

# CO<sub>2</sub>-Ca<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O 系的环境化学

彭铁辉

(桂林工学院应用化学系)

**摘要** 用 CO<sub>2</sub>-Ca<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O 系来模拟富钙地球化学环境, 导出公式  $\lg(F^-) + \lg B_{12}$ , 将此式用于含氟水的处理等。

**关键词** CO<sub>2</sub>-Ca<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O 系; 环境化学; 含氟水

**中图分类号** O613.1; O659.36; O661.1; X21

氟是人体必需但又不能过量的微量元素。人通过水, 食物、空气摄取氟。若饮水和土壤中氟含量过高, 人就会发生慢性疾病。研究 CO<sub>2</sub>-Ca<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O 系的环境化学, 弄清环境中氟的状态, 迁移、富集、反应规律及其对环境的影响有重要意义。

## 1 CO<sub>2</sub>-Ca<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O 系的环境化学

体系发生的独立反应为:  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3^*$

H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup> 表示溶于水中 CO<sub>2</sub> 及其水合物之和。即  $\text{H}_2\text{CO}_3^* = \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{CO}_3$ 。其中 CO<sub>2</sub>(aq) 是主要的, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 仅占 0.67% 左右。  $K_o = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / (p_{\text{CO}_2} / p^0)$  (1)

$\text{H}_2\text{CO}_3^* \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ ,  $K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$  (2)

$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ ,  $K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-]$  (3)

$\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$ ,  $K_{sp}(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$  (4)

$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ ,  $K_{sp}(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$  (5)

从式 (1), (2), (3) 得:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_o K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} \times \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0} \quad (6)$$

从式 (4) 和式 (5) 得:  $[\text{F}^-]^2 = K_{sp}(\text{CaF}_2) / K_{sp}(\text{CaCO}_3) [\text{CO}_3^{2-}]$  (7)

将式 (6) 代入式 (7) 得:  $[\text{F}^-]^2 = \frac{K_{sp}(\text{CaF}_2) K_o K_1 K_2}{K_{sp}(\text{CaCO}_3) [\text{H}^+]^2} \times \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0}$  (8)

以上式中  $K_{sp}(\text{CaF}_2)$ 、 $K_{sp}(\text{CaCO}_3)$  分别为 CaF<sub>2</sub> 和 CaCO<sub>3</sub> 的溶度积,  $K_o$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  分别为相应反应的浓度平衡常数,  $p_{\text{CO}_2}$  为大气中 CO<sub>2</sub> 的分压,  $p^0$  为标准压力。从式 (6) 看出, 体系中 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的浓度与 CO<sub>2</sub> 的分压及 pH 值有关。从式 (8) 可知, F<sup>-</sup> 的浓度与 CO<sub>2</sub> 的分压及 pH 值有关。火山活动、燃烧化石燃料及动植物的呼吸作用使大气中 CO<sub>2</sub> 含量增加, 而植物的光合

1995年2月23日收稿, 1995年3月30日改回。

作者简介: 彭铁辉, 男, 1944年生, 硕士, 副教授, 应用化学专业。

作用使大气中 CO<sub>2</sub> 的含量减少, 因此, 大气中 CO<sub>2</sub> 的含量可基本上维持不变, 使  $p_{(\text{CO}_2)} / P^0 = 10^{-3.5}$  左右。由于 CO<sub>2</sub>-Ca<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O 系中存在 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 缓冲对, 大气中 CO<sub>2</sub> 含量的微小变化对体系的 pH 值影响不大。经研究, 当大气中 CO<sub>2</sub> 的含量增加 10%, 水中 CO<sub>2</sub> 的溶解度只增加 1% 左右。因此, 可认为  $p_{(\text{CO}_2)} / P^0$  为一常数。而在一定温度和离子强度下,  $K_0$ 、 $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_{sp}(\text{CaF}_2)$ 、 $K_{sp}(\text{CaCO}_3)$  为常数, 式 (8) 可表示为:

$$[\text{F}^-]^2 = B / [\text{H}^+]^2 \tag{9}$$

式中 
$$B = \frac{K_{sp}(\text{CaF}_2) K_0 K_1 K_2}{K_{sp}(\text{CaCO}_3)} \times \frac{p_{\text{CO}_2}}{P^0} \tag{10}$$

$$\lg[\text{F}^-] = \text{pH} + \frac{1}{2} \lg B \tag{11}$$

式 (11) 为 CO<sub>2</sub>-Ca<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O 系中 F<sup>-</sup> 浓度与 pH 值的数学关系式。CO<sub>2</sub>-Ca<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O 系实为 Ca<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 系与大气相平衡的体系, 对于体系 Ca<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 来说是一个开放体系。因此, 式 (11) 对于研究氟的环境化学有重要的意义。对于 CO<sub>2</sub>-Ca<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O 系, 在一定温度和离子强度下式 (11) 中的常数  $B$  可由实验测出, 也可通过热力学计算出来。取  $K_0 = 3.55 \times 10^{-2}$ ,  $K_1 = 4.37 \times 10^{-7}$ ,  $K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$ ,  $K_{sp}(\text{CaF}_2) = 3.4 \times 10^{-11}$ ,  $K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 4.8 \times 10^{-9}$ ,  $p_{(\text{CO}_2)} / P^0 = 10^{-3.5 (1)}$ , 代入式 (10),  $B = 1.94 \times 10^{-24}$ , 则式 (11) 变为:

$$\text{Lg}[\text{F}^-] = \text{pH} - 11.85 \tag{12}$$

据式 (12) 可计算出体系中不同 pH 值所对应的 F<sup>-</sup> 浓度。计算结果见表 1。

表 1 CO<sub>2</sub>-Ca<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O 系的 pH 值与 (F<sup>-</sup>) 关系

Table1 The relation between pH and (F<sup>-</sup>) in the CO<sub>2</sub>-Ca<sup>2+</sup>-F<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O system

pH	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
(F <sup>-</sup> ) / mg · L <sup>-1</sup>	0.08	0.2	0.8	2.6	8.0	36

可见, 当 pH 值升高时, F<sup>-</sup> 浓度增大。反之随着 pH 值降低, F<sup>-</sup> 的浓度降低。

如果大气中 CO<sub>2</sub> 的分压改变, 必引起溶液中 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度变化, 或者当外界条件改变, 引起 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度变化时, 体系的平衡将发生移动, 建立新的平衡。关系式 (1) ~ (5) 仍然成立。设:

$$C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \tag{13}$$

将(式(13)与(2)(3)结合起来可得:  $[\text{CO}_3^{2-}] = C_T / (1 + [\text{H}^+] / K_2 + [\text{H}^+]^2 / K_1 K_2)$  (14)

将式 (14) 与式 (6) 比较而得:

$$p_{\text{CO}_2} / P^0 = C_T [\text{H}^+]^2 / K_0 K_1 K_2 + K_0 K_1 [\text{H}^+] + K_0 [\text{H}^+]^2 \tag{15}$$

将式 (14) 代入式 (7) 得:

$$[\text{F}^-]^2 = \frac{K_{sp}(\text{CaCO}_3) C_T}{K_{sp}(\text{CaF}_2) (1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + [\text{H}^+]^2)} K_1 K_2 \tag{16}$$

从式 (15) 可看出  $p_{\text{CO}_2}$  对  $C_T$  及 (H<sup>+</sup>) 的影响。从式 (16) 看出 F<sup>-</sup> 浓度与 (H<sup>+</sup>) 及  $C_T$  的关系。

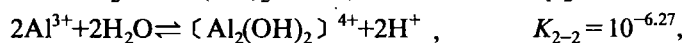
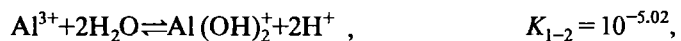
## 2 应 用

(1) 我国地方性氟病大致分为北方干旱、半干旱富钙的地球化学环境和南方半湿润富铁地球化学环境<sup>(2)</sup>。前者当出现苏打盐渍化时, 相当于  $\text{CO}_2\text{--Ca}^{2+}\text{--F}^-\text{--H}_2\text{O}$  系中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的浓度升高, 由于  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水解, 使体系的 pH 值增大。据式 (12) 知, pH 值增大, 氟的含量升高。由表 1 看出, 当  $\text{pH}=8.0$ ,  $[\text{H}^-]=8 \text{ mg/L}$ , 当  $\text{pH}=9.0$ ,  $[\text{H}^-]=36 \text{ mg/L}$ 。长期生活在这样环境的人群, 会摄入过量的氟, 引起地方性氟病。

(2) 欲使富钙环境地表水氟的含量降低, 有效且简单的方法是降低环境的 pH 值, 可通过兴修水利和改造土壤来达此目的。

(3) 要在富钙的地球化学环境寻找含氟低的水源, 必须在环境的 pH 值较小(非碱性)的区域内进行作业, 避开苏打盐渍化地区和碱性环境。

(4) 对高氟水的处理, 方法较多。据式 (11), pH 值降低,  $\text{F}^-$  浓度降低。可向水中投入适量的  $\text{AlCl}_3$  或  $\text{FeCl}_3$  等来降低水中的 pH 值。因为  $\text{AlCl}_3$  或  $\text{FeCl}_3$  的水溶液由于水解显酸性。比如  $\text{AlCl}_3$  水解的主要反应为<sup>(3)</sup>:



由于水解, pH 值降低, 同时生成的多种配合物和  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  对于生成的  $\text{CaF}_2$  胶体起着脱稳、架桥与吸附作用, 加快  $\text{CaF}_2$  沉淀。

$\text{CO}_2\text{--Ca}^{2+}\text{--F}^-\text{--H}_2\text{O}$  系中  $\text{F}^-$  浓度和 pH 值的关系可用式  $\lg [\text{F}^-] = \text{pH} + \lg B / 2$  表示。此式可应用于富钙地球化学环境氟的迁移、富集、反应的研究。指导含高氟水的处理。

## 参 考 文 献

- 1 殷纯古段. 地质中的基础化学问题. 北京: 地质出版社, 1980. 40
- 2 刘东生, 陈庆沐, 余志成. 我国地方性氟病的地球化学问题. 地球化学, 1980 (1): 13~21
- 3 (美) T·M 凯纳兹著. 水的物理化学处理. 李维音, 张耀华, 李文明译. 北京: 清华大学出版社, 1982, 69

# THE ENVIRONMENTAL CHEMISTRY OF THE $\text{CO}_2\text{--Ca}^{2+}\text{--F}^-\text{--H}_2\text{O}$ SYSTEM

Peng Teihui

(Department of Applied chemistry, Guilin Institute of Technology)

**Abstract** If mock the geochemistry environment which is rich in calcium, the formula  $\lg [\text{F}^-] = \text{pH} + \lg B / 2$ , can be derived which is applied to fluoric water disposal.

**Key words**  $\text{CO}_2\text{--Ca}^{2+}\text{--F}^-\text{--H}_2\text{O}$  system; environment chemistry; fluoric water