

# 多孔硅的制备及磷回收性能

## 硅酸钙水合物

Wei Guan, Fangying Jin, Qingkong Chen, Peng Yan, Qian Zhang

## 目录

1 简介	2
2 材料和方法	3
2.1 多孔硅酸钙水合物的制备	3
2.2 评估磷回收性能	4
2.3 表征方法	4
3 结果和讨论	5
3.1 多孔硅酸钙水合物的磷回收性能	5
3.2 多孔硅酸钙水合物的孔结构	7
3.3 $\text{Ca}^{2+}$ 释放动力学	8
4 总结	10

---

## 摘要

多孔硅酸钙水合物用于从废水中合成并回收磷。本研究的主要目的是探讨由不同的  $\text{Ca/Si}$  摩尔比制备的多孔硅酸钙水合物的磷回收性能。也通过场发射扫描电子显微镜 (FESEM), 能量色散谱 (EDS), 布鲁诺-埃梅特-特勒 (BET) 和 X 射线衍射 (XRD) 研究磷回收机制。 $\text{Ca}^{2+}$  的释放规律是磷回收性能的关键。不同的  $\text{Ca/Si}$  摩尔比导致孔隙结构的变化。比表面积的增加和  $\text{Ca}^{2+}$  释放浓度的增加相一致。多孔硅酸钙-水合物的  $\text{Ca/Si}$  摩尔比为 1.6 时更适合回收磷。多孔硅酸钙水

合物的孔结构提供了维持高浓度  $Ca^{2+}$  释放的局部条件。多孔硅酸钙水合物可以释放适当浓度的  $Ca^{2+}$  和  $OH^-$ , 使 pH 值保持在 8.5 – 9.5。这种条件有利于羟基磷灰石的形成。磷回收后, 多孔硅酸钙水合物的磷含量达到 18.64

*keywords:* 硅酸钙水合物; 磷回收; 多孔结构; 制备

## 1 简介

磷不仅在水体富营养化中起着重要作用, 而且是一种不可再生和不可替代的资源。cite:Suzuki2007 全球磷矿资源将在 100 年内完全耗尽。因此, 废水回收被认为是开发可持续磷资源的唯一途径。cite:Efficiency and mechanism of phosphorus removal by coagulation of iron ma 以羟基磷灰石形式从废水中回收磷是一种常见且简单的方法。cite:chen09 phosphoremov recov throug cryst, muench01 然而, 在羟基磷灰石的形成过程中, 超饱和是一种常见现象。羟基磷灰石形成的最佳 pH 值范围为 10.5-12.5 cite:liu03 influen ph temper morph hydrox 这个 pH 值太高, 生化处理系统的 pH 值在 6.0 到 9.0 之间。cite:hood01 bioch hypot explain respon enhan 对于通过化学方法辅助的生物处理过程去除磷, 较高的 pH 值也增加了碳酸盐和钙之间的显著竞争。cite:battistoni00 struvcryst 同时, 化学处理成本增加, 最终产品的有效磷组分减少。 cite:sengupta11 selecremov phosph from wastew

硅酸钙-水合物 (CSH) 作为晶种可用于通过羟基磷灰石结晶去除废水中的磷。cite:battistoni01 phosphoremov from real anaer  $Ca^{2+}$  和  $OH^-$  从 CSH 中释放出来并在 pH = 8.5-9.5 的条件下与磷酸盐反应生成羟基磷灰石。然而, 在实际应用中, CSH 的磷含量太低而不能回收磷。cite:renman10 longterm phosphoremov by, de-bashan04 recen advan remov phosph from  $Ca^{2+}$  和  $OH^-$  的释放效率与 CSH cite:yin11 phosphoremov from wastew by 的孔结构有关, 影响磷的回收性能。cite:westholm06 subst phosphoremov poten benef, baur04 dissol precip behav et trin monos Ca/Si 摩尔比对 CSH cite:chen04 solubstru calcium silichydrat, soyer-uzun11 composevolut calcium silichydrat, richardson04 的孔结构具有显著影响。在磷回收性能方面, 尚未确定 Ca/Si 摩尔比与磷回收性能之间的系统关系。Ca/Si 摩尔比对磷回收性能影响的机理以及  $Ca^{2+}$  和  $OH^-$  释放规律尚不清楚。因此, 确定 CSH 的适当 Ca/Si 摩尔比以回收磷是一项挑战。

该研究的主要目的是找到适当的 CSH 回收磷的 Ca/Si 的摩尔比。本文的原创性和重要性由以下三点强调:

1. 采用动态水热法, 采用碳化物残渣和白炭黑合成了多孔硅酸钙水合物。cite:li04formatmicroporousspherpartic,mansur10preparcharaccytoctbioaccoat in 研究了 Ca/Si 摩尔比对磷回收性能的影响。
2. 通过 Avrami 动力学模型建立了孔隙结构与  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$  释放规律之间的关系。
3. 在深入研究的基础上, 通过 FESEM, EDS, BET 和 XRD 研究了磷的回收机理。

## 2 材料和方法

### 2.1 多孔硅酸钙水合物的制备

用碳化物残余物 (提供 Ca) 和白炭黑 (提供 Si) 合成多孔硅酸钙水合物。碳化物残渣 (钙质, 灰白和粉末) 从重庆长寿化学有限公司获得, 并在  $700^{\circ}\text{C}$  下煅烧 2 小时。白炭黑 (粒径均匀的球形颗粒) 购自重庆建峰化工有限公司。碳化物残渣和白炭黑的化学成分见表 1。雪硅钙石 (化学式  $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ ; 理论 Ca/Si 摩尔比为 0.83), 一种硅酸钙水合物, 购自 Hdlapp and Ratus(Shanghai)Co.Ltd., 通过加入  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (分析试剂, 重庆博依化学试剂有限公司) 调节磷溶液。制备初始磷浓度为  $100\text{mg/L}$  的溶液。将上述材料和化学品放入密封瓶中储存。

混合碳化物残渣和白炭黑, Ca/Si 摩尔比控制在 0.6, 1.0, 1.6 和 2.2。然后将混合物加入到制备的浆料中。将浆料在  $170^{\circ}\text{C}$  下水热反应 6 小时, 并在温度降至自然条件时取出。水热反应在液/固比为 30 的条件下进行。所得产物在  $105^{\circ}\text{C}$  下干燥 2 小时, 然后通过 200 目的筛子研磨。将 Ca/Si 摩尔比为 0.6, 1.0, 1.6 和 2.2 的制备样品分别表示为 CSH: Ca/Si = 0.6, CSH: Ca/Si = 1.0, CSH: Ca/Si = 1.6 和 CSH: Ca/Si = 2.2。

## 2.2 评估磷回收性能

将合成溶液 (1L) 分别加入瓶中。将一定质量的样品 (500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000 和 6000mg) 分别加入这些瓶中, 并在受控温度条件 (20°C) 下以 40r/min 摇动。使用 Unico 分光光度计 (UV 2102PCS, Shanghai Unico Instruments Co., Ltd., 中国), cite:gustafsson08<sub>phospremovbyminerbased</sub> 根据钼 - 蓝抗坏血酸法 (数据的相对误差为 0.3%) 测量上清液的磷浓度。然后将反应后的固体样品与除去的合成溶液分离, 并再次加入初始磷浓度为 100mg/L 的合成溶液中。重复该实验数次, 直到加入样品使磷浓度保持不变。最后, 将产生的沉淀物与除去的合成溶液分离, 干燥并称重。通过方程式计算磷回收后的样品的磷含量 (P)。式 (1) 中  $C_t$  是合成溶液中的限制磷浓度 (mg/L),  $v$  是溶液的体积 (L),  $w$  是磷回收后产生的沉积物的质量 (mg),  $C_0$  是初始磷浓度 (mg/L)。

$$P = \frac{(c_0 - c_t)v}{w} 100\% \quad (1)$$

将 4g 样品 (CSH: Ca/Si = 0.6, CSH: Ca/Si = 1.0, CSH: Ca/Si = 1.6, CSH: Ca/Si = 2.2 和雪硅钙石) 浸入分别包含在其中的 1L 去离子水中。一个玻璃瓶, 生成溶液浓度为 4 克/升的样品。将瓶子放在搅拌台上并在控制温度条件 (20°C) 下以 40r/min 摇动。在搅拌 5,10,15,20,40,60,80 和 100 分钟后取出溶液样品。通过 EDTA 滴定测定样品的  $Ca^{2+}$  浓度 (数据的相对误差为 0.05%)。cite:kim03<sub>effecphsulfatsodiumedt titratcalcium</sub>

	Chemical Components (Contents)/%									
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	NaOH	CuO	H <sub>2</sub> O
carbide residue	79.34	3.57	2.14	1.22	0.62	0.21	0.26	—	—	12.64
white carbon black	0.08	97.46	0.16	1.82	—	0.03	—	0.29	0.02	0.14

表 1: 碳化物残基和白炭黑的化学成分

## 2.3 表征方法

使用 CuK 辐射在 XD-2 仪器 (Persee, China) 中收集 XRD 图案。在 S-4800 场发射扫描电子显微镜 (日立, 日本) 上收集 FESEM 图像。在

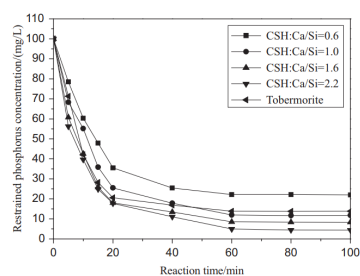


Fig. 1. Influence of reaction time on restrained phosphorus concentration.

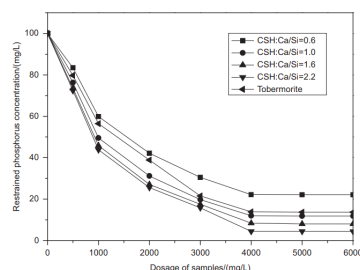


Fig. 2. Influence of samples dosage on restrained phosphorus concentration.

图 1: 反应时间对抑制磷浓度的影响

图 2: 样品用量对抑制磷浓度的影响

ASAP-2010 吸附装置 (Micromeritics, USA) 上通过氮吸附在 77.35K 下测量 BET 表面积。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 多孔硅酸钙水合物的磷回收性能

反应时间对抑制磷浓度的影响如图 1 所示。在最初的 20 分钟内观察到磷浓度急剧下降。随着时间的延长，磷浓度略有下降。当反应在 60 分钟达到平衡时，抑制磷浓度的差异是显著的。当 Ca/Si 摩尔比为 0.6 时，抑制磷浓度达到 22.19mg/L。随着 Ca/Si 摩尔比的增加，样品的除磷能力显着提高。当 Ca/Si 摩尔比为 2.2 时，抑制磷浓度为 2.16mg/L。

图 2 显示了不同样品投加的磷去除。当剂量增加时，磷去除效率提高，并且在 4000mg/L 时获得最高的去除效率。然后，随着样品剂量的进一步增加，除磷效率几乎保持稳定。相比较而言，CSH: Ca/Si = 2.2 显示出最高的除磷效率。限制磷浓度仅为 2.16mg/L，沉积物质量为 3750mg。但是，CSH: Ca/Si = 2.2 的磷含量仅为 2.6%。由于磷的去除循环，样品的磷含量可以增加。

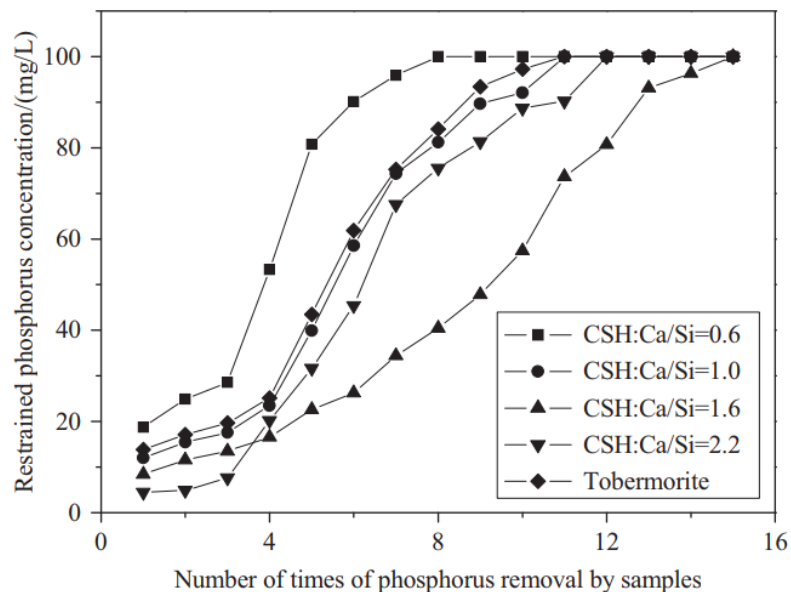


Fig. 3. Changes of restrained phosphorus concentration by circulation of phosphorus removal.

I

图 3: 除磷循环抑制磷浓度的变化

从除去的合成溶液中分离样品, 然后加入初始磷浓度为 100mg/L 的合成溶液中。抑制磷浓度的变化如图 3 所示。CSH 的除磷性能:  $\text{Ca/Si} = 2.2$  在前 3 次保持良好, 在第 12 次后停止。CSH:  $\text{Ca/Si} = 2.2$  的磷含量为 14.10%, 而 CSH:  $\text{Ca/Si} = 1.6$  的磷含量达到 18.64%。CSH: 与 CSH 相比,  $\text{Ca/Si} = 1.6$  具有更高的磷回收性能:  $\text{Ca/Si} = 2.2$ 。样品的磷去除性能与 pH 值有关。随着磷去除时间的延长, pH 值降低 (图 4)。如图所示, CSH:  $\text{Ca/Si} = 2.2$  在前 3 次引起一系列高 pH 值 ( $\text{pH} = 9.8$  10.2), 并在第 4 次 ( $\text{pH} = 8.5$ ) 急剧下降。CSH:  $\text{Ca/Si} = 1.6$  可以长时间保持高 pH 值 ( $\text{pH} = 8.5$ -9.5)(去除磷的 10 倍)。这种条件有利于除磷循环。

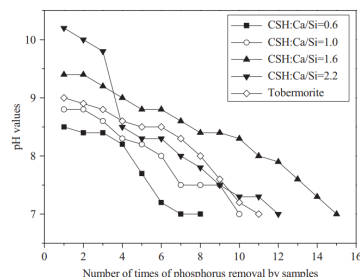


Fig. 4. Changes of pH values by circulation of phosphorus removal.

图 4: 除磷循环对 pH 值的影响

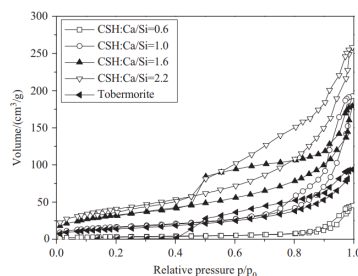


Fig. 5. Nitrogen adsorption-desorption isotherms on samples.

图 5: 样品上的氮吸附 - 解吸等温线。

### 3.2 多孔硅酸钙水合物的孔结构

样品上的氮吸附 - 解吸等温线如图 5 所示。结果表明吸附滞后环现象。这意味着样品上存在中孔或窄间隙孔。在 mesopore 中的吸附主要发生在中压区域 ( $0.4 < p/p_0 < 0.9$ )。随着 Ca/Si 摩尔比的增加, 吸附磁滞回线现象变得明显, 吸附曲线增大。CSH 的比表面积: Ca/Si = 0.6, CSH: Ca/Si = 1.0, CSH: Ca/Si = 1.6, CSH: Ca/Si = 2.2 和雪硅钙石分别为 11.91, 59.67, 113.36, 121.03 和 49.85 m<sup>2</sup>/g, 分别。这些样品的孔体积相应地为 0.07, 0.30, 0.52, 0.65 和 0.15 cm<sup>3</sup>/g。Ca/Si 摩尔比的增加导致孔径更小, 比表面积和孔体积更大。

通过 FESEM 观察和 EDS 分析检查了雪硅钙石的表面结构, CSH: Ca/Si = 1.6 和 CSH: Ca/Si = 2.2 (图 6)。与雪硅钙石相比, CSH: Ca/Si = 1.6 具有正面的纤维网络结构, 具有大量的中孔。CSH: Ca/Si = 2.2 除了纤维网络结构外还有大块的片状晶体。EDS 分析证实, 雪硅钙石的粗糙表面, CSH: Ca/Si = 1.6 和 CSH: Ca/Si = 2.2 主要由 Ca 和 Si 组成。Ca/Si 摩尔比分别为 0.8, 1.5 和 2.0。由于在过滤浆料时部分 Ca<sup>2+</sup> 的损失, 合成后材料的 Ca/Si 摩尔比降低。因此, CSH 的单一除磷效率随着比表面积的增加而增加。

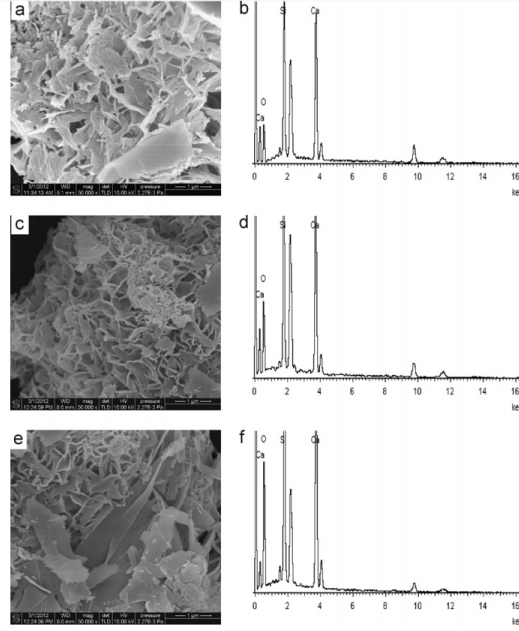


Fig. 6. FESEM observations and EDS analyses. (a) surface of tobermorite; (b) chemical analysis of tobermorite; (c) surface of CSH: Ca/Si=1.6; (d) chemical analysis of CSH: Ca/Si=1.6; (e) surface of CSH: Ca/Si=2.2; and (f): chemical analysis of CSH: Ca/Si=2.2.

图 6: FESEM 观察和 EDS 分析

(a) 雪硅钙石表面; (b) 雪硅钙石的化学分析; (c)CSH 表面:  $\text{Ca/Si} = 1.6$ ; (d)CSH 的化学分析:  $\text{Ca/Si} = 1.6$ ; (e)CSH 表面:  $\text{Ca/Si} = 2.2$ ; (f)CSH 的化学分析: $\text{Ca/Si} = 2.2$ ;

### 3.3 $\text{Ca}^{2+}$ 释放动力学

实验表明,  $\text{Ca}^{2+}$  浓度随着  $\text{Ca/Si}$  摩尔比的增加而增加 (图 7)。从雪硅钙石释放的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度, CSH:  $\text{Ca/Si} = 1.6$  和 CSH:  $\text{Ca/Si} = 2.2$  分别为 2.10, 3.56, 4.91mg/g。根据 Avrami 动力学模型方程 (方程 (2) 绘制  $\text{Ca}^{2+}$  释放的实验能力)。cite:demirkıran07dissolkinetulexitperchacidsolut

$$-\ln(1 - x) = kt^n \quad (2)$$

其中 k 是动力学常数, n 是固体的特征常数, t 是反应时间 (min) 和  $x(x^{1/4}\text{Ct}/ C_{\max}, \text{Ct}$  是时间 t 的浓度 (mg/L),  $C_{\max}$  是最大浓度 (mg/L))



是分数转换。特征常数  $n$  为 0.9019。通过将 Avrami 动力学模型拟合到从图 6(表 2) 获得的实验数据来确定动力学常数。高相关系数 ( $R^2 > 0.99$ ) 表明该模型可以很好地描述  $\text{Ca}^{2+}$  释放规律。

如表 2 所示, 随着  $\text{Ca/Si}$  摩尔比的增加,  $k$  变大。结合材料的比表面积 ( $S$ ), 可以建立  $k$  和  $S$  之间的关系 (方程 (3))。

$$k = 0.022S^{0.292} \quad R = 0.9135 \quad (3)$$

根据方程 (3) 样品的比表面积和  $\text{Ca}^{2+}$  释放速率相互吻合良好。通过用方程 (3) 代替, 得到比表面积与  $\text{Ca}^{2+}$  溶解浓度之间的关系进入方程 (2)。

$$-\ln(1 - x) = 0.022S^{0.292}t^{0.9019} \quad (4)$$

根据方程 (4),  $\text{Ca}^{2+}$  释放浓度与比表面积有关。该结果证明了  $\text{Ca/Si}$  摩尔比对磷回收能力的影响。 $\text{Ca/Si}$  摩尔比影响孔结构和  $\text{Ca}^{2+}$  释放能力。由于比表面积较大,  $\text{Ca}^{2+}$  释放得更快。多孔结构提供了维持高浓度  $\text{Ca}^{2+}$  释放的局部条件。比较 CSH:  $\text{Ca/Si} = 1.6$  与 CSH:  $\text{Ca/Si} = 2.2$ , 前者具有较高的磷回收性能。因此,  $\text{Ca}^{2+}$  释放规律是磷回收性能的关键。CSH:  $\text{Ca/Si} = 1.6$  可以释放适当浓度的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$  以维持 pH 值在 8.5-9.5 之间。磷酸盐以这些 pH 值范围内的  $\text{HPO}_4^{2-}$  形式存在。这种条件 (pH = 8.5-9.5) 有利于羟基磷灰石的形成。

可以通过 XRD 进一步研究该机理。比较样品的 XRD 图谱 (图 8)。当  $\text{Ca/Si}$  摩尔比为 0.6:1 和 1:1 时, 生产硬硅钙石 (PDF 卡 23 0125, 化学式  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ )。对于 CSH:  $\text{Ca/Si} = 0.6$ ,  $\text{SiO}_2$  的主峰出现在 20.3051 和 21.5621。CSH 中的主峰:  $\text{Ca/Si} = 1.6$  和 CSH:  $\text{Ca/Si} = 2.2$  归属于 jennite (PDF 卡 18-1206; 式  $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; 理论  $\text{Ca/Si}$  摩尔比为 1.5)。CSH:  $\text{Ca/Si} = 2.2$  的 XRD 图谱显示存在  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。形成的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的覆盖率与基于 FESEM 观察的结果完全一致 [27]。

实验表明, 与硬硅钙石和雪硅钙石相比, jennite 具有更强的  $\text{Ca}^{2+}$  释放能力。低  $\text{Ca/Si}$  摩尔比导致白炭黑过剩。因此, 在材料表面上形成富含 Si 的层并阻止  $\text{Ca}^{2+}$  释放。随后, 材料的磷回收能力下降。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的形成

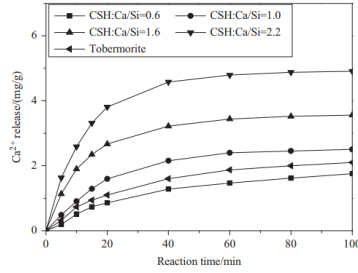


Fig. 7. Concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  released from samples.

图 7: 样品中释放的  $\text{Ca}^{2+}$

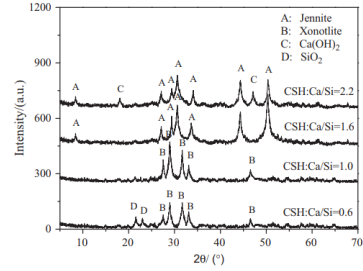


Fig. 8. X-ray diffraction (XRD) patterns of samples.

图 8: 样品的 X 射线衍射 (XRD) 图案。

是由于具有高  $\text{Ca}/\text{Si}$  摩尔比的碳化物残余物的过剩。由于  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的存在, CSH 的单磷去除效率:  $\text{Ca}/\text{Si} = 2.2$  优于其他样品。然而, 大量的  $\text{Ca}^{2+}$  被释放并与浸入合成溶液中的材料一样快地与磷酸根离子反应。羟基磷灰石层在短时间内形成并导致孔结构的阻塞。因此  $\text{Ca}^{2+}$  释放能力下降。

## 4 总结

bibliography:man.bib bibliographystyle:ieeetr