

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0591

张芳, 穆浩荣, 郭慧芳, 等. 2014. 利用浊度分析法研究硅酸对磷酸钙沉淀的影响[J]. 环境科学学报, 34(9): 2292-2297

Zhang F, Mu H R, Guo H F, et al. 2014. Study of the effect of silicic acid on the precipitation of calcium phosphate by turbidity analysis[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(9): 2292-2297

## 利用浊度分析法研究硅酸对磷酸钙沉淀的影响

张芳, 穆浩荣, 郭慧芳, 白淑琴\*

内蒙古大学环境与资源学院, 呼和浩特 010021

收稿日期: 2013-11-22 修回日期: 2014-01-17 录用日期: 2014-01-18

**摘要:** 磷酸钙沉淀法是从污水中回收磷的最常用的方法之一. 本文通过测定溶液浊度的方法研究了钙磷比为 2:1 的条件下 pH 和硅酸对磷酸钙沉淀的影响. 结果发现, pH 低于 6 时, 短时间内溶液中不能形成磷酸钙沉淀; 而 pH 大于 7 时, 溶液中迅速生成磷酸钙沉淀, 且随 pH 的增加沉淀速度变大. XRD 谱图表明, pH=7 或 8 时都生成热力学最稳定的羟基磷酸钙沉淀.  $7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  单硅酸的存在使生成的磷酸钙溶液的初始浊度从 10 NTU 增加到 20 NTU, 使磷酸钙沉淀速度加倍, 说明单硅酸能促进磷酸钙的沉淀速度. 而聚硅酸使溶液初始浊度从 10 NTU 降低到 0 NTU, 抑制了磷酸钙的沉淀速度, 表明不同形态的硅酸对磷酸钙的沉淀速度有不同的影响. XRD 谱图表明, 硅酸存在时, 溶液中除了生成羟基磷酸钙外, 还生成其他类型的磷酸钙.

**关键词:** 磷酸钙沉淀; 硅酸; 浊度; XRD 分析; 抑制作用

文章编号: 0253-2468(2014)09-2292-06 中图分类号: X703 文献标识码: A

## Study of the effect of silicic acid on the precipitation of calcium phosphate by turbidity analysis

ZHANG Fang, MU Haorong, GUO Huifang, BAI Shuqin\*

College of Environment and Resources, Inner Mongolia University, Hohhot 010021

Received 22 November 2013; received in revised form 17 January 2014; accepted 18 January 2014

**Abstract:** Precipitation of calcium phosphate is one of the most common methods to remove phosphate from wastewater. The effects of pH and silicic acid on the precipitation of calcium phosphate were investigated under the Ca/P = 2 by turbidity analysis method. When the pH was less than 6, the precipitation of calcium phosphate didn't occur in a short period. When the pH was more than 7, the precipitation of calcium phosphate occurred immediately, and the precipitation rate of calcium phosphate was increased with the increasing of pH. The XDR spectra showed that the precipitate species of calcium phosphate were hydroxyl calcium phosphate, which was thermodynamically most stable species. The initial turbidity of solution was increased from 10 NTU to 20 NTU in the presence of  $7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  monosilicic acid, suggesting that the precipitation rate was promoted two times by monosilicic acid. However, the presence of polysilicic acid decreased the initial turbidity of solution from 10 NTU to zero and inhibited the rate of precipitation. This facts show that the different forms of silicic acid play different roles in the precipitation rate of calcium phosphate. According to the XRD patterns of precipitates, which generated under presence of silicic acid system, the precipitate includes hydroxyl calcium phosphate and other calcium phosphate species under the presence of silicic acid condition.

**Keywords:** precipitation of calcium phosphate; silicate; turbidity; XRD analysis; inhibition

### 1 引言 (Introduction)

随着工业的迅速发展, 含有氮磷等营养物的废水越来越多地排入江河湖海, 引起环境水体的富营

养化, 导致海域赤潮频繁发生. 其中, 污水中磷元素对水体富营养化的贡献远远大于氮元素 (郝晓地等, 2009; Guo et al., 2011; Qu et al., 2010), 且水体中的磷主要以难溶性磷酸盐、有机磷化合物或可溶

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 21066006); 内蒙古自治区自然科学基金 (No. 2014MS0202)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21066006) and the Natural Science Foundation of Inner Mongolia (No. 2014MS0202)

作者简介: 张芳 (1990—), 女, E-mail: zhangfang0318@126.com; \* 通讯作者 (责任作者), E-mail: baishuqin2000@yahoo.com.cn

Biography: ZHANG Fang (1990—), female, E-mail: zhangfang0318@126.com; \* Corresponding author, E-mail: baishuqin2000@yahoo.com.cn

性磷酸盐的形态存在.磷是一种不可再生的有限资源,也是生产活动中重要的化工原料和农业原料.在自然界中,几乎不存在磷的自然循环途径,其基本转移路径属于起始于陆地、终止于海底的直线式运动,以至于陆地磷资源奇缺(郝晓地等,2010; Adam *et al.*, 2009; Petzet *et al.*, 2012).因此,磷的可持续利用问题越来越受到世界各国政府的高度重视.在污水处理过程中,为控制水体富营养化,常常进行脱氮除磷,使污水中氮磷含量减少.如果把除磷工艺和磷的回收工艺相结合,就可以从废水中回收磷资源,这样既能控制水体富营养化现象,又能达到磷元素的循环使用目的.目前,从废水中回收磷的方法主要有吸附/解析法、化学沉淀法、微生物处理法等(Yagi *et al.*, 2012; 郝晓地等, 2008; Zimmermann *et al.*, 2009).其中,化学沉淀法是利用传统的化学方法,以磷酸盐的形式将水体中的磷沉淀,再从水体中分离回收的方法.而磷酸盐沉淀反应的速度与反应温度、浓度、pH 和共存物质有关.由于水体中所含成分不同,应用沉淀法回收磷的产物有所不同(陈瑶等,2007).其中,从污水中回收磷最常见的方法是生成羟基磷酸钙或者鸟粪石(Chen *et al.*, 2009; Song *et al.*, 2006; Berg *et al.*, 2005).高英等(2007)研究了溶液条件对沉淀法回收磷的影响,发现碳酸根和腐殖质会抑制磷酸钙沉淀反应.冈野建二等研究发现,用无定形硅酸钙除磷相比传统的氯化钙和氢氧化钙具有良好的沉降性、过滤性及脱水性(Okano *et al.*, 2013).

硅酸是水体中普遍存在的物质,是地球表层和 水体长期接触(或地表岩石风化)后溶解在水中的成分.天然水中的硅酸浓度大约为  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  左右,主要以可溶性单硅酸( $\text{Si}(\text{OH})_4$ )的形式存在(Iler, 1979).工业用水一般都是天然水,含有一定浓度的可溶性硅酸,在工业用水的循环使用过程中,由于水的自然蒸发,溶解在水中的硅酸(还有其它的电解质)被浓缩,在一定的条件下达到过饱和并形成聚硅酸或其它无机盐沉淀.由于硅元素属于无毒元素,在水处理过程中很少有人测定其含量,但工业用水中至少含有与天然水一样浓度的硅酸.就像碳酸根会抑制磷酸钙沉淀反应一样,硅酸的存在有可能对磷酸钙沉淀反应产生一定的影响,因此,研究硅酸对沉淀法回收磷的影响具有一定的必要性.目前,从水体中回收利用磷酸的研究很多,但有关硅酸对磷酸钙沉淀的影响研究还未见报道.基于此,本

文通过研究废水中共存的硅酸对磷酸钙沉淀过程的影响,探讨从废水中回收磷的条件,以期为废水除磷回收磷工艺的优化提供科学依据.

## 2 实验部分(Experimental)

### 2.1 试剂和相关溶液的制备

实验用的所有试剂均为分析纯.用超纯水分别溶解硝酸钙和磷酸二氢钠固体,分别配置了  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硝酸钙和磷酸二氢钠溶液作为钙源和磷酸根源的储备溶液.用同样方法配制  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硅酸钠储备溶液时,为保持溶液中的硅酸以单硅酸的形式存在,加入一定量的氢氧化钠溶液,使溶液中氢氧化钠的最终浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### 2.2 聚硅酸的制备

配置  $500 \text{ mL}$  浓度为  $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的硅酸溶液,置于磁力搅拌器(HJ-6型)上搅拌,再用稀酸调其 pH 为 8,继续搅拌 12 h.

### 2.3 不同条件下磷酸钙的沉淀

2.3.1 不同 pH 对磷酸钙沉淀速度的影响 准备 3 份  $150 \text{ mL}$  浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液,置于磁力搅拌器上搅拌的同时,用  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液分别调制 pH 为 6、7、8,再分别加入浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液  $300 \text{ mL}$  继续搅拌.按一定的时间间隔取出混合溶液,在波长  $600 \text{ nm}$  的条件下用紫外可见分光光度计(Alpha-1506)对其浊度进行测定.等反应达到平衡后,用  $0.45 \mu\text{m}$  的滤膜过滤浑浊液得到滤渣,将滤渣自然干燥后用 XRD 检测仪(Rigaku RINT 2100)在  $\text{CuK}\alpha$  ( $40 \text{ kV}$ ,  $20 \text{ mA}$ ) 条件下进行测定.

2.3.2 硅酸对磷酸钙沉淀的影响 为研究硅酸对磷酸钙沉淀的影响,在磷酸钙形成的过程中加入不同浓度的硅酸(单硅酸或聚硅酸),通过测定溶液浊度的变化,研究不同形态的硅酸对磷酸钙形成的影响.

单硅酸影响实验:在  $100 \text{ mL}$  浓度为  $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液中加入不同浓度的单硅酸溶液  $100 \text{ mL}$ ,用  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH(或 HCl)溶液将 pH 调至期望值;然后再加入  $0.012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液  $250 \text{ mL}$ ,继续搅拌.按一定的时间间隔取出混合溶液,在波长  $600 \text{ nm}$  的条件下对其浊度进行测定.

聚硅酸影响实验:为采用同样聚合度的聚硅酸,在实验 2.2 节中预先制备了聚硅酸溶液.为保证

不同溶液中磷酸二氢钠和硝酸钙的最终浓度相同,随着加入的聚硅酸体积的变化,所加入的初始磷酸二氢钠和硝酸钙的浓度有所变化.等反应达到平衡后,用  $0.45\ \mu\text{m}$  的滤膜过滤浑浊液得到滤渣,用同样的方法对滤渣进行 XRD 测试.图 1 为具体实验步骤.

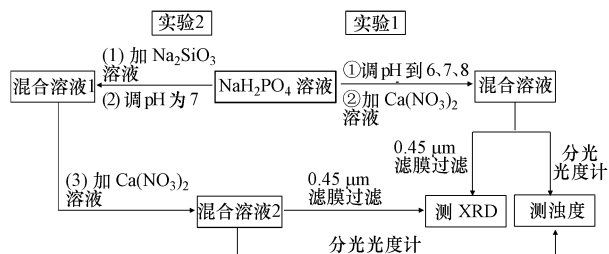


图 1 具体实验步骤示意图  
Fig.1 Specific experimental procedure

### 3 结果与讨论 (Results and discussion)

#### 3.1 不同 pH 对磷酸钙沉淀速度的影响

根据回收磷工艺的不同,采用不同的 pH 范围研究其对磷酸钙沉淀速度的影响.化学处理法中,铝盐、铁盐和钙盐沉淀法回收磷的最佳 pH 范围分别是 5.0~8.0、4.5~5.0 和 10.5 以上 (Boisvert *et al.*, 1997; Hsu, 1976; Angel, 1999).另外, pH 的大小也影响硅酸的存在状态,当  $\text{pH}<8$  时,硅酸以单硅酸分子 ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) 的形式存在;而  $\text{pH}>8$  时,硅酸分子开始电离,产生硅酸根离子 ( $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ ) (Iler, 1979).考虑到生物处理废水的条件是中性,硅酸以分子状态存在的 pH 也为中性等现象,因此,本实验选择了 pH 在中性附近进行.根据磷酸钙的分子式,本文选择了钙磷比为 2:1 的条件研究不同 pH 对磷酸钙沉淀速度的影响.图 2 为不同 pH 条件下生成的磷酸钙沉淀的溶液的浊度随时间变化的情况.由图可知,在不同 pH 条件下,溶液的浊度变化有所不同.当 pH 为 6 时,溶液的浊度始终为零(测定值为零),说明在此条件下短时间内不能生成磷酸钙沉淀;但反应时间延长到 274 min 时,开始能够测定溶液的浊度,直到 310 min 后浊度值变为固定值,说明反应达到了平衡.当 pH 为 7 时,溶液初始浊度为 10 NTU,说明溶液中开始生成了磷酸钙沉淀;随着反应时间的延长,溶液的浊度逐渐增加,直到 40 min 时溶液的浊度基本变成了 100 NTU 的固定值,说明沉淀反应达到了平衡状态.而 pH 为 8 时,溶液初始浊度就达到 100 NTU,说明沉淀速度比 pH=7 时快得多;在此条件下,溶液浊度随时间的变化趋势基本上与 pH=

7 时的变化趋势一样,60 min 左右基本达到平衡状态,平衡状态的浊度值为 240 NTU,说明  $\text{pH}=8$  的条件下溶液中更容易生成磷酸钙沉淀.根据溶液中磷酸各组分随 pH 的分布图 (杨宏孝等, 2002) 可知, pH 越高溶液中以磷酸根 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 的形式存在的物种比例越高,有利于磷酸钙的生成.

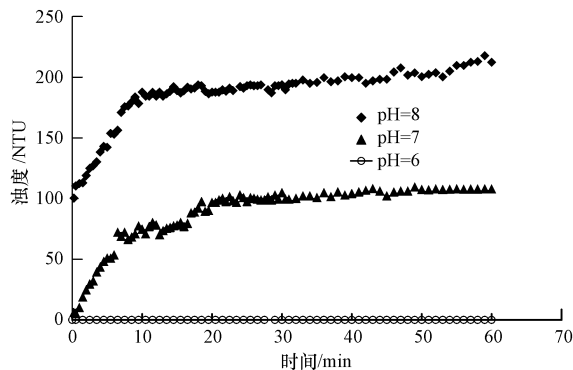


图 2 在不同 pH 条件下磷酸钙溶液的浊度随时间的变化  
( $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{PO}_4^{3-}) = 2:1$ )

Fig.2 The turbidity changes of the calcium phosphate solutions with time under the different pH

根据沉淀生成的经典理论,沉淀的生成需要一定的诱导时间,而诱导时间包括以下 3 个阶段 (Mullin, 1993): ①缓和阶段:分布在过饱和溶液中生成沉淀的成分汇聚成分子簇所需要的时间;②成核阶段:形成稳定的核所需要的时间;③生长阶段:核生长成可测定的大颗粒所需要的时间.当 pH 为 6 时,磷酸主要以磷酸二氢根的形式存在于溶液中,不易形成磷酸钙核;当 pH 为 7 时,磷酸主要以磷酸氢根的形式存在于溶液中,以磷酸根形式存在的物种比例增加,形成磷酸钙核的速度相应变大;当 pH 为 8 时,以磷酸根的形式存在的物种比例进一步增加,与钙离子汇聚成分子簇的数量增加,缩短了缓和阶段,在短时间内生成大量的磷酸钙分子簇,加快成核速度.溶液中一旦形成磷酸钙的核,就促进反应向沉淀的方向进行,且加速颗粒的增长,溶液的浊度就不断增加.在钙磷比例相同的条件下, pH 越大越有利于磷酸钙沉淀的生成.

图 3 表示在不同 pH 条件下生成的固体样品的 XRD 谱图.用  $\blacktriangledown$  表示的峰对应的是羟基磷酸钙的峰,说明生成的是羟基磷酸钙沉淀,这与其他学者论文中所生成的物质一致 (吉芳英, 2013; 宋永会等, 2011; 高英等, 2007).而羟基磷酸钙又是磷酸钙各种形态中热力学最稳定的一种.在两种不同 pH 条件下生成的固体样品的 XRD 谱图基本一致,说明生

成了同样的物质。

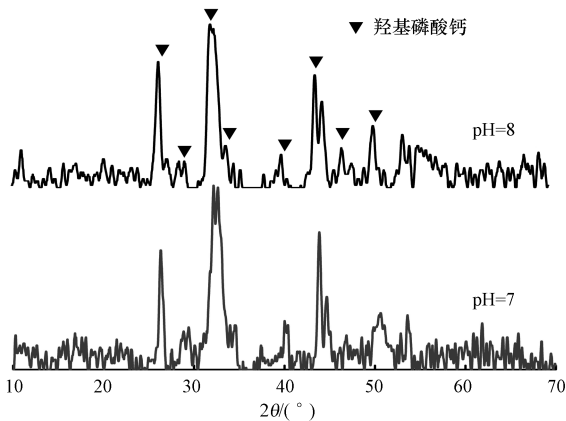


图3 在不同 pH 条件下生成的固体样品的 XRD 谱图 ( $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{PO}_4^{3-})=2:1$ )

Fig.3 XRD spectra of solid sample formed in different pH condition

### 3.2 硅酸对磷酸钙沉淀的影响

为研究硅酸对磷酸钙沉淀的影响,在生成磷酸钙的溶液中加入不同浓度的单硅酸或聚硅酸,通过测定溶液浊度的变化研究硅酸对磷酸钙沉淀过程的影响.通常条件下,硅酸的溶解度为  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  左右,是溶解度相对小的物质.当硅酸浓度低于其溶解度时,硅酸以单硅酸  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (也叫正硅酸) 的形式存在于溶液中;当溶液中单硅酸浓度超过其溶解度时,硅酸通过脱水缩合反应发生聚合形成不同聚合度的聚硅酸(Iler, 1979).反应溶液中所添加的聚硅酸溶液是在实验部分 2.2 节中预先制备的聚合度相同的溶液。

**3.2.1 单硅酸对磷酸钙沉淀的影响** 将不同浓度的单硅酸添加到钙磷比为 2:1 的溶液中,研究其对沉淀速度的影响.为保证所添加的硅酸全部是单硅酸,实验用的硅酸浓度低于其溶解度  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .图 4 为添加不同浓度的单硅酸对生成磷酸钙沉淀的溶液浊度变化的影响.由图可知,未加单硅酸时,溶液的浊度最小,40 min 内达到平衡.加入单硅酸使溶液的浊度增加,随着单硅酸浓度的增加,溶液的浊度逐渐变大,说明单硅酸能促进磷酸钙沉淀的生成.当溶液中添加单硅酸时,根据硅酸钙的溶度积常数 ( $K_{\text{sp}}=2.5 \times 10^{-8}$ ) 可知,溶液中除了磷酸钙的形成,有可能同时又形成了硅酸钙的沉淀,使溶液的浊度变大。

为查明是否生成了硅酸钙,采用 XRD 的方法对生成的固体样品进行了表征.图 5 为单硅酸 ( $28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 存在条件下生成的固体样品的 XRD 谱图。

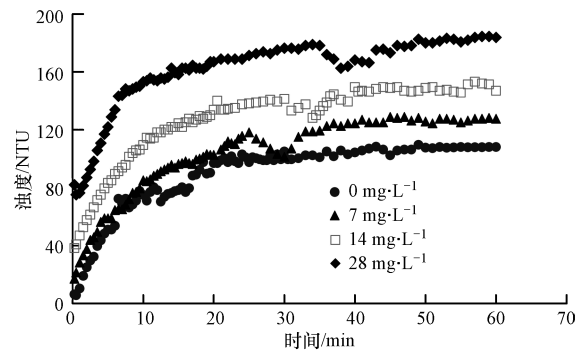


图4 不同浓度单硅酸存在下的磷酸钙溶液的浊度随时间的变化 ( $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{PO}_4^{3-})=2:1$ )

Fig.4 The turbidity changes of calcium phosphate solution with time in the presence of monosilicic acid with different concentrations

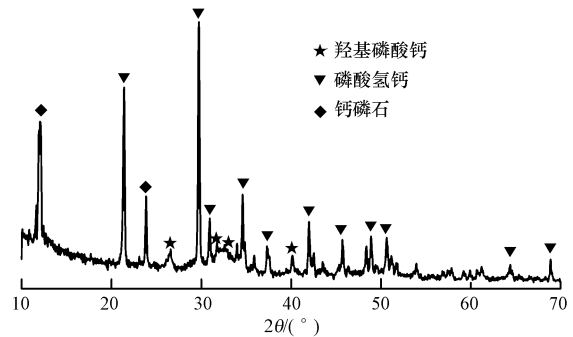


图5 在磷酸钙生成过程中添加浓度为  $28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  单硅酸所生成的固体样品的 XRD 谱图 ( $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{PO}_4^{3-})=2:1$ ,  $\text{pH}=7$ )

Fig.5 XRD patterns of solid sample formed in the presence of  $28 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  monosilicic acid

可以看出,溶液中同时生成了羟基磷酸钙、磷酸氢钙和钙磷石,使溶液的浊度增加,但没有发现硅酸钙沉淀对应的谱图.陈雪初等利用水化硅酸钙研究从废水中回收磷时发现,磷酸钙沉淀反应完成后,水化硅酸钙的 X 射线衍射峰完全消失,结晶产物出峰的位置和强度都与羟基磷酸钙的特征峰相似,说明磷酸根与钙离子在水化硅酸钙表面结晶,生成羟基磷酸钙,并覆盖在晶种表面,使结晶后的水化硅酸钙无法被 XRD 表征出来(Chen *et al.*, 2009).硅酸钙是极强的除磷材料,又是无毒的绿色材料,常用在景观水富营养化处理中(俞澎霞等, 2011).将钙离子加入到含有单硅酸和磷酸的混合溶液时,不仅生成了磷酸钙沉淀,还生成了硅酸钙沉淀,因此,溶液的浊度变大,且单硅酸浓度越大,浊度变得越大.而生成的硅酸钙沉淀对溶液中的磷酸根有很强的

吸附作用,使不同形态的磷酸吸附其在表面上,吸附在表面的磷酸根与溶液中的钙离子结合,在硅酸钙表面生成了磷酸钙沉淀,逐渐覆盖了硅酸钙表面,从而导致 XRD 法无法辨认硅酸钙的存在。

3.2.2 聚硅酸对磷酸钙沉淀的影响 在常温常压、pH 低于 8 的条件下,硅酸浓度高于其溶解度时,剩余的硅酸会发生聚合形成聚硅酸。据 Shimada 等(1980)的报道,硅酸浓度高于其溶解度时,在溶液中会生成大小均匀的聚硅酸颗粒,而在实验部分 2.2 节中制备的聚硅酸具有均匀的颗粒。图 6 表示添加不同浓度聚硅酸时磷酸钙溶液的浊度随时间的变化情况。当把聚硅酸添加到生成磷酸钙沉淀的溶液中时,溶液的初始浊度都降低到零,说明聚硅酸的添加阻碍了磷酸钙沉淀的生成。随着反应时间的延长,溶液的浊度缓慢增长。在 35 min 前,添加的聚硅酸浓度越大溶液的浊度越小,说明聚硅酸对磷酸钙沉淀的生成具有抑制作用。在 pH=7 左右,聚硅酸颗粒(胶体)表面带负电荷(Bai *et al.*, 2009),溶液中带正电荷的钙离子有可能吸附在聚硅酸颗粒的表面,降低了自由的钙离子浓度。但根据 Chan 等(1995)的研究,只有 0.4%的钙离子能吸附在聚硅酸颗粒的表面。因此,聚硅酸降低溶液中自由钙离子浓度,减小了磷酸钙的沉淀速度,不是导致溶液浊度降低的主要原因。根据异相成核理论,添加聚硅酸促使溶液中形成的磷酸钙核的数量增加,但核的大小还达不到作为浊度被测定的范围,所以对应的浊度较小。当溶液中形成的核数越多,核成长所需要的自由离子的浓度越小,成长为大颗粒的速度减慢(一部分小颗粒溶解,促进另一部分小颗粒成长),

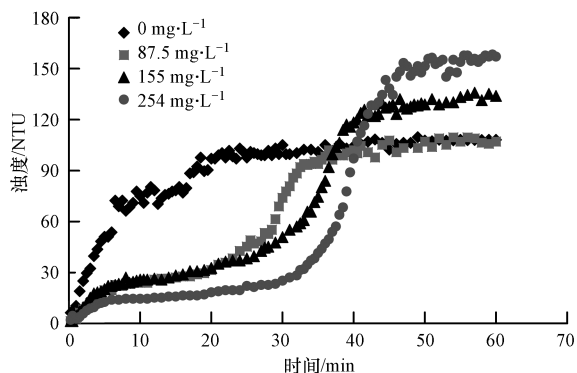


图 6 不同浓度聚硅酸存在下的磷酸钙溶液的浊度随时间的变化 ( $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{PO}_4^{3-}) = 2:1$ , pH=7)

Fig.6 The turbidity changes of calcium phosphate solution with time in the presence of polysilicic acid with different concentrations

作为浊度被检测出的时间越长,此时溶液浊度缓慢增长。而 35 min 后,加入聚硅酸浓度相对大(155、254  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )的溶液的浊度开始上升,最终超越了未加聚硅酸的溶液的浊度,且 60 min 左右反应达到平衡。与没有聚硅酸时的磷酸钙颗粒相比,吸附在聚硅酸表面的钙离子也能形成磷酸钙沉淀,随着反应时间的延长颗粒变大,导致溶液浊度变大。

图 7 表示 155  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  聚硅酸存在下形成的固体样品的 XRD 谱图。从图中可知,存在聚硅酸条件下,溶液中除了形成羟基磷酸钙外,还形成了磷酸钙沉淀。因此,聚硅酸的存在有可能促进羟基磷酸钙转变成磷酸钙,这个结果与 Hidaka 等(1993)研究的高浓度硅酸促进磷酸钙沉淀的转型一致。

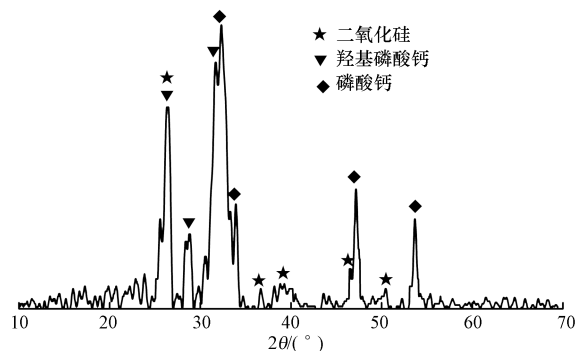


图 7 在磷酸钙生成过程中添加浓度为 155  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  聚硅酸所形成的固体样品的 XRD 谱图 ( $n(\text{Ca}^{2+}):n(\text{PO}_4^{3-}) = 2:1$ , pH=7)

Fig.7 XRD pattern of solid sample formed in the presence of 155  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  monosilicic acid

#### 4 结论 (Conclusions)

1) 利用磷酸钙沉淀法从废水中除磷时, pH 和溶液中共存物质对沉淀速度有明显的影响。pH 在 6~8 的范围之内, pH 越大,溶液初始浊度越大,沉淀速度越快; pH 低于 6 时,短时间内溶液中不能形成磷酸钙沉淀,而 pH 大于 7 时,溶液中迅速生成磷酸钙沉淀,而且随 pH 的增加磷酸钙沉淀速度变大。由 XRD 谱图可知,在不同 pH 条件下都生成了热力学最稳定的羟基磷酸钙沉淀。

2) 单硅酸使生成磷酸钙沉淀的速度加快。单硅酸存在时,溶液中除了形成磷酸钙沉淀外,还形成了硅酸钙沉淀,且形成的硅酸钙会吸附磷酸根离子,在其表面形成磷酸钙沉淀,加快了磷酸钙的沉淀速度,以致溶液浊度增加。由 XRD 谱图分析可知,单硅酸存在时,溶液中除了生成羟基磷酸钙,还生

成了磷酸氢钙等其他类型的沉淀。

3) 聚硅酸使生成磷酸钙沉淀的速度减小,聚硅酸存在时,溶液中形成的磷酸钙沉淀的核数量增加,导致核成长所需要的自由离子数量减少,溶液的浊度变小。由 XRD 谱图分析,聚硅酸存在时,溶液中除了生成羟基磷酸钙外,还生成了磷酸钙等其他类型的沉淀。

4) 不同形态的硅酸对磷酸钙的沉淀速度有不同的影响。单硅酸通过形成硅酸钙沉淀促进磷酸钙沉淀速度。而聚硅酸通过异相成核阻止磷酸钙核的成长速度,抑制磷酸钙的沉淀。

**责任作者简介:**白淑琴(1968—),女,副教授,博士,主要从事水资源有效利用方向研究。E-mail: bsq2000@imu.edu.cn.

#### 参考文献 (References):

- Adam C, Peplinski B, Michaelis M, *et al.* 2009. Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery [J]. *Waste Management*, 29(3): 1122-1128
- Angel R. 1999. Removal of phosphate from sewage as amorphous calcium phosphate [J]. *Environmental Technology*, 20(7): 709-720
- Bai S Q, Urabe S, Okaue Y, *et al.* 2009. Acceleration effect of sulfate ion on the dissolution of amorphous silica [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 331(2): 551-554
- Berg U, Donnert D, Ehbrecht A, *et al.* 2005. "Active filtration" for the elimination and recovery of phosphorus from waste water [J]. *Colloids and Surfaces (A: Physicochemical and Engineering Aspects)*, 265(1/3): 141-148
- Boisvert J P, To T C, Berrak A, *et al.* 1997. Phosphate adsorption in flocculation processes of aluminium sulphate and poly-aluminium-silicate-sulphate [J]. *Water Research*, 31(8): 1939-1946
- Chan S P, Fraser D S, Cheng S Y S, *et al.* 1995. Instability of SiO<sub>2</sub> colloids and sorption of Ca<sup>2+</sup> ions [J]. *Clays and Clay Minerals*, 43(4): 478-481
- Chen X C, Kong H N, Wu D Y, *et al.* 2009. Phosphate removal and recovery through crystallization of hydroxyapatite using xonotlite as seed crystal [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 21(5): 575-580
- 陈瑶, 李小明, 曾光明, 等. 2007. 污水磷回收中磷酸盐沉淀法的影响因素及应用 [J]. *工业水处理*, 26(7): 10-14
- 高英, 叶荣, 宋永会, 等. 2007. 溶液条件对磷酸钙沉淀法回收磷的影响 [J]. *安全与环境学报*, 7(3): 58-62
- Guo L. 2007. Doing battle with the green monster of Taihu Lake [J]. *Science*, 317(5842): 1166-1166
- 郝晓地, 戴吉, 胡沅胜, 等. 2008. C/P 比与磷回收对生物营养物去除系统影响的试验研究 [J]. *环境科学*, 29(11): 3098-3103
- 郝晓地, 张璐平, 胡沅胜, 等. 2009. 侧流化学磷回收强化生物除磷的模拟预测与试验验证 [J]. *环境科学学报*, 29(11): 2274-2281
- 郝晓地, 衣兰凯, 王崇臣, 等. 2010. 磷回收技术的研发现状及发展趋势 [J]. *环境科学学报*, 30(5): 897-907
- Hidaka S, Okamoto Y, Abe K. 1993. Possible regulatory roles of silicic acid, silica and clay minerals in the formation of calcium phosphate precipitates [J]. *Archives of Oral Biology*, 38(5): 405-413
- Hsu P H. 1976. Comparison of iron (III) and aluminum in precipitation of phosphate from solution [J]. *Water Research*, 10(10): 903-907
- Iler R K. 1979. *The Chemistry of Silica* [M]. New York: John Wiley. 3-40
- 吉芳英, 关伟, 周卫威, 等. 2013. 多孔水化硅酸钙的制备及其磷回收特性 [J]. *环境科学研究*, 26(8): 885-891
- Mullin J W. 1993. *Crystallization* [M]. Oxford: Butterworth-Heinemann. 155-158
- Okano K, Uemoto M, Kagamia J, *et al.* 2013. Novel technique for phosphorus recovery from aqueous solutions using amorphous calcium silicate hydrates (A-CSHs) [J]. *Water Research*, 47(7): 2251-2259
- Petzet S, Peplinski B, Cornel P. 2012. On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both [J]. *Water Research*, 46(12): 3769-3780
- Qu J H, Fan M H. 2010. The current state of water quality and technology development for water pollution control in China [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40(6): 519-560
- Shimada K, Tarutani T. 1980. The kinetics of the polymerization of silicic acid [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 53: 3488-3491
- Song Y H, Weidler P G, Berg U, *et al.* 2006. Calcite-seeded crystallization of calcium phosphate for phosphorus recovery [J]. *Chemosphere*, 63(2): 236-243
- 宋永会, 钱锋, 向连城. 2011. 磷酸钙沉淀法去除猪场废水中磷的实验研究 [J]. *环境科学*, 32(6): 1679-1686
- Yagi S, Fukushi K. 2012. Removal of phosphate from solution by adsorption and precipitation of calcium phosphate onto monohydrocalcite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 384(1): 128-136
- 杨宏孝, 凌芝, 颜秀茹. 2002. *无机化学(第3版)* [M]. 北京: 高等教育出版社. 66-68
- 俞澎霞, 李春杰, 曹德平, 等. 2011. 新型除磷材料水化硅酸钙在景观水治理中的应用 [A] // 第七届国际绿色建筑与建筑节能大会论文集 [C]. 北京: 北京国际会议中心. 285-288
- Zimmermann J, Dott W. 2009. Recovery of phosphorus from sewage sludge incineration ash by combined bioleaching and bioaccumulation [A] // Ken Ashley K, DonMavinic D, Fred Koch F. *The Proceedings of the International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams* [C]. London: IWA Publishing. 503-510