

李振炫,冯添禧,吴超越,等.低分子量有机酸(苹果酸)对方解石-氟的吸附/沉淀反应影响[J].地球科学与环境学报,2024,46(4):499-512.

LI Zhen-xuan, FENG Tian-xi, WU Chao-yue, et al. Effect of Malic Acid on the Adsorption/Precipitation Reaction of Calcite with Fluorine[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2024, 46(4): 499-512.

DOI:10.19814/j.jese.2023.12013

## 低分子量有机酸(苹果酸)对方解石-氟的 吸附/沉淀反应影响

李振炫<sup>1,2\*</sup>,冯添禧<sup>1,2</sup>,吴超越<sup>3†</sup>,张大鹏<sup>3</sup>,王逸<sup>3</sup>,朱珠<sup>1,2</sup>,  
桂尉竣<sup>1,2</sup>,向育斌<sup>4</sup>,David DECROOCQ<sup>5</sup>

(1. 南京信息工程大学 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心/江苏省大气环境监测与污染控制高技术重点实验室,江苏 南京 210044; 2. 南京信息工程大学 气候与环境变化教育部国际合作联合实验室,江苏 南京 210044; 3. 生态环境部南京环境科学研究所,江苏 南京 210042; 4. 南京信息工程大学 化学与材料学院,江苏 南京 210044; 5. 里尔大学 地球科学学院,诺尔 里尔 59650)

**摘要:**低分子量有机酸常对矿物的表面反应(吸附/沉淀)产生影响,从而影响矿物的溶解、矿化等过程,进而影响环境地球化学进程中元素的迁移稳定性。苹果酸作为一种广泛存在于自然界中的有机酸,是植物通过代谢过程分泌的副产品。通过批量平衡法开展了苹果酸对方解石-氟的吸附/沉淀反应的影响研究,旨在深入理解有机酸在地球化学过程中的作用。结果表明:①初始 pH 值为 7.7 条件下,对于低浓度氟( $\leq 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),随着苹果酸浓度的升高,其对氟去除的抑制作用呈增强趋势;对于中、高浓度氟(25 或  $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),氟去除主导机制为  $\text{CaF}_2$  沉淀反应,苹果酸的抑制作用对其影响不大,但其表面吸附反应导致 pH 值升高和钙浓度下降。②初始 pH 值为 8.3 条件下,对于低浓度氟( $\leq 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),苹果酸对氟去除仍有抑制作用;苹果酸与  $\text{Ca}^{2+}$  的络合反应促使 pH 值和钙浓度上升;对于中浓度氟( $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),氟去除主导机制为  $\text{CaF}_2$  沉淀反应,  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苹果酸已对其产生抑制作用,随着苹果酸浓度继续升高, pH 值先降后升,钙浓度持续上升,彰显了苹果酸络合反应的效应;对于高浓度氟( $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苹果酸能极大抑制  $\text{CaF}_2$  沉淀反应,对应的 pH 值未超过无苹果酸时,对应的钙浓度仍低于其空白背景值,暗示了  $\text{CaF}_2$  沉淀反应的主导性。③初始 pH 值为 8.7 条件下,对于低浓度氟( $\leq 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),苹果酸对氟去除的抑制作用有所减弱,但其络合反应产生的效应十分显著,导致 pH 值和钙浓度上升;对于高浓度氟( $240 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),氟去除主导机制为  $\text{CaF}_2$  沉淀反应,该反应随着苹果酸浓度的升高而受到抑制,对应的钙浓度不断上升彰显苹果酸络合反应的效应,而 pH 值的下降也表明了  $\text{CaF}_2$  沉淀反应的主导性。本研究深入探讨了氟元素在方解石矿物界面上的吸附、迁移和转化过程,为理解氟的迁移稳定性提供了新的视角和理论基础,同时对富含有机酸环境中方解石矿物的稳定性评估具有重要意义,也为氟在其他矿物上的迁移转化研究提供借鉴。

**关键词:**方解石;氟;苹果酸;溶液化学;吸附;溶解;络合;沉淀

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:1672-6561(2024)04-0499-14

收稿日期:2023-12-08;修回日期:2024-05-17 投稿网址: <http://jese.chd.edu.cn/>

基金项目:国家自然科学基金项目(41303096,41201515);江苏省环保项目(2022016);

教育部留学回国人员科研启动基金项目(S131304001);江苏省自然科学基金项目(BK20210655)

\* 通信作者:李振炫(1981-),男,江苏靖江人,副教授,工学博士,E-mail:zhenxuan325@163.com。

† 通信作者:吴超越(1993-),女,江苏如皋人,助理研究员,E-mail:wuchao-yue1206@163.com。

## Effect of Malic Acid on the Adsorption/Precipitation Reaction of Calcite with Fluorine

LI Zhen-xuan<sup>1,2\*</sup>, FENG Tian-xi<sup>1,2</sup>, WU Chao-yue<sup>3†</sup>, ZHANG Da-peng<sup>3</sup>, WANG Yi<sup>3</sup>,  
ZHU Zhu<sup>1,2</sup>, GUI Wei-jun<sup>1,2</sup>, XIANG Yu-bin<sup>4</sup>, David DECROOCQ<sup>5</sup>

(1. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology/Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, Jiangsu, China; 2. Joint International Research Laboratory of Climate and Environment Change (ILCEC), Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, Jiangsu, China; 3. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210042, Jiangsu, China; 4. School of Chemistry and Materials, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, Jiangsu, China; 5. Département des Sciences de la Terre, Université de Lille, Lille 59650, Nord, France)

**Abstract:** Low molecular weight organic acids often influence the surface reactions (adsorption/precipitation) of minerals, which in turn affect the stability of elemental transport in environmental geochemical processes. The effect of malic acid on calcite-fluorine adsorption/precipitation reactions was investigated. The results show that ① at the initial pH of 7.7 and lower F concentrations ( $\leq 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), as the concentration of malic acid increases, its surface adsorption capacity becomes stronger and exhibits the inhibitory effects on F removal; at the F concentrations of 25 or 60  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the dominant mechanism of F removal is  $\text{CaF}_2$  precipitation; the intervention of malic acid shows little inhibition of the  $\text{CaF}_2$  precipitation reaction; the stronger adsorption reaction of malic acid results in an increase of pH and a decrease in Ca concentration. ② At the initial pH of 8.3 and low F concentration ( $\leq 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), malic acid still inhibits F removal through its competitive adsorption; as the concentration of malic acid increases, its effect of complexation with  $\text{Ca}^{2+}$  results in a constant increase in pH and Ca concentration; at the medium F concentration of 60  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the dominant mechanism of F removal has been shifted to  $\text{CaF}_2$  precipitation; 20  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  malic acid has inhibited it, and as the malic acid continues to increase, the pH value decreases and then increases, and the Ca concentration continues to increase, highlighting the effect of the malic acid complexation reaction; At high F concentration of 100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  malic acid greatly inhibits the  $\text{CaF}_2$  precipitation reaction, corresponding to a pH value that do not exceed that of the malic acid-free condition; the corresponding Ca concentration is still lower than its blank background value, implying the dominance of the  $\text{CaF}_2$  precipitation reaction. ③ At the initial pH of 8.7, malic acid has a weak inhibition to F removal at low F concentration ( $\leq 5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ); however, as the concentration of malic acid increases, the effect of its complexation reaction becomes much clearer, which results in a significant increase in both pH and Ca concentration; at high F concentration of 240  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , the dominant mechanism for F removal is the  $\text{CaF}_2$  precipitation reaction, which is inhibited with increasing malic acid concentration, with increasing Ca concentration showing the effect of malic acid complexation, and decreasing pH values indicating the dominance of the  $\text{CaF}_2$  precipitation reaction. This study is important for the stability assessment of calcite minerals in organic acid-rich environments, and also provides a reference for the study of fluorine transport transformation on other minerals.

**Key words:** calcite; fluorine; malic acid; solution chemistry; adsorption; dissolution; complex; precipitation

## 0 引言

氟在自然界中分布广泛,是构成地壳的固有元素之一,也是植物和人类所需的元素<sup>[1]</sup>,但过量的氟会对人类健康和环境安全造成危害<sup>[2]</sup>。同时,氟在环境中反应活跃,易于迁移<sup>[3]</sup>。方解石( $\text{CaCO}_3$ )是自然界中广泛存在的一种碳酸盐矿物,且其成分稳定,成本低廉,常作为一种吸附材料用于氟的污染治理<sup>[4-7]</sup>。近年来,已有不少学者关注氟与方解石之间的反应,其作用机制主要包括两种:表面吸附和沉淀<sup>[8-9]</sup>。表面吸附即  $\text{F}^-$  与方解石表面位点络合<sup>[10]</sup>,进行表面吸附反应;沉淀即  $\text{F}^-$  与溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  反应,在方解石的表面形成  $\text{CaF}_2$  沉淀产物<sup>[11]</sup>。

低分子量有机酸(LMWOAs)是环境中广泛存在的一类物质,主要来源于植物根系分泌物<sup>[12]</sup>。此类酸常介入环境地球化学反应过程中,对矿物表面反应-环境化学过程产生影响,前人围绕该角度已经开展了很多研究工作<sup>[13-20]</sup>。研究结果显示:一方面,低分子量有机酸对方解石的表面反应过程产生影响。例如,蔡建林等研究认为甲酸、乙酸等有机酸的存在导致了方解石的溶解速率更快<sup>[13]</sup>;杨飞等研究发现,乙酸通过选择性溶蚀作用可将黏土矿物中的方解石全部溶蚀干净<sup>[14]</sup>;Di Lorenzo 等的研究表明,采用硬脂酸可以对纳米碳酸钙的表面进行改性,能够增强碳酸钙与其他聚合物基体材料的相容性<sup>[15]</sup>。Ukrainczyk 等研究发现酒石酸可与方解石表面吸附点位结合,从而抑制其表面的晶体生长<sup>[16]</sup>。另一方面,低分子量有机酸也能对氟的表面反应过程产生一定影响。例如,谢忠雷等研究发现,苹果酸的存在对高浓度氟在茶园土壤中的反应带来促进作用<sup>[17]</sup>;刘春丽等的研究表明,草酸对低浓度氟在茶园土壤中的吸附反应有一定的抑制效果<sup>[18]</sup>;徐仁扣等的研究结果也显示,在可变电荷土壤中,草酸的大量存在导致原本吸附在可变电荷土壤中的  $\text{F}^-$  解吸出来<sup>[19]</sup>。此外,还有研究显示,柠檬酸、苹果酸等会与  $\text{F}^-$  共同竞争铁氧化物表面的吸附位点,对  $\text{F}^-$  的反应产生竞争效应<sup>[20]</sup>。

环境地球化学相关研究表明,低分子量有机酸能对土壤矿物固氟产生影响,而关于其对方解石固氟的影响研究相对较少;氟污染治理的相关工作也表明,方解石作为优质的吸附剂,常用于含氟废水的治理,但高氟浓度废水中的组分较为复杂,并非单一的氟元素,有机物的存在也会对除氟反应产生干扰。为此,不管是从环境地球化学的角度,还是从氟污染

治理的角度,开展低分子量有机酸对方解石固氟的影响研究都具有一定的现实意义。目前而言,许多学者更多关注二元共存体系,侧重于方解石与氟、方解石与有机酸等反应,很少关注有机酸给对方解石-氟系统带来的溶液化学变化,而基础性的反应规律和溶液化学变化又对深入了解有机酸与矿物之间的相互作用有重要参考价值。近年来,也有专家开始关注三者的共存体系。Muhoza 等研究发现乳酸和琥珀酸应用在氟碳铈矿浮选系统中,能够使得方解石的回收率分别显著降低至 20% 和 10% 以下<sup>[21]</sup>。

本文以三元体系(苹果酸-方解石-氟)为研究对象,结合不同的反应条件(苹果酸浓度、pH 值、氟浓度、反应时间),分析了苹果酸-方解石-氟的反应规律;同时,苹果酸作为典型的二羧酸<sup>[22]</sup>,也是自然界中植物分泌的一种低分子量有机酸,着重探讨其对氟在方解石上反应的影响机制,能够为深入了解低分子量有机酸对氟在矿物表面上反应的影响提供科学借鉴。

## 1 材料与方方法

### 1.1 供试材料

实验使用的方解石(SOCAL31)(纯度 98%)购于 Solvay 公司,其平均粒径与比表面积分别为 65 nm、 $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,其扫描电镜图如图 1 所示。实验所需试剂氟化钠、硝酸钠、氢氧化钠、盐酸从国药集团化学试剂有限公司采购,钙标液采购于生态环境部环境标准研究所,苹果酸钠采购于上海凌峰化学试剂有限公司,所有试剂均为分析纯。Geffroy 等研究认为,苹果酸在方解石上的吸附主要通过酸根离子<sup>[23]</sup>,因此,配制溶液时将结合其解离常数来进行。

### 1.2 平衡水的制备

前期研究显示,碳酸盐系统存在着开放体系

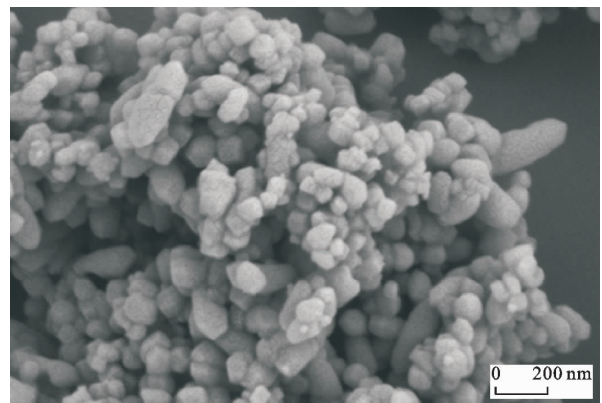


图 1 方解石扫描电镜图

Fig. 1 Scanning Electron Micrograph of Calcite

(CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O)和封闭体系<sup>[24-26]</sup>。开放体系和封闭体系中对应的方解石表面性质及体系溶液化学组分是不一样的。开放体系是自然界中常见的一种状态,本文主要研究开放体系下方解石的表面反应规律。不同的初始 pH 值条件下,开放体系的平衡状态是不一样的。因此,本实验中需要制备对应 pH 值条件下开放体系(CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O)的平衡水<sup>[27]</sup>。具体制备步骤如下:①在 8 L 的去离子水桶中加入 8 g 方解石,利用 MINTEQA3.1 模拟软件计算体系达到不同 pH 值所需的理论酸碱量,根据计算结果加入对应量的盐酸或氢氧化钠<sup>[28]</sup>;②由气泵鼓出空气,依次通过滤膜、纯水后,再进入水桶进行曝气;③监测水中 pH 值直至接近平衡值,过滤后得到对应的平衡水,用于实验。

### 1.3 反应条件设置

(1)初始 pH 值的设置。基于方解石-氟之间的反应规律,pH 值越高,氟在方解石上的反应去除量越低<sup>[29]</sup>,为此 pH 值不宜设置太高。相关研究表明:低分子量有机酸在方解石上的吸附能力随 pH 值的升高而显著下降,当 pH 值大于 9 时,其吸附量很低<sup>[23]</sup>,为较好地量化对方解石表面反应所产生的影响,实验 pH 值也不宜设置太高;方解石在酸性条件下易溶解,pH 值也不宜设置过低;自然界中,方解石所在的土壤环境更多偏碱性,且 pH 值常在 7.5 以上<sup>[30-31]</sup>。综合以上因素,本研究中初始 pH 值分别设置为 7.7、8.3 及 8.7。

(2)苹果酸浓度的设置。自然界中低分子量有机酸的浓度通常低于 10 mmol · L<sup>-1</sup><sup>[23,32]</sup>,且 Janusz 等研究认为苹果酸在 0.1 μmol · L<sup>-1</sup> 浓度下便能与矿物表面发生显著反应<sup>[33]</sup>。结合孙晓雯的研究结果<sup>[34]</sup>,为了较好地评估苹果酸浓度对方解石-氟的反应影响,确保所设置的苹果酸浓度能够在方解石表面达到吸附饱和,将苹果酸的浓度(按照总有机碳计算)分别设置为 20、100、300 mg · L<sup>-1</sup>。

(3)氟浓度的设置。姜科研究发现,炼钢废水中氟浓度为 0.49~148.00 mg · L<sup>-1</sup>,而对于多晶硅原料的清洗废水,其氟浓度甚至可达 400 mg · L<sup>-1</sup><sup>[35]</sup>。李振炫等研究认为,不同氟浓度下对应的氟去除机制不一样,对溶液化学的影响也不同<sup>[29]</sup>。当氟浓度较低时,方解石除氟机制为吸附反应;当氟浓度较高时,方解石除氟机制为沉淀反应。鉴于此,为更好地探究苹果酸对方解石两种除氟机制(吸附/沉淀)的影响规律,将选取不同的氟浓度进行实验。当初始 pH 值为 7.7 时,对应的低、中、高氟浓度分别为 5、

25、60 mg · L<sup>-1</sup>;当初始 pH 值为 8.3 时,对应的低、中、高氟浓度分别为 20、60、100 mg · L<sup>-1</sup>;当初始 pH 值为 8.7 时,对应的低、高氟浓度分别为 5、240 mg · L<sup>-1</sup>。

(4)反应时间的设置。结合李振炫等的研究结果<sup>[29]</sup>,为了较全面地反映苹果酸对方解石-氟的反应影响规律,实验中设置不同的反应时间,分别为 0.5、1.5、3、6、10、24、48 h。

### 1.4 实验步骤

本文采用批量平衡法,开展苹果酸对方解石-氟的反应影响实验,按以下步骤进行。①对实验体系进行预平衡。备有塑料瓶(300 mL),向瓶中加入 1 g 方解石和 80 mL 对应不同 pH 值条件下的平衡水,瓶口用塑料薄膜覆盖,薄膜上戳若干个小孔,确保内、外大气流通,再放入恒温振荡器(转速 180 r · min<sup>-1</sup>,温度 25 °C),振荡 24 h 后测其 pH 值,以确保体系是否达到预平衡。②预平衡之后,向瓶中加入对应浓度的氟和苹果酸。每个反应时间点对应 2 个平行样品,同时准备空白对照样品。将样品放入振荡器进行振荡,开始计时并在相应的时间点取样,经离心过滤后进行 pH 值、钙浓度、氟浓度等的测试。

### 1.5 分析方法

本实验中氟浓度用 F<sup>-</sup> 电极(氟检测限为 0.02 mg · L<sup>-1</sup>,测定方法参照《水质 氧化物的测定 离子选择电极法》(GB 7484—87)<sup>[36]</sup>);pH 值测试采用 pH 计(上海仪电科学仪器有限公司,仪器型号为 PHSJ-4F);钙浓度测试使用原子吸收分光光度计(安捷伦上海分析仪器有限公司,仪器型号为 3150 G,检测限为 0.5 mg · L<sup>-1</sup>)。药品称取使用电子分析天平(上海上天精密仪器有限公司,FA2004)。温度由恒温振荡器(太仓市强乐实验设备有限公司,仪器型号为 DHZ-DA)控制。

### 1.6 数据处理方法

实验绘图所用软件为 Origin,并计算氟的去除率( $R$ )与去除量( $q_t$ ),具体计算公式为

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (1)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (2)$$

式中: $C_0$  为初始氟浓度; $C_t$  为反应一定时间( $t$ )后的氟浓度; $q_t$  为反应一定时间( $t$ )后的氟去除量; $V$  为溶液体积; $m$  为方解石的质量。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 初始 pH 值为 7.7 条件下苹果酸对方解石-氟的反应影响

#### 2.1.1 低浓度氟(5 mg · L<sup>-1</sup>)条件下

低浓度氟(5 mg · L<sup>-1</sup>)与方解石的去除动力学结果如图 2(a)所示。当无苹果酸时,氟去除率在 3 h 内快速提升至 60%,而后缓慢增长趋向平衡,平衡时的氟去除量为 0.26 × 10<sup>-3</sup>。根据方解石表面的理论吸附点位数值(5 nm<sup>-2</sup>),氟的理论饱和和吸附值为 3.16 × 10<sup>-3</sup>[37]。不难看出,此时氟去除量远低于理论饱和和吸附值。对应的 pH 值[图 2(b)]及钙浓度[图 2(c)],与空白背景值相比变化不大,推测氟去除的主导机制为表面吸附反应。李振炫等研究认为,当方解石对氟去除的主导机制为表面吸附时,溶液中 pH 值及钙浓度均变化不大[29],该结果与本实验结果一致。

当苹果酸浓度为 20 mg · L<sup>-1</sup>时,氟去除率的变

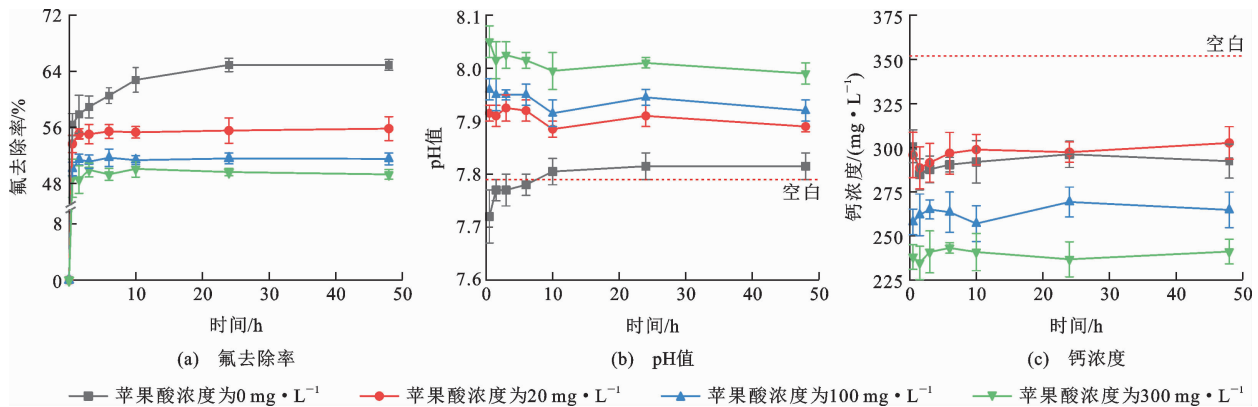


图 2 初始 pH 值为 7.7 条件下低浓度氟(5 mg · L<sup>-1</sup>)与方解石的去除动力学结果及对应的钙浓度、pH 值变化

Fig. 2 Removal Kinetics Result of Low F Concentration (5 mg · L<sup>-1</sup>) and Calcite at the Initial pH of 7.7 and Corresponding Changes in Ca Concentration and pH

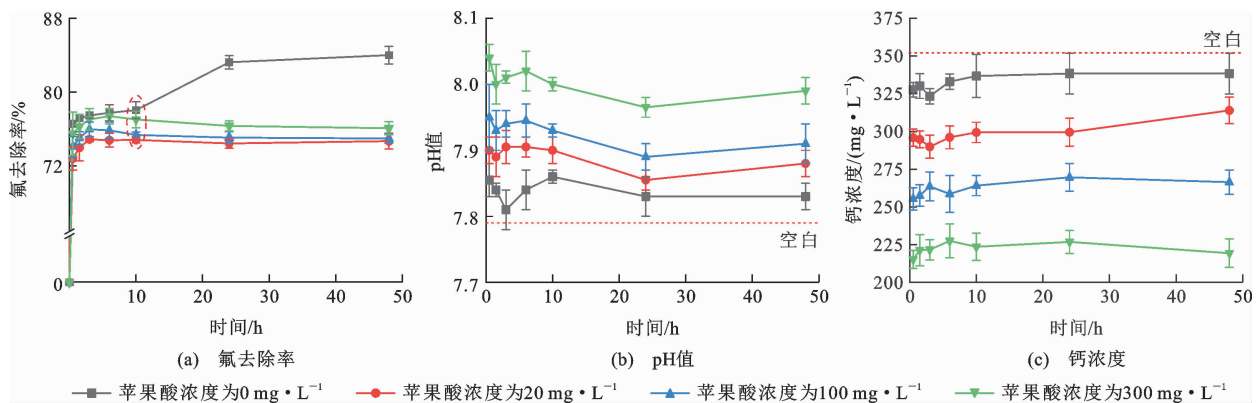


图 3 初始 pH 值为 7.7 条件下中浓度氟(25 mg · L<sup>-1</sup>)与方解石的去除动力学结果及对应的 Ca 浓度、pH 值变化

Fig. 3 Removal Kinetics Result of Medium F Concentration (25 mg · L<sup>-1</sup>) and Calcite at the Initial pH of 7.7 and Corresponding Changes in Ca Concentration and pH

化趋势[图 2(a)]与无苹果酸时类似,但平衡时的氟去除率下降约 10%;随着苹果酸浓度升高至 300 mg · L<sup>-1</sup>时,氟去除率下降了约 15%。究其原因,加入的苹果酸会与 F<sup>-</sup> 竞争方解石表面的吸附位点[38],导致氟的吸附能力下降。陈景奎等研究认为,草酸能通过吸附竞争机制影响氟在土壤中的吸附量[39],该结果与本实验结果相吻合。随着苹果酸浓度增加(20~300 mg · L<sup>-1</sup>),对应的 pH 值上升趋势与钙浓度下降趋势均愈加显著[图 2(b)、(c)]。结合前期研究结果[23],该现象可解释为:随着苹果酸的表面吸附反应不断加剧,将导致原本吸附在方解石表面的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 或 OH<sup>-</sup> 解吸到溶液中,导致 pH 值升高;为维持方解石的溶度积常数(K<sub>sp</sub>),过量的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 与溶液中的 Ca<sup>2+</sup> 将发生沉淀,从而导致溶液中钙浓度的下降[34]。

#### 2.1.2 中浓度氟(25 mg · L<sup>-1</sup>)条件下

中浓度氟(25 mg · L<sup>-1</sup>)与方解石的去除动力学结果如图 3(a)所示。无苹果酸时,氟去除率在 10

h内升至78%，而后仍有大幅提升，平衡时升至84%，氟去除量为 $1.68 \times 10^{-3}$ 。与低浓度氟( $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )相比，氟浓度增加了4倍，但其去除量为原来的6.5倍，这种现象在以表面吸附为主导机制的情况下不太可能发生。相比于空白背景值，对应的pH值略向上偏移[图3(b)]，而钙浓度则明显向下偏移[图3(c)]。推测该条件下，氟去除的主导机制已开始转变为 $\text{CaF}_2$ 沉淀反应，即 $\text{F}^-$ 与溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 结合成 $\text{CaF}_2$ 沉淀。为维持溶度积常数，方解石将进一步溶解，释放出 $\text{CO}_3^{2-}$ 到溶液中，导致pH值上升。前期研究结果<sup>[29]</sup>与本实验结果一致。

当加入 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 苹果酸时，氟去除率在10h时便达到平衡[图3(a)]，与无苹果酸平衡时相比下降约10%，说明苹果酸对氟的去除仍产生一定的抑制。当苹果酸浓度提升至 $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，平衡时氟去除率仍维持在74%附近。这表明在该条件下苹果酸浓度的增加对于 $\text{CaF}_2$ 沉淀反应的影响不大，但是对应的pH值上升趋势及钙浓度下降趋势却愈加明显[图3(b)、(c)]，该现象与图2所示结果类似。其原因也相同，即苹果酸的表面吸附作用导致pH值上升及钙浓度下降。

### 2.1.3 高浓度氟( $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )条件下

高浓度氟( $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )与方解石的去除动力学结果如图4(a)所示。无苹果酸时，氟去除率在10h内升至88%，而后趋于平衡，氟去除量为 $4.3 \times 10^{-3}$ ，远超理论饱和吸附值。对应的pH值呈现上升趋势[图4(b)]，钙浓度呈现下降趋势[图4(c)]，与中浓度氟( $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )条件时完全一致，且钙浓度下降幅度更大。这进一步表明，该条件下氟去除的主导机制仍是 $\text{CaF}_2$ 沉淀反应。

随着苹果酸浓度增加( $20 \sim 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )，氟

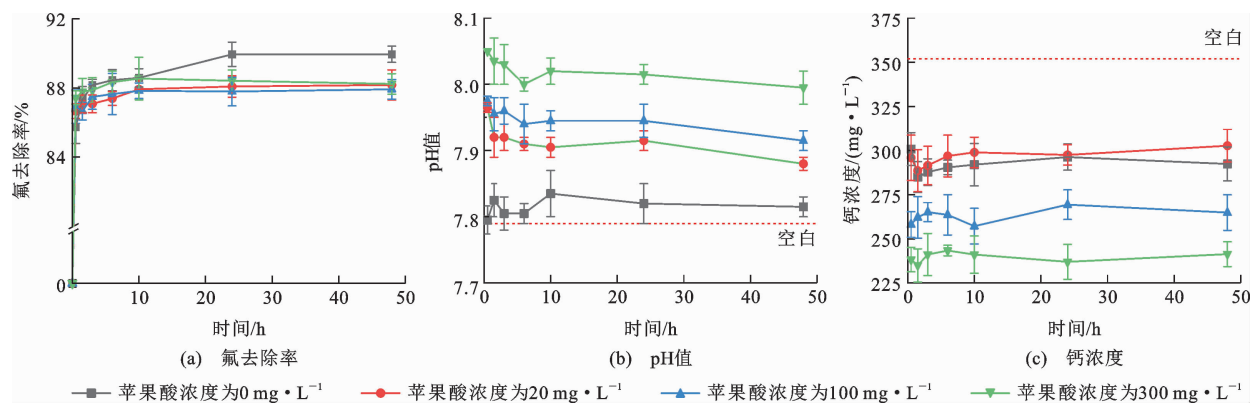


图4 初始pH值为7.7条件下高浓度氟( $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )与方解石的去除动力学结果及对应的钙浓度、pH值变化

Fig. 4 Removal Kinetics Result of High F Concentration ( $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) and Calcite at the Initial pH of 7.7 and Corresponding Changes in Ca Concentration and pH

去除率较无苹果酸时略有下降。苹果酸对氟去除的抑制程度较中浓度氟( $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )条件时更小，推测其原因为此时 $\text{CaF}_2$ 沉淀反应的主导性更强，苹果酸表面吸附所带来的竞争效应对氟去除的影响不大。对应的pH值呈现上升趋势，钙浓度呈现下降趋势[图4(b)、(c)]，该现象与图2所示结果也类似，推测其原因为苹果酸的表面吸附作用导致pH值上升及钙浓度下降。

## 2.2 初始pH值为8.3条件下苹果酸对方解石-氟的反应影响

### 2.2.1 低浓度氟( $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )条件下

低浓度氟( $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )与方解石的去除动力学结果如图5(a)所示。当无苹果酸时，氟去除率缓慢上升，平衡时至27%，其吸附量为 $0.43 \times 10^{-3}$ ，远低于理论饱和吸附值。对应的pH值及钙浓度与空白背景值也相差不大[图5(b)、(c)]。该实验结果与初始pH值为7.7、低浓度氟条件下类似，推测氟去除的主导机制也为表面吸附。

当引入苹果酸( $20 \sim 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )时，氟去除率曲线整体变化趋势类似，但随着苹果酸浓度升高，平衡时的氟去除率不断下降至17%。对应的pH值在10h内均呈现先降后升的“凹”型趋势，24h后趋于平衡，且整体pH值均高于无苹果酸时[图5(b)]；随着苹果酸浓度增加，“凹”型趋势愈加显著。此外，平衡时的pH值随苹果酸浓度的升高而上升。鉴于以上现象，其原因阐述如下：相比于初始pH值为7.7条件，初始pH值为8.3条件下苹果酸的表面吸附能力更弱，但是其络合溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 的反应开始加剧，为维持方解石的溶度积常数不变，方解石将进一步溶解，释放 $\text{CO}_3^{2-}$ 到溶液中，导致pH值升高。Li等研究D-苹果酸、L-苹果酸与方解石之间的

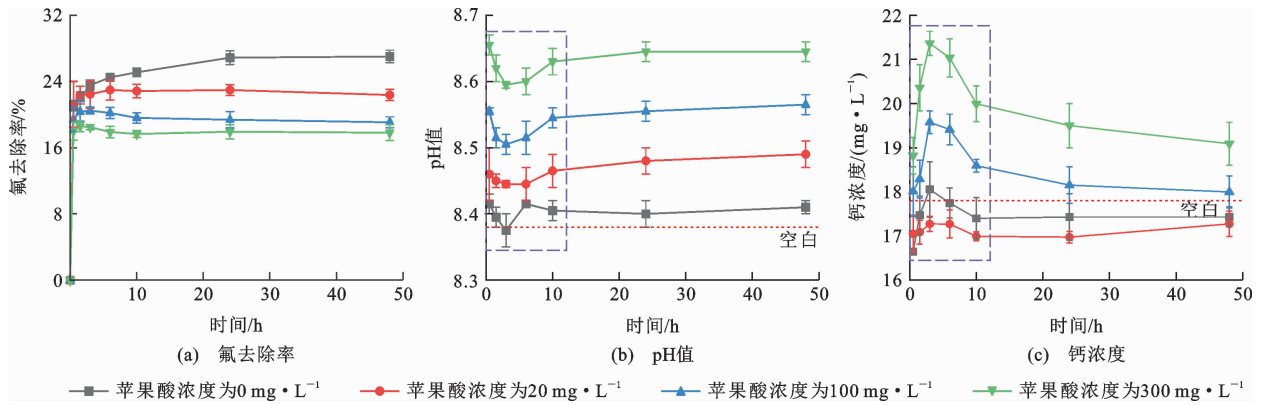


图 5 初始 pH 值为 8.3 条件下低浓度氟 ( $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 与方解石的去除动力学结果及对应的钙浓度、pH 值变化  
 Fig. 5 Removal Kinetics Result of Low F Concentration ( $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) and Calcite at the Initial pH of 8.3 and Corresponding Changes in Ca Concentration and pH

反应,发现随着苹果酸浓度升高,对应的 pH 值和钙浓度均将升高<sup>[40]</sup>,该结果与本实验结果一致。随着苹果酸的络合反应不断加剧,整个化学反应体系不能很快达到平衡,推测这也是反应初期出现“凹”型的原因。对应的钙浓度在 10 h 内先升后降,呈“凸”型趋势,而后渐趋平衡[图 5(c)]。随着苹果酸浓度的增加,“凸”型趋势愈发显著,且平衡时的钙浓度不断抬升。上述变化趋势与 pH 值的“凹”型变化趋势相对应,其原因仍是苹果酸络合  $\text{Ca}^{2+}$  的反应不断彰显,刺激方解石的溶解,释放  $\text{Ca}^{2+}$  到溶液中。

### 2.2.2 中浓度氟 ( $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 条件下

中浓度氟 ( $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 与方解石的去除动力学结果如图 6(a) 所示。当无苹果酸时,氟去除率在 10 h 内提升至 40%,24 h 时再次提升,48 h 后趋于稳定为 54%。与低浓度氟 ( $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 相比,氟浓度增加 2 倍,但去除量提升了 6 倍。该现象与初始 pH 值为 7.7、中浓度氟 ( $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 条件下类似,且对应的 pH 值较空白背景值大幅上升[图 6(b)],钙浓度较空白背景值明显下移[图 6(c)],推测以上现象是  $\text{CaF}_2$  沉淀反应所致。

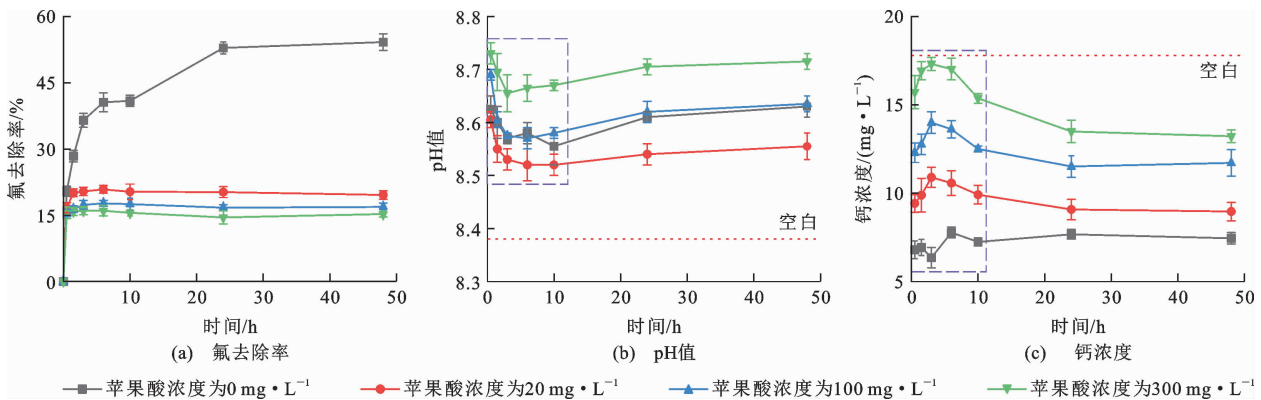


图 6 初始 pH 值为 8.3 条件下中浓度氟 ( $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 与方解石的去除动力学结果及对应的钙浓度、pH 值变化  
 Fig. 6 Removal Kinetics Result of Medium F Concentration ( $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) and Calcite at the Initial pH of 8.3 and Corresponding Changes in Ca Concentration and pH

当引入  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苹果酸时,氟去除率在 3 h 内便达到平衡[图 6(a)],平衡值较无苹果酸时下降了 35%,推测  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苹果酸的介入对  $\text{CaF}_2$  沉淀反应产生明显抑制。对应的 pH 值在前 10 h 呈现“凹”型变化趋势,10 h 后趋于平衡;对应的钙浓度在前 10 h 出现与 pH 值相吻合的“凸”型变化趋势,10 h 后也趋于平衡。以上“凹”“凸”型趋势出现的原因与上述低浓度氟条件下一致。与无苹果酸时

相比,对应的 pH 值下降而钙浓度上升[图 6(b)、(c)],该结果也辅证了上述苹果酸对  $\text{CaF}_2$  沉淀反应的抑制。

随着苹果酸浓度增加 ( $100 \sim 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),氟去除率与  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苹果酸时相比略微下降[图 6(a)],其原因仍为苹果酸的加入对  $\text{CaF}_2$  沉淀反应产生明显抑制。对应的 pH 值在 10 h 内呈现“凹”型趋势,10 h 后趋向平衡。如前所述,随着苹果酸

浓度增加,对  $\text{CaF}_2$  沉淀抑制效果比  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苹果酸时强,平衡时 pH 值理应更低,但结果不降反增[图 6(b)],尤其当苹果酸浓度为  $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,pH 值甚至超过了无苹果酸时。此现象表明,与  $\text{CaF}_2$  沉淀反应相比,苹果酸的络合反应对 pH 值的提升更显著。对应的钙浓度在 10 h 内呈现与 pH 值吻合的“凸”型趋势,10 h 后趋于平衡。随着苹果酸浓度升高,钙浓度也不断抬升。如前所述,3 种苹果酸浓度对应的氟去除率相差不大,因此对应的钙浓度理应差距不大,但实际结果显示,随着苹果酸浓度的增加,钙浓度上升幅度愈加显著。尤其当苹果酸浓度为  $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,其钙浓度已是  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

苹果酸时的两倍,甚至接近空白背景值。这是由于随着苹果酸浓度的升高,其与  $\text{Ca}^{2+}$  的络合反应愈加彰显,这与上述 pH 值的变化相一致。

### 2.2.3 高浓度氟( $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )条件下

高浓度氟( $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )与方解石的去除动力学结果如图 7(a)所示。无苹果酸时,氟去除率 10 h 内便提升至 57%,氟去除量为  $4.59 \times 10^{-3}$ ,远高于理论饱和和吸附值。与空白背景值相比,对应的 pH 值明显上升[图 7(b)]及钙浓度显著下降[图 7(c)]。该现象与中浓度氟( $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )条件下一致,其原因也是  $\text{CaF}_2$  沉淀反应所致。

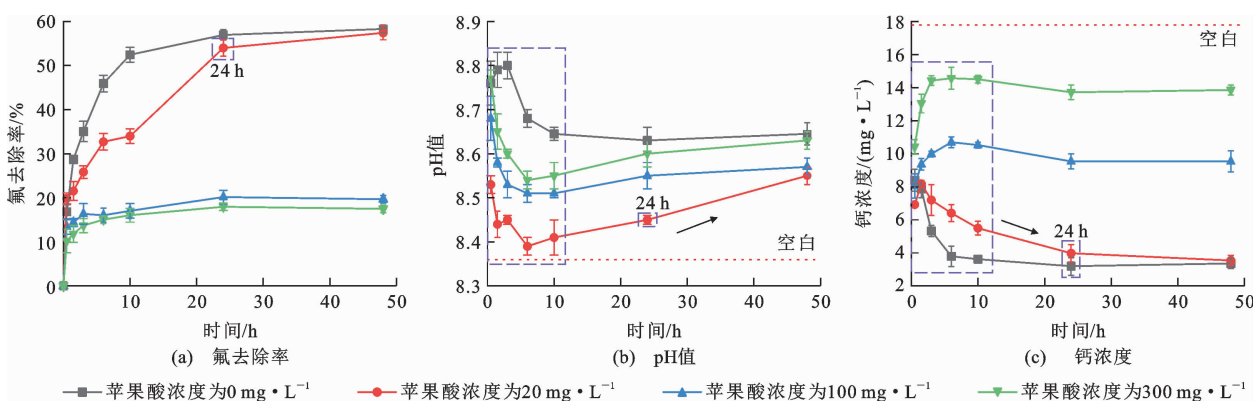


图 7 初始 pH 值为 8.3 条件下高浓度氟( $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )与方解石的去除动力学结果及对应的钙浓度、pH 值变化  
Fig. 7 Removal Kinetics Result of High F Concentration ( $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) and Calcite at the Initial pH of 8.3 and Corresponding Changes in Ca Concentration and pH

当加入  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苹果酸时,氟去除率在 10 h 内缓慢增至 34%,对比无苹果酸时有一定抑制,而 10 h 后又开始提升,24 h 时已接近无苹果酸时。不难看出,加入  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苹果酸,仅延迟了  $\text{CaF}_2$  沉淀反应的平衡时间,对最终平衡时的氟去除量影响不大。对应的 pH 值在 10 h 内仍出现“凹”型现象,且该时段内 pH 值低于无苹果酸时,这是由于该时间段内  $\text{CaF}_2$  沉淀反应受到苹果酸的抑制;10 h 后 pH 值又不断上升,这是因为  $\text{CaF}_2$  沉淀反应在后期继续彰显。对应的钙浓度在前 10 h 内产生了与 pH 值相吻合的“凸”型趋势,且整体钙浓度比无苹果酸时高;而 10 h 后,钙浓度又不断下降,逐渐接近无苹果酸时。钙浓度与 pH 值的变化结果相吻合,也印证了上述苹果酸对氟沉淀影响机制的推测。

当苹果酸浓度进一步提升到 100 或  $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,氟去除率变化趋势相似,3 h 后便均稳定在 20%,远低于无苹果酸时的 57%。该结果显示,苹果酸浓度不低于  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,对  $\text{CaF}_2$  沉淀反应能产生很强的抑制效果。对应的 pH 值在 10 h 内

出现“凹”型趋势,10 h 后趋向平衡,平衡时 pH 值较  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苹果酸时进一步上升,这是由于苹果酸的络合反应在不断加剧。但是,平衡时的 pH 值均低于无苹果酸时,表明在该条件下,相比于苹果酸的络合效应, $\text{CaF}_2$  沉淀反应对于 pH 值的提升更显著。对应的钙浓度曲线在 10 h 内出现与 pH 值相吻合的“凸”型趋势,10 h 后渐趋平衡,平衡时的值较  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苹果酸时进一步抬升,且随着苹果酸浓度的增加,钙浓度上升幅度更加显著。如前所述,100 和  $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苹果酸条件时的氟去除率相差不大,对应的钙浓度理应差距不大,但结果相反,以上两种浓度苹果酸条件时,钙浓度的变化幅度约为 50%。这是因为随着苹果酸浓度的升高,其络合作用加剧,刺激方解石溶解,钙浓度进一步提升。但是,最终钙浓度仍低于空白背景值,这表明相比于苹果酸的络合反应, $\text{CaF}_2$  沉淀反应对钙浓度下降造成的影响更大,该结果也与上述 pH 值的变化结果相吻合。

### 2.3 初始 pH 值为 8.7 条件下苹果酸对方解石-氟的反应影响

#### 2.3.1 低浓度氟(5 mg · L<sup>-1</sup>)条件下

低浓度氟(5 mg · L<sup>-1</sup>)与方解石的去除动力学结果如图 8(a)所示。平衡时的氟去除率达 21%,与 pH 值为 7.7 条件下相同氟浓度的氟去除率相比,下降约 44%。其原因是初始 pH 值越高,方解石表面的电负性越强,且溶液中的竞争离子(OH<sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)浓度也越高,导致其对 F<sup>-</sup> 吸附的竞争效应更强<sup>[41]</sup>。对应的 pH 值[图 8(b)]及 Ca 浓度[图 8(c)]较空白背景值相差不大,推测该条件下的氟去除主导机制仍为表面吸附。

苹果酸的介入(浓度为 20~300 mg · L<sup>-1</sup>)对氟去除率整体产生了一定的抑制。当苹果酸浓度提高到 300 mg · L<sup>-1</sup>时,氟去除率较无苹果酸条件时下降 10%。对应的 pH 值在 10 h 内仍呈现“凹”型,10 h 后趋于平衡,平衡时 pH 值远高于无苹果酸时。对应的钙浓度曲线在前 10 h 内也呈现与 pH 值相

吻合的“凸”型,10 h 后也趋于平衡,随着苹果酸浓度升高,钙浓度拾升更为显著,当苹果酸浓度为 300 mg · L<sup>-1</sup>时,其钙浓度已是空白背景值的两倍之多。以上 pH 值与钙浓度变化的原因是,苹果酸在 pH 值为 8.7 条件下的吸附竞争能力相对较弱,但是其络合溶液中 Ca<sup>2+</sup> 的能力反而愈加显著,进而导致 pH 值上升及钙浓度大幅拾升。Geffroy 等的研究也表明,随着 pH 值的升高,苹果酸的表面吸附能力不断下降<sup>[23]</sup>,该结果与本实验结果相一致。

#### 2.3.2 高浓度氟(240 mg · L<sup>-1</sup>)条件下

高浓度氟(240 mg · L<sup>-1</sup>)与方解石的去除动力学结果如图 9(a)所示。当无苹果酸时,氟去除率在 3 h 后一直上升,48 h 时达到平衡,氟去除量为 10.47 × 10<sup>-3</sup>,是理论饱和吸附值的 3.3 倍。对应的 pH 值[图 9(b)]较空白背景值明显上升,而对应的钙浓度[图 9(c)]则明显下降。以上现象与 pH 值为 7.7 条件下高浓度氟时的现象类似,其原因仍是 CaF<sub>2</sub> 沉淀反应所致。

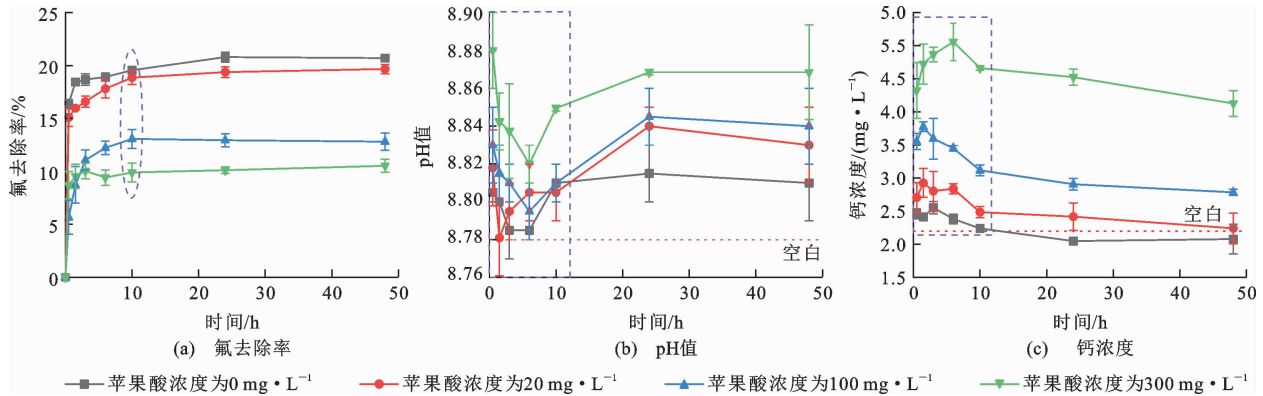


图 8 初始 pH 值为 8.7 条件下低浓度氟(5 mg · L<sup>-1</sup>)与方解石的去除动力学结果及对应的钙浓度、pH 值变化  
Fig. 8 Removal Kinetics Result of Low F Concentration (5 mg · L<sup>-1</sup>) and Calcite at the Initial pH of 8.7 and Corresponding Changes in Ca Concentration and pH

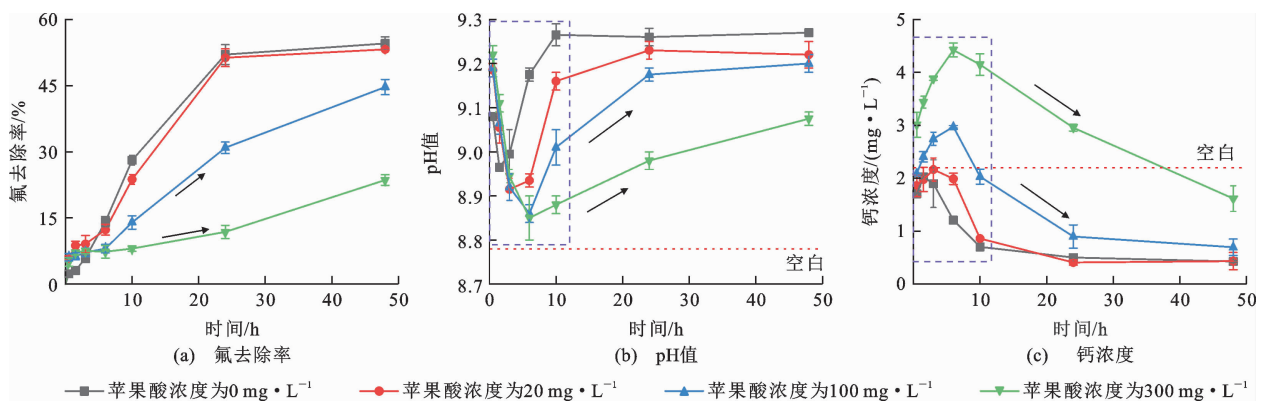


图 9 初始 pH 值为 8.7 条件下高浓度氟(240 mg · L<sup>-1</sup>)与方解石的去除动力学结果及对应的钙浓度、pH 值变化  
Fig. 9 Removal Kinetics Result of High F Concentration (240 mg · L<sup>-1</sup>) and Calcite at the Initial pH of 8.7 and Corresponding Changes in Ca Concentration and pH

当加入  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苹果酸时,氟去除率曲线[图 9(a)]与无苹果酸时的曲线高度重合,对  $\text{CaF}_2$  沉淀反应抑制效果不理想。对应的 pH 值在前期 10 h 内显现出“凹”型趋势[图 9(b)],钙浓度呈现与之相吻合的“凸”型趋势[图 9(c)];10 h 后,pH 值和钙浓度均表现出与无苹果酸时相当的水平。上述结果也印证了 pH 值为 8.7 条件下  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苹果酸对沉淀反应的抑制能力较弱。

随着苹果酸浓度升高( $100 \sim 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),氟去除率在 10 h 内受到抑制较为明显,10 h 后开始缓慢提升[图 9(a)],平衡时的氟去除率均远小于无苹果酸时。以上结果表明,苹果酸浓度的增加( $>100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )对于  $\text{CaF}_2$  沉淀反应能产生明显抑制。对应的 pH 值在 10 h 内呈现“凹”型,而 10 h 后缓慢上升[图 9(b)],这也表明  $\text{CaF}_2$  沉淀反应产生的效应正逐渐彰显,与上述氟去除结果[图 9(a)]相吻合。与无苹果酸时相比,平衡时 pH 值整体下降,且随着苹果酸浓度的升高,其下降幅度更显著。究其原因,苹果酸的介入抑制了  $\text{CaF}_2$  沉淀反应,进而沉淀反应带来的效应也受到抑制,即 pH 值将下降。对应的钙浓度在 10 h 内也呈现与 pH 值相匹配的“凸”型,但 10 h 后逐渐下降[图 9(c)],这也表明  $\text{CaF}_2$  沉淀反应产生的效应正逐渐彰显,与上述氟去除结果[图 9(a)]相匹配。随着苹果酸浓度的升高,钙浓度上升幅度愈来愈大,在反应过程中甚至高于空白背景值,这表明随着苹果酸浓度的升高,在抑制氟沉淀反应的同时,苹果酸络合  $\text{Ca}^{2+}$  的反应带来的效应也愈加显著。

#### 2.4 机理分析

如前所述, $\text{F}^-$  与溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  反应,能够在方解石的表面形成  $\text{CaF}_2$  沉淀产物。在此前推测中,中浓度氟条件下,pH 值为 7.7 与 8.3 对应的氟去

除反应机制已转变为  $\text{CaF}_2$  沉淀反应。为更好地印证此推测,本文选取上述条件下中浓度氟与方解石反应 48 h 后的产物进行 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)表征。其结果如图 10 所示,图 10(a)是纯方解石的 X 射线光电子能谱图,图 10(b)是 pH 值为 7.7 条件下中浓度氟( $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )与方解石反应后产物的 X 射线光电子能谱图,图 10(c)是 pH 值为 8.3 条件下中浓度氟( $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )与方解石反应后产物的 X 射线光电子能谱图。

综合 X 射线光电子能谱图结果来看,光谱中的 Ca 2p、C 1s 和 O 1s 出现强特征峰,和原始方解石相比,谱线出现位置相同,这表明方解石与氟反应后,其主要成分仍是方解石。但与原始方解石谱图不同的是,pH 值为 7.7 与 8.3 条件下的谱图,在结合能为 684.9 eV 的位置均出现了 F 1s 的新峰,这与  $\text{F}^-$  对应的结合能相一致。如 2.1 节与 2.2 节所述,初始 pH 值为 7.7 与 8.3 条件下,中浓度氟时,氟去除主导机制已转为  $\text{CaF}_2$  沉淀反应,该 F 1s 新峰的出现暗示了氟通过沉淀反应在方解石表面负载。Budyanto 等的研究结果显示,当氟浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,方解石对氟的去除主导机制为沉淀反应,且对应的 X 射线光电子能谱图中 684.8 eV 处也出现了氟的特征峰<sup>[42]</sup>,该结果与本实验结果相吻合。

基于实验结果总结苹果酸-方解石-氟三元体系的反应机制如图 11 所示。在不同的实验条件下,对应反应机制的主导程度不同,苹果酸对方解石-氟反应的影响结果随反应条件的变化而改变,对应的溶液化学变化也不尽相同。当苹果酸的表面吸附反应占主导时,将导致 pH 值上升,钙浓度下降;当苹果酸络合  $\text{Ca}^{2+}$  的反应发生时,将导致 pH 值和钙浓度均

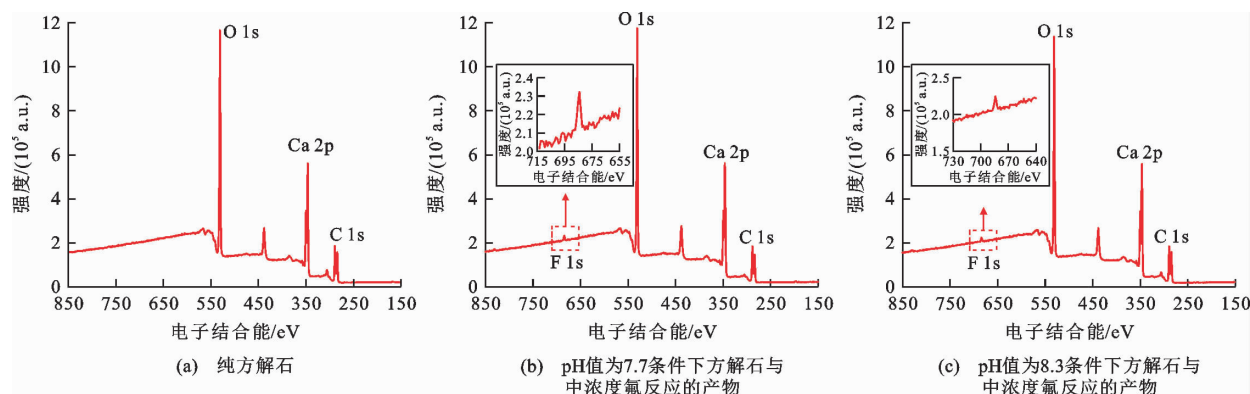
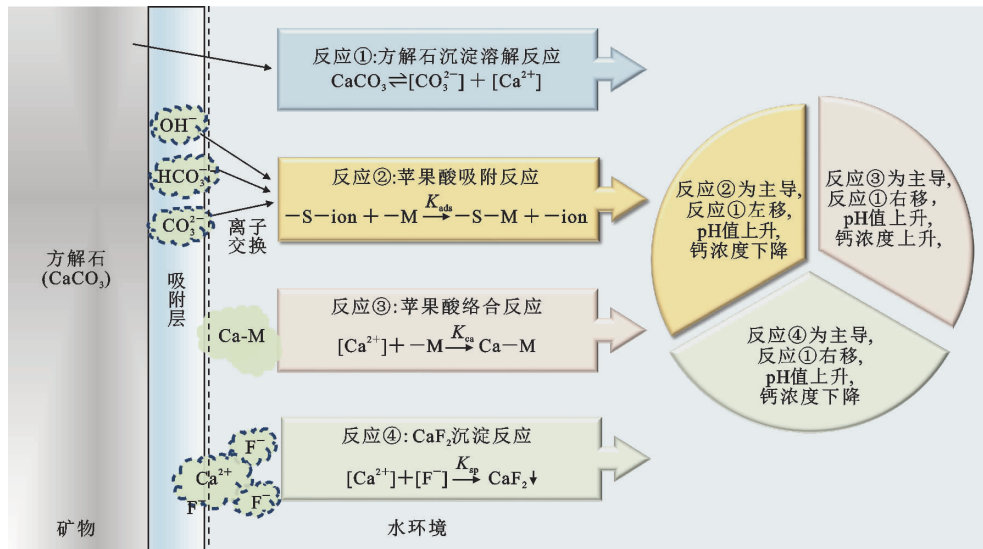


图 10 纯方解石和不同 pH 条件下反应后方解石的 X 射线光电子能谱图

Fig. 10 XPS Spectra of Pure Calcite and Calcite Reacted at Different pH Values



S 表示方解石表面吸附位点;M 表示苹果酸根;ion 表示其他离子

图 11 三元体系(苹果酸-方解石-氟)化学反应平衡图

Fig. 11 Chemical Reaction Equilibrium View of Ternary System (Malic Acid-calcite-fluorine)

上升;当  $\text{CaF}_2$  沉淀反应发生时,将导致 pH 值上升、钙浓度下降。

初始 pH 值为 7.7 条件下,低浓度氟( $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )时,氟去除主导机制为表面吸附。随着苹果酸浓度的升高( $20 \sim 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),其较强的表面吸附能力对氟去除产生较大的抑制。当氟浓度较高( $25$  或  $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )时,氟去除的主导机制已为  $\text{CaF}_2$  沉淀反应,苹果酸浓度的升高( $20 \sim 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )对氟去除影响不大。低浓度氟时,苹果酸表面吸附反应(图 11 中反应②)对其溶液化学变化影响较大;高浓度氟时,苹果酸的表面吸附反应和  $\text{CaF}_2$  沉淀反应(图 11 中反应④)均将导致溶液中的 pH 值升高和钙浓度下降。

初始 pH 值为 8.3 条件下,低浓度氟( $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )时,氟去除主导机制仍为苹果酸的表面吸附反应。随着苹果酸的介入,其表面吸附反应对氟去除仍有一定的抑制,但苹果酸络合反应(图 11 中反应③)逐渐彰显,导致对应的 pH 值与钙浓度稳步抬升。当氟浓度为  $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,氟去除的主导机制已转变为  $\text{CaF}_2$  沉淀反应,随着苹果酸的引入(浓度不低于  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),极大抑制了  $\text{CaF}_2$  沉淀反应。相比于  $\text{CaF}_2$  沉淀反应,随着苹果酸浓度的提高,其络合反应对 pH 值提升的效果更强,导致 pH 值“不降反增”。同时,钙浓度的显著上升,印证了苹果酸络合反应的“强势彰显”。高氟浓度( $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )时,氟去除的反应机制仍是  $\text{CaF}_2$  沉淀反应。随着苹果酸的介入(浓度不低于  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), $\text{CaF}_2$  沉

淀反应也被极大抑制。同时,苹果酸络合  $\text{Ca}^{2+}$  反应所产生的效应,使得 pH 值逐步抬升,但其仍低于无苹果酸时;对应的钙浓度呈现上升趋势,但仍低于其空白背景值。pH 值和钙浓度结果表明,相比于苹果酸的络合反应, $\text{CaF}_2$  沉淀反应对溶液化学变化造成的影响更大。

初始 pH 值为 8.7 条件下,低浓度氟( $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )时,氟去除的主导机制为表面吸附,苹果酸的表面吸附能力减弱,对氟去除的抑制不强。但苹果酸络合  $\text{Ca}^{2+}$  反应所产生的效应强势彰显,促使溶液中的 pH 值和钙浓度上升。当氟浓度较高( $240 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )时,氟去除主导机制为  $\text{CaF}_2$  沉淀反应。随着苹果酸浓度升高,其对  $\text{CaF}_2$  沉淀反应抑制逐渐增强,平衡时的 pH 值逐渐下降。这也表明  $\text{CaF}_2$  沉淀反应对 pH 值起着决定性影响。但钙浓度结果显示,随着苹果酸浓度的增加,溶液中的钙浓度抬升迅猛,甚至远超空白背景值。苹果酸的络合反应对钙浓度的提升起着决定性作用。

### 3 结 语

本文通过改变反应条件(初始 pH 值、氟浓度、苹果酸浓度、反应时间)来研究苹果酸对方解石-氟的反应影响机制。

(1)初始 pH 值为 7.7 条件下,低氟浓度( $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )时,氟去除的主导机制为表面吸附反应,苹果酸通过吸附竞争机制对氟去除产生抑制,且抑制作用随着苹果酸浓度的升高呈增强趋势。当氟浓

度升高( $\geq 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )时,氟去除主导机制转变为  $\text{CaF}_2$  沉淀反应,苹果酸对  $\text{CaF}_2$  沉淀反应影响甚微。表面吸附反应与  $\text{CaF}_2$  沉淀反应均促进溶液 pH 值的升高和钙浓度的下降。

(2)初始 pH 值为 8.3 条件下,低氟浓度( $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )时,苹果酸的表面吸附反应对氟吸附产生抑制。苹果酸络合反应的效应逐渐彰显,导致 pH 值和钙浓度不断升高。当氟浓度升高( $\geq 60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )时,氟去除的主导机制为  $\text{CaF}_2$  沉淀反应。 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苹果酸才能有效抑制  $\text{CaF}_2$  沉淀反应,且  $\text{CaF}_2$  沉淀反应对 pH 值和钙浓度的影响更大。

(3)初始 pH 值为 8.7 条件下,低氟浓度( $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )时,苹果酸的络合反应导致溶液 pH 值和钙浓度上升。当高氟浓度( $\geq 240 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )时,氟去除的主导机制为  $\text{CaF}_2$  沉淀反应,随着苹果酸浓度的提高, $\text{CaF}_2$  沉淀反应不断受到抑制。与此同时,苹果酸络合反应对钙浓度的影响更大; $\text{CaF}_2$  沉淀反应对 pH 值的变化起着决定性作用。

#### 参考文献:

#### References:

- [1] 何令令,何守阳,陈琢玉,等. 环境中氟污染与人体氟效应[J]. 地球与环境,2020,48(1):87-95.  
HE Ling-ling, HE Shou-yang, CHEN Zhuo-yu, et al. Fluorine Pollution in the Environment and Human Fluoride Effect[J]. Earth and Environment, 2020, 48(1):87-95.
- [2] 张宇琦,徐惠风,文波龙,等. 环境中的氟及其环境效应与污染治理[J]. 农业资源与环境学报,2024,41(1):164-174.  
ZHANG Yu-qi, XU Hui-feng, WEN Bo-long, et al. Environmental Fluorine: Effects and Pollution Management[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2024, 41(1):164-174.
- [3] 王 渊. 粤东某地氟病区氟的来源与迁移转化途径研究[J]. 安全与环境工程,2019,26(6):1-7.  
WANG Yuan. Preliminary Study on the Origin, Migration and Transformation of Fluorine in a Fluorine Disease Area in Eastern Guangdong Province [J]. Safety and Environmental Engineering, 2019, 26(6): 1-7.
- [4] 田 键,刘 旻,胡 攀,等. 我国碳酸钙产业发展与资源梯级高值高效利用思考[J]. 矿产保护与利用,2020,40(6):109-116.  
TIAN Jian, LIU Min, HU Pan, et al. Thoughts on the Development of Calcium Carbonate Industry and the

High-value and High-efficiency Utilization of Resources in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(6):109-116.

- [5] 袁长江,申锡坤,杨 晓,等. 碳酸钙矿石及其产品质量指标研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,2023(4):53-56,75.  
YUAN Chang-jiang, SHEN Xi-kun, YANG Xiao, et al. Mineral Product Characteristics and Ore Quality Indexes of Calcium Carbonate[J]. China Non-metallic Minerals Industry, 2023(4):53-56,75.
- [6] HU X Y, ZHU F, KONG L H, et al. A Novel Precipitant for the Selective Removal of Fluoride Ion from Strongly Acidic Wastewater: Synthesis, Efficiency, and Mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403:124039.
- [7] SLEAP S B, TURNER B D, KRABBENHOFT K, et al. Effects of  $\rho\text{CO}_2$  on the Removal of Fluoride from Wastewater by Calcite[J]. Journal of Environmental Engineering, 2013, 139(8):1053-1061.
- [8] SLAVEK J, FARRAH H, PICKERING W F. Interaction of Clays with Dilute Fluoride Solutions[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1984, 23(2):209-220.
- [9] PICKERING W F. The Mobility of Soluble Fluoride in Soils[J]. Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical, 1985, 9(4):281-308.
- [10] TURNER B D, BINNING P, STIPP S L S. Fluoride Removal by Calcite: Evidence for Fluorite Precipitation and Surface Adsorption [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(24):9561-9568.
- [11] YANG T, HUH W, JHO J Y, et al. Effects of Fluoride and Polymeric Additives on the Dissolution of Calcite and the Subsequent Formation of Fluorite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 451:75-84.
- [12] 施 奇,卢 杰. 根系分泌物的影响因素及对植物的影响研究概况[J]. 农业与技术,2023,43(11):13-17.  
SHI Qi, LU Jie. Overview of Research on Factors Influencing Root Secretions and their Effects on Plants [J]. Agriculture and Technology, 2023, 43(11):13-17.
- [13] 蔡建林, TENG H H, 王钺博, 等. 方解石和钾长石在模拟蚯蚓肠液中的初始溶解动力学机理及意义[J]. 岩石矿物学杂志, 2022, 41(4):818-834.  
CAI Jian-lin, TENG H H, WANG Yue-bo, et al. Kinetics and Mechanistic Implications of Calcite and K-feldspar Initial Dissolution in Simulated Earthworm Intestine Fluid[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2022, 41(4):818-834.

- [14] 杨飞,申志超,杜江民,等. 有机酸对致密砂岩中黏土矿物的选择性溶蚀研究[J]. 岩矿测试, 2023, 42(3):478-490.  
YANG Fei, SHEN Zhi-chao, DU Jiang-min, et al. Selective Dissolution of Clay Minerals in Tight Sandstone by Organic Acids[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(3):478-490.
- [15] DI LORENZO M L, ERRICO M E, AVELLA M. Thermal and Morphological Characterization of Poly(Ethylene Terephthalate)/Calcium Carbonate Nanocomposites[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(11):2351-2358.
- [16] UKRAINCZYK M, STELLING J, VUCAK M, et al. Influence of Etidronic Acid and Tartaric Acid on the Growth of Different Calcite Morphologies[J]. Journal of Crystal Growth, 2013, 369:21-31.
- [17] 谢忠雷,孙文田,郭平,等. 苹果酸和丁二酸对茶园土壤氟吸附能力及形态分布的影响[J]. 吉林大学学报(理学版), 2009, 47(2):392-396.  
XIE Zhong-lei, SUN Wen-tian, GUO Ping, et al. Effects of Malic Acid and Succinic Acid on Sorption and Distribution of Fluoride in Tea Garden Soil[J]. Journal of Jilin University(Science Edition), 2009, 47(2):392-396.
- [18] 刘春丽,谢忠雷. 柠檬酸和草酸对茶园土壤氟吸附能力及形态分布的影响[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2009, 37(4):84-86.  
LIU Chun-li, XIE Zhong-lei. Effects of Citric Acid and Oxalic Acid on Adsorption Capacity and Distribution of Fluoride in Tea Garden Soil[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science), 2009, 37(4):84-86.
- [19] 徐仁扣,王亚云,赵安珍. 低分子量有机酸对可变电荷土壤吸附性氟解吸的影响[J]. 土壤, 2003, 35(5):392-396.  
XU Ren-kou, WANG Ya-yun, ZHAO An-zhen. Effect of Low-molecular-weight Organic Acids on Desorption of Adsorbed F from Variable Charge Soils[J]. Soils, 2003, 35(5):392-396.
- [20] 刘腾腾,赵强,郜红建,等. 有机酸与根表铁膜对茶树吸收和富集氟的影响[J]. 南京农业大学学报, 2013, 36(1):72-78.  
LIU Teng-teng, ZHAO Qiang, GAO Hong-jian, et al. Effects of Organic Acids and Iron Plaque Outside Roots on Absorption and Accumulation of Fluoride in Tea Plants[J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2013, 36(1):72-78.
- [21] MUHOZA E, GIBSON K, ZHANG W C, et al. Evaluation of Lactic and Succinic Acids as Green Depressants for Selective Flotation Separation of Bastnaesite from Calcite[J]. Minerals Engineering, 2023, 204:108435.
- [22] STROBEL B W. Influence of Vegetation on Low-molecular-weight Carboxylic Acids in Soil Solution: A Review[J]. Geoderma, 2001, 99(3/4):169-198.
- [23] GEFFROY C, FOISSY A, PERSELLO J, et al. Surface Complexation of Calcite by Carboxylates in Water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 211(1):45-53.
- [24] 闫志为,刘辉利,张志卫. 温度及CO<sub>2</sub>对方解石、白云石溶解度影响特征分析[J]. 中国岩溶, 2009, 28(1):7-10.  
YAN Zhi-wei, LIU Hui-li, ZHANG Zhi-wei. Influences of Temperature and  $\rho\text{CO}_2$  on the Solubility of Calcite and Dolomite[J]. Carsologica Sinica, 2009, 28(1):7-10.
- [25] VAN CAPPELLEN P, CHARLET L, STUMM W, et al. A Surface Complexation Model of the Carbonate Mineral-aqueous Solution Interface[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57(15):3505-3518.
- [26] 王晓蓉. 环境化学[M]. 南京:南京大学出版社, 1993.  
WANG Xiao-rong. Environmental Chemistry[M]. Nanjing: Nanjing University Press, 1993.
- [27] LI Z X, SUN X W, HUANG L D, et al. Phosphate Adsorption and Precipitation on Calcite Under Calcocarbonic Equilibrium Condition [J]. Chemosphere, 2017, 183:419-428.
- [28] GUSTAFSSON J P. Visual MINTEQ Ver. 3.1[EB/OL]. (2013-12-21)[2023-12-08]. <http://www2.lwr.kth.se/English/Oursoftware/vminteq/download.html>.
- [29] 李振炫,朱珠,华辰,等. 开放系统下方解石除氟机制的主导性界定研究[J]. 环境科学与技术, 2023, 46(5):1-9.  
LI Zhen-xuan, ZHU Zhu, HUA Chen, et al. Study on Delimiting the Dominance of the Removal Mechanisms of Fluoride by Calcite in Open System[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 46(5):1-9.
- [30] 沈仁芳,蒋柏藩. 石灰性土壤无机磷的形态分布及其有效性[J]. 土壤学报, 1992, 29(1):80-86.  
SHEN Ren-fang, JIANG Bai-fan. Distribution and Availability of Various Forms of Inorganic-P in Calcareous Soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 1992, 29(1):80-86.
- [31] 李振炫,桂尉竣,苏畅,等. 方解石与柠檬酸/酒石酸模拟实验中的反应规律[J]. 地球科学与环境学报,

- 2023,45(6):1398-1413.
- LI Zhen-xuan, GUI Wei-jun, SU Chang, et al. Reaction Pattern of Calcite with Citric Acid/Tartaric Acid in Simulation Experiments[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2023,45(6):1398-1413.
- [32] 刘永红,马舒威,岳霞丽,等. 土壤环境中的小分子有机酸及其环境效应[J]. *华中农业大学学报*, 2014, 33(2):133-138.
- LIU Yong-hong, MA Shu-wei, YUE Xia-li, et al. Low Molecular Weight Organic Acids in Soils and Its Environmental Effects[J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 2014,33(2):133-138.
- [33] JANUSZ W, SKWAREK E. Adsorption of Malic Acid at the Hydroxyapatite/Aqueous NaCl Solution Interface[J]. *Applied Nanoscience*, 2022,12(4):1355-1363.
- [34] 孙晓雯. 低分子量有机酸对方解石固磷的影响[D]. 南京:南京信息工程大学, 2020.
- SUN Xiao-wen. Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Phosphorus Fixation by Calcite[D]. Nanjing:Nanjing University of Information Science & Technology, 2020.
- [35] 姜科. 诱导结晶法回收和去除氟化盐工业废水中的氟[D]. 长沙:中南大学, 2014.
- JIANG Ke. Recovery and Removal of Fluoride from Fluorine Industrial Wastewater by Crystallization Process [D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [36] GB 7484—87, 水质 氟化物的测定 离子选择电极法[S].
- GB 7484—87, Water Quality—Determination of Fluoride—Ion Selective Electrode Method[S].
- [37] MOLLER P, SASTRI C S. Estimation of the Number of Surface Layers of Calcite Involved in Ca-<sup>45</sup>Ca Isotopic Exchange with Solution[J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1974, 89(1/2/3/4):80-87.
- [38] LI Z X, GUO M X, SUN X W, et al. High Concentration Phosphate Removal by Calcite and Its Subsequent Utilization for Tetracycline Removal [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37:101412.
- [39] 陈景奎,于群英,鲁红侠. 低分子有机酸对土壤氟吸附的影响[J]. *农村生态环境*, 2001, 17(2):53-55.
- CHEN Jing-kui, YU Qun-ying, LU Hong-xia. Effect of Low-molecule Organic Acids on Soil Adsorption of Fluoride[J]. *Rural Eco-environment*, 2001, 17(2):53-55.
- [40] LI Z X, XIAO J T, HUANG L D, et al. Comparative Study of Carboxylic Acid Adsorption on Calcite: L-malic Acid, D-malic Acid and Succinic Acid [J]. *Carbonates and Evaporites*, 2019, 34(3):1131-1139.
- [41] 吴大清,彭金莲,刁桂仪,等. 沉积 CaCO<sub>3</sub> 与金属离子界面反应动力学研究[J]. *地球化学*, 2000, 29(1):56-61.
- WU Da-qing, PENG Jin-lian, DIAO Gui-yi, et al. Kinetic Study of the Interface Reactions Between Metal Ions and Sediment CaCO<sub>3</sub> [J]. *Geochimica*, 2000, 29(1):56-61.
- [42] BUDYANTO S, KUO Y L, LIU J C. Adsorption and Precipitation of Fluoride on Calcite Nanoparticles: A Spectroscopic Study [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 150:325-331.