环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社

2019

Vol.40 No.3

第40卷 第3期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第40卷 第3期
2019年3月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第40卷 第3期 2019年3月
Vol. 40, No. 3 Mar., 2019

鸟粪石天然沸石复合材料对水中铅离子的去除

邓曼君, 王学江*, 成雪君, 景焕平, 赵建夫
(同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 将一种含鸟粪石的氮磷回收产物(NZ-MAP)应用于水中重金属离子铅的去除. 通过XRD、FTIR、SEM/EDS分析手段对NZ-MAP进行表征, 并探究投加量、溶液初始pH、反应时间对去除过程的影响. 结果表明NZ-MAP材料主要成分为负载有鸟粪石的天然沸石; 当投加量为0.4 g·L^{-1}时, 最大吸附量为749.74 mg·g^{-1}, 同时NZ-MAP对溶液中Pb^{2+}的吸附量随pH的增大呈先增加后趋于平衡的趋势, 其去除机理主要为$Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$沉淀作用,且当pH为5.0时效果最佳. 该材料对于水中铅离子的去除过程更加符合准二级动力学模型. 为深入探讨共存重金属离子对NZ-MAP去除水中铅离子的影响, 发现共存Ni^{2+}和Cu^{2+}对NZ-MAP吸附Pb^{2+}的影响较小, 共存Zn^{2+}和Al^{3+}明显抑制了NZ-MAP对Pb^{2+}的吸附. 研究显示, NZ-MAP材料可高效去除水中铅离子, 可为水体中铅离子的去除提供有效的方法

关键词: 鸟粪石; 天然沸石; 铅离子; 吸附
中图分类号: X703.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)03-1310-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201808098

Removal of Lead Ions from Water by Struvite Natural Zeolite Composite

DEND Man-jun, WANG Xue-jiang*, CHENG Xue-jun, JING Huan-ping, ZHAO Jian-fu
(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: A nitrogen and phosphorus recovery product (NZ-MAP) containing struvite was applied to remove heavy metal ions and lead from water. NZ-MAP was characterized using XRD, FTIR, and SEM/EDS. The effects of dosage, initial pH, and reaction time on the removal process were investigated. The results show that the main component of NZ-MAP is a natural zeolite loaded with struvite. When the dosage is 0.4 g·L^{-1}, the maximum adsorption amount is 749.74 mg·g^{-1}, and the adsorption of Pb^{2+} in the solution increases first and then tends to reach a balance with increase of the pH. Its removal mechanism is mainly $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ precipitation, and the effect is best when pH is 5.0. The removal process of Pb^{2+} from water is more in line with the quasi-two stage kinetic model. In an investigation of the effect of coexisting heavy metal ions on the removal of lead ions in water by NZ-MAP, it was found that coexisting Ni^{2+} and Cu^{2+} have little effect on NZ-MAP adsorption on Pb^{2+}. Coexisting Zn^{2+} and Al^{3+} obviously inhibit the adsorption of Pb^{2+} by NZ-MAP. The research shows that NZ-MAP material can remove lead ions from water efficiently, thus offering an effective method for doing this.

Key words: struvite; natural zeolite; lead; absorb

现代工业的飞速发展引起的水体重金属污染问题已十分严重, 亟待解决[1]. 其中水体铅污染会对人类以及水中生物的生存构成严重的威胁[2]. 目前, 对于水体重金属离子的去除有以下方法: 化学沉淀法[3]、离子交换法[4]、吸附法[5,6]、膜过滤法[7]、电化学处理技术[8]等. 其中化学沉淀法由于操作简便和处理成本低并且效果较好而成为目前应用较为广泛的一种方法[9]. 有研究表明, 由于大多数重金属离子能与水中的磷酸根离子结合从而形成难溶于水的稳定化合物, 所以磷酸盐沉淀法是处理重金属离子污染十分有效的一种方法[10,11,12]. 鸟粪石作为一种磷酸盐类物质, 其通过沉淀溶解平衡释放的磷酸根离子可在一定条件下与水体中的重金属离子反应生成稳定的沉淀, 使水体中的重金属离子得到去除.

本研究所采用鸟粪石天然沸石复合材料(NZ-MAP材料)是由镁盐改性的天然沸石回收污水中氮磷后形成的鸟粪石天然沸石复合回收产物. 研究表明, 该材料的回收过程实现了氮磷的资源化利用[13], 因此具备一定的环境修复能力[14]. 该材料具备以下优势: ①天然沸石本身对水中的铅离子具有一定的吸附能力[15], 也可作为鸟粪石负载的骨架[16], 使其更容易从污水中富集回收, 有效地解决了鸟粪石回收困难的问题[17]. ②NZ-MAP综合了天然沸石对水体中铅离子的吸附能力和鸟粪石释放的磷酸根离子对铅离子的沉淀作用, 更加有效地实现了对水体中铅离子的去除[18]. 本研究以水体中重金属离子Pb^{2+}为研究对象, 探究了NZ-MAP材料对水中Pb^{2+}的去除效果, 以期为氮磷回收材料去除水中重金属提供了依据.

收稿日期: 2018-08-13; **修订日期**: 2018-09-27
基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07206-002)
作者简介: 邓曼君(1996~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水体重金属离子的去除, E-mail: 15207145226@163.com
* 通信作者, E-mail: wangxj@tongji.edu.cn

1　材料与方法

1.1　实验材料

将天然沸石洗净烘干后，按照 $m(Mg^{2+})/m(NZ)$ 为 1∶5 加入 $MgCl_2$ 溶液. 搅拌 1 h 后，按照 $n(OH^-)/n(Mg^{2+})$ 为 2.0，缓慢滴加 NaOH 溶液，振荡浸渍 3 h 后静置 12 h. 将上清液倒掉后把材料反复冲洗干净，然后放入马弗炉中 400℃ 焙烧 5 h，即制得负载氧化镁的天然沸石(NZ-MgO). 将一定质量的 NZ-MgO 材料加入到氮磷浓度均为 60 $mg\cdot L^{-1}$ 混合模拟废水中，后放在摇床中控制 25℃、180 $r\cdot min^{-1}$ 反应 4 h，抽滤后在 40℃ 下烘干，即得 NZ-MAP 材料.

1.2　实验方法

1.2.1　材料投加量优化

准确称量 0.01、0.02、0.04、0.06、0.08 和 0.10 g NZ-MAP 材料，分别将其投加到 100 mL 浓度为 300 $mg\cdot L^{-1}$ Pb^{2+} 溶液中，调节溶液初始 pH 为 5.0，后放在摇床中控制 25℃、180 $r\cdot min^{-1}$ 反应 4 h，最后取上清液过 0.22 μm 滤膜. 测定反应前后溶液中 Pb^{2+} 的浓度，计算吸附量.

1.2.2　溶液初始 pH 的影响

准确称取 0.04 g NZ-MAP 材料数次，将其分别投加到 100 mL 浓度为 300 $mg\cdot L^{-1}$ 重金属 Pb^{2+} 溶液中，依次调节溶液初始 pH 为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0，后放在摇床中控制 25℃、180 $r\cdot min^{-1}$ 反应 4 h，最后取溶液上清液过 0.22 μm 滤膜，测定其 Pb^{2+} 的浓度.

1.2.3　反应时间的影响

准确称取 0.04 g NZ-MAP 材料数次，将其分别投加到 100 mL 浓度为 300 $mg\cdot L^{-1}$ 重金属 Pb^{2+} 溶液中，调节溶液初始 pH 为 5.0，后放在恒温摇床控制 25℃、180 $r\cdot min^{-1}$ 反应，每隔一定的时间取溶液上清液过 0.22 μm 滤膜，测定其 Pb^{2+} 的浓度.

1.2.4　共存重金属离子的影响

分别配制 Ni^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+} 和 Al^{3+} 的浓度梯度为 25、50、75、100、125 $mg\cdot L^{-1}$ 和 Pb^{2+} 的混合溶液，其中 Pb^{2+} 的初始浓度为 300 $mg\cdot L^{-1}$. 调节溶液初始 pH 为 5.0，后放在摇床中控制 25℃、180 $r\cdot min^{-1}$ 反应 4 h，然后取上清液过 0.22 μm 滤膜，测定其 Pb^{2+} 的浓度.

1.2.5　铅离子溶液的测定方法

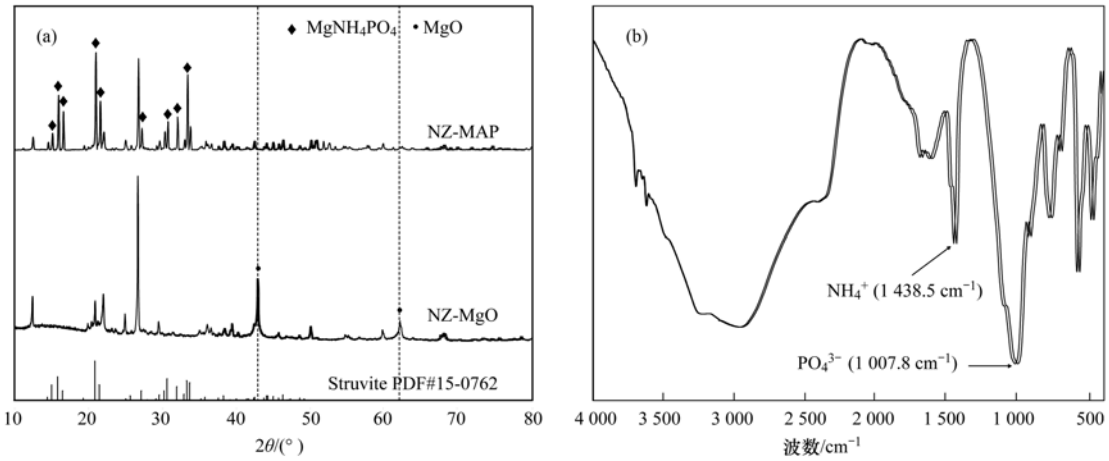
铅离子溶液的测定采用 ICP 光谱仪，型号为 ICP-Agilent 720ES.

2　结果与讨论

2.1　氮磷回收产物的表征

图 1(a) 为最佳反应条件下的 NZ-MAP 的 XRD 图谱，其表明回收产物 NZ-MAP 中 MgO 的特征峰消失，在 2θ 角为 15.81°、20.86°、21.45° 和 31.93° 时出现了明显衍射峰，与鸟粪石的标准谱图(PDF# 15-0762)对比，可发现两者所在强度峰的位置基本一致，可基本确定回收产物上的主要成分为鸟粪石. 图 1(b) 为在最佳反应条件下的 NZ-MAP 的 FTIR 图谱，其表明在波数为 1 007.8、571.2 和 471.6 cm^{-1} 处出现了明显的 PO_4^{3-} 特征吸收峰，在波数为 1 438.55 cm^{-1} 处出现了 NH_4^+ 的变形振动，说明 NZ-MAP 中存在磷酸根离子和铵根离子.

图 2 为最佳条件下 NZ-MAP 的 SEM/EDS 图谱，其表明 NZ-MAP 表面存在粗壮的棒状晶体，表面存在明显的刻痕. 表 1 为最优反应条件下回收产品 EDS 图谱元素质量比. 从中可知，鸟粪石晶体的构成元素 Mg、O、N 和 P 的质量比均较高. 以上的分析结果表明，回收材料 NZ-MAP 中含有大量的鸟粪



(a) 最优反应条件下回收产物的 XRD 图谱；(b) 最优反应条件下回收产物的 FTIR 图谱

图 1　最优反应条件下的 XRD 图和 FTIR 图

Fig. 1　XRD diagram and FTIR diagram under optimal reaction conditions

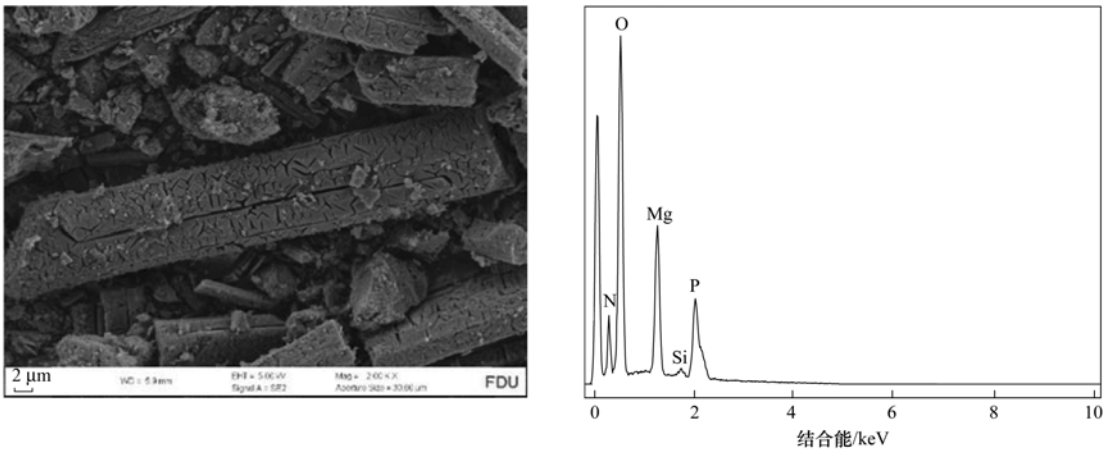


图 2 最优反应条件下回收产物的 SEM/EDS 图谱

Fig. 2 SEM/EDS atlas of recovery products under optimal reaction conditions

表 1 最优反应条件下回收产品 EDS 图谱元素质量比

Table 1 Mass ratio of EDS atlas for recovered products under optimal reaction conditions

元素	N	O	Mg	Si	P
质量比/%	15.19	40.71	21.87	1.70	20.53

石，并且可以提供磷酸根离子，对水体中铅离子进行吸附去除.

2.2 材料投加量优化

吸附剂的投加量是影响吸附特性的最重要因素[19]. 图 3 为天然沸石 NZ 和 NZ-MAP 材料投加量对溶液中 Pb^{2+} 吸附效果的影响. 从中可知，当天然沸石投加量在 0.05 ~ 0.6 $g \cdot L^{-1}$ 时，天然沸石对溶液中 Pb^{2+} 的单位吸附量稳定在 8.2 $mg \cdot g^{-1}$ 左右，而在同样的投加量下，NZ-MAP 对溶液中 Pb^{2+} 的吸附能力明显变强，说明 NZ-MAP 对 Pb^{2+} 的吸附能力优于天然沸石. 当投加量从 0.05 $g \cdot L^{-1}$ 增加到 0.6 $g \cdot L^{-1}$ 时，NZ-MAP 的单位吸附量先增加后减小. 在吸附剂的投加量为 0.4 $g \cdot L^{-1}$ 时，单位吸附量最高，为 749.74 $mg \cdot g^{-1}$，是天然沸石的 91 倍；当投加量大于 0.4 $g \cdot L^{-1}$ 时，NZ-MAP 对溶液中 Pb^{2+} 的单位吸附量开始下降，这可能是由于此时溶液体系中吸附剂过量，吸附剂 NZ-MAP 无法得到高效利用. 因此 NZ-MAP 对溶液中 Pb^{2+} 的去除的最佳投加量为 0.4 $g \cdot L^{-1}$.

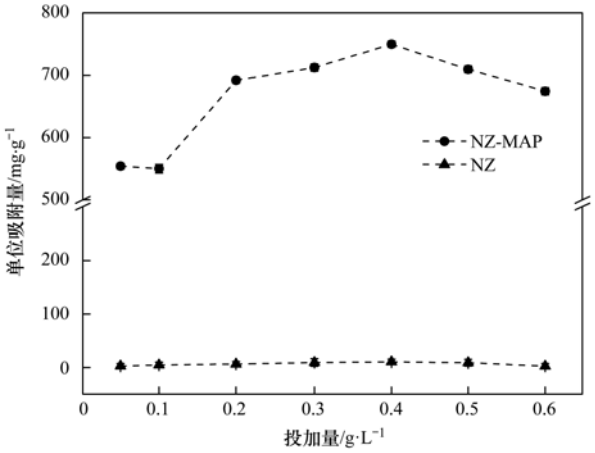


图 3 材料投加量对溶液中 Pb^{2+} 吸附效果的影响

Fig. 3 Effect of material dosage on Pb^{2+} adsorption in solution

2.3 溶液初始 pH 的影响

pH 是影响吸附剂吸附效果的重要因素，pH 通过影响吸附剂表面电荷和重金属在溶液中存在形式，进而影响吸附剂的吸附效果[20]. 图 4 为溶液初始 pH 对 NZ-MAP 吸附溶液中 Pb^{2+} 的影响，Pb^{2+} 溶液初始 pH 范围设定在 2.0 ~ 6.0 之间. 从中可知，随着 pH 的增加，NZ-MAP 对溶液中 Pb^{2+} 的吸附量先迅速增加后趋于稳定，在 pH 为 4.0 时达到稳定. 当 pH 从 2.0 变化至 4.0 时，单位吸附量从 111.12 $mg \cdot g^{-1}$ 增至 749.87 $mg \cdot g^{-1}$. 分析可知，当溶液 pH 较低时，溶液中存在大量的 H^+ 和 Pb^{2+} 争夺 NZ-MAP 表面带有负电荷的吸附点位，形成有效竞争关系[21]，阻碍了 NZ-MAP 吸附溶液中的 Pb^{2+}. 当溶液 pH 增大，溶液中 H^+ 浓度相对减少，一方面，NZ-MAP 表面活性点位易于和 Pb^{2+} 结合；另一方面，溶液中的 Pb^{2+} 易于和 NZ-MAP 释放的 HPO_4^{2-} 和 $H_2PO_4^-$ 形成沉淀，反应方程如式(1)和式(2)所示，从而表现出较好的吸附能力.

$$10Pb^{2+} + 6H_2PO_4^- + 2H_2O = Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2\downarrow + 14H^+ \quad (1)$$

$$10Pb^{2+} + 6H_2PO_4^{2-} + 2H_2O = Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2\downarrow + 8H^+ \quad (2)$$

图 5 为不同初始 pH 条件下，NZ-MAP 在一定浓度 Pb^{2+} 溶液中磷酸盐的释放情况. 从中可知，重

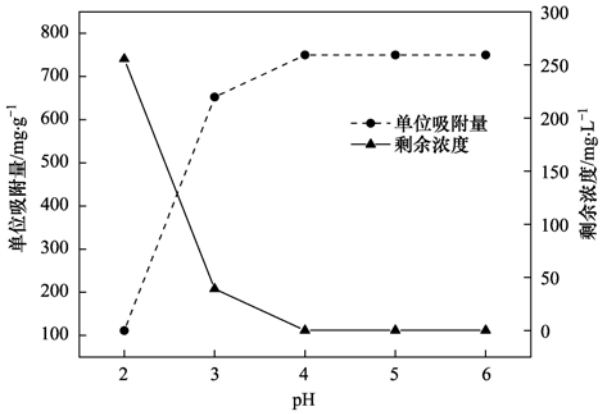


图 4　初始 pH 对 NZ-MAP 吸附溶液中 Pb^{2+} 的影响

Fig. 4　Effect of initial pH on Pb^{2+} in a NZ-MAP adsorption solution

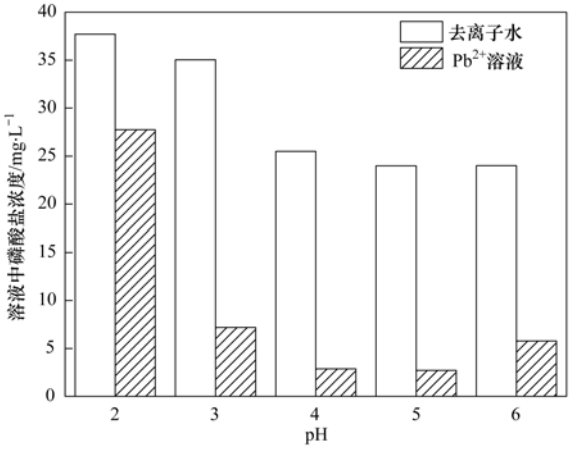


图 5　不同初始 pH 条件下，NZ-MAP 在溶液中磷酸盐的释放情况

Fig. 5　Release of phosphate in solution from NZ-MAP under different initial pH conditions

金属溶液中磷酸盐浓度明显低于去离子水中磷酸盐的浓度，这一定程度上说明了 NZ-MAP 所释放的磷酸盐和重金属发生了化学反应. 为进一步探讨在不同初始 pH 条件下 NZ-MAP 对溶液中重金属的吸附机理，对沉淀产物做 XRD 和 SEM 分析. 图 6 为 Pb^{2+} 溶液于不同 pH 条件下沉淀产物的 XRD 图谱，其表明当初始 pH 为 3.0、4.0、5.0、6.0 时，沉淀产物在 2θ 角为 30.04°、31.328°和 21.57°时出现明显的特征峰，经与铅羟基磷灰石 $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 的标准谱图(PDF#87-2477)对比，这些特征峰所在的位置与铅羟基磷灰石 $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 的主要强度峰所在位置基本相同，故可基本确定沉淀产物含有 $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 沉淀；当 pH 为 2 时，沉淀产物在 2θ 角为 26.60°处出现强衍射峰，此处为 SiO_2 特征峰，且并未出现明显的 $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 衍射峰，这说明沉淀产物几乎没有 $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 沉淀. 图 7 为 Pb^{2+} 溶液于不同 pH 条件下沉淀产物 SEM 图谱. 从中可知，$Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 沉淀呈不规则的棒状结构，当初始 pH 为 2 时，$Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 晶体分布比较分散，随着溶液 pH 的升高，$Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 晶体逐渐出现团聚态的较为粗壮的棒状结构.

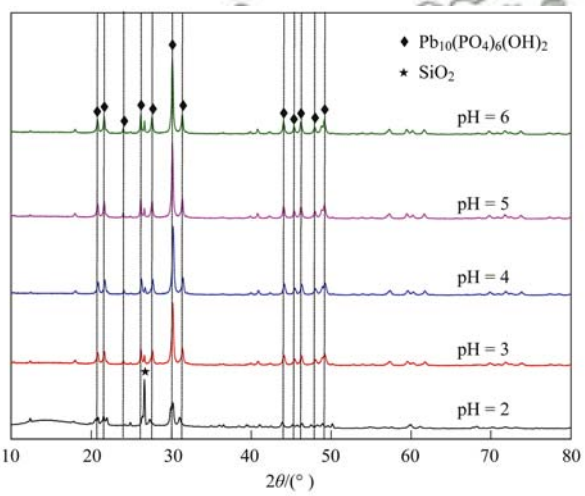


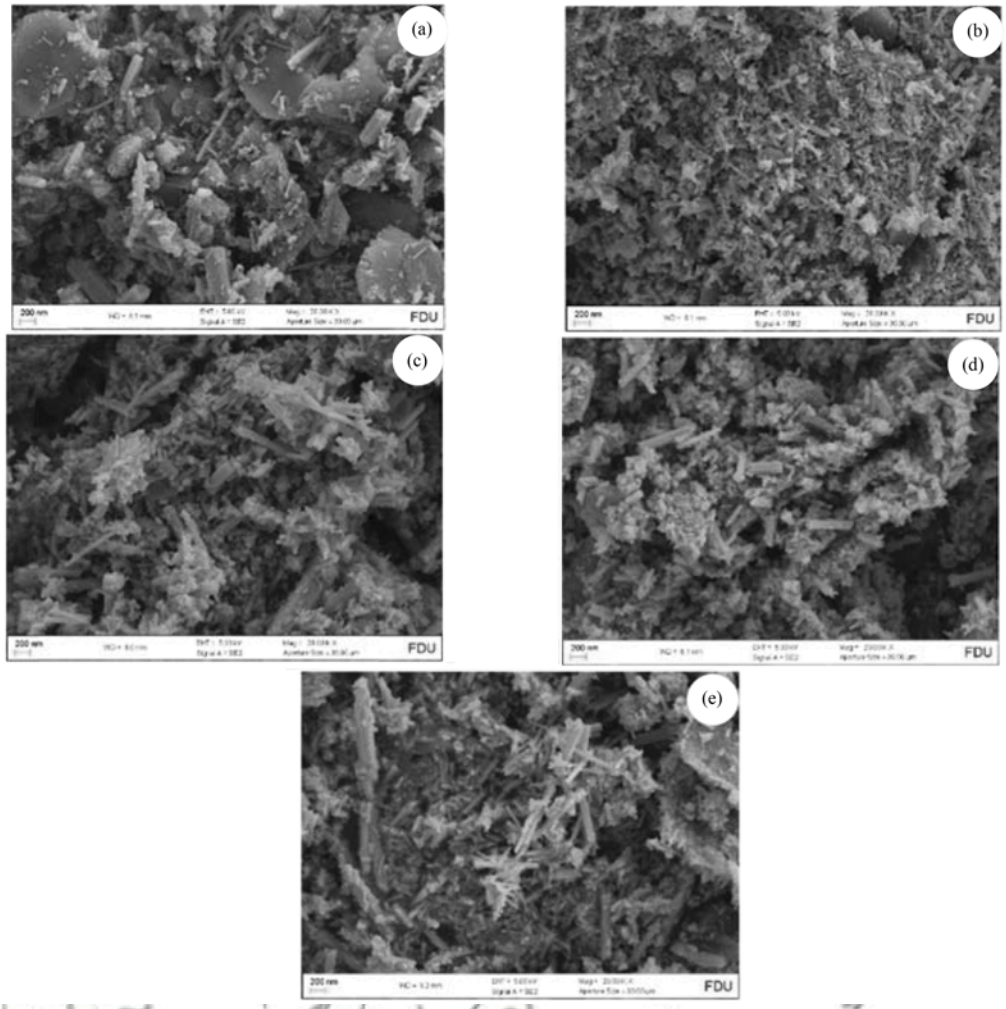
图 6　Pb^{2+} 溶液于不同 pH 条件下沉淀产物 XRD 图谱

Fig. 6　XRD spectra of precipitation products of a Pb^{2+} solution under different pH conditions

2.4　吸附动力学和热力学

图 8(a)为 NZ-MAP 对 Pb^{2+} 的吸附量随时间的变化. 从中可知，随着时间的增加，NZ-MAP 对 Pb^{2+} 的单位吸附量呈先增加后趋于平衡的趋势，并且在前 60 min 单位吸附量增长迅速. 这是因为在反应前期，加入 NZ-MAP 后，该材料迅速释放磷酸根离子，与溶液中大量存在 Pb^{2+} 结合，形成沉淀. 而在 60 min 后，该反应体系中的反应物被消耗完，所以 60 min 后的单位吸附量的增加不再明显，只是略微有增加后迅速达到平衡，平衡吸附量为 745.70 $mg\cdot g^{-1}$. 图 8(b)为 NZ-MAP 对 Pb^{2+} 的吸附量随初始铅离子浓度的变化. 从中可知，当 Pb^{2+} 浓度在 20 $mg\cdot L^{-1}$ 以下时，NZ-MAP 对 Pb^{2+} 的单位吸附量随着 Pb^{2+} 的增加而增加，当 Pb^{2+} 浓度超过 20 $mg\cdot L^{-1}$ 时，单位吸附量不再有明显变化，说明在 Pb^{2+} 浓度在 20 $mg\cdot L^{-1}$ 以下时，随着 Pb^{2+} 浓度增加，有更多的铅离子吸附在材料上，而当 Pb^{2+} 浓度超过 20 $mg\cdot L^{-1}$ 时，材料的吸附位点几乎达到饱和.

为了深入探讨 NZ-MAP 对溶液中 Pb^{2+} 的吸附过程，将 NZ-MAP 吸附 Pb^{2+} 的数据进行准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合，图 9 为 NZ-MAP 吸附 Pb^{2+} 的准一级反应动力学和准二级反应动力学方程线性回归直线拟合的拟合结果，其动力学参数如表 2 所示. 从中可知，准二级动力学反应方程式拟合的 q_e 与实际值较为接近，准一级动力学和准二级动力学的相关系数分别为0.884 4和0.999 9，



(a) pH = 2；(b) pH = 3；(c) pH = 4；(d) pH = 5；(e) pH = 6

图 7 Pb^{2+} 溶液于不同 pH 条件下沉淀产物 SEM 图谱

Fig. 7 SEM spectra of precipitation products of a Pb^{2+} solution under different pH conditions

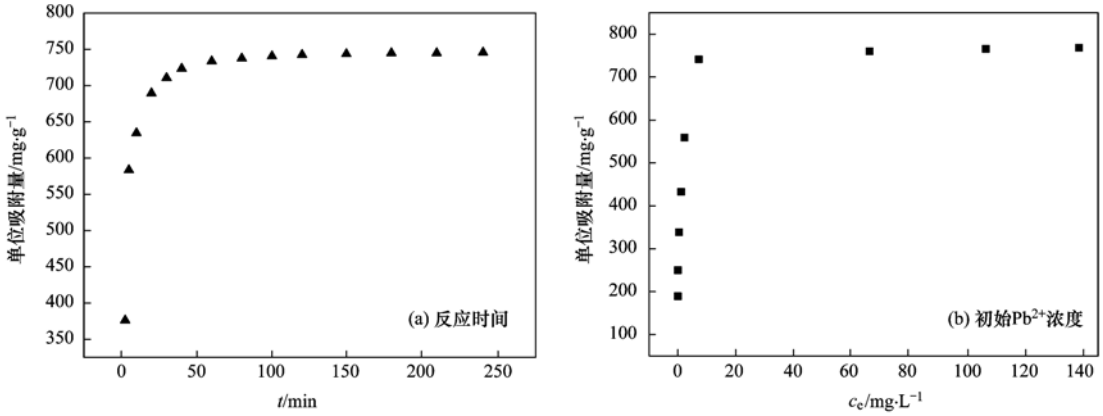


图 8 反应时间和初始 Pb^{2+} 浓度对溶液中 Pb^{2+} 吸附的影响

Fig. 8 Effect of reaction time and initial concentration Pb^{2+} on the adsorption of Pb^{2+} from solution

表 2 NZ-MAP 对溶液中 Pb^{2+} 的吸附动力学参数

Table 2 Adsorption kinetic parameters of NZ-MAP on Pb^{2+} in solution

吸附剂	准一级动力学			准二级动力学		
	q_e/mg·g^{-1}	k_1/min^{-1}	R^2	q_e/mg·g^{-1}	k_2/g·(mg·min)$^{-1}$	R^2
NZ-MgO	200.91	0.019 3	0.884 4	769.23	0.000 7	0.999 9

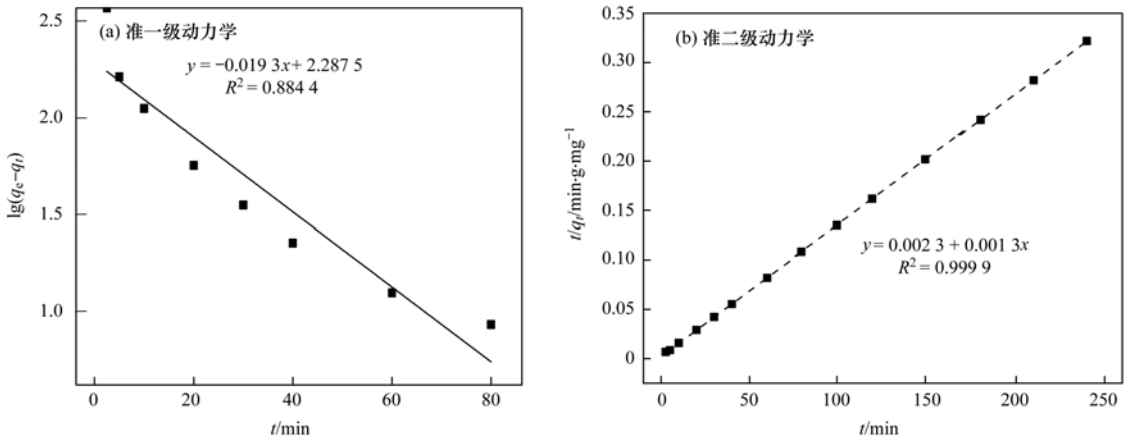


图 9　NZ-MAP 吸附溶液中 Pb^{2+} 的准一级反应动力学和准二级反应动力学方程拟合结果

Fig. 9　Quasi-primary reaction kinetics and quasi-two reaction kinetic equation fitting results of Pb^{2+} in NZ-MAP adsorption solution

所以 NZ-MAP 对溶液中 Pb^{2+} 的吸附过程符合准二级动力学模型.

2.5　共存重金属离子的影响

通常情况下，实际废水中重金属离子种类繁多、成分复杂[22]. 重金属离子之间易相互竞争以争夺 NZ-MAP 材料表面活性位点，阻碍反应的进行. 因此，本研究选取工业废水中常见重金属离子作为研究对象，以考察不同共存重金属离子（Ni^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+} 和 Al^{3+}）对 NZ-MAP 吸附溶液中 Pb^{2+} 的影响[23].

图 10 为不同初始浓度重金属离子对 NZ-MAP 吸附溶液中 Pb^{2+} 的影响. 从中可知，共存 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 对 NZ-MAP 吸附 Pb^{2+} 的影响较小，共存 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 明显抑制了 NZ-MAP 对 Pb^{2+} 的吸附作用，且作用大小与投加浓度呈正相关关系. 值得注意的是，共存 Al^{3+} 的抑制作用最为明显，这可能是由于 Al^{3+} 易发生水解生成 $Al(OH)_3$[24]，同时产生大量 H^+，导致溶液 pH 降低并且 H^+ 和 Pb^{2+} 产生竞争，阻碍 NZ-MAP 对溶液中 Pb^{2+} 的吸附. 图 11 为在不同重金属离子共存条件下，NZ-MAP 吸附 Pb^{2+} 的沉淀产物 XRD 图谱，从中可知，共存 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 条件下的沉淀产物仍为 $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 沉淀，未出现其他重金属沉淀的特征峰；共存 Cu^{2+} 条件下的沉淀产物除了存在 $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 晶体的特征峰外，在 10.16°、30.24° 和 30.82° 处还出现了 $Cu_3(PO_4)_2H_2O$ 晶体的特征峰[25]；共存 Al^{3+} 条件下的沉淀产物无明显的 $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 晶体的特征峰，仅出现了 $Al(OH)_3$ 晶体的特征峰[21]. 图 12 为在不同重金属离子共存条件下，NZ-MAP 吸附 Pb^{2+} 的沉淀产物 SEM 图谱. 从中可知，共存 Ni^{2+}、Zn^{2+} 条件下的沉淀产物的形态为细小的短棒状结构，存在明显的团聚现象；共存 Cu^{2+} 条件下的沉淀产物的形态为细长的针状结构；而 Al^{3+} 条件下的沉淀产物无特定形态.

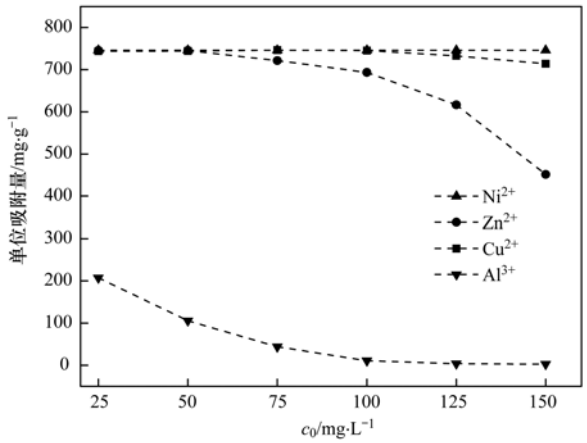


图 10　不同初始浓度重金属离子对 NZ-MAP 吸附溶液中 Pb^{2+} 的影响

Fig. 10　Effects of different initial concentrations of heavy metal ions on Pb^{2+} in NZ-MAP adsorption solution

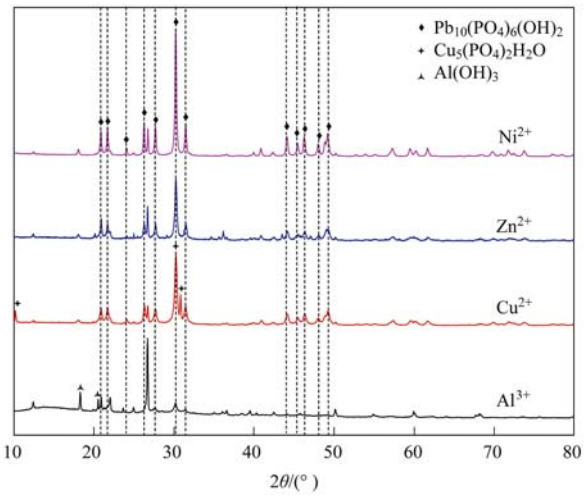


图 11　不同重金属离子共存条件下，NZ-MAP 吸附 Pb^{2+} 的沉淀产物 XRD 图谱

Fig. 11　Effects of different initial concentrations of heavy metal ions on Pb^{2+} in NZ-MAP adsorption solution

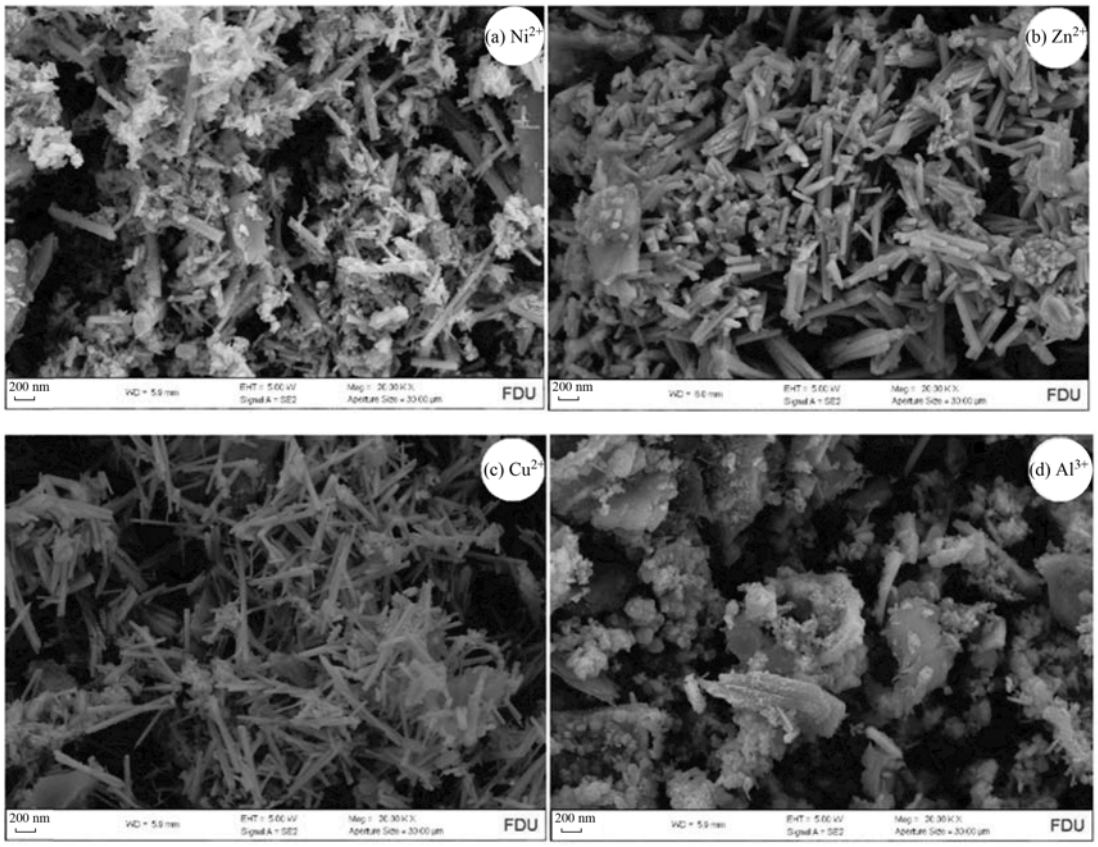


图 12 不同重金属离子共存条件下，NZ-MAP 吸附 Pb^{2+} 的沉淀产物 SEM 图谱

Fig. 12 SEM spectra of precipitation products of NZ-MAP adsorbed Pb^{2+} under the coexistence of different heavy metal ions

3 结论

(1)当 Pb^{2+} 的初始浓度为 300 $mg \cdot L^{-1}$ 时，NZ-MAP 的最优投加量分别为 0.4 $g \cdot L^{-1}$，相对应的吸附量分别为 749.74 $mg \cdot g^{-1}$. NZ-MAP 对溶液中 Pb^{2+} 的吸附量随 pH 的增大呈先增加后趋于平衡的趋势，在不同 pH 条件下，回收产物的组分和形貌有一定的差异.

(2)通过对回收产物进行 XRD 和 SEM 分析，NZ-MAP 对溶液中 Pb^{2+} 的去除主要是通过生成 $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 沉淀的方式达到去除效果.

(3)共存重金属离子对 NZ-MAP 去除溶液中 Pb^{2+} 的影响从大到小排列依次是 Al^{3+}、Zn^{2+}、Cu^{2+} 和 Ni^{2+}，同时不同共存重金属离子对其回收产物的组分和形貌有一定的影响.

参考文献：

[1] 孙伟锋，肖迪. 水体重金属污染现状及治理技术[J]. 能源与节能，2012，(2)：49-50.
Sun W F, Xiao D. Status and control technology of heavy metal pollution[J]. Energy and Energy Conservation, 2012, (2): 49-50.

[2] 于晓莉，刘强. 水体重金属污染及其对人体健康影响的研究[J]. 绿色科技，2011，(10)：123-126.
Yu X L, Liu Q. Research status of heavy metal pollution in waters and its effects on human health[J]. Journal of Green Science and Technology, 2011, (10): 123-126.

[3] 王小丹，铁绍龙. 纳米氧化锌的性能及其在涂料中的应用[J]. 电镀与涂饰，2005，**24**(3)：27-30.
Wang X D, Tie S L. Performance of nano-ZnO and its applications in coatings[J]. Electroplating & Finishing, 2005, **24**(3): 27-30.

[4] 朱一民，王忠安，苏秀娟，等. 钙基膨润土对水相中铜离子的吸附[J]. 东北大学学报(自然科学版)，2006，**27**(1)：99-102.
Zhu Y M, Wang Z A, Su X J, *et al*. Adsorption of Cu^{2+} by Ca-bentonite in wastewater[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2006, **27**(1): 99-102.

[5] 孟霞，张旭东，田燕，等. 纳米材料在涂料中的应用[J]. 山东化工，2004，**33**(3)：19-21.
Meng X, Zhang X D, Tian Y, *et al*. Application of nanomaterials in coatings industry[J]. Shandong Chemical Industry, 2004, **33**(3): 19-21.

[6] Afkhami A, Saber-Tehrani M, Bagheri H. Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2, 4-dinitrophenylhydrazine[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **181**(1-3): 836-844.

[7] 钟常明，方夕辉，许振良. 膜技术及其组合工艺在重金属废水中的应用[J]. 环境科学与技术，2008，**31**(8)：44-48.
Zhong C M, Fang X H, Xu Z L. Membrane technology and its application in heavy metal wastewater treatment[J]. Environmental Science & Technology, 2008, **31**(8): 44-48.

[8] 马楠，刘华波，谢鑫源. 天然矿物负载 Fe/Co 催化 H_2O_2 氧化降解阳离子红 3R[J]. 环境科学，2015，**36**(2)：576-583.
Ma N, Liu H B, Xie X Y. Oxidation of cationic red 3R in water with H_2O_2 catalyzed by mineral loaded with Fe/Co[J]. Environmental Science, 2015, **36**(2): 576-583.

[9] 黄万联. 试论电镀废水处理工艺[J]. 科技与企业, 2012, (10): 107-108.

[10] Park J H, Bolan N, Megharaj M, *et al*. Comparative value of phosphate sources on the immobilization of lead, and leaching of lead and phosphorus in lead contaminated soils [J]. Science of the Total Environment, 2011, **409**(4): 853-860.

[11] Huang H M, Xu C L, Zhang W. Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology[J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(3): 2523-2528.

[12] 刘羽, 彭明生. 磷灰石在废水治理中的应用[J]. 安全与环境学报, 2001, **1**(1): 9-12.
Liu Y, Peng M S. Applications of mineral apatites in the treatment of waste water[J]. Journal of Safety and Environment, 2001, **1**(1): 9-12.

[13] Feng Y, Gong J L, Zeng G M, *et al*. Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **162**(2): 487-494.

[14] 成雪君, 王学江, 王浩, 等. 载镁天然沸石复合材料对污水中氮磷的同步回收[J]. 环境科学, 2017, **38**(12): 5139-5145.
Cheng X J, Wang X J, Wang H, *et al*. Simultaneous recovery of nutrients from wastewater by mesoporous MgO-loaded natural zeolital[J]. Environmental Science, 2017, **38**(12): 5139-5145.

[15] Mier M V, Callejas R L, Gehr R, *et al*. Heavy metal removal with mexican clinoptilolite:: multi-component ionic exchange [J]. Water Research, 2001, **35**(2): 373-378.

[16] Demirbas A. Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignication [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, **109**(1-3): 221-226.

[17] Ganzagh M A A, Yousefpour M, Taherian Z, *et al*. The removal of mercury (II) from water by Ag supported on nanomesoporous silica[J]. Journal of Chemical Biology, 2016, **9**(4): 127-142.

[18] Ho Y S. Effect of pH on lead removal from water using tree fern as the sorbent[J]. Bioresource Technology, 2005, **96**(11): 1292-1296.

[19] Han R P, Lu Z, Zou W H, *et al*. Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand: II. Equilibrium study and competitive adsorption[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **137**(1): 480-488.

[20] 周莹, 潘纲, 陈灏. 土壤原位覆盖对底泥的修复作用研究[J]. 环境工程学报, 2011, **5**(11): 2459-2463.
Zhou Y, Pan G, Chen H. Effect of in-situ capping on contaminated sediment remediation using local soil[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2011, **5**(11): 2459-2463.

[21] Hamidian A H, Atashgahi M, Khorasani N. Phytoremediation of heavy metals (Cd, Pb and V) in gas refinery wastewater using common reed (*Phragmitis australis*)[J]. International Journal of Aquatic Biology, 2014, **2**(1): 29-35.

[22] Wang H, Wang X J, Ma J X, *et al*. Removal of cadmium (II) from aqueous solution: a comparative study of raw attapulgite clay and a reusable waste-struvite/attapulgite obtained from nutrient-rich wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, **329**: 66-76.

[23] 周平, 黄汝常, 李永辉, 等. 去除废水中重金属离子的新工艺研究[J]. 中国给水排水, 2015, **14**(4): 17-20.
Zhou P, Huang R C, Li Y H, *et al*. Study of a novel process for removal of heavy metals from industrial wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2015, **14**(4): 17-20.

[24] 蒲文斌. 给水深度处理技术在城市水厂中的应用[J]. 建材与装饰, 2017, (2): 266-267.

[25] Wang H, Wang X J, Chen J, *et al*. Recovery of nutrients from wastewater by a $MgCl_2$ modified zeolite and their reuse as an amendment for Cu and Pb immobilization in soil [J]. RSC Advances, 2016, **6**(61): 55809-55818.

HUANJING KEXUE Vol. 40 No. 3
Environmental Science (monthly) Mar. 15, 2019

CONTENTS