

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.10.2015053001

李振炫, 黄利东, 陈艳芳, 等. 开放系统下丙二酸在方解石上的吸附[J]. 环境化学, 2015, 34(10): 1940-1947
LI Zhenxuan, HUANG Lidong, CHEN Yanfang, et al. Sorption of malonate onto calcite in open-system[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(10): 1940-1947

开放系统下丙二酸在方解石上的吸附*

李振炫^{1,2,3**} 黄利东⁴ 陈艳芳¹ 缪 晔¹ 刘大刚¹ 许正文¹

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京, 210044; 2. 江苏省大气环境监测与污染控制高技术重点实验室, 南京, 210044;
3. 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 南京, 210044; 4. 南京信息工程大学应用气象学院, 南京, 210044)

摘 要 通过批量平衡法, 研究开放系统条件下方解石对丙二酸的吸附特性. 结果表明, 丙二酸在方解石上的吸附先快后慢, 3 h 后渐趋平衡; 当 pH 值从 7.7 增加到 9.7 时, 丙二酸的吸附率逐渐降低, HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的竞争效应及方解石表面的静电效应是其主导因素; 同一初始浓度下, 与开放系统条件比较, 半封闭系统条件下丙二酸的吸附量显著降低, 推测其原因是半封闭系统中 OH^- 的竞争作用. 丙二酸与邻苯二甲酸的等温吸附结果对比发现, 丙二酸的吸附能力较邻苯二甲酸更强, 丙二酸的等温吸附过程符合 Langmuir 模型, 而邻苯二甲酸的等温吸附过程更符合 Freundlich 模型, 推测以上差异是由两羧基之间的分子结构不同引起的.
关键词 丙二酸, 方解石, 吸附, 动力学, 等温吸附.

Sorption of malonate onto calcite in open-system

LI Zhenxuan^{1,2,3**} HUANG Lidong⁴ CHEN Yanfang¹ MIAO Ye¹
LIU Dagang¹ XU Zhengwen¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing, 210044, China;
2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing, 210044, China;
3. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing, 210044, China;
4. School of Applied Meteorology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing, 210044, China)

Abstract: Batch methods were deployed to study the sorption of malonate on calcite in open-system. Results show that: malonate sorption increased rapidly with time initially and then reached between equilibrium within 3 hours. The malonate sorption rate decreased with in pH 7.7—9.7. This is due to the competition effect of HCO_3^- and CO_3^{2-} , and the electrostatic effect on the surface; At the same initial concentration, compared to open-system, the malonate adsorption quantity in half-closed system was relatively small, which may be due to the obvious competition effect of OH^- in half-closed system. Compared with *o*-phthalate, malonate sorption capacity was higher and its sorption isotherm was better described by Langmuir model. The sorption isotherm of *o*-phthalate was better described by Freundlich model. These differences may be attributed to the different structures between their two carboxyl groups.
Keywords: malonate, calcite, sorption, kinetic, isotherm.

自 20 世纪 70 年代末, 矿物与流体之间通过表面发生的作用一直受到环境化学家的普遍关注^[1-4]. 方解石是地表沉积物中最常见的碳酸盐矿物, 也是石灰岩地貌等文化遗产中的主要矿物, 可以通过表面

2015 年 5 月 30 日收稿.

* 国家自然科学基金 (41303096, 41201515); 教育部留学回国科研启动基金 (S131304001); 南京信息工程大学科研启动基金 (S8111032001); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2015ZX07204-002) 资助.

** 通讯联系人

反应与环境中的无机物或有机酸发生作用^[5-7].近年来,许多学者从石灰岩文化遗产的保护^[8]、矿物的溶蚀^[3]、CO₂储存^[9-10]及生物矿化^[11-12]等不同的角度,开始关注方解石与有机酸之间的作用,丙二酸就是这些被关注的有机酸之一.同时,丙二酸也是自然界植物体分泌物中常见的有机酸^[13],为此,研究丙二酸与方解石之间的相互作用具有一定的现实意义.

大量的学者已经开始报道方解石与丙二酸之间的作用;Pokrovsky 等^[14]在高温和高压条件下的研究表明,当丙二酸浓度在 0.01 mol·L⁻¹时,其对方解石的溶解性有一定的促进作用,但作用甚微.Oelkers 等^[15]在常温条件下的研究结果表明,当丙二酸浓度小于 0.05 mol·L⁻¹时,其对方解石的溶解性影响也不大.据 Mann 等^[16]的研究报道,丙二酸通过与方解石表面吸附点位的络合,对方解石晶体的生长形态产生很大的影响.Salinas-Nolasco 等^[17]的研究推测,在 pH 值为 8.2 时,丙二酸在方解石表面形成的吸附层对方解石晶体的表面形态具有一定影响.Wada 等^[18]的研究报道,在 Mg²⁺存在的条件下,方解石晶体的生长形态容易受到有机酸的影响,比如丙二酸.

以上报道是侧重于丙二酸对方解石表面活性(溶解性或生长形态)的影响研究.虽然 Geffroy 等^[19]开始对几种有机二羧酸(草酸、丙二酸等)在方解石上的吸附量进行比较,但专门针对丙二酸在方解石上吸附特性的基础性研究还是较少,为此,本研究工作将从该角度出发.相关研究^[4,20-23]从环境化学的角度报道,在开放系统和封闭系统两种条件下,方解石的溶解能力不一样,其表面络合物的分布组成也不同,因此其吸附能力也将可能不同.相对严格禁止二氧化碳交换的封闭系统而言,开放系统是环境中自然发生的,也是含方解石的水溶液易达到的(低成本)状态.

本文着重研究开放系统条件下丙二酸在方解石上的吸附特性,从而也为研究其他二羧酸在方解石上的吸附提供借鉴作用.同时,考虑到邻苯二甲酸与丙二酸都是典型的二羧酸,分子结构有点类似,只不过是两个羧基之间的连接结构不同(一个是链烃结构,一个是芳香烃结构),而且邻苯二甲酸也是自然界中常见的二羧酸,鉴于此,本文也比较开放系统条件下两者在方解石上的等温吸附特性,以此来探讨两者在方解石上的吸附规律是否相同.

1 实验部分

1.1 实验材料

本研究采用的方解石(SOCAL31)购于 Solvay 公司^[19],其相关特性参数如下表 1.

表 1 方解石(SOCAL31,Solvay)的相关特性参数
Table 1 Characteristics of calcite (SOCAL31,Solvay)

特性参数	晶体结构	平均粒径/nm	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	发光效率/%	纯度/%
描述	斜方体	70	25±5	97	≥98

丙二酸、邻苯二甲酸、氢氧化钠和盐酸,均为分析纯(国药集团).丙二酸、邻苯二甲酸的解离常数见下表 2^[19].

表 2 丙二酸、邻苯二甲酸的解离常数
Table 2 Acidity constants for malonic acid and o-phthalic acid

类型	一级解离常数	二级解离常数
邻苯二甲酸	2.95	5.41
丙二酸	2.85	5.69

Geffroy 等^[19]研究报道,丙二酸、邻苯二甲酸在方解石上的吸附均以酸根离子的形式进行.配制高浓度的丙二酸、邻苯二甲酸溶液,根据表 2 的解离常数,加入氢氧化钠调节溶液 pH(pH 值接近 8.3),使丙二酸、邻苯二甲酸几乎全部电离.

1.2 实验仪器

pH 计(上海仪电科学仪器有限公司,PHSJ-4F)、电子分析天平(上海上天精密仪器有限公司,

FA2004)、恒温振荡器(太仓强乐实验设备有限公司,SHZ-82A)、原子吸收分光光度计(安捷伦上海分析仪器公司,3150G,元素 Ca 检测限为 $0.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)、有机碳分析仪(德国 ELEMENTAR 公司,LIQUE TOC-ANALYZER)、紫外可见分光光度计(美国安捷伦科技有限公司,CARY-50)。

1.3 实验方法

1.3.1 开放系统的预平衡

为了实现开放系统条件,参考作者前期的工作^[24],对实验体系进行预平衡。在 250 mL 玻璃瓶中加入 4 g 方解石和 80 mL 蒸馏水,通入经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤的空气,并恒温振荡($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)。根据研究报道^[25],开放体系 $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡时,pH 值接近 8.3,以此判断是否接近系统平衡。

1.3.2 动力学实验

考虑到 TOC 仪器的测试精度范围,同时参考前期学者 Geffroy 等^[19]的研究报道,通过前期探索,动力学实验中丙二酸的初始浓度设为 $0.85\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (折合成总有机碳的浓度约为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。实验中设定 6 个时间点:0.5、1、3、7、12、28 h。每个时间点对应准备 2 个独立的玻璃瓶(即 2 个重复样)。将以上所有玻璃瓶按照 1.3.1 方法完成预平衡后,加入丙二酸溶液(使其浓度为 $0.85\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),再同时放入振荡器进行恒温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)振荡,并开始计时。计时到了设定的时间点后,拿出该时间点所对应的玻璃瓶,准备取样。具体取样操作:静置 10 min 后迅速测 pH,取上清液 20 mL,过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜后测丙二酸浓度和 Ca 浓度,取过样的玻璃瓶不再放回振荡器。完全按照以上实验步骤准备空白样品,空白样品中不加丙二酸。

1.3.3 pH 对吸附的影响

pH 值设置区间主要考虑了以下因素:①保证丙二酸的两个羧基全部电离;②高于开放体系 $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 的 pH 跃变范围,便于调节 pH;③在低 pH 时方解石的溶解度较大。将 pH 值设为:7.7、8.3、8.7、9.1 和 9.7。利用 Chess 软件(Chemical equilibrium with species and surfaces)计算开放体系中达到不同 pH 时所需的酸碱量,加入所需体积的盐酸或氢氧化钠溶液。按照 1.3.1 节的方法完成开放系统预平衡后,加入丙二酸溶液(使其浓度为 $0.85\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),恒温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)振荡 24h 后取样分析,取样方法同 1.3.2 节。做两次重复,同时做空白。该实验的设计思路及操作步骤,与作者的前期研究^[24]类似。

1.3.4 半封闭系统吸附实验

对照 1.3.2 节中的开放系统中的实验,同时准备“封闭系统”的吸附实验:在 250 mL 玻璃瓶中加入 4 g 方解石和 80 mL 蒸馏水,再加入丙二酸溶液(使其浓度为 $0.85\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),立即封闭瓶盖,保证直到取样前,瓶内溶液不再与瓶外空气接触,恒温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)振荡 24 h 后取样分析,取样方法同 1.3.2 节。做两次重复,同时做空白。由于玻璃瓶中溶液上空仍存留一定的空气空间(含有 CO_2),因此该“封闭系统”不是理想的封闭系统^[4,25],本研究中称该系统为“半封闭系统”。

1.3.5 等温吸附实验

按照 1.3.1 节的方法完成开放系统预平衡后,加入丙二酸溶液,配制不同的初始浓度($0\text{--}15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),该浓度范围设置参考 Geffroy 等的研究^[19]。恒温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)振荡 24 h 后取样分析,取样方法同 1.3.2 节。按照类似的实验步骤,开展邻苯二甲酸的等温吸附实验。

1.3.6 数据处理

计算丙二酸、邻苯二甲酸的吸附率 $R(\%)$ 与吸附量 $q_e(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$,采用公式(1)与(2)。

$$R=(C_0-C_e)/C_0 \tag{1}$$

$$q_e=(C_0-C_e)\times V/m \tag{2}$$

式中, C_0 和 C_e 分别为吸附前、后溶液中的吸附质浓度($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$); q_e 为平衡时的吸附量($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$); V 为溶液体积(L); m 为方解石的质量(g)。

Langmuir 等温吸附方程式、Freundlich 等温吸附方程式分别见公式(3)与(4)。

$$C_e/q_e=1/(Q_m\times K_b)+(1/Q_m)\times C_e \tag{3}$$

$$\lg q_e=\lg a+1/n\times\lg C_e \tag{4}$$

式中, q_e 为平衡时吸附质的吸附量($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$); C_e 代表平衡时溶液中吸附质浓度($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$); Q_m 为饱和时吸附质的吸附量($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$); K_b 、 a 、 n 均为常数。

2 结果与讨论

2.1 动力学研究

丙二酸在方解石上的吸附量随时间的变化如图 1 所示.在 0—1 h,吸附量快速上升,从 3—28 h 吸附量趋于平缓,平衡吸附量约 0.004 mmol·g⁻¹.由此说明,开放系统条件下,丙二酸在方解石上的吸附在 28 h 内达到平衡.Geffroy 等^[19]的研究结果表明,在 pH 值为 9 的条件下,丙二酸在 24 h 内可达到吸附平衡,该研究报道与本实验结果相一致.

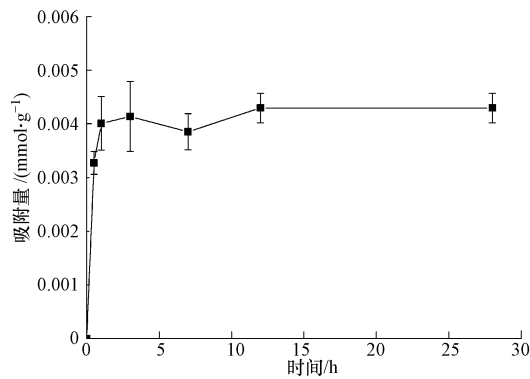


图 1 方解石吸附丙二酸的动力学结果
Fig.1 Adsorption kinetic of malonate onto calcite

吸附过程中元素 Ca 浓度和 pH 值随时间的变化见图 2,元素 Ca 浓度和 pH 值随时间变化基本保持稳定,元素 Ca 浓度稳定在 17 mg·L⁻¹左右,pH 值维持在 8.5 左右,此现象从侧面佐证了丙二酸的吸附很快便趋于平衡,与图 1 的结果相呼应.同时,将空白溶液与加入丙二酸的溶液进行比较,元素 Ca 浓度或 pH 值在两溶液中的差异都很小,由此可见,加入 0.85 mmol·L⁻¹丙二酸对原先溶液的体系平衡影响甚微.

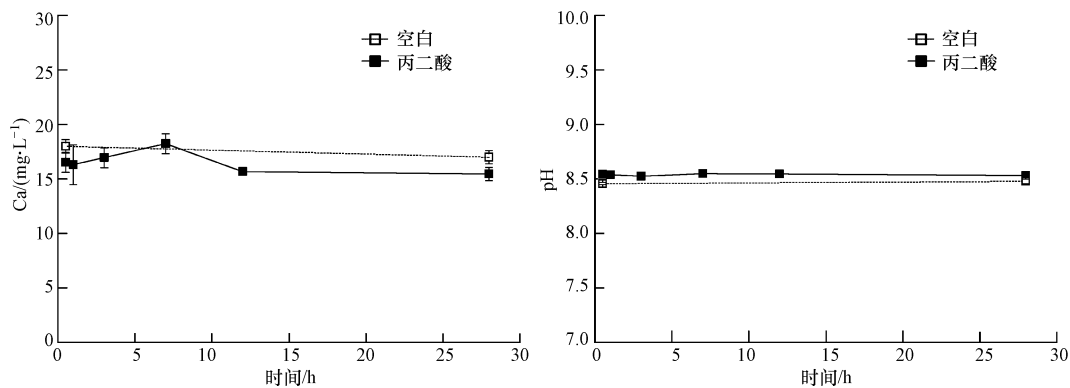


图 2 丙二酸吸附动力学过程中元素 Ca 浓度和 pH 随时间的变化
Fig.2 Calcium concentration and pH during malonate adsorption kinetic

2.2 pH 对吸附的影响

丙二酸吸附率随 pH 的变化结果如图 3. 随着 pH 的升高,丙二酸的吸附率不断下降,在 pH 值为 7.7 时吸附率为 77%,在 pH 值为 9.7 时吸附率下降到 1%,该结果可归因于以下两方面.首先,根据 Vancappelin 等^[23]的研究报道,开放系统条件下,在 pH 值为 7—10 范围内,方解石表面的吸附位点>Ca(>表示表面位点)主要与 HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 结合,即 HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 为丙二酸的主要竞争离子.在 CaCO₃-H₂O-CO₂ 开放系统中,当离子强度不高时,存在以下关系式^[4](公式(5)、(6)与(7)).

$$[\text{HCO}_3^-] = K_1 \times K_H \times P_{\text{CO}_2} / [\text{H}^+] \tag{5}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_1 \times K_2 \times K_H \times P_{\text{CO}_2} / [\text{H}^+]^2 \tag{6}$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}] \tag{7}$$

式中, K_1 、 K_2 分别代表碳酸的一、二级解离常数; K_H 为气体 CO_2 在一定温度下的亨利定律常数; K_{sp} 为方解石的溶度积; P_{CO_2} 为气体 CO_2 分压; $[H^+]$ 、 $[HCO_3^-]$ 、 $[CO_3^{2-}]$ 、 $[Ca^{2+}]$ 分别为对应离子的浓度 ($mol \cdot L^{-1}$)。

据公式(5)与(6), 当 P_{CO_2} 恒定时, pH 值升高 (即 H^+ 浓度下降), 则 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 浓度逐渐增加, HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的竞争效应越来越强, 丙二酸的吸附率随之下降。李振炫等^[24] 及 Geffroy 等^[19] 的研究表明, 丁二酸, 苹果酸, 邻苯二甲酸在方解石上的吸附率都随 pH 升高而下降, 这些结果体现了 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 与有机二羧酸之间的竞争作用, 与本实验结果相一致。

其次, 从方解石表面电荷的静电效应考虑, Van Cappelin 等^[23] 及吴大清等^[26] 的结果表明, 开放系统条件下, 方解石表面的等电点 (pH_{pzc}) 约为 8.2, 当 pH 值小于 8.2 时, 方解石表面呈电正性; 当 pH 值大于 8.2 时, 方解石表面呈电负性。因此随着 pH 的升高, 方解石表面的电负性效应越来越大, 从而不利于丙二酸在方解石表面的吸附, 导致其吸附率下降。

溶液中元素 Ca 浓度结果表明, 随着 pH 升高, 其浓度整体趋势是越来越低 (图 3)。其原因如下: 根据公式(7), K_{sp} 为常数, 溶液中 CO_3^{2-} 浓度不断增大, 则 Ca^{2+} 浓度不断降低, 溶液中元素 Ca 浓度也下降。在同一 pH 条件下, 比较空白溶液与含丙二酸溶液中的元素 Ca 浓度高低, 结果发现两溶液中元素 Ca 浓度值始终相差不大。由此可见, 加入 $0.85\text{ mmol} \cdot L^{-1}$ 的丙二酸, 虽然其吸附率随 pH 在变化, 但其对溶液体系的平衡影响不大, 该结论与 2.1 节中的结论相呼应。

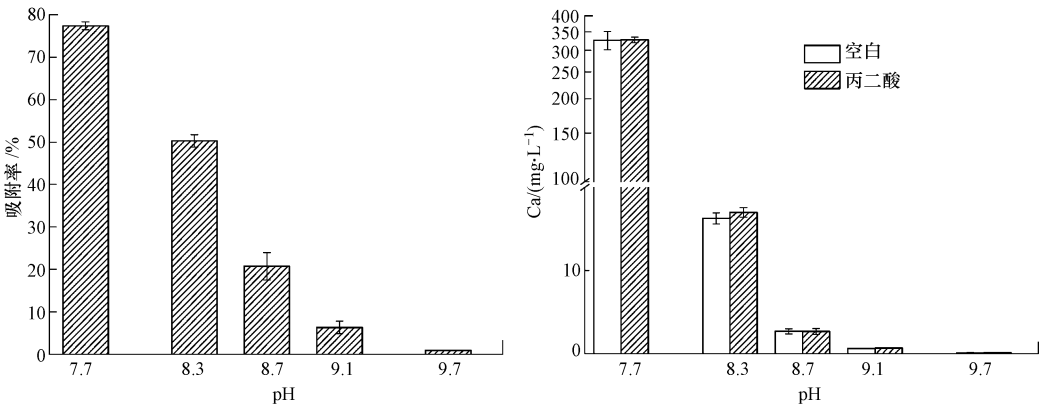
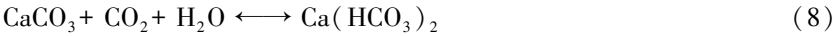


图 3 pH 值对丙二酸的吸附率及元素 Ca 浓度的影响
Fig.3 Effects of pH on malonate adsorption rate and calcium concentration

2.3 开放系统与半封闭系统的结果对比

开放系统与半封闭系统条件下的实验结果 (元素 Ca 浓度, pH 值及吸附量) 对比如下图 (图 4)。元素 Ca 浓度的对比结果表明, 半封闭系统中元素 Ca 浓度较开放系统中降低了约 30%。该现象解释如下: 根据刘再华等^[27] 和黄可可等^[28] 的报道, 方解石的溶解反应可归结为以下反应方程式(8)。



据公式(8), 在半封闭系统中, CO_2 不能像在开放系统中那样充足地参与到系统反应中来, 因此, 方解石溶解的部分相对较少, 元素 Ca 浓度将相对较低。

pH 的对比结果表明, 半封闭系统中的 pH 值约为 9.6, 比开放系统中的 pH 值(8.5)高出约 1 个 pH 单位。Michard^[25] 的研究报道, 理想的封闭系统条件下, 方解石溶解平衡时的 pH 值接近 9.9。本研究中的半封闭系统, 可认为是介于开放系统与理想封闭系统之间的状态, 其 pH 值也应介于两系统对应的 pH 值之间 (即 8.5 与 9.9 之间), 本实验结果与之一致。

丙二酸吸附量的对比结果表明, 相同的初始浓度下, 半封闭系统条件下的吸附量与开放系统相比, 降低了约 25% 左右。借鉴前面 2.2 节中的分析方法, 从表面电性和竞争离子的角度来分析其原因。

根据 Van Cappelin 等^[23] 的研究结果, 开放系统条件下, 当 pH 值为 8.5 时, 方解石的表面电性接近电中性, HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 为丙二酸的主要竞争离子; 半封闭系统条件下, 当 pH 值为 9.6 时, 方解石表面的电性也接近于电中性, HCO_3^- 和 OH^- 为丙二酸的主要竞争离子, 且该条件下的 HCO_3^- 浓度低于上述开放

系统中的 HCO_3^- 浓度.结合该研究结果分析,表面电性应不是半封闭系统中丙二酸吸附量显著下降的主导因素.从竞争离子的角度来看,半封闭系统条件中,假如 OH^- 没有发挥竞争作用,则该条件下吸附量应高于或至少接近开放系统条件下的吸附量,而结果却截然相反.由此推测, OH^- 的竞争性作用可能比较显著,导致丙二酸在半封闭系统中的吸附量明显下降.

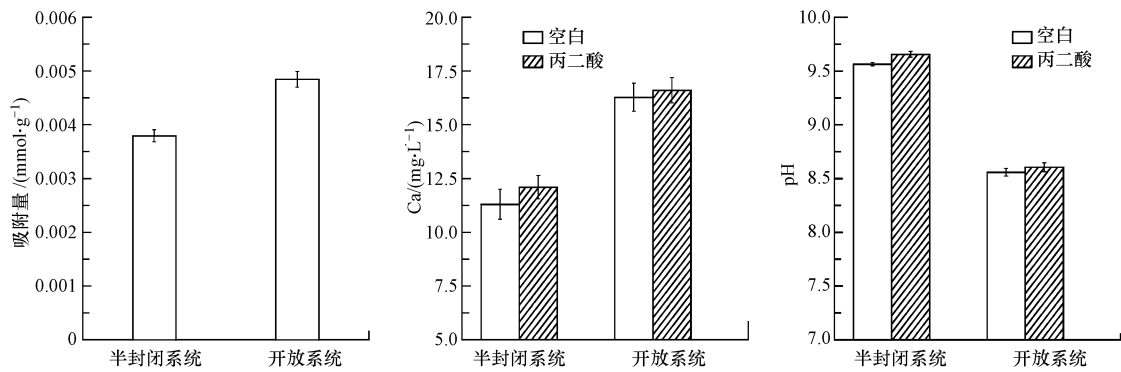


图 4 半封闭系统与开放系统条件下的实验结果对比(吸附量,元素 Ca 浓度,pH)
Fig.4 Comparison of malonate adsorption, calcium concentration and pH in half-closed system and open-system

2.4 丙二酸与邻苯二甲酸的等温吸附结果比较

丙二酸与邻苯二甲酸等温吸附结果见图 5,随着初始浓度的增加,丙二酸和邻苯二甲酸的吸附量都在不断上升,丙二酸的最大吸附量接近 $0.017\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,而邻苯二甲酸的最大吸附量约为 $0.014\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.比较二者的吸附能力,发现相同平衡浓度下,丙二酸的吸附量远大于邻苯二甲酸的吸附量.根据 Geffroy 等^[19]的研究结果,在 pH 值为 9 的条件下,丙二酸在方解石上的吸附常数 K_{ads} 为 0.04,邻苯二甲酸的吸附常数 K_{ads} 为 0.005,吸附常数相差近 10 倍,该研究结果与本实验结果相一致.

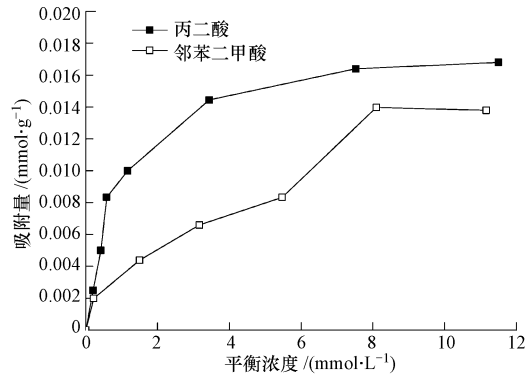


图 5 丙二酸与邻苯二甲酸等温吸附曲线
Fig.5 Malonate and o-phthalate adsorption isotherm

运用 Langmuir 等温吸附方程式(3)和 Freundlich 等温吸附方程式(4)来拟合图 5 的等温吸附数据.拟合结果见图 6 和表 3.结果表明,丙二酸在方解石上的等温吸附更符合 Langmuir 模型,其线性相关系数达到 0.998,模拟的最大吸附量约为 $0.0184\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,与实测值相近;邻苯二甲酸在方解石上的等温吸附更符合 Freundlich 模型,其线性相关系数达到 0.965,而运用 Langmuir 模型拟合的相关系数只有 0.832.

表 3 等温线拟合特征值
Table 3 Isotherm fitting characteristic values

吸附质	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$Q_m/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	K_b	R^2	a	$1/n$	R^2
丙二酸	0.0184	0.994	0.998	0.057	0.427	0.832
邻苯二甲酸	0.0183	0.238	0.794	0.048	0.508	0.965

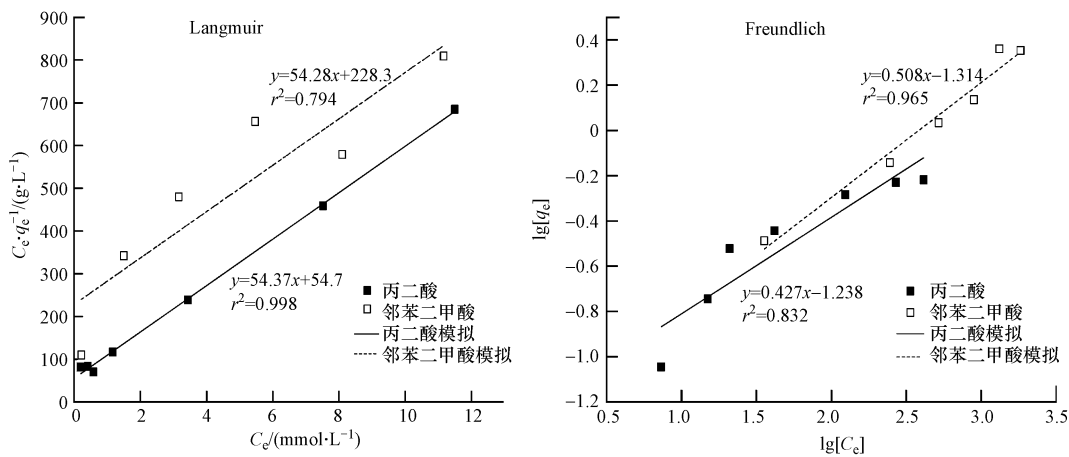


图 6 丙二酸与邻苯二甲酸等温吸附曲线的线性拟合 (Langmuir 和 Freundlich)
Fig.6 Langmuir and Freundlich linear fitting for malonate and o-phthalate adsorption isotherm

据 Geffroy^[19] 和 Lee 等^[29] 的研究结果,丙二酸或者邻苯二甲酸的两个羧基能与方解石表面的同一个吸附点位>Ca 螯合,形成“钳子夹物”的环状络合物结构.由此可见,二者的吸附机理相似,那么二者的吸附行为规律也应该很相似,即两者吸附的能力相差应不太大,两者的等温吸附模型也应较相似,但事实上两者的吸附表现差异很大.推测该显著差异是由于两个羧基之间的碳链结构不一样造成的,丙二酸的两羧基之间是一个烃链(—CH₂—),分子量小且结构较短,与方解石表面的亲和力可能较高,由此推测,其吸附能力较强,随着其浓度的增加,其吸附量增加的过程,可能更加符合先快后慢的典型 Langmuir 型方程;而邻苯二甲酸的两羧基之间是芳香环烃结构,分子量且结构庞大,与表面的亲和力相对较低,其吸附能力相对较弱,随着其浓度不断增加,其吸附量增加的过程可能是持续缓慢的过程,并且吸附后的分子有可能会调整结构,其等温吸附过程可能更适合 Freundlich 模型.但以上这些仅仅是猜测,具体原因还要经过深入研究才能证实.

元素 Ca 浓度和 pH 的结果见图 7.丙二酸等温吸附过程中,元素 Ca 浓度一直稳定在 17 mg·L⁻¹ 左右,pH 值维持在 8.5 左右,元素 Ca 浓度结果与 pH 结果相一致,该结果再次表明,尽管溶液中丙二酸的浓度在不断增加(0—12 mmol·L⁻¹),但丙二酸的加入对于溶液体系的平衡影响甚微,与前面 2.1 节、2.2 节中的结论吻合.而邻苯二甲酸等温吸附过程中,元素 Ca 浓度从 17 mg·L⁻¹ 升高到 24 mg·L⁻¹,pH 值从 8.55 升高到 8.8. 其原因解释如下:由于邻苯二甲酸络合 Ca²⁺ 的能力相对较强^[19],当邻苯二甲酸的浓度增加时,越来越多的 Ca²⁺ 将与其络合,而为了维持溶度积常数 K_{sp} 不变,方解石会进一步溶解,溶液中的元素 Ca 浓度也就越来越高;方解石进一步溶解的同时,必伴随着更多的 CO₃²⁻ 释放到溶液中,而 CO₃²⁻ 为碱性离子,所以 pH 值升高.

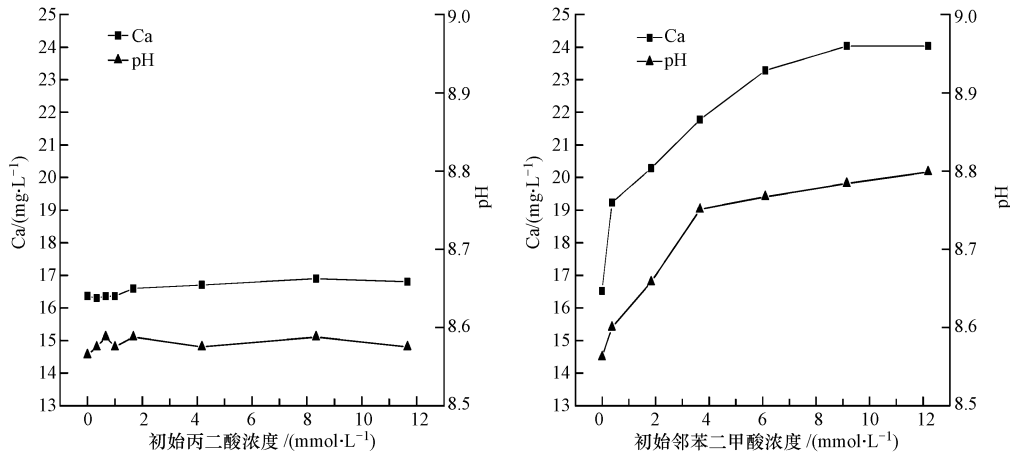


图 7 丙二酸与邻苯二甲酸等温吸附的 pH 和元素 Ca 浓度
Fig.7 Results of pH and calcium concentration for malonate and o-phthalate adsorption isotherms

3 结论

(1) 动力学研究表明,丙二酸在方解石上的吸附先快后慢,3 h 后吸附趋于平衡,对应的元素 Ca 浓度和 pH 结果与上述结果相呼应。

(2) 随着 pH 升高(7.7—9.7),丙二酸的吸附率不断下降,归因于两点:① HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的浓度越来越大,竞争效应随之增加;②丙二酸根离子与方解石之间的静电斥力增加,不利于吸附。

(3) 同一初始浓度下,半封闭系统条件下丙二酸的吸附量远低于开放系统条件下的吸附量。究其原因,推测可能由于半封闭系统条件下 OH^- 的竞争作用比较显著而引起的。

(4) 丙二酸的等温吸附结果与邻苯二甲酸的等温吸附结果相比,两者表现差异很大。推测该差异可能是由于两羧基之间的结构不同引起的。丙二酸的两羧基之间是一个炔链($-\text{CH}_2-$),与方解石表面的亲和力可能较高,所以其吸附能力相对较强,等温吸附模型可能更符合先快后慢的经典 Langmuir 模型。

参 考 文 献

- [1] Ghatte M H, Koleini M M, Ayatollahi S, et al. Molecular dynamics simulation investigation of hexanoic acid adsorption onto calcite (1014) surface[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2015, 387: 24-31.
- [2] 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.
- [3] Wada N, Horiuchi N, Nakamura M, et al. Controlled calcite nucleation on polarized calcite single crystal substrates in the presence of polyacrylic acid[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2015, 415: 7-14.
- [4] 王晓蓉. 环境化学[M]. 南京: 南京大学出版社, 1993, 18-36.
- [5] Chun B J, Lee S G, Choi J I, et al. Adsorption of carboxylate on calcium carbonate (1014) surface: Molecular simulation approach[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 474: 9-17.
- [6] 赵彦生, 孙凤儿, 刘永梅, 等. SAS/IPPA/AA 三元共聚物对碳酸钙阻垢性能的研究[J]. *环境化学*, 2007, 26(1): 55-57.
- [7] 徐飞高, 汤剑, 高士祥. 南京市麒麟镇麒麟石刻风化壳的表征[J]. *环境化学*, 2008, 27(2): 251-255.
- [8] Nagy K L, Cygan, R T, Scotto C S, et al. Use of coupled passivants on calcite mineral surfaces [M]. Pittsburgh: Materials Research Society, 1997, 301-306.
- [9] Oelkers E H, Cole D R. Carbon-dioxide sequestration [J]. *Elements*, 2008, 4: 303-307.
- [10] Oelkers E H, Schott J. Geochemical aspects of CO_2 sequestration [J]. *Chemical Geology*, 2005, 217: 183-186.
- [11] Ehrlich H, Koutsoukos P G, Demadis K D, et al. Principles of demineralization: modern strategies for the isolation of organic frameworks [J]. *Micron*, 2009, 40: 169-193.
- [12] Martinez R E, Gardes E, Pokrovsky O S, et al. Do photosynthetic bacteria have a protective mechanism against carbonate precipitation at their surface? [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74: 1329-1337.
- [13] 王平, 周荣. 高效液相色谱法测定植物根系分泌物中的有机酸[J]. *色谱*, 2006, 24(3): 239-242.
- [14] Pokrovsky O S, Golubev S V, Jordan G. Effect of organic and inorganic ligands on calcite and magnesite dissolution rates at 60 °C and 30 atm pCO_2 [J]. *Chemical Geology*, 2009, 265(1-2): 33-43.
- [15] Oelkers E H, Golubev S V, Pokrovsky O S, et al. Do organic ligands affect calcite dissolution rates? [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(7): 1799-1813.
- [16] Mann S, Golubev J M, Sanderson N P, et al. Morphological influence of functionalized and non-functionalized α , ω -dicarboxylates on calcite crystallization[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction*, 1990, 86: 1873-1880.
- [17] Salinas-Nolasco M F, Mendez-Vivar J, Lara V H, et al. Passivation of the calcite surface with malonate ion [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 274(1): 16-24.
- [18] Wada N, Yamashita K, Umegaki T. Effects of carboxylic acids on calcite formation in the presence of Mg^{2+} ions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 212(1): 357-364.
- [19] 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.
- [20] 闫志为, 刘辉利, 张志卫. 温度及 CO_2 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.
- [21] 钱会, 张益谦. 开放系统中 CaCO_3 的溶解与沉淀对溶液的成分及其性质的影响[J]. *中国岩溶*, 1995, 14(4): 352-361.
- [22] 钱会, 李雨新. 封闭系统中 CaCO_3 在天然水中溶解或沉淀的水化学后果[J]. *西安工程学院学报*, 1994, 16(2): 54-60.
- [23] 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.
- [24] 李振炫, 黄利东, 陈艳芳, 等. 开放系统下方解石对邻苯二甲酸的吸附[J]. *环境科学*, 2015, 36(7): 2547-2553.
- [25] Michard G. *Chimie des eaux naturelles* [M]. France: Publisud, 2002, 145-180.
- [26] 吴大清, 彭金莲, 刁桂仪, 等. 沉积 CaCO_3 与金属离子界面反应动力学研究[J]. *地球化学*, 2000, 29(1): 56-61.
- [27] 刘再华, Dreybrodt W, 韩军, 等. CaCO_3 - H_2O - CO_2 岩溶系统的平衡化学及其分析[J]. *中国岩溶*, 2005, 24(1): 1-14.
- [28] 黄可可, 黄思静, 侯宏鹏, 等. 成岩过程中碳酸盐-二氧化碳平衡体系的热力学模拟[J]. *岩石学报*, 2009, 25(10): 2417-2424.
- [29] Lee Y J, Reeder R J. The role of citrate and phthalate during $\text{Co}(\text{II})$ coprecipitation with calcite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(9): 2253-2263.