2020 年 6 月 June 2020

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-35802

合成条件对电解锰渣制备水化硅酸钙过程中 结构和性能的影响



李昌新¹, 喻 源¹, 张庆武¹, 汪 洋¹, 钟 宏^{2,3}, 王 帅^{2,3} (1. 南京工业大学 安全科学与工程学院, 南京 211816;

2. 中南大学 化学化工学院,长沙 410083;

3. 中南大学 锰资源高效清洁利用湖南省重点实验室, 长沙 410083)

摘 要:基于电解锰渣成分及水化硅酸钙(C-S-H)材料的结构特性,提出以电解锰渣为原料制备 C-S-H 材料,开 发电解锰渣基 C-S-H 材料制备新技术。系统研究由电解锰渣制备 C-S-H 材料过程中反应 pH 值、反应温度、晶化 时间等因素对合成 C-S-H 材料的矿相、微观结构和溶钙性能的影响。结果表明: C-S-H 产品的种类、微观结构及 其溶钙性能与反应工艺条件紧密相关,在优化工艺条件下(反应 pH 值 12.0、反应温度 100 ℃、晶化时间 10 h)制 备所得的 C-S-H 材料结构酥松,其比表面积为 205.0 m²/g,总孔孔容为 0.68 cm³/g,且溶钙能力最强,溶出钙离子 浓度为 11.52 mg/L,适合作为吸附除磷材料在水处理过程中使用。

关键词:电解锰渣;水化硅酸钙;合成条件;微观结构;溶钙性能 文章编号:1004-0609(2020)-06-1368-09 中图分类号:X757;TD981 文献标志码:A

我国电解锰工业在迅速发展的同时,也引发了严 重的环境污染问题,其中锰渣污染尤为突出。锰渣的 大量堆存必然占用大片的土地,增加了企业生产成本, 制约了行业的可持续发展,同时,锰渣长时间暴露于 自然环境下会使得其中一部分有害物质进入土壤、水 体中,进而对生态系统造成危害,锰渣中的重金属对 土壤和水环境的影响已突出显现^[1-2]。因此,如何有效 地利用电解锰渣成了当今亟待解决的问题。

近年来,针对电解锰渣资源化的问题,不少学者 进行了有益探索,设计发展出了以下利用途径:金属 元素提取回收工艺^[3-4]、建筑材料制备工艺^[5]、陶瓷材 料制备工艺^[6]、锰渣复合肥制备工艺^[7]、水泥材料制备 工艺^[8]等。虽然一些研究项目的应用前景看好,但受 到产品产量、附加值、工艺技术条件和成本的限制, 工业化利用方面进展缓慢,在实际工业生产中存在锰 渣利用效率低、工艺复杂、成本高、经济效益差、环 境风险高等问题,严重制约了资源综合利用水平的提 升。因此,迫切需要不断研发新型、高效的锰渣资源 化技术以解决闲置堆存锰渣的开发利用问题。

基于电解锰渣成分及水化硅酸钙(C-S-H)材料的

结构特性,本文提出以电解锰渣为原料制备 C-S-H 材料,开发电解锰渣基 C-S-H 材料制备新技术。同时, C-S-H 材料作为一种以生石灰、石英粉为原料经水热 合成的无机材料^[9],该材料一方面能够自发溶解 Ca²⁺ 和 OH^{-[10-12]},溶出的 Ca²⁺、OH⁻与废水中的 PO₄³⁻在其 表面结晶,逐渐转化为羟基磷灰石,实现磷资源的回 收^[13],另一方面,C-S-H 材料作为阳离子交换剂,可以 将重金属及放射性元素稳定固化在其晶格内部^[14-15], 因此,C-S-H 材料适合作为水环境净化吸附材料广泛 使用。总之,以电解锰渣为原料制备 C-S-H 材料,不 仅可以实现电解锰渣的资源化利用,同时也符合矿业 行业绿色发展的理念和要求。

本文作者在前期的研究中,成功地实现了电解锰 渣基 C-S-H 材料的制备^[16],但是,关于不同合成条件 对 C-S-H 生成的影响尚缺乏系统性研究,本文作者以 电解锰渣为原料,通过水热合成法制备 C-S-H 材料, 研究反应体系中反应 pH 值、反应温度、晶化时间等 合成条件对 C-S-H 材料的矿相、微观结构和溶钙性能 的影响,优化 C-S-H 材料制备过程的工艺条件,对电 解锰渣的有效利用开拓新的途径。

收稿日期: 2019-04-29; 修订日期: 2019-10-28

基金项目:中国博士后科学基金资助项目(2017M611799);江苏省基础研究计划(自然科学基金)一青年基金项目(BK20190690);湖南省科技计划项目(2016TP1007);锰资源高效清洁利用湖南省重点实验室开放研究基金(MN2018K02)

通信作者: 李昌新, 讲师, 博士; 电话: 025-58139551; E-mail: lichangxin2010@njtech.edu.cn; lichangxin20160706@163.com

1 实验

1.1 材料

本实验所用锰渣为湘西某电解锰厂渣库中堆存的 废渣,pH为5.50,水溶性物质占24.43%(质量分数)。 锰渣中主要化学成分(质量分数)如下:SiO₂(24.6%), Al₂O₃(12.25%),MnO(4.6%),Fe₂O₃(7.9%),CaO(8.6%), 锰渣的物相构成非常的复杂,但锰渣的物相构成主要 为:石英(SiO₂),石膏(CaSO₄·2H₂O)。试验用硅酸钠、 氢氧化钠、PEG 400、无水乙醇为分析纯,水为去离 子水。

1.2 实验方法

电解锰渣经 2 mol/L HNO₃ 于 80 ℃下活化 2 h 后, 过滤得到浸出渣及浸出液,其中浸出渣的综合利用见 本课题组的前期研究,锰渣基 C-S-H(C-S-H)的制备以 浸出液为原料。C-S-H 的制备工艺如图 1 所示。本研 究中,C-S-H 的制备采用碱硅酸盐与钙盐的溶液反应 法,根据前期工作及文献报道,选取 n(Ca)/n(Si)=1:1, 在制备 C-S-H 时首先将一定体积的 2[#]滤液逐滴滴加到 100 mL 0.1 mol/L 硅酸钠溶液中,同时保证搅拌均匀, 其中硅酸钠溶液中先预溶 0.6 mL/L 的 PEG 400;待全 部滴加完全时以 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液调整溶液至 一定 pH 值,然后将上述悬浮液于一定温度下剧烈搅 拌反应 2 h 后,继续在该温度下晶化一定时间。晶化 完成后过滤、先后用去离子水和无水乙醇充分洗涤、 过滤并于 80 ℃干燥 4 h 得到 C-S-H 粉体。由于,反 应体系中反应 pH 值、反应温度、晶化时间等与 C-S-H 产品的晶型、溶钙供碱性能等性能直接相关。因此, 本文系统地研究了反应体系中反应 pH 值、反应温度、 晶化时间等对产品质量的影响。

1.3 测试分析方法

固体物质化学组成采用荷兰 PANalytical 公司 Axios 型X射线荧光光谱仪(XRF)测定;溶液中各物质 的化学组成采用美国 Perkin EImer 公司 Optima5300型 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)测定;采用德国 Bruker 公司 D8 Discover 2500 X-射线粉末衍射仪测定 锰渣及 C-S-H 产品的物相组成;采用捷克 TESCAN 公 司 Mira3型扫描电子显微镜进行产品微观形貌分析; 产物骨架结构采用美国 Nicolet 公司 Nicolet 6700型傅 里叶变换红外光谱仪测定(KBr 压片);C-S-H 溶钙性能 的测定方法如下:向装有 100 mL 蒸馏水的 250 mL 锥 形瓶中加入所制备得到的 C-S-H 0.4 g在 25 ℃、100 r/min 恒温恒速搅拌条件下,在预设的时间间隔下,取 上层清液,离心后测定溶液中 Ca²⁺的浓度。

2 结果和讨论

2.1 反应 pH 值的影响

图2所示为不同反应pH值在初始n(Ca)/n(Si)=1.0、 反应温度100℃、晶化10h的条件下所制备C-S-H的 XRD谱。如图2所示,不同反应pH值下所制备得到 的C-S-H产物的XRD谱有着比较明显的差异。当反 应pH值在11.0时,主要产物为C-S-H及少量的CaCO₃ 和Ca(OH)₂。这是因为C-S-H是一种高度复杂的体系, 其基本组成为SiO₂-CaO-H₂O,在大多数情况下C-S-H



图1 电解锰渣制备 C-S-H 实验流程图

Fig. 1 Schematic diagram of synthetic routes from EMR to C-S-H



图 2 不同反应 pH 值下 C-S-H 的 XRD 谱 Fig. 2 XRD patterns of synthesized C-S-H under various pH value: (a) 11.0; (b) 12.0; (c) 13.0

中都混杂了部分 Ca(OH), 当反应体系的碱度较低时, Ca(OH),和[SiO4]⁴⁻四面体不能很好的以"键合质"形 式结合,而是游离出来。这一现象与C-S-H的"固溶 模型"一致^[17]。C-S-H 的"固溶模型"认为其是托贝 莫来石和 Ca(OH)₂ 的共溶体, Ca(OH)₂ 被吸附在托贝 莫来石的结构层间。而 CaCO₃ 的生成主要是由于存在 于 C-S-H 纳米颗粒间的 Ca(OH)2 与溶于反应体系中的 CO2反应所致。当反应 pH 值大于 12.0 时,反应产物 在 20 分别为 16.6°、29.2°、31.9°、49.5°、54.9°的位置 上呈现明显的衍射峰,以上衍射峰位与相关文献上报 道的纯 C-S-H 的 XRD 特征峰基本一致^[18-19],说明在 高碱度的条件下产物为纯 C-S-H 凝胶。同时图 2 表明, 随着反应 pH 值的增加,样品的特征峰愈加尖锐, C-S-H 结构的有序程度越来越高,可见反应 pH 值对 合成的 C-S-H 凝胶的结构有一定的影响。这可能是随 着碱度的提高, C-S-H 凝胶和 Ca(OH), 的共溶体结合 更加稳定,有利于提高产物有序度和结晶度。

图3所示为不同反应pH值在初始*n*(Ca)/*n*(Si)=1.0、反应温度 100 ℃、晶化 10 h 的条件下所制备 C-S-H 的 SEM 像。由图 3 可知,随着反应 pH 值的增加,产物 的结构发生较大变化,当反应 pH 值为 11.0 时,产物 主要由细小的颗粒状物质组成,当反应 pH 值增加至 12.0 时,产品主要由弯曲的纤维状物质组成,纤维状 物质互相缠绕链接整体形成网络状,孔洞较均匀,纤 维之间缠绕较紧密,但存在细小的孔洞。当反应 pH 值继续增加至 13.0 后,形貌与反应 pH 值为 12.0 时相 近,从形态上看样品结构更加致密,表面出现了大量 的絮状小块体碎屑颗粒。

采用氮吸附法(BET)分别对不同反应pH值在初始 n(Ca)/n(Si)=1.0,反应温度100℃,晶化10h的条件下



图 3 不同反应 pH 值下 C-S-H 的 SEM 像 Fig. 3 SEM images of synthesized C-S-H under various pH value: (a) 11.0; (b) 12.0; (c) 13.0

所制备 C-S-H 粉体的比表面积和孔容进行测定,其结果如表 1 所列。从表 1 可以看出,反应 pH 值能显著影响 C-S-H 材料的比表面积和孔容积,随着反应 pH 值从 11.0 增至 13.0 时, C-S-H 材料的孔容及比表面积均先增加后减小,且 C-S-H 粉体比表面积较大,最大

可达 205 m²/g, 以上结果与前述 SEM 像的分析结果基本吻合。

表 1 不同反应 pH 值下 C-S-H 材料的总孔孔容及比表面积 Table 1 BET pore volume and specific surface area of C-S-H synthesized under various pH values

-		
pH value	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\rm BET}/({\rm cm}^3 \cdot {\rm g}^{-1})$
11.0	98.6	0.32
12.0	205.0	0.68
13.0	136.4	0.45

由于[SiO4]⁴⁻四面体所处位置不同, C-S-H 中各个 化学键具有不同的特征振动波数,与 XRD 相比,FT-IR 能从基团和原子水平显示物质的结构,因此在本文中 除了采用 XRD, SEM 分析外,并以傅里叶红外仪对 样品的结构做了详细的研究。不同反应 pH 值在初始 n(Ca)/n(Si)=1.0,反应温度 100 ℃,晶化 10 h 的条件下 所制备 C-S-H 的红外图谱如图 4 所示。根据 YU 等^[20] 的研究, C-S-H 具有和 1.4 nm 托勃莫来石相似的结构, 并且在波数 970 cm⁻¹ 附近存在 ν (Si-O) Q² 伸缩振动 特征吸收峰。从图 4 中可以看出,随着反应 pH 值增 加,该吸收峰位置向低波数移动,这与文献报道结果 基本一致。分析认为此吸收峰的红移是由于在高 pH 条件下, Ca²⁺离子与非桥氧(Si-O)结合以形成 Si-O-Ca-O-Si 链。在不同 pH 值下所得样品的 FT-IR 图谱中均发现, 450 cm⁻¹ 波数附近的 δ (Si-O-Si)弯 曲振动, 660 cm⁻¹ 波数附近的 $\nu_{\rm s}$ (Si-O-Si)对称伸缩 振动, 1640 cm⁻¹ 波数附近的 δ (O一H)弯曲振动, 3420 cm^{-1} 波数附近的 ν (O—H)伸缩振动。其中,样品中 O─H 键可能是[SiO4]⁴⁻四面体中的 O─H 键,也可能 是 C-S-H 结构中水分子中的 O-H 键。同时所有 C-S-H 样品中均在 1400 cm⁻¹ 波数附近处有明显的吸收峰, 该峰归属于 vas (CO3²⁻)非对称伸缩振动,因为样品一 旦置于空气环境中就无法避免 CO2 的吸收。将上述 FT-IR 图谱与文献中所列的 C-S-H 标准红外图谱特征 波数对照,可以发现在 pH 值 12.0~13.0 条件下合成的 C-S-H 与 C-S-H 标准红外图谱非常吻合^[21],再次表明 以 2[#]滤液为钙源的 C-S-H 的成功制备。

含钙材料能够实现除磷的关键在于其具有溶钙供碱的特性,因此考察所制备的 C-S-H 的溶钙能力是十分必要的。于各种反应 pH 值下制备的 C-S-H 的溶钙曲线如图 5 所示。由图 5 可知,当达到反应平衡时,于 pH 11.0、12.0、13.0 下制备的 C-S-H 溶出钙浓度分别为 8.64、11.52、10.02 mg/L。由此可见,当反应 pH

在 12.0 时, C-S-H 的溶钙性能较好。探究其原因认为, 当反应 pH 值为 11.0 时,生成了部分的 CaCO₃ 而其溶 钙能力不如 C-S-H,而在反应 pH 值为 13.0 时,由于 碱度进一步增加, C-S-H 类物质晶相生长得越完整, 结构就越紧密,比表面积降低,对材料的孔结构形成 阻塞,阻碍了材料内部 Ca²⁺的持续溶出。

基于上述研究表明,在合成制备 C-S-H 凝胶过程 中选择合适的反应 pH 值对产品的纯度、微观结构、 溶钙供碱能力是至关重要的。在本研究中,选择反应 pH 值为 12.0 是合适的。



图 4 不同反应 pH 值下 C-S-H 红外图谱

Fig. 4 FT-IR spectra of synthesized C-S-H under various pH value: (a) 11.0; (b) 12.0; (c) 13.0



图 5 反应 pH 值对 C-S-H 溶钙能力影响

Fig. 5 Concentration of Ca²⁺ dissolved by synthesized C-S-H under various pH value

2.2 反应温度的影响

在初始 n(Ca)/n(Si)=l.0,反应 pH 值 12.0,晶化时间 10 h 的条件下考察了反应温度对制备 C-S-H 的影响,并以 XRD、SEM、FT-IR、溶钙供碱能力等方法

进行了评价。图 6 所示为在不同反应温度条件下所制 备 C-S-H 的 XRD 谱。从图 6 中可以看出,在以上 3 种不同的反应温度下所制备 C-S-H XRD 谱中均含有 C-S-H 的衍射峰,说明在反应温度为 60 ℃时便开始生 成 C-S-H。随着反应温度的升高,C-S-H 的衍射主峰 (*d*=0.307 nm)逐渐增强,说明随着反应温度升高, C-S-H 样品的纯度逐步增加。而当反应温度在 60 ℃ 时,样品中存在 CaCO₃、Ca(OH)₂、SiO₂。这是由于当 反应温度较低时,空气中的 CO₂更容易进入反应体系, 从而产生 CaCO₃。相比反应温度为 80 ℃时,样品中 CaCO₃、SiO₂均消失,同时 Ca(OH)₂的峰强也大幅下 降,也就是说随着反应温度的增加,反应体系中 Ca(OH)₂慢慢从开始的游离状态逐渐融入 C-S-H 结构 中,符合水化硅酸钙的"固溶模型"。



图 6 不同反应温度下水化硅酸钙 XRD 谱 Fig. 6 XRD patterns of synthesized C-S-H under various reaction temperatures: (a) 60 ℃; (b) 80 ℃; (c) 100 ℃

图7所示为不同反应pH值在初始*n*(Ca)/*n*(Si)=1.0, 反应 pH值12.0,晶化10h的条件下所制备C-S-H的 SEM像。由图7所示,不同反应温度下制备的C-S-H 微观结构有较大差异,随着反应温度的上升,粉末从 开始比较密实的颗粒(60℃)变化为表面相对疏松的团 状颗粒(80℃),随着反应温度的进一步增大(100℃), C-S-H 粉体主要由弯曲的纤维状物质组成,纤维状物 质互相缠绕链接整体形成网络状,此时,C-S-H结构 最为酥松,材料表面分布有较多的孔隙^[22]。表2所列 为不同反应温度下合成的C-S-H的孔结构及比表面 积,由表2所示,不同反应温度下合成所得的C-S-H 的比表面积和总孔孔容差异较大,反应温度为100℃ 合成的C-S-H比表面积最大,达到205.0 m²/g,总孔 孔容为0.68 cm³/g,而反应温度为60℃的C-S-H比表 面积最小,仅为58.2 m²/g,总孔孔容为0.18 cm³/g。 图 8 所示为在不同反应温度下所制备 C-S-H 的红 外图谱。由图 8 可知,在不同反应温度的 C-S-H 样品 红外图谱振动峰位置基本一致。随着反应温度从 60 ℃ 增加到 100 ℃时,各个样品的红外特征峰中位于波数 970 cm⁻¹ 附近的 ν (Si—O) Q²伸缩振动变化最为明显,





表 2 不同反应温度下 C-S-H 材料的总孔孔容及比表面积

Table 2 BET pore volume and specific surface area of C-S-Hsynthesized under various reaction temperature

Reaction temperature/°C	$S_{\rm BET}/({\rm m}^2 \cdot {\rm g}^{-1})$	$V_{\rm BET}/({\rm cm}^3 \cdot {\rm g}^{-1})$
60	58.2	0.18
80	108.6	0.39
100	205.0	0.68

其吸收峰波数从 1024 cm⁻¹ 红移至 973 cm⁻¹。分析其原因认为,当反应温度升高,Ca(OH)2 反应活性增加,更多的 Ca²⁺进入到 C-S-H 体系中促进了 Si—O—Ca 键大量形成。

图 9 所示为在不同反应温度下制备所得的 C-S-H 溶钙曲线。由图 9 可知,不同反应温度合成的 C-S-H 材料在水中 Ca²⁺溶出浓度存在差异,其中,当反应温



图 8 不同反应温度下水化硅酸钙红外图谱

Fig. 8 FT-IR spectra of synthesized C-S-H under various reaction temperatures: (a) 100 $^{\circ}$ C; (b) 80 $^{\circ}$ C; (c) 60 $^{\circ}$ C





Fig. 9 Concentration of Ca²⁺ dissolved by synthesized C-S-H under various reaction temperatures

度为100℃时,溶出Ca²⁺浓度达到11.52 mg/L,而反应温度为60℃时,溶出Ca²⁺浓度仅为7.14 mg/L。结合在不同反应温度下制备C-S-H产品性状,于100℃下制备的C-S-H为粉状,而在低温下制备的C-S-H略成块状,表明C-S-H材料溶钙能力与其微观结构有关,产品的结构愈疏松,比表面积越大,其溶钙能力越强,反之越弱。

综合以上分析,表明反应温度对产品结构、溶钙 供碱能力影响显著,而溶钙能力直接与产品除磷性能 相关。因此在制备 C-S-H 过程中控制反应温度在 100℃较优。

2.3 晶化时间的影响

控制反应体系初始 n(Ca)/n(Si)=1.0,反应 pH 值 12.0,反应温度 100 ℃,分别以 XRD、SEM、溶钙性 能等方法研究晶化时间对制备 C-S-H 的影响。图 10 所示为在不同晶化时间下所制备 C-S-H 的 XRD 图谱。 由图 10 可知,晶化时间从 10 h 延长到 24 h 对 C-S-H 的晶相没有明显影响,但晶化时间对制备所得的 C-S-H 微观结构有较大影响,随着晶化时间的延长, 制备的 C-S-H 变得越紧密(如图 11 所示),能够明显地 看出弯曲的薄片状物质增多,絮状物减少,这是由于 絮状的 C-S-H 相逐渐转化为结晶度较高的托勃莫来石 及硬硅钙石。表3 所列为不同晶化时间下合成的 C-S-H 的孔结构及比表面积,由表3 所列,所制 C-S-H 材料 随晶化时间的延长,比表面积、孔容积均逐渐减小。

图 12 所示为不同晶化时间下制备所得的 C-S-H 溶钙曲线,由图 12 可知,晶化时间为 10 h 的 C-S-H 溶出的 Ca²⁺浓度最大,而晶化时间为 24 h 的 C-S-H 溶 出的 Ca²⁺浓度最小。结合图 11 和表 3 可以发现,C-S-H





Fig. 10 XRD patterns of synthesized C-S-H under various crystallization time: (a) 24 h; (b) 18 h; (c) 10 h



图 11 不同晶化时间下 C-S-H 的 SEM 像 Fig. 11 SEM images of synthesized C-S-H under various crystallization time: (a) 24 h; (b) 18 h; (c) 10 h

材料的溶钙能力与其微观结构有密切关联,随着晶化时间增加,C-S-H 晶相生长得越完整,结构越紧密,释放出钙离子的能力变差,晶化时间为 10 h 合成的C-S-H 的孔隙结构较为疏松,且比表面积最大,因而其溶钙能力最强。

表 3 不同晶化时间下 C-S-H 材料的总孔孔容及比表面积 Table 3 BET pore volume and specific surface area of C-S-H synthesized under various crystallization time

Crystallization time/h	$S_{\rm BET}/({\rm m}^2 \cdot {\rm g}^{-1})$	$V_{\rm BET}/({\rm cm}^3 \cdot {\rm g}^{-1})$
10	205.0	0.68
18	128.6	0.42
24	108.5	0.28



图 12 晶化时间对 C-S-H 溶钙能力影响

Fig. 12 Concentration of Ca^{2+} dissolved by synthesized C-S-H under various crystallization time

3 结论

1) 采用电解锰渣为主要原料制备 C-S-H 材料,研 究水热合成体系中反应 pH 值、反应温度、晶化时间 等因素对合成 C-S-H 材料的矿相、微观结构和溶钙性 能的影响。

2) 在反应 pH 值为 12.0、反应温度为 100 ℃、晶 化时间为 10 h 的条件下制备所得的 C-S-H 材料结构酥 松,比表面积为 205.0 m²/g,总孔孔容为 0.68 cm³/g, 且溶钙能力最强,溶出钙离子浓度为 11.52 mg/L,适 合作为吸附除磷材料在水处理过程中使用。

3) 以电解锰渣为原料制备 C-S-H 材料,开发电解 锰渣基 C-S-H 材料制备新技术,既可以实现电解锰渣 中有用成分的综合利用,并能得到附加值高的系列化 电解锰渣基 C-S-H 材料,有利于我国锰渣资源的高效 开发利用及环境保护。

REFERENCES

 DUAN N, WANG F, ZHOU C B, ZHU C L, YU H B. Analysis of pollution materials generated from electrolytic manganese industries in China[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2010, 54(8): 506–511.

- [2] HU N, ZHENG J F, DING D X, LIU J, YANG L Q, YIN J, LI G Y, WANG Y D, LIU Y L. Metal pollution in Huayuan river in Hunan province in China by manganese sulphate waste residue[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2009, 83(4): 583–590.
- [3] 杨晓红,向 欣,薛希仕. 电解锰渣酸浸实验条件探究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(7): 2326-2330.
 YANG Xiao-hong, XIANG Xin, XUE Xi-shi. Study on acid leaching experimental conditions of electrolytic manganese residue[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(7): 2326-2330.
- [4] 陈红亮,张玉涛,张秋云,李 琳.酸法还原浸出电解锰 渣中锰和铁的工艺条件和动力学分析[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(8): 2844-2849.

CHEN Hong-liang, ZHANG Yu-tao, ZHANG Qiu-yun, LI Lin. Technology conditions and kinetics analysis of manganese and iron ions leaching from electrolytic manganese residue by acid reduction[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(8): 2844–2849.

- [5] 佘 思,黄海燕,马泽宇,杨立凡.可用于建筑材料的电 解锰渣性能试验研究[J].中国锰业,2017,35(1):123-125. SHE Si, HUANG Hai-yan, MA Ze-yu, YANG Li-fan. A test research of EMM slag in construction materials[J]. China's Manganese Industry, 2017, 35(1): 123-125.
- [6] WU F F, LI X P, ZHONG H, WANG S. Utilization of electrolytic manganese residues in production of porous ceramics[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2016, 13(3): 511–521.
- [7] TAKEHARA H, SHIMIZUGAWA R, TOKAI T. Manganese fertilizer: United States Patent, US5749935[P]. 1998–05–12.
- [8] 黄 川, 史晓娟, 龚 健, 陈绍杨. 碱激发电解锰渣制备 水泥掺合料[J]. 环境工程学报, 2017, 11(3): 1851–1856. HUANG Chuan, SHI Xiao-juan, GONG Jian, CHEN Shao-yang. Alkali-activated electrolytic manganese residue preparation of cement admixture[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(3): 1851–1856.
- [9] RICHARDSON I G. The calcium silicate hydrates[J]. Cement & Concrete Research, 2008, 38(2): 137–158.
- [10] RICHARDSON I G. Tobermorite/jennite-and tobermorite/ calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: Applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaol or silica fume[J].

Cement & Concrete Research, 2004, 34(9): 1733–1777.

- [11] LIN K L, CHANG J, WANG Z. Fabrication and the characterisation of the bioactivity and degradability of macroporous calcium silicate bioceramics in vitro[J]. Journal of Inorganic Materials, 2005, 72(8): 1341–1347.
- [12] CHEN J J, THOMAS J J, TAYLOR H F W, JENNINGS H
 M. Solubility and structure of calcium silicate hydrate[J]. Cement & Concrete Research, 2004, 34(9): 1499–1519.
- [13] 关 伟,吉芳英,陈晴空,晏 鹏,张 千.水化硅酸钙的制备及磷回收性能表征[J].功能材料,2016,43(23):3286-3290.
 GUAN Wei, JI Fang-ying, CHEN Qing-kong, YAN Peng, ZHANG Qian. Preparation and phosphorus recovery performance of porous calcium-silicate-hydrate[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 43(23): 3286-3290.
- [14] COLEMAN N J. Interactions of Cd(II) with waste-derived 11 Å tobermorites[J]. Separation & Purification Technology, 2005, 48(1): 62–70.
- [15] COLEMAN N J, BRASSINGTON D S, RAZA A, MENDHAM A P. Sorption of Co²⁺ and Sr²⁺ by wastederived 11 Å tobermorite[J]. Waste Management, 2006, 26(3): 260–267.
- [16] LI C X, ZHONG H, WANG S, XUE J R, WU F F, ZHANG Z Y. Preparation of MnO₂ and calcium silicate hydrate from electrolytic manganese residue and evaluation of adsorption properties[J]. Journal of Central South University, 2015, 22(7): 2493–2502.
- [17] 张文生,王宏霞,叶家元.水化硅酸钙的结构及其变化[J]. 硅酸盐学报,2005(1): 63-68.
 ZHANC Wen-sheng, WANC Hong-xia, YE Jia-yuan.
 Structure and its variation of calcium silicate hydrates[J].
 Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005(1): 63-68.
- [18] 雷永胜,韩 涛,王慧奇,靳秀芝,杨 芳,曹红红,程芳 琴.水热合成水化硅酸钙(C-S-H)的制备与表征[J]. 硅酸 盐通报, 2014, 33(3): 465-469.
 LEI Yong-sheng, HAN Tao, WANG Hui-qi, JIN Xiu-zhi, YANG Fang, CAO Hong-hong, CHENG Fang-qin.
 Preparation and characterization of calcium silicate hydrate (C-S-H) synthesized by the hydrothermal method[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2014, 33(3): 465-469.
- [19] KUWAHARA Y, TAMAGAWA S, FUJITANI T, YAMASHITA H. A novel conversion process for waste slag: synthesis of calcium silicate hydrate from blast furnace slag and its application as a versatile adsorbent for water purification[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013,

1(24): 7199-7210.

- [20] YU P, KIRKPATRICK R J, POE B, MCMILLAN P F, CONG X D. Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, mid-, and far-infrared spectroscopy[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(3): 742–748.
- [21] MEISZTERICS A, ROSTA L, PETERLIK H, ROHONCZY J, KUBUKI S, HENITS P, SINKO K. Structural

characterization of gel-derived calcium silicate systems[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114(38): 10403–10411.

[22] JOHNSTON J H, SMALL A C. Photoactivity of nanostructured calcium silicate-titanium dioxide composite materials[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(4): 1240–1245.

Effects of synthesis conditions on formation process and property of calcium silicate hydrate prepared from electrolytic manganese residue

LI Chang-xin¹, YU Yuan¹, ZHANG Qing-wu¹, WANG Yang¹, ZHONG Hong^{2, 3}, WANG Shuai^{2, 3}

(1. College of safety Science and Engineering, Nanjing Technology University, Nanjing 211816, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Hunan Provincial Key Laboratory of Efficient and Clean Utilization of Manganese Resources,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Based on the composition of electrolytic manganese residue (EMR) and the structural characteristics of hydrated calcium silicate (C-S-H) material, a novel technology was used for EMR based C-S-H material preparation using EMR as raw material. Calcium silicate hydrate (C-S-H) was synthesized from electrolytic manganese residue (EMR) via a hydrothermal synthetic procedure. The major factors influencing the crystalline phase, microstructure and Ca^{2+} release capacity of C-S-H were investigated in the aspects of reaction pH value, reaction temperature and crystallization time. The results show that the crystalline phase, microstructure and Ca^{2+} release capacity of C-S-H are greatly affected by the reaction pH value, reaction temperature and crystallization time during the preparation process. And the optimal condition for C-S-H synthesized from electrolytic manganese residue is determined to reaction pH value of 12.0, reaction temperature of 100 °C and crystallization time of 10 h. And the product synthesized under the optimal condition is identified to be a calcium silicate hydrate with a specific surface area and pore volume of 205 m²/g and 0.68 cm³/g, respectively. Meanwhile, under the above conditions, Ca^{2+} release capacity is 11.52 mg/L, making this material a promising candidate for removal of phosphate ions diluted in wastewater.

Key words: electrolytic manganese residue; calcium silicate hydrate; synthesis condition; microstructure; Ca²⁺ release capacity

Received date: 2019-04-29; Accepted date: 2019-10-28

Corresponding author: LI Chang-xin; Tel: +86-25-58139551; E-mail: lichangxin2010@njtech.edu.cn;

lichangxin20160706@163.com

Foundation item: Project(2017M611799) supported by the China Postdoctoral Science Foundation; Project(BK20190690) supported by the Basic Research Program (Natural Science Foundation)—Youth Foundation Project of Jiangsu Province, China; Project(2016TP1007) supported by the Hunan Provincial Science and Technology Plan Project, China; Project(MN2018K02) supported by the Open Research Fund of Hunan Provincial Key Laboratory of Efficient and Clean Utilization of Manganese Resources, China