

的多孔的制备和磷回收性能 硅酸钙水合物

卫瑾, 方膺吉^a, Qingkong陈, 彭岩, 张茜

三峡库区生态环境教育部, 重庆大学, 重庆400045中国公共重点实验室

收到18 2012年6月; 在修改后的形式17 2012年7月接收的; 接受24 2012年7月

可在线1 2012年8月

抽象

多孔硅酸钙水合物的合成, 并用于从废水中回收磷。本研究的主要目的是探讨由不同的Ca / Si摩尔比制备的多孔硅酸钙水合物的磷回收性能。磷回收机构经由场发射扫描电子显微镜 (F ESEM), 能量色散谱 (EDS), 布鲁诺 - 埃梅特 - 特勒 (BET) 和X射线衍射 (XRD) 还研究。钙的法律_{2p}发布是磷回收性能的关键。不同的Ca / Si摩尔比导致孔隙结构的变化。SPEC I音响C表面面积的增加和钙的浓度的增加_{2p}发行人以及一致起来。的1.6多孔钙硅酸盐水合物将Ca / Si摩尔比是更适合于回收磷。多孔硅酸钙水合物的孔结构提供了一种局部条件以维持钙的高浓度_{2p}发布。多孔硅酸钙水合物可以释放钙的适当浓度_{2p}和OH在8.5-9.5维持pH值。这种情况是好处音响官方羟基磷灰石的形成。多孔硅酸钙水合物的磷含量的磷回收后达到18.64%。

& 保留2012爱思唯尔公司和TECHNA集团sri所有权利。

关键词: 硅酸钙水合物; 磷回收; 多孔结构; 制备

1.简介

磷不仅对水体富营养化的重要作用, 而且是一种不可再生的, 不可替代的资源 [1]。全球磷矿资源将在100年内被完全耗尽。因此, 从废水中回收已被认为是发展可持续磷资源的唯一途径 [2, 3]。从废水中羟基磷灰石的形式磷回收是常见的且简单的方法 [4 - 6]。然而, 在羟基磷灰石的形成过程中, 过饱和是一种常见的现象。对于羟基磷灰石的形成的最佳pH值在10.5-12.5的范围内 [7]。该pH值过高生化处理系统, 其中所述的pH值位于6.0和9.0之间 [8]。对于除磷通过用化学方法辅助生物处理工艺, 高pH条件所作的两个过程DIF音响崇拜进行协调。较高的pH值也

碳酸酯和钙之间的增加显著的竞争 [9]。另一方面, 化学处理的成本增加和FI最终产品的有效组合物的磷被减少 [10]。

硅酸钙水合物 (CSH) 作为晶种, 可以使用通过羟基磷灰石的结晶, 以除去从废水中磷 [11]。钙_{2p}和从CSH释放OH和用磷酸以形成pH值的条件下进行反应的羟基磷灰石 ¼ 8.5-

9.5。然而, CSH的磷含量太低, 在实际应用中回收磷 [12, 13]。钙的EF法fi cien cy_{2p}和OH 释放与CSH的孔隙结构 [14] 而受影响的磷回收性能 [15, 16]。的Ca / Si摩尔比对CSH的细孔结构的显著的效果 [17 - 19]。在磷回收性能的部分, 钙/ Si摩尔比和磷回收性能之间关系的系统尚未确立。的机构中的钙/硅上磷回收性能和摩尔比Ca的法律FL uence_{2p}

和OH 释放仍然不明。所以这是挑战

^a 通讯作者。Tel./fax: þ 86 023 65127537。

电子邮件地址: jfy@cqu.edu.cn (F.籍)。

确定适当的Ca / Si摩尔比为CSH以回收磷。

本研究的主要目的是第二连接供CSH以回收磷的适当的Ca / Si摩尔比。本文的原创性和重要性是由以下三点强调：

(1) 多孔硅酸钙水合物是由合成碳化物残基和白炭黑用动态水热法 [20 , 21]。中FL对磷回收性能的Ca / Si摩尔比uence进行了研究。

(2) 孔结构和规律之间的关系钙_{2p}和OH⁻释放由的Avrami动力学模型建立。

(3) 磷回收机构进行了研究FESEM , EDS , BET和XRD的深入调查至关重要的基础上。

2. 材料和方法

2.1. 多孔硅酸钙水合物的制备

多孔硅酸钙水合物与碳化物的残余物 (提供的Ca) 和白炭黑 (提供Si) 的合成。从渝长寿化工有限公司获得，并在700煅烧碳化残余物 (钙质，灰白色粉状) 1下搅拌2小时。白炭黑 (颗粒本球形具有均匀直径) 由碳化物残基和白炭黑的渝建峰化学有限公司化学成分购于示 表格1。雪硅钙石 (钙式五硅6 Ø 16 (哦) 2 7H₂ O; 理论的Ca / 0.83 Si摩尔比) ，一种硅酸钙水合物，由Hdlapp和Ratus (上海) 有限公司购买的磷液中加入KH调整₂ PO₄

(分析试剂，渝博一化学试剂有限公司) 以制备具有100 mg / L的初始磷浓度溶液。将上述材料和化学品置于密封瓶中贮存。

碳化物残基和白炭黑进行混合，将Ca / Si摩尔比值在0.6 , 1.0 , 1.6和控制

2.2. 然后将混合物加入到制备的浆料。将浆液在170水热反应 1 下搅拌6小时，并取出时，温度降低到天然

条件。水热反应应用将所得到的产物在105干燥的液体/固体的30比进行 1 下搅拌2个小时，然后分别通过200项目筛研磨。0.6 , 1.0 , 1.6和2.2的Ca / Si摩尔比的制备的样品记为CSH：钙/硅 ¼ 0.6 , CSH：钙/硅 ¼ 1.0 , CSH：钙/硅 ¼ 1.6和CSH：钙/硅 ¼ 2.2 , 分别。

2.2. 的磷回收性能的评价。

合成溶液 (1L) 分别加入到瓶中。样品 (500 , 1000 , 2000 , 3000的一定的质量 , 4000 , 5000和6000毫克) 控制的温度条件下，分别加入到这些瓶并振摇，在40转 /分 (20 1 C) 。上清液的磷浓度根据钼蓝抗坏血酸方法 (数据的相对误差是测量

0.3%) 用的Unico分光光度计 (UV-2102PCS , 上海并购案仪器有限公司，中国) [22]。反应后的固体样品然后从取出的合成溶液中分离，并再次加入到具有100mg / L的初始磷浓度的合成溶液。重复多次这个实验，直到磷浓度保持不变，通过添加样品。最后，所产生的沉积物从除去合成溶液中分离，干燥并称重。样品的磷含量的磷回收后 (P) 由式计算。 (1) ，其中

$$P \% = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100\%$$

4克样品 (CSH：钙/硅 ¼ 0.6 , CSH：钙/硅 ¼ 1.0 , CSH：钙/硅 ¼ 1.6 , CSH：钙/硅 ¼ 2.2和雪硅钙石) 浸入分别含有在玻璃瓶中1升去离子水中，生成样本以4克/升的溶液的浓度。将该瓶受控的温度条件下放置在搅动表并摇动在40转/分 (20 1 C) 。的溶液样品后搅拌5 , 10 , 15 , 20 , 40 , 60 , 80和100分钟取。钙_{2p}样品浓度通过EDTA滴定法测定 (数据的相对误差是

0.05%) [23]。

表格1
碳化物残基和白炭黑的化学成分。

	化学成分 (内容) / %									
	氧化钙	二氧化硅 ₂	人 ₂ Ø ₃	所以 ₂	氧化镁	铁 ₂ Ø ₃	的SrO	氢氧化钠	氧化铜	H ₂ Ø
电石渣	79.34	3.57	2.14	1.22	0.62	0.21	0.26	-	-	12.64
白炭黑	0.08	97.46	0.16	1.82	-	0.03	-	0.29	0.02	0.14

2.3. 表征方法

XRD图谱收集在用Cu K α -XD-2仪器 (Persee, 中国) 一个辐射。FESEM图像收集在一个S-4800场音响发射扫描电子显微镜 (日本日立公司)。BET表面积通过氮气吸附在77.35 K于一个ASAP-2010吸附装置 (Micromeritics公司, USA) 测定。

3. 结果与讨论

3.1. 多孔钙硅酸盐水合物的磷回收性能

中的上约束磷浓度反应时间FL uence中示出 图. 1。在第一个20分钟期间, 观察到在磷浓度的急剧下降。磷浓度随时间延长略有下降。受约束的磷浓度的差异显著的, 当反应在60分钟时达到平衡。约束磷浓度达到22.19毫克/ L时的Ca / Si的摩尔比为0.6。在钙/ Si摩尔比的增加, 样品的除磷能力提高显著地。约束磷浓度为

2.16毫克/升当钙/ Si的摩尔比为2.2。

图2 示出了去除与不同样品给药磷。当剂量增加, 并在4000毫克/升, 得到最高的去除EF法fi ciency除磷EF法fi ciency得到改善。然后, 除磷EF法fi ciency几乎与样品给药的进一步增加保持稳定。相比较而言, CSH : 钙/硅 $\frac{1}{2}$ 2.2具有最高的除磷EF法fi ciency。约束磷浓度仅为2.16 mg / L和沉积物的质量为3750毫克。然而, CSH中的磷含量为Ca / Si的 $\frac{1}{2}$ 2.2仅为2.6%。样品的磷含量可能会因为除磷的循环得到加强。

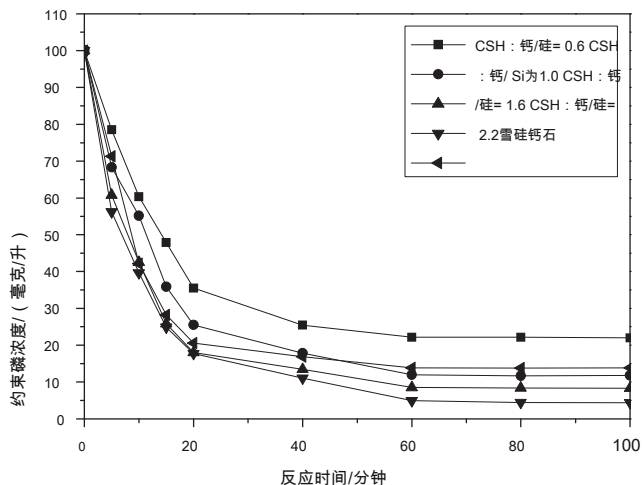


图1. 在约束磷浓度的反应时间FL uence。

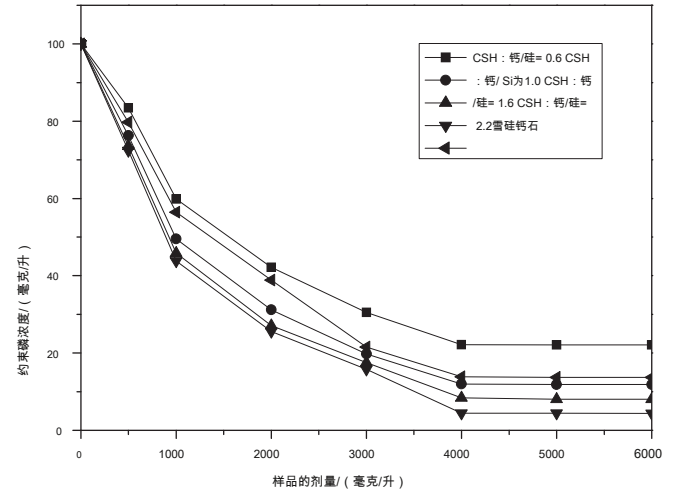


图2. 在样品的FL uence用量对约束磷浓度。

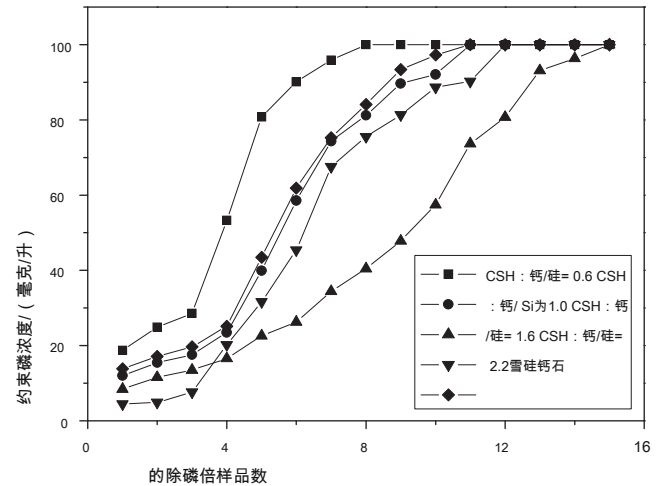
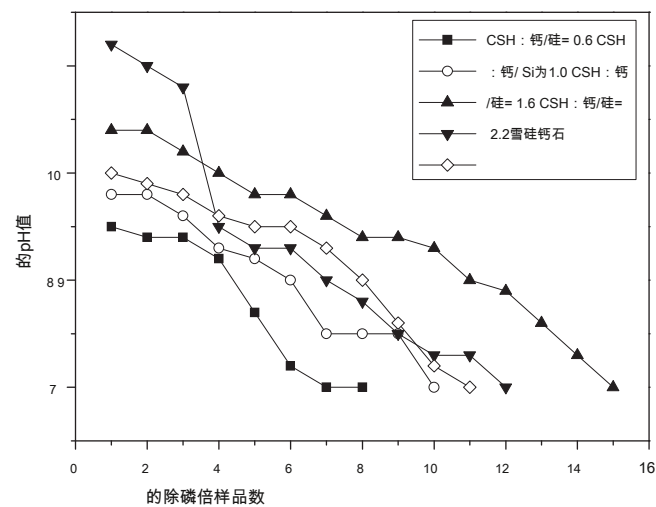


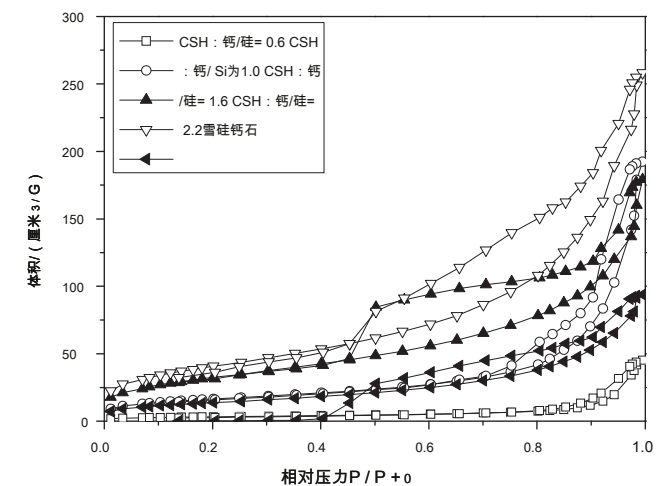
图3. 通过除磷的循环约束磷浓度的变化。

样品从除去合成溶液中分离, 然后添加到与初始磷浓度为100mg / L的合成溶液。示于约束磷浓度变化 图3。的Ca / Si的 : CSH的磷除去性能 $\frac{1}{2}$ 2.2第一个过程中保持良好的3倍, 以及第12次后停止。的Ca / Si的 : CSH的磷含量 $\frac{1}{2}$ 2.2是

14.10%, 而CSH的磷含量为Ca / Si的 $\frac{1}{2}$ 1.6达到了18.64%。CSH : 钙/硅 $\frac{1}{2}$ 1.6具有较高的磷回收性能CSH相比为Ca / Si的 $\frac{1}{2}$ 2.2。样品的除磷性能相关的pH值。用除磷倍延长, pH值下减少 (图4)。如所看到的, CSH : 钙/硅 $\frac{1}{2}$ 2.2促成了范围内的高的pH值 (pH值为 $\frac{1}{2}$ 9.8-10.2) 在第一个3次, 在第4时间急剧下降 (pH值 $\frac{1}{2}$ 8.5)。CSH : 钙/硅 $\frac{1}{2}$ 1.6可以维持高的pH值 (pH值 $\frac{1}{2}$ 8.5-9.5) 时间长 (10倍



图通过除磷的循环的pH值的变化4。



图上的样品5.氮吸附脱附等温线。

除磷)。这种情况是好处音响官方除磷的循环。

3.2. 多孔硅酸钙水合物的孔隙结构

在样品上氮吸附 - 脱附等温线示于 图5。结果表明吸附磁滞回线的现象。这意味着中孔或窄的间隙孔的样品存在 [24]。吸附在mesopore主要发生在中压区域 (0.4 < P/P₀ < 0.9)。在钙/ Si摩尔比的增加, 吸附磁滞回线的现象变得明显和吸附曲线增加。的Ca / Si的: CSH的规格音响C面区域 1/6, CSH: 钙/硅 1/1.0, CSH: 钙/硅 1/1.6, CSH: 钙/硅 1/2.2和雪硅钙石分别为11.91 ,

59.67 , 113.36 , 121.03和49.85米²/ 克。这些样品的孔隙体积分别为0.07 , 0.30 , 0.52 , 0.65 , 0.15厘米³/ 克, 相应。的Ca / Si摩尔的增加

比产生更小的孔径, 大的SPECI音响C面面积和孔体积。

雪硅钙石, CSH的表面结构为Ca / Si的 1/1.6 和CSH: 钙/硅 1/2.2通过FESEM观察检查和EDS分析 (图6)。与雪硅钙石, CSH相比: 钙/硅 1/1.6有一个正面连接的纤维状网络结构具有大量孔的。CSH: 钙/硅 1/2.2除有纤维状网络的网络结构庞大FLAKE结晶。EDS分析CON组fi Rmed指该雪硅钙石的粗糙表面, CSH: 钙/硅 1/1.6和CSH: 钙/硅 1/2.2主要由Ca和Si构成。的Ca / Si摩尔比为0.8, 分别为1.5和2.0。的材料的Ca / Si摩尔比合成之后降低由于部分Ca的损失 2p当网络滤波浆。因此, CSH的单除磷效率具有增加SPECI音响C面面积增加。

3.3. 钙动力学 2p 发布

实验表明, 钙 2p 浓度与钙/ Si摩尔比的增加 (增加的 图7)。钙的浓度 2p 从雪硅钙石, CSH释放为Ca / Si的 1/1.6和CSH: 钙/硅 1/2.2为2.10, 3.56, 4.91毫克/克。钙的实验能力 2p 发行是根据采用Avrami动力学模型方程 (方程绘制。 (2)) [25]。LN d 1 X b 1/4 KT n

哪里 k 是动力学常数, n 是固体的特性常数, t 是反应时间 (分钟) 和 X (X 1/4 C T / C MAX, C t 是时间浓度 T (毫克/升) 和 C 最大为最大 (毫克/升)) 的浓度是分数转换。特性不变 n 是0.9019。动力学常数是通过拟合确定的阿夫拉米动力学模型以从所获得的实验数据 图6 (表2)。高相关系数 ([R² 4 0.99) 表明, 该模型可以描述Ca 的法律 2p 释放良好。

如图 表2 , k 成为随着钙/ Si摩尔比。与SPECI音响C面区域结合 (S)

的材料, 之间的关系 k 和 小号 可以建立 (公式。 (3))。

$$k \propto 0.022 \text{ 小号 } 0.292 [R^2 \propto 0.9135]$$

根据式。 (3) , 样品的SPECI音响C面面积和Ca的速率 2p 发行人相互吻合。SPECI音响C表面面积和Ca的溶解浓度之间的关系 2p 通过代等式获得。 (3) 入式。 (2) 。

$$\text{LN } d 1 X b \propto 0.022 \text{ 小号 } 0.292 \text{ } \ddot{T} 0.9019$$

根据式。 (4) , 钙的浓度 2p 释放有关SPECI网络C面面积。该结果证实中FL的磷回收能力的Ca / Si摩尔比ence。的Ca / Si摩尔比的影响孔隙结构和Ca的容量 2p 发布。钙 2p 被释放更快由于较大SPECI音响C面面积。多孔结构提供了

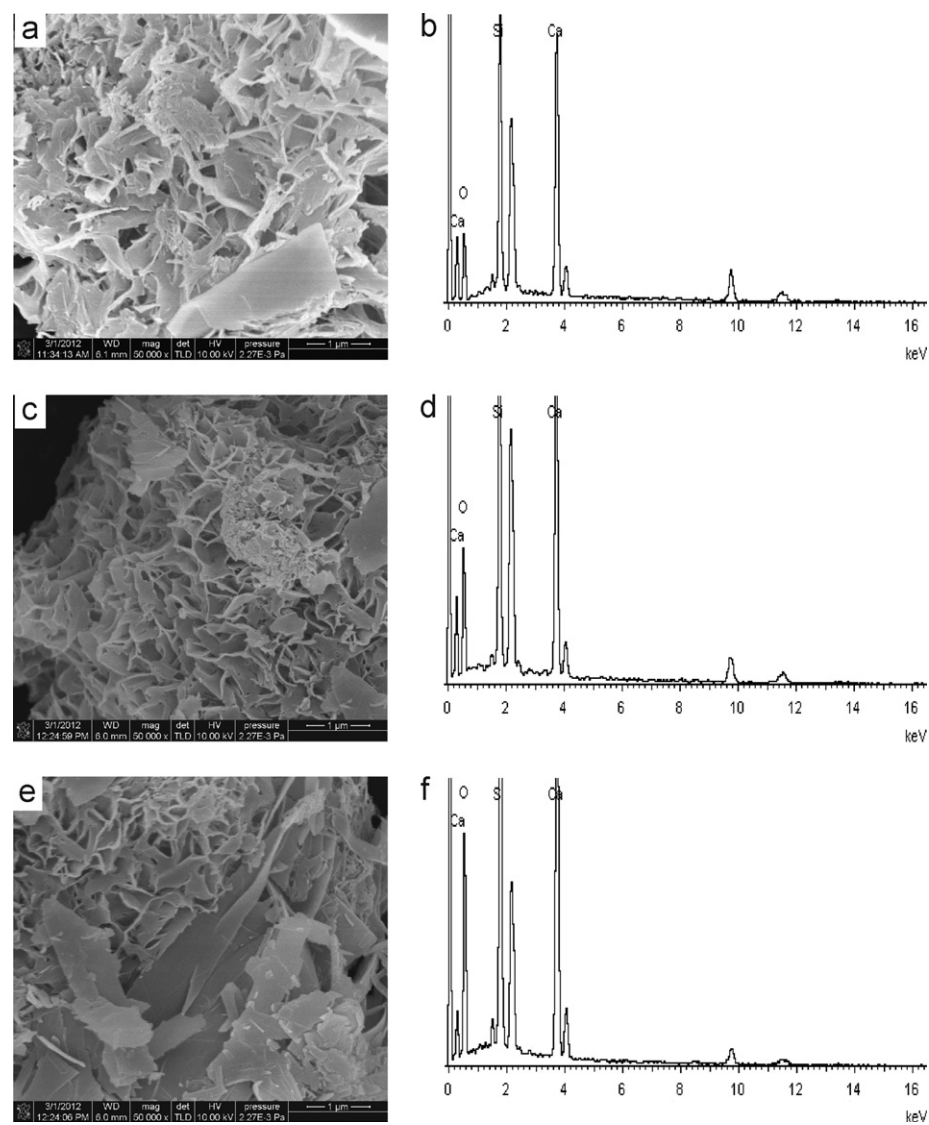


图6 FESEM观察和EDS分析。(一)雪硅钙石的表面上;(二)雪硅钙石的化学分析;(c)中的CSH表面为Ca/Si的 % 1.6;(d) CSH的化学分析 : 钙/硅 % 1.6;(e)中的CSH表面为Ca/Si的 % 2.2;和(f) : CSH的化学分析 : 钙/硅 % 2.2。

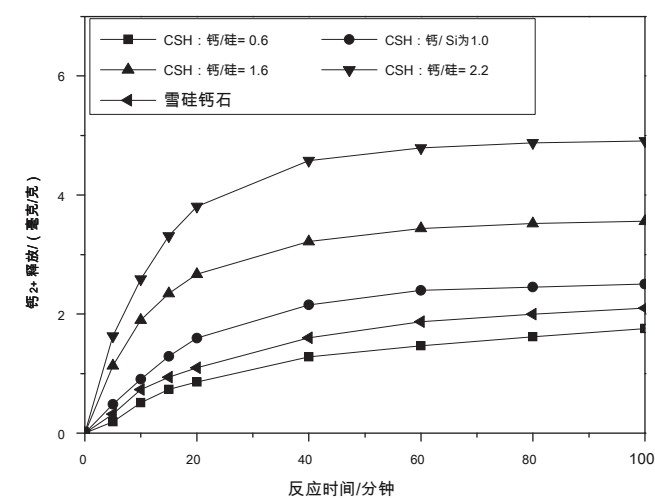


图7的Ca浓度_{2p}从样品中释放出来。

表2
相关方程和速率常数用于描述的Ca阿夫拉米动力学模型_{2p}发布。

样品	相关方程	k	[R ²]
CSH : 钙/硅 % 0.6	$\ln d + 1 \times b \times 0 : 0472 \uparrow 0 : 0010$	0.0472	0.9955
雪硅钙石	$\ln d + 1 \times b \times 0 : 0604 \uparrow 0 : 0010$	0.0604	0.9943
CSH : 钙/硅 % 1.0	$\ln d + 1 \times b \times 0 : 0741 \uparrow 0 : 0010$	0.0741	0.9933
CSH : 钙/硅 % 1.6	$\ln d + 1 \times b \times 0 : 0866 \uparrow 0 : 0010$	0.0866	0.9980
CSH : 钙/硅 % 2.2	$\ln d + 1 \times b \times 0 : 0966 \uparrow 0 : 0010$	0.0966	0.9991

局部条件以维持钙的高浓度_{2p}发布。相比CSH : 钙/硅 % 1.6与CSH : 钙/硅 % 2.2, 前者实际上已经较高的磷回收性能。所以钙的法律_{2p}释放的磷回收性能的关键。CSH : 钙/硅 % 1.6可以释放的Ca的合适的浓度_{2p}和OH到

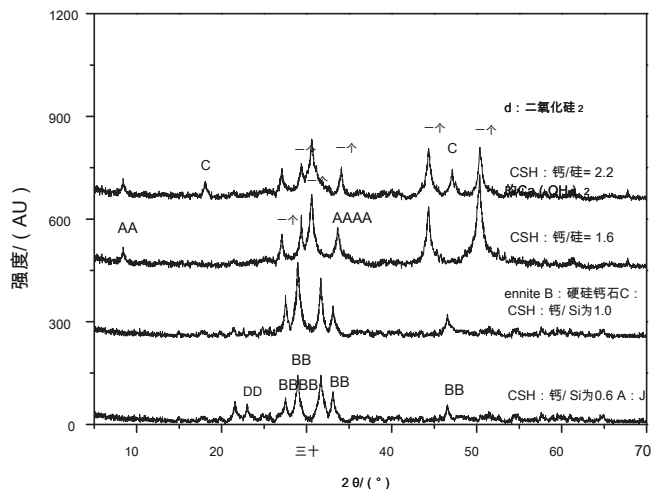


图8的X射线衍射 (XRD) 的样品的图案。

期间8.5-9.5维持pH值。磷酸盐在HPO的形式存在⁴²

在这些pH值的范围 [26]。

钙₂π, 哦 与HPO₄²⁻

形成局部条件与

高浓度。此条件为好处影响官方的形成羟基磷灰石随pH ¼ 8.5-9.5。该机制可以通过XRD进一步调查。样品的X射线衍射图案进行比较 (图8)。生产是硬硅钙石 (PDF卡23-0125, 化学式Ca₆Si₆O₁₇(哦)₂) 如果Ca / Si摩尔比为0.6 : 1和1 : 1。对于CSH: 钙/硅 ¼ 0.6的SiO₂的主峰₂分别出现在20.305 1和21.562 1。的Ca / Si的: 在CSH的主要峰 ¼ 1.6和CSH: 钙/硅 ¼ 2.2被分配到jennite (PDF卡18-1206; 式的Ca₆Si₆O₁₈(哦)₆H₂O; 理论的Ca / 1.5 Si摩尔比)。CSH的XRD图谱: 钙/硅 ¼ 2.2表明Ca的存在 (OH)₂。所形成的Ca的覆盖率 (OH)₂是按照基于FESEM观察结果良好 [27]。

该实验表明, jennite具有Ca的强能力₂π与硬硅钙石和雪硅钙石相比释放。低的Ca / Si摩尔比导致的白炭黑的盈余。因此, 在Si富集成材料的表面上的层和阻挡的Ca₂π

发布。随后, 材料的磷回收能力下降。Ca的形成 (OH)₂是由于碳化物的残余物具有高的Ca / Si摩尔比的过剩。CSH的单除磷EFfi ciency: 钙/硅 ¼ 2.2由于Ca的存在比其它样品好 (OH)₂。然而, 大量的钙₂π被释放, 如浸渍在合成液中的材料与磷酸根离子一样迅速进行反应。形成在短时间羟基磷灰石层, 并导致孔结构的阻塞。所以钙的能力₂π释放下降。

4. 结论

多孔硅酸钙水合物是由碳化物残基和白炭黑合成用动态水热法。的Ca / Si摩尔比在FL uence施加显着的上

多孔钙硅酸盐水合物的磷回收性能。的1.6多孔钙硅酸盐水合物将Ca / Si摩尔比是更适合于回收磷。多孔硅酸钙水合物可以回收磷与18.64 %的磷含量。

钙的法律₂π和OH 发行是磷回收EFfi ciency的关键。的钙/ Si摩尔比的变化导致了不同的孔结构。SPECI响响C表面面积的增加和钙的浓度的增加₂π发行人相互吻合。

通过XRD进一步分析表明, 两种情况影响了钙的法律₂π发布。在一方面, 低的Ca / Si摩尔比导致的Si的形成富集层。在另一方面, 钙 (OH)₂形成, 由于高的C a / Si摩尔比。

参考

- [1] K. Suzkui, Y.田中, K. Kuioda, K.黒田, D.花岛, Y.福本, T. kasuda, M.瓦基, 通过示范结晶反应器和鸟粪石堆积装置, 生物资源技术8 (2007) 1573年至1578年从猪的废水磷的去除和恢复。
- [2] YL杨, 李X., CX郭, 赵FW, F佳, EFfi ciency和除磷铁 - 锰复合氧化物, 化学研究的凝血的机制在中国大学2 (2009) 224-227。
- [3] YH宋, D. Donnert, U.伯格, GW彼得, R. Nueesch, 种子选择用于磷酸钙的结晶为磷回收, [环境科学19 (2007) 591-595。[4]陈XC, HN香港, DY吴, 王征, YY林, 磷酸盐去除和回收通过羟基磷灰石的结晶使用硬硅钙石作为晶种, 环境科学21 (2009) 575-580的。
- [5] VM伊丽莎白巴尔K., 受控鸟粪石结晶为从厌氧消化池侧流除磷, 中国水利资源1 (2001) 151-159。[6] YH宋, GW彼得, U.伯格, R. Nueesch, D. Donnert, Calcite-磷酸钙为磷回收, 光化63 (2006) 236-243的种子结晶。
- [7] JB刘烨XY, H.王, MK朱, 王B., H.颜, 该在通过水热法, 陶瓷国际29 (2003) 629-633合成羟基磷灰石的形态pH和温度的FL uence。
- [8] CR覃, AA兰德, A生化假说解释强化生物除磷生物响应于有机基材, 水研究11 (2011) 2758年至2766年。[9] P. Battistoni, P.帕, M. Prisciandaro, F.切基, 鸟粪石水晶殿补肾中药: 一个可行和可靠的方式到FI X磷在厌氧上清液, 水研究11 (2000) 3033-3041。[10] S.森古普塔, A.潘迪特, 从选择性去除的磷废水其回收作为固相肥料, 水研究45 (2011) 3318-3330组合。[11] P. Battistoni, A. Dangelis, P.帕, M. Prisciandaro, F.切基, 从实际厌氧上清液除磷鸟粪石结晶, 水研究9 (2001) 2167年至2178年。[12] A. Renman, G. Renman, 长期除磷由硅酸钙材料Polonite在废水渗透系统, 光化79 (2010) 659-664。
- [13] LE去巴山, Y.巴山, 在去除phos-最新进展从废水中phorus及其未来作为肥料 (1997-2003) 的使用, 水研究38 (2004) 4222-4246。[14]尹HB, Y.芸, 张YL, CX风扇, 从除磷由天然存在的, 富含钙的海泡石, 杂志危险材料198 (2011) 362-369的废水。

[15] LJ Westholm , 底物为除磷 - 潜在的苯并
 Ē网络连接TS进行现场污水处理？水研究40 (2006) 23-36

[16] L.鲍尔, K.彼得, D. Mavrocordatos , B. Wehrli , CA约翰逊
 钙矾石, 单硫酸盐, 以及水合硅酸钙, 水泥和混凝土研究34 (2004) 341-348的溶解 - 沉淀行为。

[17] JC杰弗里, JJ托马斯, 哈尔FW泰勒, HM詹宁斯Solubi-
 lity和硅酸钙水合物, 水泥和混凝土研究34 (2004) 1499至1519年的结构。

[18] SU Sezen, 世正SR蔡, CJ本摩尔, HR温克, Composi-
 硅酸钙水合物的周志武演进 (C-S-H) 结构通过X射线总的散射, 杂志美国陶瓷学会2 (2012) 79
 3-798的。

[19] IG理查森, 雪硅钙石/ jennite-和雪硅钙石/钙
 基于氢氧化物的型号为C-S-H的结构：适用于硅酸三钙的硬化糊剂, B- 硅酸二钙, 波特兰水泥, 和
 波特兰水泥与高炉矿渣, 偏高岭土, 或硅灰, 水泥和混凝土研究34 (2004) 1733至1777年的共混
 物。

[20] MQ栗, HX梁, 微多孔质球状粒子的形成
 动态水热法硅酸钙 (硬硅钙石) , 中国Particuology 3 (2004) 124-127。

[21] AAP曼苏尔, HS曼苏尔, 制备, 表征和
 在多孔钙硅酸盐水合物支架, 材料科学与工程C 30的 (2010) 288-294的生物活性涂层的细胞相容
 性。

[22] JP古斯塔夫森, A. Renman , G. Renman , K.轮询, 磷酸盐
 通过在滤池用于小规模 of 废水处理基于矿物的吸附剂除去, 水研究42 (2008) 189-197。[23] J.金
 , C. Vipulanandan , pH值, 硫酸钠和上的影响

 钙, 水泥和混凝土研究33 (2003) 621-627的EDTA滴定。

[24]张WS, HX王, JY叶, 孔结构及表面分形
 硅酸钙水合物的特性含有的有机大分子, [中国陶瓷学会12 (2006) 1497至1502年的 (在中国) 。

在钠硼解石的[25] N. Demirkiran, A. Kunkul , 溶解动力学
 高氯酸溶液, 国际杂志矿物加工83的 (2007) 76-80。

[26]刘Y. , 十生, YH东, YJ马, 高concentra-去除
 和灰磷酸盐由方解石：硫酸和pH的影响, 脱盐289 (2012) 66-71。

[27] E. Gallucci的, K.斯科维娜, 在氢氧化钙的结晶
 早期模型和普通水泥系统, 水泥和混凝土研究37 (2007) 492-501。