

不同 CaCO₃ 对水中磷元素作用的研究

◆张治华 曾庆浩 梁楠 李君

（辽宁工业大学 辽宁省锦州市 121001）

摘要：磷元素作为水体富营养化的主控因素而受到了广泛关注。而碳酸钙作为自然界中重要的一种无机材料，具有低成本，易制取等优点，预计用作水处理环境材料时，可降低水体中的磷酸盐浓度。本文以过氧化钙和碳酸钠，碳酸钙和尿素，尿素和氯化钙三种方法制备的碳酸钙为原料。利用傅里叶红外光谱（FT-IR），扫描电子显微镜（SEM）对碳酸钙进行表征，分析了碳酸钙的形貌，物相等性质。考察了碳酸钙对模拟含磷水的处理效果。

关键词：碳酸钙；形貌；磷；晶型

研究表明，磷元素是同氮元素一样引起水体富营养化的主控因子。在地表淡水系统中，正常情况下磷元素是有限的，是植物生长的限制因素，一旦磷元素过量就容易导致藻类植物的过度生长，在湖泊、河流等淡水中形成水华。水体发生富营养化之后，当大量藻类植物死亡之后，导致了大量的富营养因子重新进入水体中，供新一代的藻类植物使用。因此，发生富营养化的水环境，往往在切断外来营养物质之后，也很难通过水体自身的净化能力恢复到正常的状态^[1]。水体富营养化的指标很难确定，这是由于藻类植物的生长受到很多方面的影响，是一种多因素的过程，很难预测藻类植物生长的趋势^[2]。

随着科技的迅速发展，无机功能材料的运用受到各个领域的普遍关注。由于碳酸钙具有成本低、无毒无味、性能优异等特点，被广泛应用于造纸、涂料、橡胶、塑料、油墨、化妆品、医药等众多行业。碳酸钙作为一种功能性的化工原料，其功能应用性能的好坏，主要取决于形貌、粒度、分散性等，其中颗粒的晶型和粒度大小对碳酸钙的功能和应用领域有决定性作用。碳酸钙颗粒的晶型不同，应用领域和功能也大不相同。不同行业对碳酸钙的晶型有不同的要求，比如：油墨生产行业需要立方形或球形；橡胶行业需要使用针形或链状碳酸钙；电子、陶瓷行业需要高纯、微细、球形碳酸钙；造纸行业需要纺锤状、片状的碳酸钙。因而，开发研究不同形貌和粒度的碳酸钙产品，并应用于各行各业，已成为各国研究的重点。

钙元素仅次于氧、硅、铝、铁，居第五位的元素，其化学性质比较活泼，因此多以离子状态或化合物形式存在。自然界中的钙，多以碳酸钙的形式存在，少数为离子状态。尿素作为一种最简单的有机化合物，是哺乳动物和某些鱼类体内蛋白质代谢分解的主要含氮终产物，其在地球环境中可痕量存在。当环境中的游离钙离子，遇到游离的碳酸根离子，生成碳酸钙而被固定下来。或与痕量尿素相遇，在一定的条件下（高温高压），尿素作为碳源可以生成碳酸钙而被固定下来。此外，当碳酸钙遇到尿素后，一定条件下，尿素水解生成的碳酸根离子可以打破碳酸钙的溶解平衡，使碳酸钙发生变化。

因此，根据地球环境中生成的碳酸钙的原理，用于人工合成碳酸钙，并将其用于处理含磷水的研究显得尤为重要。

1. 处理模拟含磷废水

1.1 红外光谱表征分析

TP 浓度为 5 mg/L，加入 0.5 g 制得的碳酸钙粉末，水浴震荡两小时后，过滤干燥后发现碳酸钙的质量由 0.5 g 变为 0.4 g，处理前溶液的 pH 为 2.5，处理后溶液的 pH 为 7 左右。

处理后测量吸光度，并将吸光度值代入 TP 标准曲线中，代入拟合曲线求出处理后的浓度见表 1-1。

处理编号	吸光度值	浓度（mg/L）
1	0.0745	1.44
2	0.124	2.40

3	0.14267	2.77
4	0.143	2.78
5	0.141	2.74
6	0.0675	1.31
7	0.0776	1.50
8	0.1095	2.12
9	0.131	2.54
10	0.1145	2.22

对磷酸二氢钾溶液的处理后，测量每个锥形瓶中碳酸钙的处理率及处理负荷，如图如图 3-所示。由图得出碳酸钙处理效果较好的为序号 1，序号 6，序号 7。其处理率分别为 71.14%，73.86%，69.93%，处理负荷分别为 0.88919 mg/g，0.92327 mg/g，0.8741 mg/g。3，4，5 号处理效率基本不发生变化，可初步判断其未发生显著变化。6，7，8，9，10 号样品处理效率呈无规律变化，表明其在微观层面上有着较大的差异。

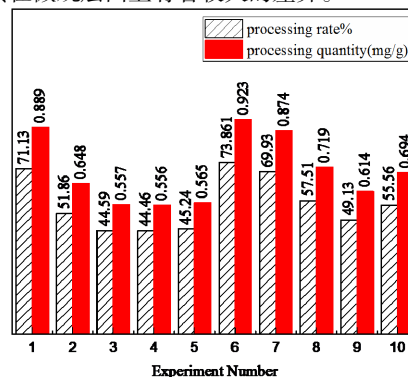


图 1-1 处理负荷和处理率图

1.2 SEM 表征分析

（1）碳酸钠和氯化钙制得碳酸钙系列

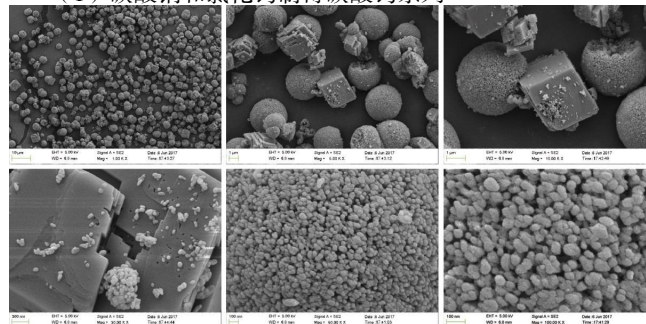


图 1-2 碳酸钠和氯化钙制备碳酸钙 SEM 照片

如图 1-2 所示，通过 SEM 扫描电镜可知，当 Ca²⁺直接遇到 CO₃²⁻ 时，主要生成了球状形貌的碳酸钙，少数为立方体状。无其他形貌的碳酸钙生成。

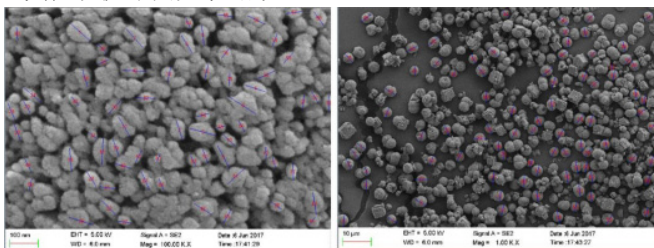


图 1-3 为碳酸钙表面纳米粒子分布采集示意图，其中左图为放大 100K 倍可以看出为碳酸钙实心粒子，右图为放大 1K

倍可以看做碳酸钙球形大颗粒,分别采取随机多个数据点,利用统计软件可知,左图中粒子最大粒径为 102 nm,最小粒径为 32 nm,平均粒径为 61.37 nm,标准偏差为 17.73,右图中颗粒最大粒径为 5.15 nm,最小粒径为 1.8 nm,平均粒径为 3.93 nm,标准偏差 0.598。

结合图 3-9 中,不同放大倍数的 SEM 照片,可以得出具体表现为粒径为 30~100 nm 左右的不规则球形实心颗粒进行堆积,生长且形成了粒径约为 3~5 μm 的大球体空心颗粒,大颗粒或单独存在,或几个聚在一起形成不规则的球体,表面粗糙,有较多的缝隙;此外在立方体状的碳酸钙颗粒表面有纳米级的小颗粒附着。

(2) 处理磷酸盐较好的碳酸钙

处理效果较好的为 1,6,7 号样品。由图 3-9 和图 3-10 可

知,其表面粗糙的大颗粒呈现无规则的杂乱堆积,空隙较多。由图 3-14 中的左图可知,6 号样品中存在着大量其他形貌的碳酸钙。六边形状表面粗糙的片状碳酸钙颗粒及介于纺锤和针状颗粒之间,表面沟壑纵横的碳酸钙杂乱堆积,造成空隙较多。由图 3-14 中的右图可知,7 号样品中的碳酸钙存在着很多介于纺锤和针状之间,表面粗糙的大颗粒,且不同的颗粒呈现杂乱堆积的状态,处理效果较好。

参考文献:

- [1]彭少麟. 热带亚热带恢复生态学研究与实践[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [2]余作岳. 热带亚热带退化生态系统植被恢复生态学研究[M]. 广州: 广东科技出版社, 1996.