文章编号:1672 - 058X(2012)10 - 0061 - 07

钙硅摩尔比对硅钙石及磷结晶产品的影响*

石　磊,关　伟,王　颖,黄凌悦,高　铁
(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室,重庆 400045)

摘　要:以电石渣和白炭黑为原料合成硅钙石,并以硅钙石为晶种结晶,考察了不同钙硅摩尔比对硅钙石及磷结晶产品结构的影响;研究发现钙硅比的差异对硅钙石及磷结晶产品的影响较大,钙硅比为 1.75∶1 时合成羟基硅钙石与磷酸盐反应后的磷结晶产品主要为晶型异常的羟基磷灰石晶体,而其他几种钙硅比下的磷结晶产品主要为不同形式的磷酸钙,不同的钙硅比导致了硅钙石结晶程度的差异,影响了其反应活性,进而影响硅钙石释放 Ca^{2+} 和 OH^- 的能力,因此得到不同结构的磷酸钙及羟基磷灰石;钙硅比为 1.75∶1 的条件下合成的羟基硅钙石最有利于以结晶为羟基磷灰石的形式从废水中回收磷。

关键词: 结晶法;磷回收;钙硅摩尔比;羟基磷灰石;水化硅酸钙

中图分类号:X5;TB3　　**文献标志码:**A

磷既是一种不可再生的资源,又是引起水体富营养化的重要因素[1]。传统磷回收技术存在需投加大量药剂或磷回收产品不易资源化利用等问题[2,3],结晶法磷回收技术不仅能保护水资源而且能实现磷资源的回收,因此成为各国研究的重点[4,5]。结晶法主要是将废水的中磷以鸟粪石(MAP)[6]和羟基磷灰石(HAP)[7]的形式结晶,将结晶产物作为磷资源加以利用。MAP 法需要投入大量的镁源,因此在内陆地区无法实现工业化运行,现有的 HAP 法主要以雪硅钙石为晶种投加至含磷废水中,以 HAP 的形式从废水中回收磷[8],但雪硅钙石本身为一种矿石,其来源不够广泛,不易投入实际生产。

电石渣既是一种工业废渣,又是一种富含钙质的材料[9],用电石渣与硅质原料能够合成水化硅酸钙一类的硅钙石,其特点在于能够在含磷溶液中缓释出 Ca^{2+} 和 OH^- 与含磷溶液中的磷酸盐发生反应,生成的含磷产品羟基磷灰石晶体可以作为含磷矿石或磷肥加以利用。

硅钙石中钙质与硅质原料摩尔比例(简称钙硅比)的差异是影响磷结晶产品结构变化的关键因素[10],从而导致磷结晶产品的纯度产生差异,基于此原因,主要研究不同钙硅摩尔比对硅钙石与磷酸盐反应后的磷结晶产品结构的影响,建立硅钙石材料的钙硅比与磷结晶产品的结构之间的关系,探索以羟基磷灰石结晶形式从废水中回收磷为目的的硅钙石的研制条件,达到既解决磷对环境的污染问题又实现磷资源回收的目的。

收稿日期:2012 - 03 - 02;**修回日期:**2012 - 03 - 27.
* **基金项目:**国家水体污染控制与治理重大科技专项(2009ZX07315).

作者简介:石磊(1986-),男,重庆巴南人,硕士研究生,从事环境污染控制理论和技术、环境污染治理功能材料研发及应用技术研究.

1 试验方法

1.1 试验机理分析

白炭黑属于非晶态二氧化硅,无毒、不会造成二次污染,具有多孔性,且水热稳定性好,能够使水热合成在较低的温度下进行,其表面的 Si-OH 基团具有很强的活性,易于与其周围离子键合而起到补强作用。电石渣的主要成分是 CaO,其特点是与 SiO_2 在水热反应条件下生成的水化硅酸钙能够在水中溶出 Ca^{2+} 和 OH^-,Ca^{2+} 可以结合磷酸根形成磷酸盐,碱性条件则对磷酸盐结晶有利,硅原子能够作为硅质骨架使结晶产物附着其上。因此,将电石渣和白炭黑作为钙质和硅质原料,通过水热合成反应生成水化硅酸钙作为富集磷的晶种诱导结晶,晶种的引入可降低结晶所需的活化能,减少结晶反应时间[11],将晶种投入含磷溶液中,晶种在溶液中逐渐释放出 Ca^{2+} 和 OH^-,与溶液中的磷酸根离子反应,在晶种表面不断结晶,水化硅酸钙晶种在回收磷的同时,逐渐形成磷结晶产品羟基磷灰石晶体,同时 Ca^{2+} 可以直接与磷酸盐反应,生成磷酸钙沉淀。其主要化学反应方程式如下:

$$5Ca^{2+} + OH^- + 3HPO_4^{2-} \rightarrow Ca_5(PO_4)_3(OH)\downarrow + 3H^+$$

$$3Ca^{2+} + 2HPO_4^{2-} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 2H^+$$

1.2 试验原料与试剂

白炭黑:由市面购买,二氧化硅含量 95% 以上,颗粒呈球状,球体直径 45 μm 左右,大小均匀。将原料白炭黑在 450 ℃下灼烧 4 h 去除结晶水及杂质,冷却后放入密封袋中备用。

电石渣:取自重庆市长寿化工厂,灰白色,呈粉末状,电石渣的化学成分如表 1 所示。将原料电石渣经 400 ℃煅烧保温 2 h 后冷却至室温,研磨过 200 目筛,放入密封瓶中备用。

表 1 电石渣的化学成分

化学成分	CaO	SiO_2	Al_2O_3	SO_2	MgO	Fe_2O_3	SrO	H_2O
含量/%	79.34	3.57	2.14	1.22	0.62	0.21	0.26	12.64

磷酸二氢钾:取自重庆博艺化学试剂有限公司,为分析纯。

1.3 硅钙石制备试验方法

将电石渣与白碳黑分别按 CaO 与 SiO_2 摩尔比例为 1∶1 ~2∶1 进行配置,水与固相的质量比为 30∶1 配制浆料,强力搅拌 30 min 后,加入反应釜中,升温至 220 ℃,升温速率为 2 ℃/min,保温 6 h 进行动态水热合成反应,升温阶段搅拌速率为 250 r/min,保温阶段搅拌速率为 80 r/min。反应完成后自然冷却至室温,得到硅钙石活性浆料,取出浆料后过滤,在 105 ℃下干燥,即得到粉末状硅钙石材料。

1.4 结晶性能分析方法

以磷酸二氢钾配制试验所用的容量为 150 mL、含磷量为 500 mg/L 的含磷溶液,分别称取 0.6 g 不同钙硅比的硅钙石材料于溶液中,在 20 ℃下恒温振荡 24 h,之后将样品进行过滤、烘干,即得到不同钙硅比下硅钙石材料与磷酸盐反应后呈粉末状的产品。

硅钙石材料和磷结晶产物的结晶性能由 *X* 射线衍射仪(日本理学电机株式会社,D/Max -1200,铜靶,管

压 40 kV，管流 30 mA，扫描速率 4 °/min，步长 0.02°）、TESCAN 可变电子真空扫描电子显微镜（捷克，TESCAN VEGAII LMU）和 IR Prestige-21FT-红外光谱仪（日本 Shmadzu 公司，分辨率 4 cm^{-1}，扫描 40 次）进行表征。借助 MDI Jade5 以及 Origin7.5 软件程序对表征结果进行拟合、分析。

2　结果与讨论

2.1　元素组成分析

不同钙硅比下硅钙石材料及磷结晶产品的元素组成由电子能谱（EDS）测定得到，测定结果见表 2、表 3。由表 2 可知，在钙硅比为 1.75∶1 时，硅钙石材料中钙元素的含量最高，结合表 3 分析可知，硅钙石与磷酸盐反应后的产物中磷元素含量较各水平最高，说明在该钙硅比值下合成的硅钙石材料，其 Ca^{2+} 和 OH^- 缓释能力较强，能够较为充分的与磷酸盐发生反应，生成含磷量较高的产品。而其他钙硅比下的磷回收产品中磷含量较少，分析原因主要由于随着钙硅比的变化，硅钙石层间存在的 Ca^{2+} 和 OH^- 也会产生差异，影响硅钙石中的缺陷，而晶体的生长行为和材料的反应性与缺陷关系密切[12]，因此影响了硅钙石的反应活性。

表 2　不同钙硅比下硅钙石材料的 EDS 测定结果　%

钙硅比	O	Si	Ca	总的
1∶1	54.66	21.53	23.81	100.00
1.25∶1	50.22	21.16	28.62	100.00
1.5∶1	49.45	21.95	28.60	100.00
1.75∶1	47.37	19.06	33.57	100.00
2∶1	52.18	16.12	31.70	100.00

表 3　不同钙硅比下磷结晶产品的 EDS 测定结果　%

钙硅比	O	Si	P	Ca	总的
1∶1	51.41	18.69	7.80	22.10	100.00
1.25∶1	46.66	14.54	8.42	30.38	100.00
1.5∶1	46.95	20.67	6.59	25.79	100.00
1.75∶1	42.57	11.60	13.13	32.70	100.00
2∶1	52.65	12.80	5.38	29.17	100.00

2.2　*X* 射线衍射分析

不同钙硅比下硅钙石材料和磷结晶产品的 *X* 射线衍射（XRD）图谱见图 1 和图 2，其物相分析见表 4。钙硅比为 1.75∶1 时所合成的羟基硅钙石与磷酸盐反应后，形成了羟基磷灰石晶体，根据羟基磷灰石的化学式推算，其钙磷的理论摩尔比值为 2.15，结合 EDS 测定结果可知，比例下磷产品中钙磷的摩尔比值为 1.95，低于羟基磷灰石的钙磷理论摩尔比值，说明羟基硅钙石具有释放 Ca^{2+} 与碱度的能力，Ca^{2+}、OH^- 与磷酸根离

子的结合较好,Ca^{2+} 的利用率较高。在钙硅比为 1.5∶1 时,生成的磷回收产品中同样含有羟基磷灰石晶体,结合 EDS 测定结果可知,该比例下磷回收产品中钙磷的摩尔比值为 4.30,高于羟基磷灰石的钙磷理论摩尔比值,说明硅钙石材料未能完全释放 Ca^{2+} 与磷酸盐发生反应,反应后的产物除了羟基磷灰石以外还含有未参与反应的雪硅钙石成分,分析原因是因为反应生成的羟基磷灰石晶体会逐渐包覆在硅钙石材料表面,使硅钙石材料内部的 Ca^{2+} 不能与磷酸盐接触,因此硅钙石材料内部的部分成分仍以雪硅钙石的形式存在。钙硅比为 1∶1、1.25∶1 和 2∶1 时生成的磷回收产品主要以磷酸盐的各种形式存在,分析原因是因为钙硅比的不同,导致了硅钙石的结晶程度存在差异,影响其表面固体碱量,进而影响了硅钙石材料释放碱度的能力。

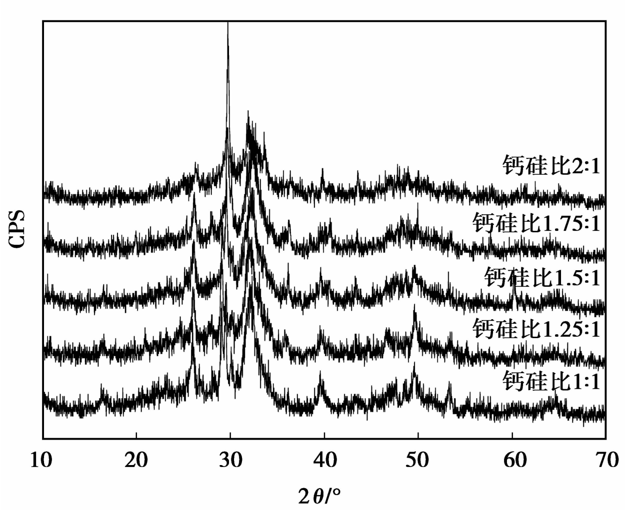


图 1　不同钙硅比下硅钙石材料的 XRD 图谱

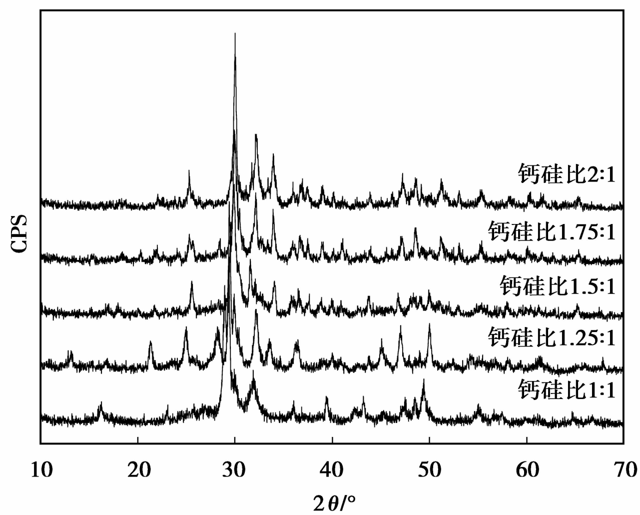


图 2　不同钙硅比下磷结晶产品的 XRD 图

表 4　不同钙硅比下硅钙石材料与磷结晶产品的物相分析

		1∶1	1.25∶1	1.5∶1	1.75∶1	2∶1
硅钙石材料	主要物质	硅酸钙	硬硅钙石	雪硅钙石	羟基硅钙石	硅酸二钙
	化学式	$CaSiO_3$	$Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$	$Ca_{2.25}(Si_3O_{7.5}(OH)_{1.5})(H_2O)$	$Ca_6Si_2O_7(OH)_6$	Ca_2SiO_4
	PDF 卡片	72－2284	23－0125	83－1520	46－1285	29－0369
	特征衍射峰	29.50°	29.12°	29.17°	29.66°	32.06°
	位置	29.10°	31.99°	29.60°	43.50°	31.90°
		49.58°	35.80°	31.96°	49.94°	39.84°
磷回收产品	主要物质	磷酸氢钙	磷酸氧钙	羟基磷灰石	羟基磷灰石	磷酸钙
	化学式	$CaHPO_4$	$Ca_4O(PO_4)_2$	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	$Ca_2(PO_4)_3$
	PDF 卡片	77－0128	25－1137	09－0432	86－0740	86－1585
	特征衍射峰	26.52°	29.58°	31.74°	33.83°	34.10°
	位置	30.06°	25.18°	32.26°	32.12°	53.20°
		25.65°	28.52°	25.72°	47.16°	44.11°

2.3　红外光谱分析

钙硅比为 1.75∶1 时硅钙石及磷结晶产品的红外光谱显示,硅钙石在 3 460 cm^{-1} 处出现了 OH^- 的吸收

峰，在 1 200、453 和 970 cm^{-1} 处分别出现了 Si-O-Si 的伸缩、弯曲和反对称振动峰，说明磷结晶产品的晶型较为异常，同时说明该物质具有水化硅酸钙的特征峰产生，硅钙石与磷酸盐反应后，在 1 033、602、565 和 472 cm^{-1} 处出现了吸收峰，这些峰是 PO_4^{3-} 的特征峰，同时 872 cm^{-1} 处出现 HPO_4^{2-} 吸收峰，在 1 640 cm^{1} 处出现了 –OH 吸收峰[13]，证明在硅钙石表面覆盖有羟基磷酸盐，此结论符合 XRD 的分析。而其他几种钙硅比下的硅钙石虽然有 OH^- 和 Si-O-Si 的特征峰产生，与磷酸盐反应后的产物中也出现了 PO_4^{3-} 的吸收峰，但未出现 –OH 和 HPO_4^{2-} 吸收峰，说明不同的钙硅比影响了水热合成反应后形成的水化硅酸钙或硅酸钙类硅钙石的类型，导致他们的供碱能力不同，由试验机理分析可知，在没有 OH^- 或 OH^- 较少的条件下，Ca^{2+} 与磷酸根离子反应的产物主要是磷酸钙沉淀，而不是羟基磷灰石晶体。

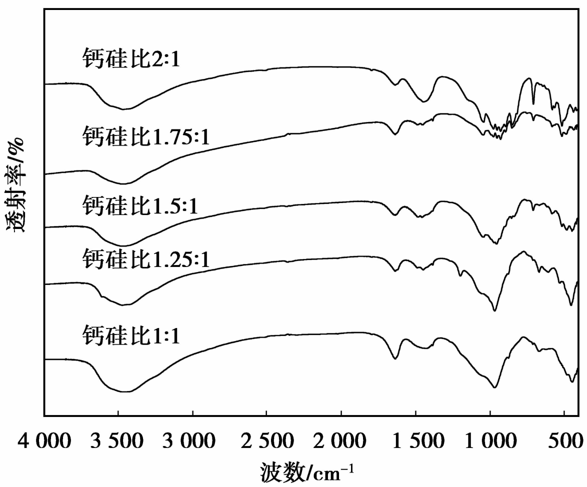


图 3　不同钙硅比下硅钙石材料的红外光谱

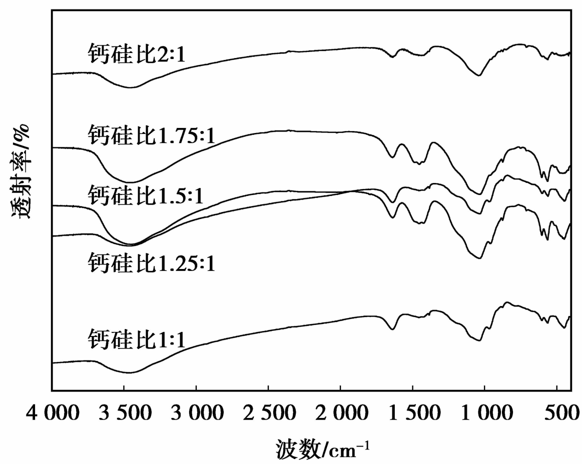
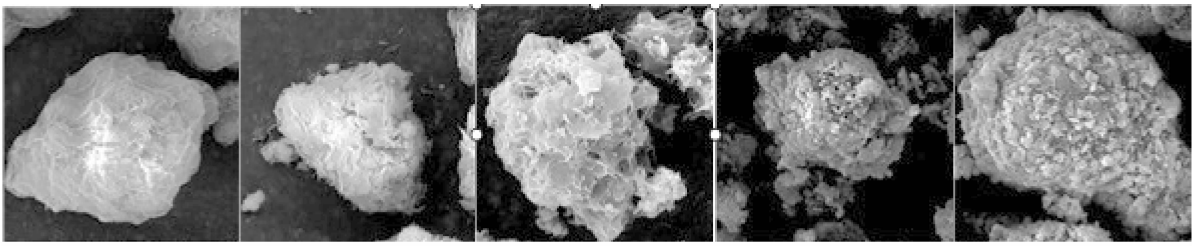


图 4　不同钙硅比下磷结晶产品的红外光谱图

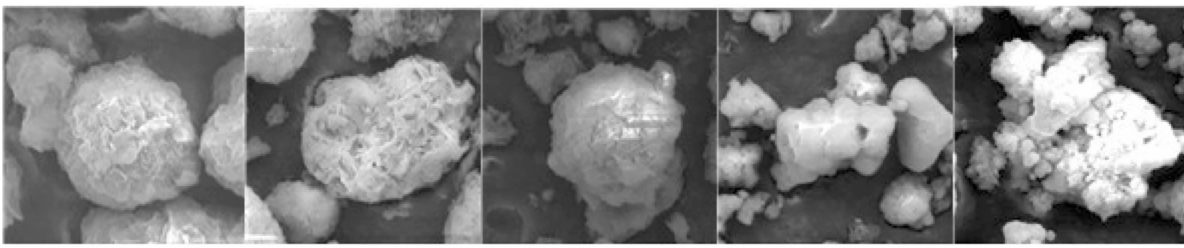
2.4　扫描电镜分析

不同钙硅比下合成硅钙石材料的扫描电镜（SEM）见图 5。由图 5 可知，不同钙硅比下合成的硅钙石材料形貌不同，图 5（a）、（b）、（e）中的 3 种物质结构较为密实，不利于释放出钙离子与溶液中的磷酸盐反应，图 5（c）中的物质结构过于疏松，容易使钙离子大量、快速溶出，不能起到缓释的效果，图 5（d）中的物质结构疏密有秩，既具有骨架结构，又有微孔分布，能够使 Ca^{2+} 在溶液中缓慢释放，起到持续与磷酸盐反应的作用[14]，这与试验机理分析相符。不同钙硅比下磷结晶产物的 SEM 见图 6。图 6（a）、（b）、（e）中的 3 种物质在与磷酸盐反应后的外观形貌与反应之前硅钙石材料的外观形貌相比变化不大，说明在硅钙石材料表面没有形成明显的结晶产物。图 6（c）和图 6（d）中的物质在与磷酸盐反应前后的形貌变化较大，图 6（c）中的物质结构较为密实，参照 XRD 的分析，图 6（c）中的物质含有羟基磷灰石成分，但由元素组成分析可知该物质中的磷元素含量较少，分析原因是因为在反应前期羟基磷灰石较快的包覆在硅钙石表面，阻塞了硅钙石的孔隙结构，使硅钙石内部的 Ca^{2+} 和 OH^- 无法与溶液中的磷酸盐接触。图 6（d）中有大量絮状的物质产生，结合元素组成分析可知，硅钙石与磷酸盐反应后在其表面覆盖了含磷物质，参照 XRD 的分析，该物质含有羟基磷灰石晶体成分，根据红外光谱分析，生成的羟基磷灰石晶体存有异常，因此在 SEM 中看到的为絮状结构物质。



(a)钙硅比为1:1 (b)钙硅比为1.25:1 (c)钙硅比为1.5:1 (d)钙硅比为1.75:1 (e)钙硅比为2:1

图5　不同钙硅比下硅钙石材料的SEM图



(a)钙硅比为1:1 (b)钙硅比为1.25:1 (c)钙硅比为1.5:1 (d)钙硅比为1.75:1 (e)钙硅比为2:1

图6　不同钙硅比下磷结晶产品的SEM图

3　结　论

通过对硅钙石材料以及磷结晶产品的表征分析发现,不同的钙硅比导致了硅钙石结晶程度的差异,影响了其反应活性,进而影响硅钙石释放Ca^{2+}和OH^-的能力。钙硅比为1.75∶1的条件下合成的羟基硅钙石具有释放Ca^{2+}和OH^-的能力,在含磷溶液中能够生成羟基磷灰石晶体,且产品的磷含量较高。而其他几种硅钙比下合成的硅钙石与磷酸盐的反应产物为不同形式的磷酸钙,且产品的磷含量较低。因此,钙硅比为1.75∶1的条件下合成的羟基硅钙石最有利于以结晶为羟基磷灰石的形式从废水中回收磷。

参考文献:

[1] SUZKUI K, TANAKA Y, KUIODA K, et. al. Removal and recovery of phosphorous from swine wasterwater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(8): 1573-1578

[2] 赵桂瑜,周琪,谢丽. 钢渣吸附去除水溶液中磷的研究[J]. 同济大学学报, 2007, 35(11): 1510-1514

[3] PLANT L J. Precipitation of calcite in the presence of inorganic phosphate[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 20(3): 143-153

[4] CHEN X C, KONG H. Phosphate removal and recovery through crystallization of hydroxyapatite using xonotlite as seed crystal[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21: 575-580

[5] YONGHUI S, PETER G W. Calcite-seeded crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery[J]. Chemosphere, 2006, 63: 236-243

[6] MUNC H. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams[J]. Wat. Res, 2001, 35(1): 151-159

[7] NATHALIE B. Phosphorus removal from wastewater by mineral apatite[J]. Water Research, 2006, 40: 2965-2971

[8] BERG U, DONNERT D, EHBRECHT A, et al. Active filtration" for the elimination and recovery of phosphorus from waste water

[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects,2005,265(1) :141-148

[9] 刘飞,曾令可,曹建新,等. 基于电石渣的硬硅钙石晶须的制备与表征[J]. 人工晶体学报,2010,39(2):416-421

[10] JIANXIN C,FEI L Q,LIN Y Z. Hydrothermal synthesis of xonotlite from carbide slag[J]. Progress in Natural Science,2008,18(9):1147-1153

[11] CORRE K S,JONES E,HOBBS P,et al. Struvite crystallisation and recovery using a stainless steel structure as a seed material [J]. Water Research,2007,41(11):2449-2456

[12] 冯守华. 无机固体功能材料的水热合成化学[J]. 化学通报,2007(1):2-7

[13] 杨南如,岳文海. 无机非金属材料图谱手册[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,2000:312-313

[14] 李信勇,张勇,王晓燕,等. 提高料浆中羟基磷灰石的固相含量的研究[J]. 功能材料. 2003,34(2):226-228

Effect of Ca/Si Molar Ratios on Structure of Calcium Silicate Hydrates Mineral and Product of Phosphorus Crystallization

SHI Lei, GUAN Wei, WANG Ying, HUANG Ling-yue, GAO Yi

(Key Laboratory for Eco-Environment of Three Gorges Reservoir Region of Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: Calcium silicate hydrate mineral was synthesized by carbide slag and silica white and was crystallized by taking calcium silicate hydrate mineral as crystal, and the effect of different Ca/Si molar ratios on calcium silicate hydrate mineral and the structure of phosphorus crystallization product was examined. Research showed that the difference of Ca/Si molar ratios had big influence on calcium silicate hydrate mineral and phosphorus crystallization products, that with Ca/Si molar ratio of 1.75:1, main phosphorus crystallization products were hydroxyapatite crystals with abnormal crystal form after synthesized hydroxyapatite reacted with phosphate, however, phosphorus crystallization products under other types of Ca/Si molar ratios were calcium phosphate with different forms, that different Ca/Si molar ratios led to the differences in crystallization level of calcium silicate hydrate mineral, whose reactive activity was affected and its Ca^{2+} and OH^- releasing capacity was further affected, as a result, calcium phosphate and hydroxyapatite with different structures were obtained. Under the condition of Ca/Si molar ratio of 1.75:1, the synthesized hydroxy-calcium silicate hydrate mineral is mostly conducive to crystallization in the form of hydroxyapatite for phosphate recovery from wastewater.

Key words: crystallization; phosphorus recovery; Ca/Si molar ratio; hydroxyapatite; calcium silicate hydrate mineral

责任编辑:田　静