

掺镁铝酸三钙制备及其共去除水体中氮磷的性能

毛玉婷^{1,2} 欧阳思达¹ 柯智盛¹ 胡艳³ 于书棋¹ 相明雪¹ 朱衷榜¹ 章萍^{*,1}

(¹南昌大学资源环境与化工学院,鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室,南昌 330031)

(²江西省山江湖开发治理委员会办公室,南昌 330046)

(³赣州市畜牧研究所,赣州 341401)

摘要: 采用固相反应法成功制备了掺镁铝酸三钙(Mg-C₃A)。利用X射线衍射、拉曼光谱、扫描电镜、高分辨率透射电镜研究不同掺镁量下产物的晶相结构、光谱特征和表面形貌,探讨了Mg-C₃A形成途径,并考察了Mg-C₃A对水体氮和磷的共去除性能。结果表明:Mg-C₃A主要是由Mg同晶取代了部分C₃A中的Ca而形成的同构体及在C₃A表面形成的MgO组成,且Mg的掺杂不改变C₃A的晶体结构和基本形貌;Mg-C₃A对水体氮(NH₄⁺)和磷(PO₄³⁻)的去除量分别为65.2和20.2 mg·g⁻¹,去除过程符合准二级动力学模型,主要受化学反应控制;Mg-C₃A主要通过溶出的晶格Mg²⁺、Al³⁺分别与NH₄⁺和PO₄³⁻形成鸟粪石沉淀及AlPO₄而实现氮磷共去除,同时C₃A自身溶出的OH⁻与过量NH₄⁺离子发生中和反应。

关键词: 掺镁铝酸三钙; 制备; 铵根; 磷酸根; 共去除

中图分类号: O614.22; O614.3⁺1; O614.23⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2021)10-1745-08

DOI: 10.11862/CJIC.2021.202

Magnesium-Doped Tricalcium Aluminate: Preparation and Simultaneous Removal Performance of Nitrogen and Phosphorus

MAO Yu-Ting^{1,2} OUYANG Si-Da¹ KE Zhi-Sheng¹ HU Yan³

YU Shu-Qi¹ XIANG Ming-Xue¹ ZHU Zhong-Bang¹ ZHANG Ping^{*,1}

(¹Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization, Ministry of Education,
School of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

(²Office of MRL Development Committee of Jiangxi Province, Nanchang 330046, China)

(³Ganzhou Institute of Animal Science, Ganzhou, Jiangxi 341401, China)

Abstract: Magnesium-doped tricalcium aluminate (Mg-C₃A) was successfully prepared through solid reaction method. The crystal structure and morphology of Mg-C₃A with various Mg contents were analyzed via X-ray diffraction, Raman spectra, scanning electron microscope and high-resolution transmission electron microscope to explore the preparation mechanism. The results showed that Mg-C₃A was composed of C₃A isomorphism formed by the replacement of Ca with Mg and the surface MgO, in which the Mg doping did not change the cubic symmetric structure and morphology of C₃A. The simultaneous removal behavior of nitrogen (NH₄⁺) and phosphorus (PO₄³⁻) by Mg-C₃A were investigated by batch experiments (*e.g.*, Mg-C₃A dosage, reaction time and real wastewater treatment), which revealed the maximum capacity was 65.2 and 20.2 mg·g⁻¹ at 12 h, respectively, conforming to the pseudo-second-order kinetic model. Besides, the removal mechanisms were comprehensively explored by microscopic characterizations. The released ions (*i.e.*, Mg²⁺ and Al³⁺) of Mg-C₃A play a major role in the removal of NH₄⁺ and PO₄³⁻ via the formation of struvite and AlPO₄; the OH⁻ benefits for the removal of excessive NH₄⁺ via neutralization.

Keywords: magnesium-doped tricalcium aluminate; preparation; ammonium; phosphate; simultaneous removal

收稿日期: 2021-02-09。收修改稿日期: 2021-07-22。

国家自然科学基金(No.21767018)和江西省主要学科学术带头人培养项目(No.20194BCJ22002)资助。

*通信联系人。E-mail: zhangping@ncu.edu.cn

铝酸三钙($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, 简称为 C_3A)是普通硅酸盐水泥熟料的主要矿物之一, 因其水化中间产物为钙铝双金属氢氧化物(LDHs), 水化过程可释放出大量离子如 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 和 OH^- 等, 近年来已得到水体污染修复研究者的关注^[1]。本课题组前期工作发现, C_3A 借助其液相高 pH 特性可与水体中 NH_4^+ 发生中和反应, 其去除量高达 $155.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[2]。钱光人等^[3]报道钙铝 LDHs 可通过阴离子交换特性而实现水体 PO_4^{3-} 去除。 C_3A 水化中间产物即是钙铝 LDHs, 因此可推断 C_3A 亦能束缚 PO_4^{3-} 将其除去。可见, C_3A 对水体氮或磷均具有一定去除性能。然而, 实际废水体系(尤其是养猪废水体系)往往是氮磷共存状态。此外, 过量的氮、磷亦是水体富营养化形成的主要原因。因此, 若要拓展 C_3A 在实际废水体系的应用, 需要构建一个新的 C_3A 材料体系以实现氮磷共去除。

鸟粪石($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)结晶法是目前水体氮磷共去除的方法之一^[4-6], 其去除原理主要是借助外添镁源并通过调节废水中 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 与 Mg^{2+} 的物质的量之比(1:1:1), 在碱性条件下形成鸟粪石沉淀而实现二者共去除。Stephan 等^[7]研究发现, C_3A 晶格中的钙可被镁等金属元素置换而形成同构体, 且其水化行为不受掺杂元素影响。基于 C_3A 这一特性, 若将镁元素掺杂进 C_3A 晶格中, 制得掺杂镁元素的铝酸三钙, 并将其投加至氮磷共存体系, 一方面可借助其水化过程中释放的 Mg^{2+} 与 NH_4^+ 、 PO_4^{3-} 结合生成鸟粪石沉淀; 另一方面可依赖 C_3A 自身水化特性(如提高体系碱度、形成中间产物钙铝 LDH)的协同作用去除水体氮或磷。综上, 可以推测掺镁 C_3A 的构建有望实现水体氮磷共去除。

基于此, 我们采用固相反应法制得掺镁铝酸三钙($\text{Mg}-\text{C}_3\text{A}$), 通过 X 射线衍射(XRD)、拉曼(Raman)光谱、扫描电子显微镜(SEM)及高分辨透射电镜(HRTEM)等探究 $\text{Mg}-\text{C}_3\text{A}$ 的形成机制; 考察了不同掺镁量及反应时间对 $\text{Mg}-\text{C}_3\text{A}$ 共去除 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的性能影响, 并借助 X 射线光电子能谱(XPS)等深入研究其共去除机制, 以期为水泥基材料应用于实际氮磷水体污染修复提供理论与技术支持。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验所用试剂氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)、氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)、碳酸钙(CaCO_3)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、氯化铵(NH_4Cl)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)等购自国药化学

试剂有限公司, 且均为分析纯。

1.2 仪器

采用 X 射线衍射仪(D8 ADVANCE, BRUKER 公司, 德国)进行物相检测, 使用 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射源, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 2θ 范围为 $5^\circ \sim 65^\circ$ 。用 Raman 光谱(Renishaw 公司, 英国)分析样品的物质组成以及结构, 激光波长 633 nm。场发射 SEM(Nano-S450, Hitachi 公司, 日本, 15 kV)和 HRTEM(JEM-2100, JEOL 公司, 日本, 200 kV)用于微观形貌和晶体结构分析。样品的元素组成及化学价态等用 XPS 进行分析(Axis Ultra DLD, Kratos 公司, 英国)。用紫外可见分光光度计(上海元析 UV-6100 型)测定 NH_4^+ 与 PO_4^{3-} 浓度。溶液 pH 值用精密酸度计(上海雷磁 PHS-3C 型)测定。 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 等金属离子浓度用电感耦合等离子体发射光谱分析仪(ICP-OES, DV 2000, PerkinElmer 公司, 美国)测定。

1.3 材料制备

采用固相反应法制备了 $\text{Mg}-\text{C}_3\text{A}$ 。将 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 CaCO_3 按照质量比 $m_{\text{Mg}}/(m_{\text{Ca}}+m_{\text{Al}})$ 为 5%、15% 和 18% 进行称量、混合和压片。压片后将样品送入马弗炉内在 1350°C 下煅烧 3.5 h。样品随炉冷却后球磨粉碎, 于 60°C 烘干。重复上述步骤 2 到 3 次, 即可制得 $\text{Mg}-\text{C}_3\text{A}$ 。 $m_{\text{Mg}}/(m_{\text{Ca}}+m_{\text{Al}})$ 为 5%、15% 和 18% 的样品分别命名为 $\text{Mg}_5-\text{C}_3\text{A}$ 、 $\text{Mg}_{15}-\text{C}_3\text{A}$ 和 $\text{Mg}_{18}-\text{C}_3\text{A}$ 。

1.4 批量实验

配制一定浓度的氮磷共存溶液, 将 0.08 g 的 $\text{Mg}-\text{C}_3\text{A}$ 置于 20 mL 锥形瓶中, 每组设置 3 个平行样, 之后加入 20 mL 氮磷共存溶液, 迅速摇匀, 25°C 下水浴振荡。一定时间后, 离心分离, 取上清液测定溶液 pH 值和剩余 NH_4^+ 与 PO_4^{3-} 浓度。

根据下列公式计算 $\text{Mg}-\text{C}_3\text{A}$ 对 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的去除量 $Q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$:

$$Q_e = (c_0 - c_e)V/m \quad (1)$$

其中 c_0 和 c_e 分别为 NH_4^+ 或 PO_4^{3-} 的初始和剩余浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 和 m 分别为反应溶液体积(L)和 $\text{Mg}-\text{C}_3\text{A}$ 质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Mg}-\text{C}_3\text{A}$ 的结构与形貌

图 1 为纯 C_3A 及不同掺镁量 $\text{Mg}-\text{C}_3\text{A}$ 的 XRD 图。由图 1a 可见, 所有 $\text{Mg}-\text{C}_3\text{A}$ 样品在 $2\theta = 33.30^\circ$ 、 47.62° 和 59.27° 处出现了对应于 C_3A 的 (440)、(800) 和 (844) 晶面特征衍射峰^[2], 表明 $\text{Mg}-\text{C}_3\text{A}$ 样品保持了纯 C_3A

的立方相晶体结构^[8]。将样品的(440)晶面特征衍射峰放大,结果如图1b所示。随着掺镁量的增加,(440)晶面特征衍射峰向大角度发生明显偏移,说明Mg以同晶取代方式进入C₃A的晶格,占据了原Ca²⁺的位置^[7]。此外,在Mg-C₃A样品中还观察到了位于42.92°和62.29°的衍射峰,代表MgO的(200)和(220)晶面(标记为*),表明Mg²⁺不仅以同晶取代方式掺杂进C₃A晶体,还以MgO的形式存在。

纯C₃A及不同掺镁量Mg-C₃A的Raman光谱结果如表1所示。引入镁后,所有样品出现了属于C₃A的 $\nu_1(\text{AlO}_4^{5-})$ 弯曲振动峰、 $\nu_3(\text{AlO}_4^{5-})$ 非对称伸缩振动的特征峰^[9]以及Ca—O特征峰。值得注意的是,随着掺镁量的增加,除了在365 cm⁻¹出现的新峰,原Ca—O峰位置相较于纯C₃A(353 cm⁻¹)向低波段偏移至344 cm⁻¹,进一步表明Mg以同晶取代的形式替换Ca掺杂进C₃A的晶格中^[10],与XRD分析的结果一致。此外,Mg—O键的振动峰出现在271和581 cm⁻¹,证实了样品中存在MgO^[11-12]。

纯C₃A及Mg₁₅-C₃A的SEM、TEM、HRTEM及选区衍射(SAED)表征如图2所示。从SEM图(图2a)可

以看出,纯C₃A为不规则的块状结构。引入镁后,材料表面变得粗糙,可观察到明显的球形颗粒(图2b)。结合XRD和拉曼光谱结果,推测该球形颗粒可能是MgO。TEM图(图2c、2d)和HRTEM照片(图2e、2f)表明Mg的掺杂并未改变C₃A的立方结构^[13-14]。SAED图(图2g、2h)结果显示Mg₁₅-C₃A所呈现出的衍射斑点对应着立方相C₃A的(440)、(800)和(844)特征衍射峰^[13],进一步说明Mg以同晶取代Ca的形式进入C₃A晶格^[12]。此外,在Mg₁₅-C₃A的HRTEM照片和SAED图中还观测到四方相MgO的(200)晶面衍射峰,证明了样品中MgO的存在。

根据Prodjosantoso等的报道^[15]以及上述表征分析结果,Mg₁₅-C₃A的化学式可被定为Ca_{3-x}Mg_xAl₂O₆·yMgO,其中x为晶格中掺Mg量,y为MgO含量。结合酸溶后Mg₁₅-C₃A溶解并释放离子结果:Ca²⁺浓度为0.991 mmol·L⁻¹,Al³⁺浓度为0.695 mmol·L⁻¹,Mg²⁺浓度为0.303 mmol·L⁻¹,可知最终化学式为Ca_{2.84}Mg_{0.16}Al₂O₆·0.72MgO。

为了探究所制备材料是否具有水化特性,将Mg₁₅-C₃A投加至去离子水中观察其离子释放情况,

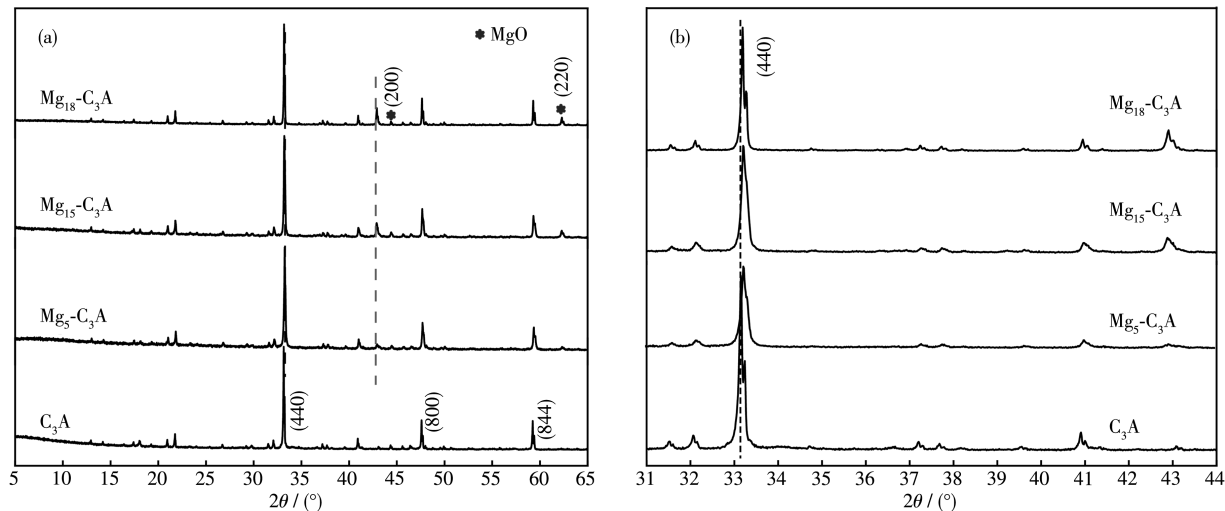


图1 纯C₃A及不同掺镁量Mg-C₃A的XRD图: (a) 全图; (b) 31°~44°的局部放大图

Fig.1 XRD patterns of pure C₃A and Mg-C₃A with various Mg contents: (a) full range; (b) magnified patterns between 31° and 44°

表1 纯C₃A及不同掺镁量Mg-C₃A的拉曼光谱结果

Table 1 Raman spectra results of pure C₃A and Mg-C₃A with various Mg contents

Sample	$\nu(\text{Mg—O}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{Ca—O}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu_1(\text{AlO}_4^{5-}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu_3(\text{AlO}_4^{5-}) / \text{cm}^{-1}$
C ₃ A	—	353	506	752
Mg ₅ -C ₃ A	271, 581	352	504	752
Mg ₁₅ -C ₃ A	271, 581	344, 365	504	752
Mg ₁₈ -C ₃ A	271, 581	344, 365	504	752

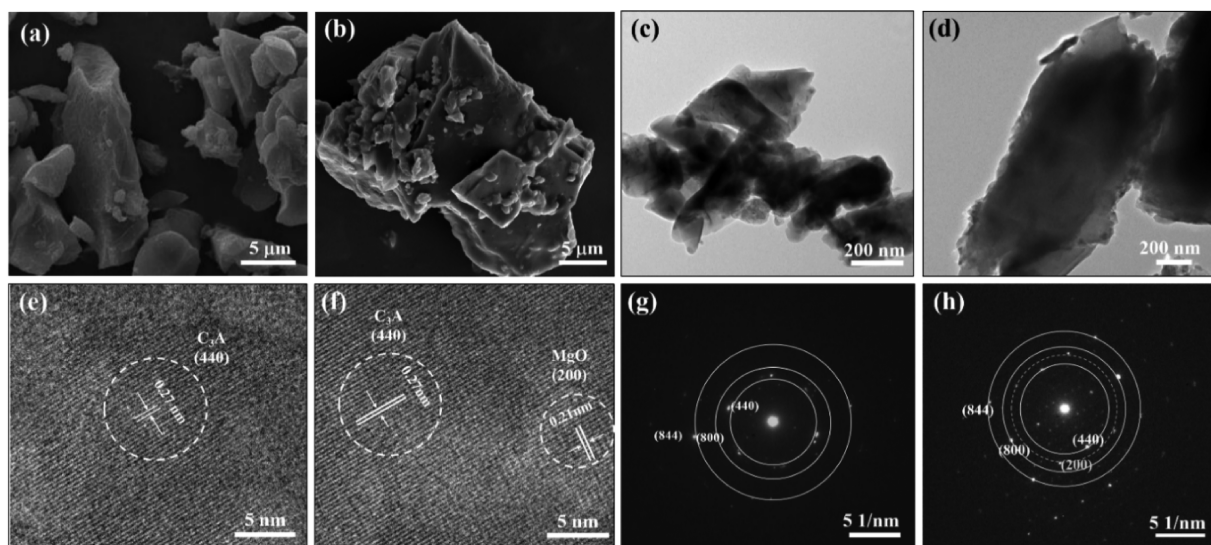


图2 (a、c、e、g) 纯 C_3A 及(b、d、f、h) $Mg_{15}-C_3A$ 样品的(a、b) SEM、(c、d) TEM、(e、f) HRTEM 及(g、h) SAED 图

Fig.2 (a, b) SEM images, (c, d) TEM images, (e, f) HRTEM images and (g, h) SAED of (a, c, e, g) C_3A and (b, d, f, h) $Mg_{15}-C_3A$

结果如表2所示。从表中可以看出, $Mg_{15}-C_3A$ 材料可释放 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 。这一结果说明 Mg 的引入不影响 $Mg-C_3A$ 的水化行为。

表2 $Mg_{15}-C_3A$ 在去离子水中的金属离子释放量及 pH 值
Table 2 Released amount of metal cations and pH value of $Mg_{15}-C_3A$ in deionized water

Sample	Released amount / ($mmol \cdot g^{-1}$)			pH
	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Al^{3+}	
$Mg_{15}-C_3A$	0.8	4.0	1.0	9.1

基于上述研究结果, $Mg-C_3A$ 是由 Mg 经同晶取代部分 C_3A 中的 Ca 形成的同构体及 C_3A 表面形成的 MgO 复合而成, 且 Mg 的引入不改变 C_3A 晶体结构、基本形貌以及水化特性。

2.2 $Mg-C_3A$ 对氮磷共去除性能研究

2.2.1 不同掺镁量的影响

前期调研发现, 江西环鄱阳湖养猪废水经厌氧消化后 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 浓度约为 1 000 和 80 $mg \cdot L^{-1}$ [16-17]。鉴于此, 考察在此氮磷浓度下不同掺镁量 (5%、15%、18%) 制备的 $Mg-C_3A$ 对二者的共去除性能, 结果如图3所示。从图中可以看出, 随着 Mg 含量的增加, NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的去除能力先增大, 随之在 Mg 含量为 15% 时达到平衡, Q_e 分别为 41.7 和 19.8 $mg \cdot g^{-1}$ 。考虑到共去除 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 效果以及经济成本, 选择 15% 掺镁量制备的样品 ($Mg_{15}-C_3A$) 用于后续实验。

2.2.2 反应时间的影响

不同反应时间下, $Mg_{15}-C_3A$ 共去除 NH_4^+ 和 PO_4^{3-}

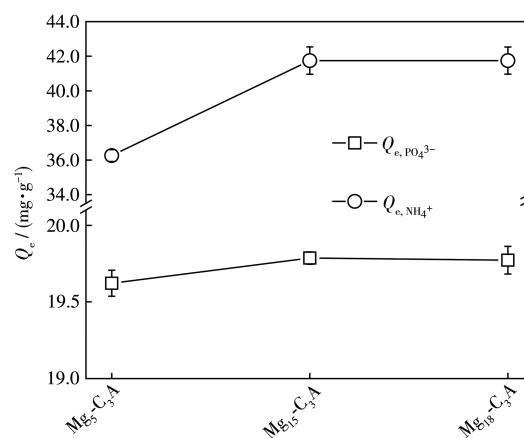


图3 不同掺镁量的 $Mg-C_3A$ 样品对 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的共去除

Fig.3 Simultaneous removal of NH_4^+ and PO_4^{3-} by $Mg-C_3A$ with various Mg contents

的结果如图4所示。随着反应时间的延长, NH_4^+ 的去除量逐渐增大, 最大去除量可达 65.2 $mg \cdot g^{-1}$ 。同时, $Mg_{15}-C_3A$ 对 PO_4^{3-} 的去除在 2 h 内迅速达到平衡, 最大去除量为 20.2 $mg \cdot g^{-1}$ 。与不同 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的吸附剂进行比较(图5) [18-24], 结果表明 $Mg_{15}-C_3A$ 对 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 均具有良好的吸附效果。

为研究 $Mg_{15}-C_3A$ 对 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 共去除的机理, 使用准一级动力学模型与准二级动力学模型对去除过程进行拟合 [25-26], 拟合方程分别如下:

准一级动力学方程:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2)$$

准二级动力学方程:

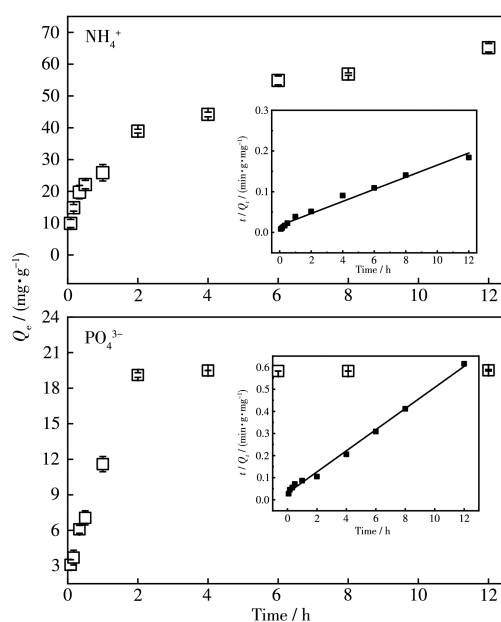


图4 不同反应时间下 $\text{Mg}_{15}\text{-C}_3\text{A}$ 共去除 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 及准二级动力学拟合(插图)

Fig.4 Simultaneous removal of NH_4^+ and PO_4^{3-} by $\text{Mg}_{15}\text{-C}_3\text{A}$ as a function of reaction time and pseudo-second order kinetic fitting plots (Inset)

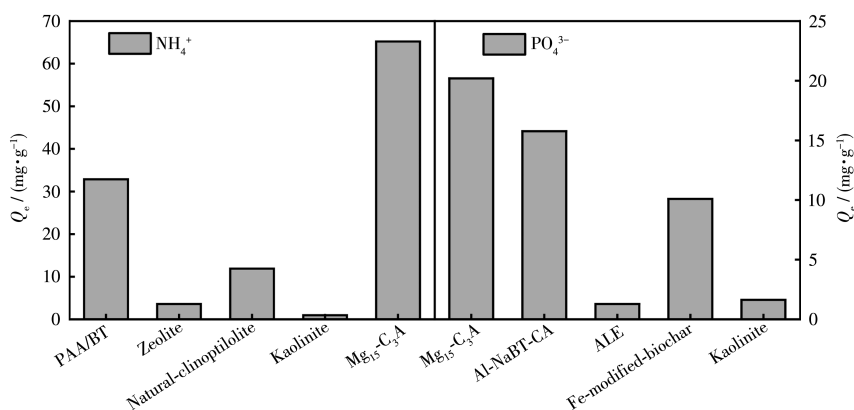


图5 不同材料去除 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的性能比较^[18-24]

Fig.5 Comparison of removal capacities of various adsorbents for NH_4^+ and PO_4^{3-} ^[18-24]

表3 $\text{Mg}_{15}\text{-C}_3\text{A}$ 去除 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的准一级和准二级动力学模型的拟合参数

Table 3 Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic model constants for removal of NH_4^+ and PO_4^{3-} by $\text{Mg}_{15}\text{-C}_3\text{A}$

Ion	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	$Q_{e, \text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_1 / min^{-1}	R^2	$Q_{e, \text{cal}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2 / (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	R^2
NH_4^+	75.3	0.482	0.802 2	67.6	0.014	0.979 3
PO_4^{3-}	8.7	0.333	0.621 3	21.0	0.076	0.995 2

表4 实际废水水质指标及 $\text{Mg}_{15}\text{-C}_3\text{A}$ 实际去除 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 性能

Table 4 Composition of different authentic wastewaters and practical removal performance of NH_4^+ and PO_4^{3-} by $\text{Mg}_{15}\text{-C}_3\text{A}$

Stage	$\text{NH}_4^+ / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{PO}_4^{3-} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{COD} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	pH
Before reaction	1 248.8	137.4	4 820.0	6.93
After reaction	34.55	0.68	—	—

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (3)$$

其中, Q_t 和 Q_e 分别为 t 时刻和平衡时的去除量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); $k_1 (\text{min}^{-1})$ 和 $k_2 (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ 分别为准一级和准二级吸附模型速率常数。

表3为 $\text{Mg}_{15}\text{-C}_3\text{A}$ 对 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的去除动力学拟合参数。从表3和图4可以看出, 相较于准一级动力学, 准二级动力学模型 ($R^2 > 0.97$) 更适合描述 $\text{Mg}_{15}\text{-C}_3\text{A}$ 对 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的去除过程, 说明这一去除过程主要受化学反应控制^[27]。

2.2.3 实际废水的应用

为了探究 $\text{Mg}_{15}\text{-C}_3\text{A}$ 实际应用的可行性, 选取江西某厂养猪沼液废水进行实验。废水主要水质指标及 $\text{Mg}_{15}\text{-C}_3\text{A}$ 处理 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 性能见表4。结果显示, 经 $\text{Mg}_{15}\text{-C}_3\text{A}$ 处理后, 废水中 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 浓度分别降低至 34.55 和 0.68 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 达到《畜禽养殖业污染物排放标准》(GB18596-2001)。这表明 $\text{Mg}_{15}\text{-C}_3\text{A}$ 是一种良好的环境治理材料, 有望应用于处理氮磷复合污染的实际废水。

2.3 机制探讨

将 $\text{Mg}_{15}\text{-C}_3\text{A}$ 共去除 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 后样品干燥研磨并进行 XRD 分析,如图 6a 所示。与 $\text{Mg}_{15}\text{-C}_3\text{A}$ 原样品相比,反应后产物的 XRD 图上出现了 CaAl-LDH (PDF No.78-2051)、鸟粪石(PDF No.15-0726)和 AlPO_4 (PDF No.47-0608)的特征峰,同时代表 C_3A 的特征衍射峰消失。这一结果表明 Mg 掺杂 C_3A 同构体充分参与了反应,一部分与 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 反应生成鸟粪石和 AlPO_4 ,另一部分则与水反应形成 CaAl-LDH 。值得注意的是,反应后 MgO 的峰仍清晰可见。鉴于 MgO 在碱性环境(表 2)下难溶,可以推断 MgO 并未参与反应。

$\text{Mg}_{15}\text{-C}_3\text{A}$ 共去除 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 前后的 XPS 全谱图如图 6b 所示。由结果可知,反应后 XPS 全谱图在 119 和 399 eV 位置分别出现了 N1s 和 P2p 的吸收峰,表明产物中含有 N、P 元素。 Al2p 的 XPS 分谱图如

图 6c 所示,除了在 74.2 eV 位置观察到与 C_3A 晶体结构相对应的四配位铝(Al^{4+})^[28-29],该谱图在 75.8 eV 位置还出现了归属于六配位铝(Al^{6+})的吸收峰,证实了 AlPO_4 的存在^[30]。此外, Mg1s 在 1 303.8 eV 的峰移至 1 303.6 eV,说明 Mg 的化学环境在反应后发生了变化,即 Mg^{2+} 与 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 作用生成了鸟粪石(图 6d)。基于上述研究结果可知, NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 可通过形成鸟粪石和 AlPO_4 产物被去除,这与 $\text{Mg}_{15}\text{-C}_3\text{A}$ 的水化行为有关(表 2)。 $\text{Mg}_{15}\text{-C}_3\text{A}$ 投加至水体中释放出一定量的 Al^{3+} 和晶格中的 Mg^{2+} ,从而分别与 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 结合生成沉淀(表 5)。值得注意的是,反应后 pH 值较反应前高(表 5),但较水化后低(表 2),表明溶液中 OH^- 也参与了反应。为了证实这一结论,根据图 4 计算得到去除的 NH_4^+ 与 PO_4^{3-} 的物质的量之比约为 3:2。而鸟粪石晶体中 NH_4^+ 与 PO_4^{3-} 的物质的量之比为 1:1。这说明有部分 NH_4^+ 是通过其他方式被去除。

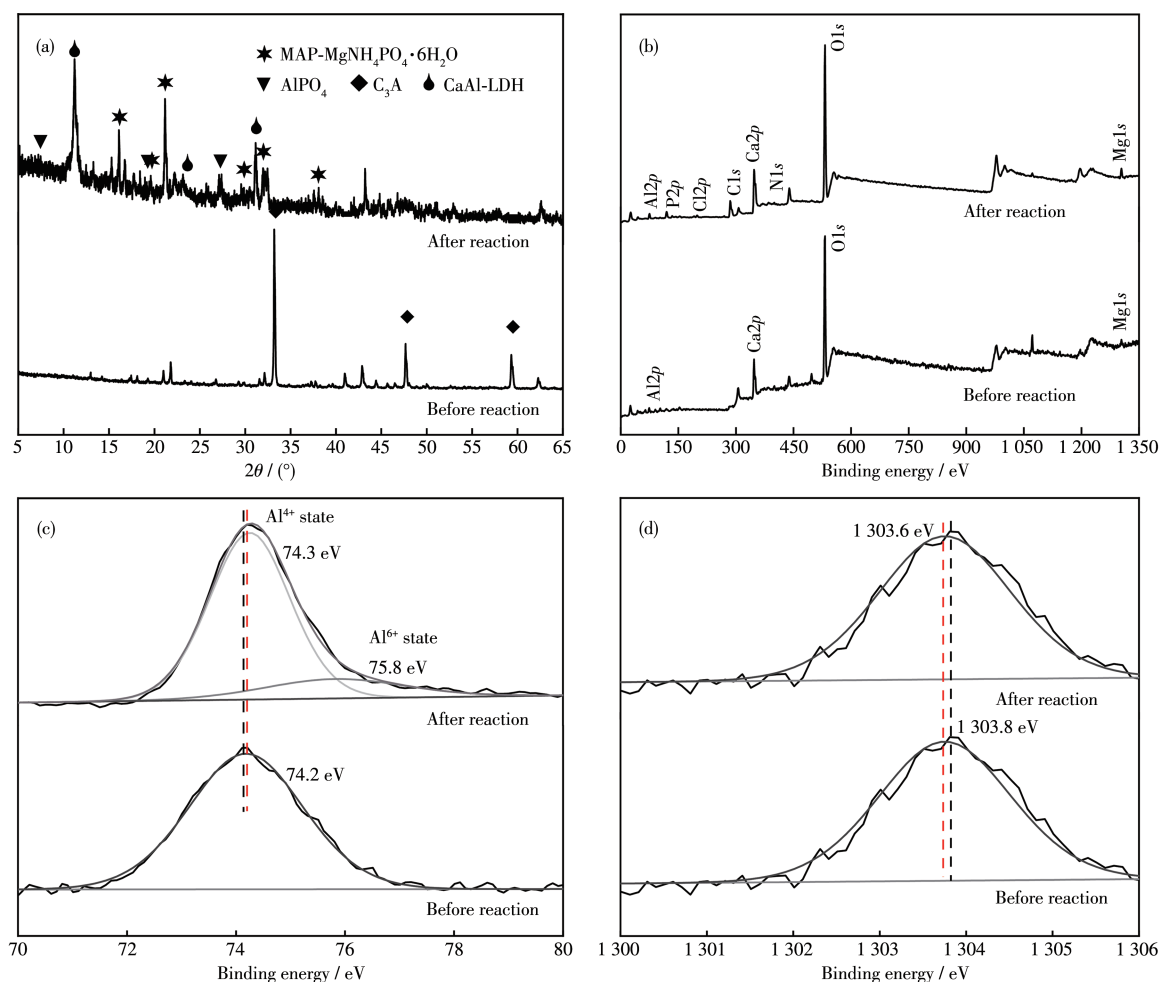


图 6 $\text{Mg-C}_3\text{A}$ 与 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 反应前后的(a) XRD 图和 XPS 谱图: (b) 全谱图、(c) Al2p 、(d) Mg1s
Fig.6 (a) XRD patterns and XPS spectra (b) survey spectra, (c) Al2p , (d) Mg1s of $\text{Mg-C}_3\text{A}$ before and after reaction with NH_4^+ and PO_4^{3-}

课题组前期研究发现, C_3A 可通过自身溶出的 OH^- 与 NH_4^+ 发生中和反应生成 NH_3 而高效去除水体氮^[2]。因此, 可以推测 $Mg_{15}-C_3A$ 对氮磷去除主要通过 2 种途径: (1) 其溶出的 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 分别与 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 形成鸟粪石和 $AlPO_4$ 沉淀; (2) C_3A 自身溶出的 OH^- 与 NH_4^+ 的中和作用(图 7)。

表 5 $Mg_{15}-C_3A$ 与 NH_4^+ 与 PO_4^{3-} 反应前后溶液的 pH 值和部分离子浓度

Table 5 pH value and concentrations of some ions of the solution before and after $Mg_{15}-C_3A$ reacting with NH_4^+ and PO_4^{3-}

Parameter	Before reaction	After reaction
pH value	4.0	8.0
$c_{Mg^{2+}} / (mg \cdot L^{-1})$	—	0.075
$c_{Ca^{2+}} / (mg \cdot L^{-1})$	—	0.010
$c_{Al^{3+}} / (mg \cdot L^{-1})$	—	0.001

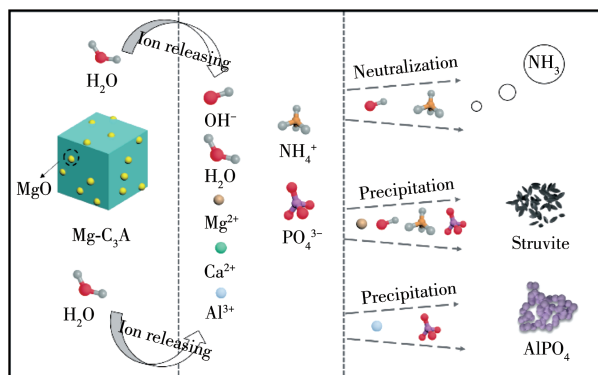


图 7 $Mg_{15}-C_3A$ 对 NH_4^+ 与 PO_4^{3-} 的共去除机理示意图

Fig.7 Schematic illustration of proposed simultaneous removal mechanism of NH_4^+ and PO_4^{3-} by $Mg_{15}-C_3A$

3 结 论

采用固相反应法成功制备了镁掺杂铝酸三钙 ($Mg-C_3A$), 并将其用于水体氮和磷的共去除。固相表征结果表明 $Mg-C_3A$ 呈块状结构, 表面粗糙, 且有球形小颗粒均匀分布于表面。 $Mg-C_3A$ 中的 Mg 元素不仅以同晶取代 Ca 的方式掺杂进 C_3A 晶体中, 还以球形颗粒 MgO 的形式存在。静态吸附实验结果说明 $Mg-C_3A$ 对 NH_4^+ 和 PO_4^{3-} 的最大去除量分别为 65.2 和 $20.2 mg \cdot g^{-1}$, 且反应过程均符合准二级动力学方程。 $Mg-C_3A$ 对 NH_4^+ 的去除主要是通过 OH^- 的中和作用和鸟粪石的沉淀作用, 对 PO_4^{3-} 主要是通过鸟粪石的沉淀作用。本研究为实际氮磷共存废水的治

理提供了一种具有潜在应用性的新型镁掺杂材料。

参考文献:

- [1] Myers R J, Geng G, Li J, Rodriguez E D, Ha J, Kidkhunthod P, Sposito G, Lammers L N, Kirchheim A P, Monteiro P J. *Langmuir*, **2017**, **33** (1):45-55
- [2] Zhang P, Zeng X, Wen X, Yang C, Ouyang S, Li P, Gu Z, Wu D, Frost R L. *Chem. Eng. J.*, **2019**, **366**:11-20
- [3] 戴迎春, 张国芳, 刘峰, 钱光人. *环境科学学报*, **2012**, **32**(10):2450-2454
DAI Y C, ZHANG G F, LIU F, QIAN G R. *Acta Sci. Circumstantiae*, **2012**, **32**(10):2450-2454
- [4] Kumar R, Pal P. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, **22**(22):17453-17464
- [5] Xu K, Li J, Zheng M, Zhang C, Xie T, Wang C. *Water Res.*, **2015**, **80**: 71-79
- [6] Hovelmann J, Putnis C V. *Environ. Sci. Technol.*, **2016**, **50**(23):13032-13041
- [7] Stephan D, Wistuba S. *Cem. Concr. Res.*, **2006**, **36**(11):2011-2020
- [8] Mishra R K, Fernandez-Carrasco L, Flatt R J, Heinz H. *Dalton Trans.*, **2014**, **43**(27):10602-10616
- [9] Torr  ns-Mart  n D, Fernandez-Carrasco L, Mart  nez-Ram  rez S, Ib    ez J, Art  s L, Matschei T. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2013**, **96**:3589-3595
- [10] De La Pierre M, Carteret C, Maschio L, Andr   E, Orlando R, Dovesi R. *J. Chem. Phys.*, **2014**, **140**:164509
- [11] B  ckelmann H, Schlecht R. *Phys. Rev. B*, **1973**, **31**(15):5225-5231
- [12] Liu H, Lu X C, Li M, Zhang L J, Pan C, Zhang R, Li J, Xiang W L. *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, **52**(8):4719-4727
- [13] Steele F A, Davey W P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, **51**(8):2283-2293
- [14] Mondal P, Jeffery J W. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1975**, **B31**(3):689-697
- [15] Voicu G, Ghi  lic   C D, Andronescu E. *Mater. Charact.*, **2012**, **73**:89-95
- [16] Wu Y, Wan J, Xiong J, Wang S, Gu P. *Adv. Mater. Res.*, **2010**, **113**-**116**:655-661
- [17] 万金宝, 何华燕, 邓香平, 吴永明. *环境工程学报*, **2011**, **5**(5):1047-1050
WAN J B, HE H Y, DENG X P, WU Y M. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2011**, **5**(5):1047-1050
- [18] 张新颖, 吴志超, 王志伟, 周琪, 杨殿海. *中国环境科学*, **2010**, **30** (5):609-614
ZHANG X Y, WU Z C, WANG Z W, ZHOU Q, YANG D H. *China Environmental Science*, **2010**, **30**(5):609-614
- [19] 蒋旭涛, 迟杰. *农业环境科学学报*, **2014**, **33**(9):1817-1822
JIANG X T, CHI J. *Journal of Agro-Environment Science*, **2014**, **33**(9): 1817-1822
- [20] 王小波, 王艳, 卢树昌, 新楠, 张抒红. *农业环境科学学报*, **2010**, **29**(9):1784-1788
WANG X B, WANG Y, LU S C, XIN N, ZHANG S H. *Journal of*

- Agro-Environment Science*, **2010**,**29**(9):1784-1788
- [21]Schambeck C M, Costa R, Derlon N. *Bioresour. Technol.*, **2021**,**333**: 125167
- [22]Zheng Y, Wang A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**,**49**(13):6034-6041
- [23]Xu X, Wang B, Tang H, Jin Z, Mao Y, Huang T. *J. Environ. Manage.*, **2020**,**260**:110130
- [24]Genethliou C, Triantaphyllidou I E, Tekerlekopoulou A, Koutsoukos P, Vayenas D. *J. Hazard. Mater.*, **2020**,**406**:124679
- [25]黄建翠, 凌观爽, 武艳妮, 翟俊, 宗俊. 无机化学学报, **2020**,**36**(11): 2031-2040
HUANG J C, LING G S, WU Y N, ZHAI J, ZONG J. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2020**,**36**(11):2031-2040
- [26]王家宏, 陈瑶, 刘宁, 孙彤彤, Atif Saleem. 无机化学学报, **2020**,**36**(7):1249-1258
WANG J H, CHEN Y, LIU N, SUN T T, Atif S. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2020**,**36**(7):1249-1258
- [27]Yan L, Song J, Chan T, Jing C. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**,**51**(11): 6335-6341
- [28]Bishop M, Barron A R. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**,**45**(21): 7042-7049
- [29]Rheinheimer V, Chae S, Rodríguez E, Geng G, Kirchheim A, Monteiro P. *Materials*, **2016**,**9**:745
- [30]Malki A, Mekhalif Z, Detriche S, Fonder G, Boumaza A, Djelloul A. *J. Solid State Chem.*, **2014**,**215**:8-15