH)₂、Pb(OH)₂和Pb₅(PO₄)₃OH沉淀.

参考文献:

- [1] Alegbe M J, Ayanda O S, Ndungu P, et al. Physicochemical characteristics of acid mine drainage, simultaneous remediation and use as feedstock for value added products [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019,7(3):3-5.
- [2] Retka J, Rzepa G, Bajda T, et al. The use of mining waste materials for the treatment of acid and alkaline mine wastewater [J]. Minerals, 2020,10(12):1061.
- [3] Wu B, Wan J, Zhang Y, et al. Selective phosphate removal from water and wastewater using sorption: process fundamentals and removal mechanisms [J]. Environmental Science and Technology, 2019,54(1):50-66.
- [4] Islam G M S, Chowdhury F H, Raihan M T, et al. Effect of phosphogypsum on the properties of Portland cement [J]. Procedia Engineering, 2017,171:744-751.
- [5] Wang L P, Chen Y J, Jiang Y H, et al. Separation of ultrafine ceria-based abrasive particles from glass polishing powder waste through liquid-liquid-powder extraction [J]. Separation and Purification Technology, 2019,211:63-70.
- [6] Wu W, Miao F, Shang R, et al. A method for the efficient removal of Pb (II) by D001resin in a rotating packed bed [J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2024,196:109635.
- [7] Liu S, Zhang Y, Feng X, et al. Current problems and countermeasures of constructed wetland for wastewater treatment: A review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024,57:104569.
- [8] Jin Q, Wang Z, Feng Y, et al. Grape pomace and its secondary waste management: Biochar production for a broad range of lead (Pb)

- removal from water [J]. *Environmental Research*, 2020,186:109442.
- [9] Ayob S, Othman N, Altowayti W A H. A review on adsorption of heavy metals from wood-industrial wastewater by oil palm waste [J]. *Journal of Ecological Engineering*, 2021,22(3):249-265.
- [10] 金修齐,邓 强,赵书晗,等.煤矿酸性废水预防与治理技术研究 [J]. *环保科技*, 2022,28(5):57-64.
Jin X Q, Deng Q, Zhao S H, et al. Research on prevention and treatment technology of acid wastewater in coal mines [J]. *Environmental Science and Technology*, 2022,28(5):57-64.
- [11] Sephton G M, Webb A J, McKnight S. Applications of Portland cement blended with fly ash and acid mine drainage treatment sludge to control acid mine drainage generation from waste rocks [J]. *Applied Geochemistry*, 2019,103:1-14.
- [12] 魏 凯.磷肥工业废水处理及回用 [J]. *安徽化工*, 2020,46(2):101-102.
Wei K. Phosphate fertilizer industrial wastewater treatment and reuse [J]. *Anhui Chemical Industry*, 2020,46(2):101-102.
- [13] GB 7475-87 水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法 [S].
GB 7475-87 Water quality-Determination of copper,zinc,lead and cadmium-Atomic absorption spectrometry [S].
- [14] GB8978-1996 污水综合排放标准 [S].
GB8978-1996 Integrated wastewater discharge standard [S].
- [15] Carlos L, Viviana S M, Jairo F, et al. PLA/CaO nanocomposites with antimicrobial and photodegradation properties [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022,197:109865.
- [16] Yang Y, Wang Y, Xue C, et al. Efficient removal of heavy metals from acid mine drainage by ϵ -MnO₂ adsorption [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024,141936.
- [17] Li B, Deng Z, Lin X, et al. Improved Pb (II) removal by D001resin with a facile nanoscale α -FeOOH modification [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024,12(2):112468.
- [18] 姜 飞.改性黏土矿物对磷石膏渗滤液中氟、磷同步去除研究 [D]. 成都:成都理工大学, 2021.
Jiang F. Study on the simultaneous removal of fluorine and phosphorus from phosphogypsum leachate by modified clay minerals [D]. Chengdu University of Technology, 2021.
- [19] Avet F, Scrivener K. Effect of temperature on the water content of CASH in plain Portland and blended cements [J]. *Cement and Concrete Research*, 2020,136:106124.
- [20] Wang A, Wu M, Li Z, et al. Experimental and mechanistic study on the removal of lead from solution by sulfuric acid modified steel slag adsorbent [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5):111134.
- [21] Zhang Y, Xia M, Wang F, et al. Experimental and theoretical study on the adsorption mechanism of Amino trimethylphosphate (ATMP) functionalized hydroxyapatite on Pb (II) and Cd (II) [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021,626:127029.
- [22] Yang Y, Li X, Chen Y. Adsorption of lead from aqueous solution by magnetic cellulose/graphene oxide composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamics [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019,221:75-83.
- [23] Zhang Y, Xia M, Wang F, et al. Experimental and theoretical study on the adsorption mechanism of Amino trimethylphosphate (ATMP) functionalized hydroxyapatite on Pb (II) and Cd (II) [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021,626: 127029.
- [24] Wang L, Xie Y, Yang J, et al. Insight into mechanisms of fluoride removal from contaminated groundwater using lanthanum-modified bone waste [J]. *RSC Adv*, 2017,7:54291-54305.
- [25] Silva F D E C, Gama D V M B, Gonçalves S D H A, et al. Basic-dye adsorption in albedo residue: Effect of pH, contact time, temperature, dye concentration, biomass dosage, rotation and ionic strength [J]. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 2020,32(6): 351-359.
- [26] Yang L, Wei Z G, Zhong W H, et al. Modifying hydroxyapatite nanoparticles with humic acid for highly efficient removal of Cu(II) from aqueous solution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016,490:9-21.
- [27] Agbaoye R O, Janovec J, Ayuela A, et al. Thermoelectric properties of the main species present in Portland cement [J]. *Cement and Concrete Research*, 2024,183:107583.
- [28] Gong C, Huo L, Wang Z, et al. Phosphorus removal by porous aggregate from aerated concrete waste residues: Simulating porous structure, performance optimisation, adsorption mechanisms [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023,11(5):111075.
- [29] Elio F, E G P, Laura B, et al. Calcium carbonate as sorbent for lead removal from wastewaters [J]. *Chemosphere*, 2022,296:133897.
- [30] 李东平.微液相法制备纳米级铅盐热稳定剂的研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学, 2003.
Li D P. Research on the preparation of nanoscale lead salt heat stabilizer by micro-liquid phase method [D]. Harbin University of Science and Technology, 2003.
- [31] Divahar R, Meenambal T, Mary J S, et al. Lemon Peel Activated Carbon: A Sustainable Solution for Lead Ion Removal from E-Waste Bi oleachate [J]. *Sustainable Chemistry for the Environment*, 2024,6:100094.
- [32] 张 鸣,丁 铸,邢 锋,等.氮吸附法研究早期磷铝酸盐浆体的孔结构 [J]. *建筑材料学报*, 2011,14(5):690-693.
Zhang M, Ding Z, Xing F, et al. Nitrogen adsorption method to study the pore structure of early phosphoaluminate slurry [J]. *Journal of Building Materials*, 2011,14(5):690-693.
- [33] Tangahu B V, Abdullah S R S, Basri H, et al. Lead (Pb) removal from contaminated water using constructed wetland planted with *Scirpus grossus*: optimization using response surface methodology (RSM) and assessment of rhizobacterial addition [J]. *Chemosphere*, 2022,291:132952.
- [34] Fang X J, Zhu S D, Ma J Z, et al. The facile synthesis of zoledronate functionalized hydroxyapatite amorphous hybrid nanobiomaterial and its excellent removal performance on Pb²⁺ and Cu²⁺ [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,392:122291.
- [35] Zhang J. Environmental impact of acid mine drainage [J]. *Journal of Environmental Science*, 2023,45(3):321-335.
- [36] Zhu Y N, Jiang Y H, Zhu Z Q, et al. Preparation of a porous hydroxyapatite-carbon composite with the bio-template of sugarcane top stems and its use for the Pb(II)removal [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018,187:650-661.

作者简介：刘淑婕(2000-),女,山东济宁人,成都理工大学硕士研究生,主要研究方向为水体中铅的去除.1875320224@qq.com.