

重金属离子(Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+})-水系羟合配 离子配位平衡研究

王云燕, 柴立元, 王庆伟, 舒余德

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 根据配位化学热力学平衡原理, 绘制 4 种金属离子(Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+})-水系的 $pc-pH$ 图、羟合配离子分率 α_n-pH 图及 4 种金属氢氧化物条件溶度积与 pH 关系图。 $pc-pH$ 图描述了 4 种金属氢氧化物在溶解平衡时, 总离子平衡浓度与 pH 关系。 $Zn(OH)_2(s)$ 、 $Cu(OH)_2(s)$ 、 $Cd(OH)_2(s)$ 和 $Pb(OH)_2(s)$ 分别在 pH 为 8.35~10.82, 7.32~10.68, 9.84~13.31 和 10.096~10.997 时的溶解度最小。 α_n-pH 图指出了各种羟合配离子分率与 pH 的关系, 4 种金属羟合配离子都有其最佳的存在 pH 范围。 pP_S-pH 图指出了 4 种金属氢氧化物的条件溶度积与 pH 的关系, pH 分别在 8.0~9.0, 7.0~9.0, 9.5~10.5 和 10.3~11.2 范围内 $Zn(OH)_2(s)$ 、 $Cu(OH)_2(s)$ 、 $Cd(OH)_2(s)$ 和 $Pb(OH)_2(s)$ 的条件溶度积最小。这些热力学图在中和水解法中的应用比电位- pH 图更具实用价值, 能为中和水解法处理各种重金属废水及湿法冶金除杂质提供更加严格的理论依据。

关键词: 重金属废水; $pc-pH$ 图; 羟合配离子分率; α_n-pH 图; 条件溶度积

中图分类号: O 641.4

文献标识码: A

Thermodynamic equilibrium of hydroxyl complex ions in heavy metals(Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+})- H_2O system

WANG Yun-yan, CHAI Li-yuan, WANG Qing-wei, SHU Yu-de

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Diagrams for the concentration of complex ions $pc-pH$, the ratio of four kinds of heavy metals(Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) hydroxyl complex ions α_n-pH , conditional solubility product of their hydrates to pH in their system were drawn respectively based on the thermodynamic equilibrium principle of complex chemistry. The relationship between the equilibrium concentration of total heavy metal ions and pH is illustrated in $Me^{2+}-H_2O$ system, when dissolution of hydrate is in equilibrium. The solubility of $Zn(OH)_2$ is at the minimal level in pH range from 8.35 to 10.82, $Cu(OH)_2$ from 7.32 to 10.68, $Cd(OH)_2$ from 9.84 to 13.31, and $Pb(OH)_2$ from 10.096 to 10.997. The diagram for α_n-pH shows that each hydroxyl complex ion existing in the system depends on an optimized pH value. The diagram for the conditional solubility product pP_S-pH indicates that pP_S reaches the minimum in the pH range from 8.0 to 9.0 in $Zn^{2+}-H_2O$ system, from 7.0 to 9.0 in $Cu^{2+}-H_2O$ system, from 9.5 to 10.5 in $Cd^{2+}-H_2O$ system and from 10.3 to 11.2 in $Pb^{2+}-H_2O$ system. It is of greater practical value of these diagrams than that of potential- pH diagram. Moreover, it can offer more strict theoretical foundation for treatment of heavy metals-containing wastewater by neutralization and for purification of hydrometallurgy.

Key words: wastewater containing heavy metal; diagram of $pc-pH$; ratio of complex ions; diagram of α_n-pH ; conditional solubility product

重金属属于环境中持久性污染物, 毒性大、污染严重。其中, 铅、铜、镍、镉、铬、汞等9种重金属被列入我国水中优先控制的68种污染物的“黑名单”。2005年, 我国有色金属冶炼及压延加工业重金属废水排放总量高达33 734万t, 废水中各重金属排放量汞0.835 t, 镉41.529 t, 六价铬12.208 t, 铅137.569 t, 砷289.728 t。其排放一方面造成资源浪费, 另一方面重金属持久性污染严重、危害性大、影响饮用水安全^[1-2]。因此, 各行业, 尤其是有色冶金及电镀工业, 必须对重金属废水的治理给予高度重视。

目前, 实际运用的重金属废水处理方法是中和水解法^[3-6]。为了对中和法工艺提供理论依据, 有人曾对个别具有代表性的重金属离子的水解行为进行了热力学分析, 但是没有系统考虑水溶液体系中金属离子的所有羟合配离子^[7]; 或者局限在单一配位体上进行分析^[8-11]。因此, 所得结论不完善、不全面, 影响其对工艺过程的正确指导^[12-13]。

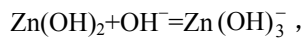
本研究针对有色行业重金属废水中常涉及到的4种重金属离子 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} , 考虑各种金属离子在水中存在的各种羟合配离子, 引入配位化学^[14]和水化学^[15]的有关概念, 通过查阅相关的热力学数据^[16-17], 计算其金属氢氧化物在所有酸碱条件下的热力学行为, 并用配合离子浓度 $pc-pH$ 图、羟合配离子分率 α_n-pH 图及氢氧化物的条件溶度积 pP_s-pH 图表示出来, 旨在揭示各种重金属离子在水溶液中的存在形态及其氢氧化物的溶解度随 pH 变化规律, 从热力学角度确定氢氧化物在水溶液中的最小溶解度, 及各种重金属离子从电解液和废水中脱除的最佳 pH 范围。这些热力学图在中和水解法中的应用比电位- pH 图^[18-19]更具实用价值, 能为中和水解法净化各种含重金属废水及湿法冶金除杂质提供更加严格的理论依据。

1 pH 值对 Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 羟基配位平衡的影响

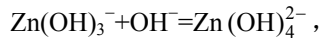
对于羟基型配合物, OH^- 是配位体, 随着溶液 pH 值的上升, OH^- 浓度增大, 有利于羟基化的进行。在含锌溶液中, 主要有 Zn^{2+} 、 $ZnOH^+$ 、 $Zn(OH)_2$ 、 $Zn(OH)_3^-$ 、 $Zn(OH)_4^{2-}$ 4种配合物, 在298.15 K下, 其平衡常数^[17]分别为

$$\begin{aligned} Zn^{2+} + OH^- &= ZnOH^+, \\ K_1 &= \frac{c(ZnOH^+)}{c(Zn^{2+})c(OH^-)} = 10^{4.40} \quad (1) \\ ZnOH^+ + OH^- &= Zn(OH)_2, \end{aligned}$$

$$K_2 = \frac{c(Zn(OH)_2)}{c(ZnOH^+)c(OH^-)} = 10^{6.90} \quad (2)$$



$$K_3 = \frac{c(Zn(OH)_3^-)}{c(Zn(OH)_2)c(OH^-)} = 10^{2.84} \quad (3)$$



$$K_4 = \frac{c(Zn(OH)_4^{2-})}{c(Zn(OH)_3^-)c(OH^-)} = 10^{3.52} \quad (4)$$

因为 $K_{s1}=K_{s0} \cdot K_1$, $K_{s2}=K_{s1} \cdot K_2$, $K_{s3}=K_{s2} \cdot K_3$, $K_{s4}=K_{s3} \cdot K_4$ ^[20], 可以得到

$$\begin{aligned} Zn(OH)_2(s) &= Zn^{2+} + 2OH^-, \\ K_{s0} &= c(Zn^{2+})c^2(OH^-) = 1.2 \times 10^{-17}, \\ \lg K_{s0} &= -16.92 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} Zn(OH)_2(s) &= ZnOH^+ + OH^-, \\ K_{s1} &= c(ZnOH^+) \cdot c(OH^-) = 3.02 \times 10^{-13}, \\ \lg K_{s1} &= -12.52 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} Zn(OH)_2(s) &= Zn(OH)_2, \\ K_{s2} &= c(Zn(OH)_2) = 2.4 \times 10^{-6}, \\ \lg K_{s2} &= -5.62 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} Zn(OH)_2(s) + OH^- &= Zn(OH)_3^-, \\ K_{s3} &= \frac{c(Zn(OH)_3^-)}{c(OH^-)} = 1.66 \times 10^{-3}, \\ \lg K_{s3} &= -2.78 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} Zn(OH)_2(s) + 2OH^- &= Zn(OH)_4^{2-}, \\ K_{s4} &= \frac{c(Zn(OH)_4^{2-})}{c^2(OH^-)} = 4.79, \\ \lg K_{s4} &= -0.68 \end{aligned} \quad (9)$$

将式(5)~(9)两边同取对数得

$$\begin{aligned} \lg K_{s0} &= \lg c(Zn^{2+}) + 2 \lg c(OH^-) + \lg c(Zn^{2+}) + 2 \lg K_w + 2pH, \\ pc(Zn^{2+}) &= -11.073 + 2pH \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \lg K_{s1} &= \lg c(ZnOH^+) + \lg c(OH^-) = \lg c(ZnOH^+) + \lg K_w + pH, \\ pc(ZnOH^+) &= -1.476 + pH \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \lg K_{s2} &= \lg c(Zn(OH)_2), \\ pc(Zn(OH)_2) &= -5.62 \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \lg K_{s3} &= \lg c(Zn(OH)_3^-) - \lg c(OH^-) = \\ \lg c(Zn(OH)_3^-) - \lg K_w - pH, \\ pc(Zn(OH)_3^-) &= 16.778 - pH \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \lg K_{s4} &= \lg c(Zn(OH)_4^{2-}) - 2 \lg c(OH^-) = \\ \lg c(Zn(OH)_4^{2-}) - 2 \lg K_w - 2pH, \\ pc(Zn(OH)_4^{2-}) &= 27.255 - 2pH \end{aligned} \quad (14)$$

将式(10)~(14)在 $pc-pH$ 坐标系中作图得图1(a)^[21]。

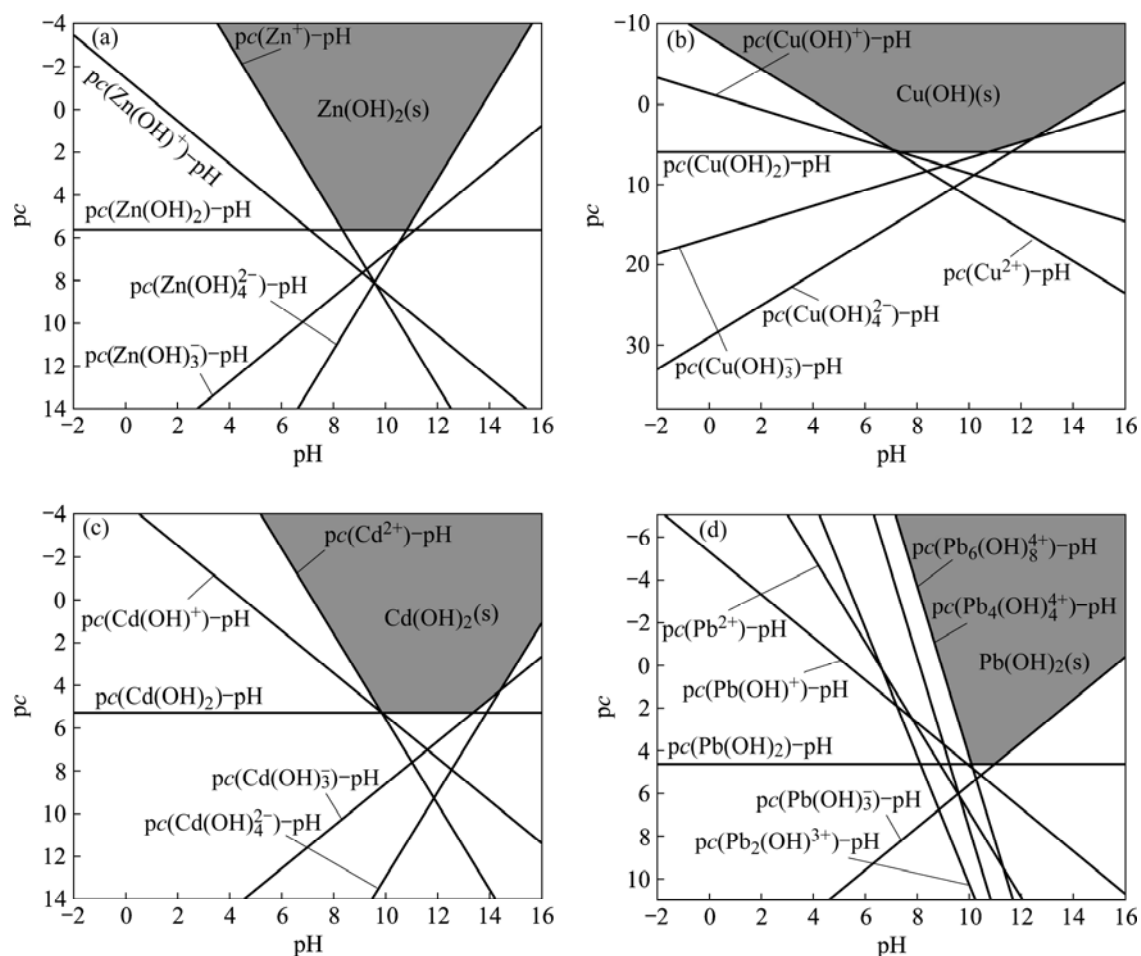


图 1 在 298.15 K 下 Zn^{2+} -H₂O 系(a), Cu^{2+} -H₂O 系(b), Cd^{2+} -H₂O 系(c)及 Pb^{2+} -H₂O 系(d)的 pc—pH 图

Fig.1 Diagrams of pc—pH of Zn^{2+} -H₂O(a), Cu^{2+} -H₂O(b), Cd^{2+} -H₂O(c) and Pb^{2+} -H₂O(d) system at 298.15 K

同理,在含铜水溶液中,主要有 $CuOH^+$ 、 $Cu(OH)_2$ 、 $Cu(OH)_3^-$ 、 $Cu(OH)_4^{2-}$ 4 种配离子存在,在 298.15 K 下,逐级稳定常数^[17]分别为: $K_1=10^{7.0}$, $K_2=10^{6.68}$, $K_3=10^{3.32}$, $K_4=10^{1.5}$; $pc(Cu^{2+})=-8.34+2pH$, $pc(CuOH^+)=-1.34+pH$, $pc(Cu(OH)_2)=5.98$, $pc(Cu(OH)_3^-)=16.66-pH$, $pc(Cu(OH)_4^{2-})=29.16-2pH$ 。将以上各式在 pc—pH 坐标系中作图得图 1(b)。

在含镉水溶液中,主要有 $CdOH^+$ 、 $Cd(OH)_2$ 、 $Cd(OH)_3^-$ 、 $Cd(OH)_4^{2-}$ 4 种配离子存在,在 298.15 K 条件下逐级稳定常数^[17]分别为: $K_1=10^{4.17}$, $K_2=10^{4.16}$, $K_3=10^{0.69}$, $K_4=10^{-0.4}$; 同理, $pc(Cd^{2+})=-14.4+2pH$, $pc(CdOH^+)=-4.57+pH$, $pc(Cd(OH)_2)=5.27$, $pc(Cd(OH)_3^-)=18.58-pH$, $pc(Cd(OH)_4^{2-})=32.98-2pH$ 。将以上各式在 pc—pH 坐标系中作图得图 1(c)。

在含铅水溶液中,主要有 $PbOH^+$ 、 $Pb(OH)_2$ 、 $Pb(OH)_3^-$ 、 $Pb_2(OH)^{3+}$ 、 $Pb_4(OH)_4^{4+}$ 、 $Pb_6(OH)_8^{4+}$ 6 种配离子存在,在 298.15 K 条件下累积生成常数^[16]分别

为: $K_1=10^{6.2}$, $K_2=10^{10.3}$, $K_3=10^{13.3}$, $K_4=10^{7.60}$, $K_5=10^{36.1}$, $K_6=10^{69.3}$; $pc(Pb^{2+})=-13.073+2pH$, $pc(PbOH^+)=-5.276+pH$, $pc(Pb(OH)_2)=4.621$, $pc(Pb(OH)_3^-)=15.618-pH$, $pc(Pb_2(OH)^{3+})=-19.749+3pH$, $pc(Pb_4(OH)_4^{4+})=-32.405+4pH$, $pc(Pb_6(OH)_8^{4+})=-35.763+4pH$ 。将以上各式在 pc—pH 坐标系中作图得图 1(d)。

图 1 中每根直线表示与固相 $Zn(OH)_2$ 、 $Cu(OH)_2$ 、 $Cd(OH)_2$ 及 $Pb(OH)_2$ 平衡时对应的配离子浓度与 pH 的关系,所有直线包围的面积是 $Zn(OH)_2$ 、 $Cu(OH)_2$ 、 $Cd(OH)_2$ 、 $Pb(OH)_2$ 沉淀区域(阴影部分),即固相 $Zn(OH)_2$ 、 $Cu(OH)_2$ 、 $Cd(OH)_2$ 及 $Pb(OH)_2$ 的稳定区。其它区域为 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 各离子非饱和区。组成各稳定区的边界线分别近似地表示 Zn^{2+} -H₂O 系中 Zn^{2+} 的总溶解度与 pH 的关系, Cu^{2+} -H₂O 系中 Cu^{2+} 的总溶解度与 pH 的关系, Cd^{2+} -H₂O 系中 Cd^{2+} 的总溶解度与 pH 的关系及 Pb^{2+} -H₂O 系中 Pb^{2+} 的总溶解度与 pH 的关系。

由图 1(a)看到, 当 pH 为 8.35~10.82 时, 锌的溶解度最小, 为 0.156 9 mg/L。图 1(b)中 pH 为 7.32~10.68 时, 铜离子的溶解度最小, 为 0.066 mg/L。图 1(c)中 pH 为 9.84~13.31 时, 镉的溶解度最小, 为 0.601 mg/L。在图 1(d)中, 当 pH 为 10.096~10.997 时, 铅的溶解度最小, 为 4.959 mg/L。pH 超出上述范围各金属的溶解度都会增加。

2 pH 值对 Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 羟合配离子形态的影响

在水溶液中重金属 Zn^{2+} 离子会形成配离子 $ZnOH^+$ 、 $Zn(OH)_2$ 、 $Zn(OH)_3^-$ 、 $Zn(OH)_4^{2-}$, 相应的逐级累积常数^[17]分别为

$$K_1 = \frac{c(ZnOH^+)}{c(Zn^{2+})c(OH^-)} = 10^{4.40}$$

$$K_2 = \frac{c(Zn(OH)_2)}{c(Zn^{2+})c^2(OH^-)} = 10^{11.30}$$

$$K_3 = \frac{c(Zn(OH)_3^-)}{c(Zn^{2+})c^3(OH^-)} = 10^{14.14}$$

$$K_4 = \frac{c(Zn(OH)_4^{2-})}{c(Zn^{2+})c^4(OH^-)} = 10^{17.66}$$

因此

$$\frac{c(ZnOH^+)}{c(Zn^{2+})} = K_1 c(OH^-)$$

$$\frac{c(Zn(OH)_2)}{c(Zn^{2+})} = K_2 c^2(OH^-)$$

$$\frac{c(Zn(OH)_3^-)}{c(Zn^{2+})} = K_3 c^3(OH^-)$$

$$\frac{c(Zn(OH)_4^{2-})}{c(Zn^{2+})} = K_4 c^4(OH^-)$$

在水溶液体系中, 总锌含量可表示为

$$c(Zn)_T = c(Zn^{2+}) + c(ZnOH^+) + c(Zn(OH)_2) + c(Zn(OH)_3^-) + c(Zn(OH)_4^{2-}) \quad (15)$$

将式(15)两边同除以 $c(Zn^{2+})$, 得

$$\frac{c(Zn)_T}{c(Zn^{2+})} = 1 + \frac{c(ZnOH^+)}{c(Zn^{2+})} + \frac{c(Zn(OH)_2)}{c(Zn^{2+})} + \frac{c(Zn(OH)_3^-)}{c(Zn^{2+})} + \frac{c(Zn(OH)_4^{2-})}{c(Zn^{2+})} \quad (16)$$

定义 α_0 、 α_1 、 α_2 、 α_3 、 α_4 分别表示 Zn^{2+} 、 $ZnOH^+$ 、 $Zn(OH)_2$ 、

$Zn(OH)_3^-$ 、 $Zn(OH)_4^{2-}$ 在溶液中的离子分率, 则

$$\alpha_0 = \frac{c(Zn^{2+})}{c(Zn)_T} \quad (17)$$

即 $\alpha_0 = (1 + K_1 c(OH^-) + K_2 c^2(OH^-) + K_3 c^3(OH^-) + K_4 c^4(OH^-))^{-1}$

或 $\alpha_0 + \alpha_0 K_1 c(OH^-) + \alpha_0 K_2 c^2(OH^-) + \alpha_0 K_3 c^3(OH^-) +$

$$\alpha_0 K_4 c^4(OH^-) = 1 \quad (18)$$

$$\alpha_1 = \frac{c(ZnOH^+)}{c(Zn)_T}, \alpha_2 = \frac{c(Zn(OH)_2)}{c(Zn)_T}, \alpha_3 = \frac{c(Zn(OH)_3^-)}{c(Zn)_T}$$

$$\alpha_4 = \frac{c(Zn(OH)_4^{2-})}{c(Zn)_T}$$

即

$$\alpha_1 = \frac{c(ZnOH^+)}{c(Zn)_T} = \frac{c(Zn^{2+})}{c(Zn)_T} \times \frac{c(ZnOH^+)}{c(Zn^{2+})} = \alpha_0 \cdot K_1 c(OH^-) \quad (19)$$

$$\alpha_2 = \frac{c(Zn(OH)_2)}{c(Zn)_T} = \frac{c(Zn^{2+})}{c(Zn)_T} \times \frac{c(Zn(OH)_2)}{c(Zn^{2+})} = \alpha_0 \cdot K_2 c^2(OH^-) \quad (20)$$

$$\alpha_3 = \frac{c(Zn(OH)_3^-)}{c(Zn)_T} = \frac{c(Zn^{2+})}{c(Zn)_T} \times \frac{c(Zn(OH)_3^-)}{c(Zn^{2+})} = \alpha_0 \cdot K_3 c^3(OH^-) \quad (21)$$

$$\alpha_4 = \frac{c(Zn(OH)_4^{2-})}{c(Zn)_T} = \frac{c(Zn^{2+})}{c(Zn)_T} \times \frac{c(Zn(OH)_4^{2-})}{c(Zn^{2+})} = \alpha_0 \cdot K_4 c^4(OH^-) \quad (22)$$

从上述关系式可以看出, 各种离子的浓度分率 α_n 与 pH 值($c(OH^-)$)有很大的关系。将不同的 pH 值代入式(20)可以得到相应 pH 值时的 α_0 。再应用式(21)~(24)可以求出 α_1 、 α_2 、 α_3 、 α_4 。以 α_n 的对数值为纵坐标, pH 为横坐标作图, 得图 2(a); 以 α_n 为纵坐标, pH 为横坐标作图, 得图 2(b)。由图 2 看到, 在不同 pH 时金属锌离子以不同羟合配离子存在。当 pH 小于 8.4 时, 锌离子主要以游离 Zn^{2+} 离子以及少量 $Zn(OH)_2$ 分子存在; 当 pH 在 8.4~10.8 时, 主要以 $Zn(OH)_2$ 存在, 以及少量的 Zn^{2+} 、 $Zn(OH)_4^{2-}$ 等离子形态; 在 pH 为 9.7 时, $Zn(OH)_2$ 形态含量超过 90%; 当 pH 为 9.7~11.0 时 $Zn(OH)_2$ 逐渐减少, $Zn(OH)_4^{2-}$ 含量显著增加; 当 pH 大于 11.0 时, 主要以 $Zn(OH)_4^{2-}$ 以及少量 $Zn(OH)_3^-$ 和 $Zn(OH)_2$ 形态存在。

在水溶液中重金属 Cu^{2+} 离子会形成配离子 $CuOH^+$ 、 $Cu(OH)_2$ 、 $Cu(OH)_3^-$ 、 $Cu(OH)_4^{2-}$, 逐级累积常数^[17]分别为: $K_1=10^{7.0}$, $K_2=10^{13.68}$, $K_3=10^{17.00}$, $K_4=10^{18.5}$; 同理, 得离子分率与 pH 的关系如图 3 所示。

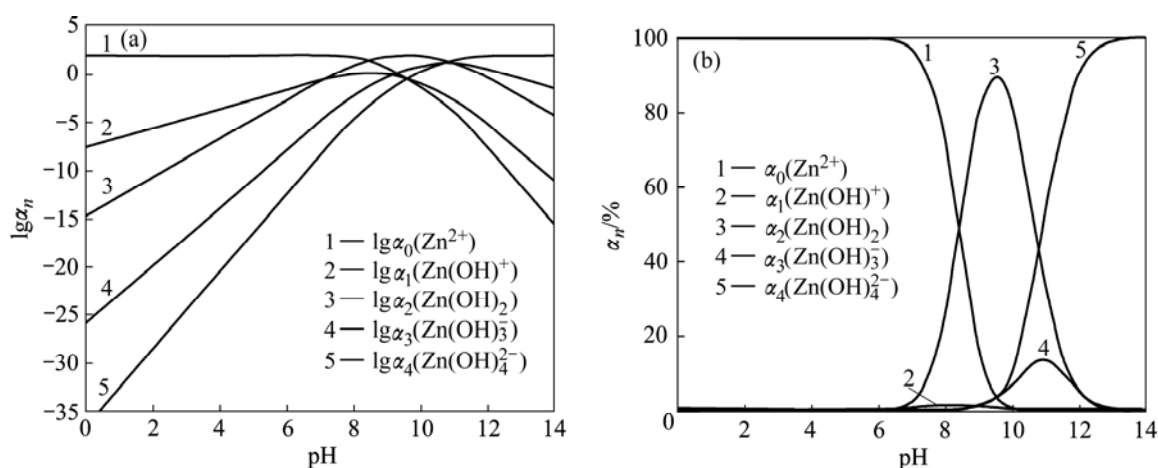
图 2 锌羟合配离子分率 α_n —pH 图

Fig.2 Diagrams of ratio of zinc hydroxyl complex ions vs pH

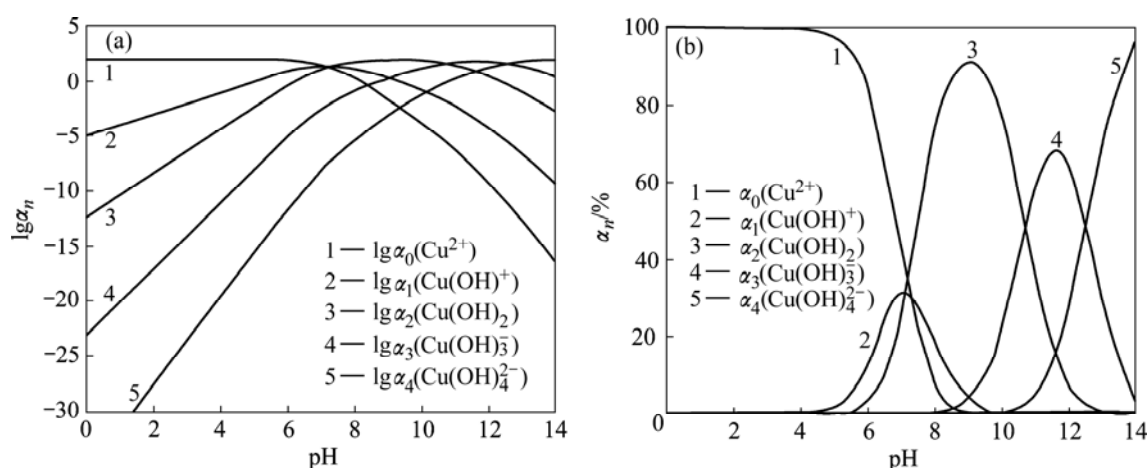
图 3 铜羟合配离子分率 α_n —pH 图

Fig.3 Diagrams of ratio of hydroxyl copper complex ions vs pH

以 α_n 的对数值为纵坐标, pH 为横坐标作图, 得图 3(a), 以 α_n 为纵坐标, pH 为横坐标作图, 得图 3(b)。由图 3 看到, 在不同 pH 时金属铜离子以不同羟合配离子存在, pH 小于 7.3 时主要以游离 Cu^{2+} 离子以及少量 $CuOH^+$ 离子和 $Cu(OH)_2$ 分子存在; 当 pH 在 7.3~11.59 时主要以 $Cu(OH)_2$ 分子形态存在, 以及少量的 $Cu(OH)_3^-$ 、 $CuOH^+$ 等离子存在, 在 pH 为 9.1 时 $Cu(OH)_2$ 分子形态含量超过 90%, 当 pH 为 10.68~11.59 时 $Cu(OH)_2$ 逐渐减少, $Cu(OH)_3^-$ 含量显著增加; 当 pH 大于 11.59 时主要以 $Cu(OH)_3^-$ 以及少量 $Cu(OH)_4^{2-}$ 和 $Cu(OH)_2$ 形态存在。

Cd^{2+} - H_2O 系中以 α_n 的对数值为纵坐标, pH 为横坐标作图, 得图 4(a); 以 α_n 为纵坐标, pH 为横坐标作图, 得图 4(b)。在不同 pH 时金属镉离子以不同羟合配离子存在, pH 小于 9.8 时主要以游离 Cd^{2+} 离子以及少量 $CdOH^+$ 离子和 $Cd(OH)_2$ 分子存在, 当 pH 在

9.8~13.31 时主要以 $Cd(OH)_2$ 分子形态存在, 以及少量的 $Cd(OH)_3^-$ 、 $CdOH^+$ 等离子存在; 在 pH 为 11.5 时 $Cd(OH)_2$ 分子形态含量超过 90%; 当 pH 为 11.5~13.31 时 $Cd(OH)_2$ 逐渐减少, $Cd(OH)_3^-$ 含量显著增加; 当 pH 大于 13.31 时主要以 $Cd(OH)_3^-$ 以及少量 $Cd(OH)_4^{2-}$ 和 $Cd(OH)_2$ 形态存在。

在 Pb^{2+} - H_2O 系中以 α_n 的对数值为纵坐标, pH 为横坐标作图, 得图 5(a); 以 α_n 为纵坐标, pH 为横坐标作图, 得图 5(b)。在不同 pH 时金属铅离子以不同羟合配离子存在, 当 pH 小于 7.0 时主要以游离 Pb^{2+} 离子以及少量 $PbOH^+$ (0.1 mmol/L) 离子和 $Pb_4(OH)_4^{4+}$ (0.01 mol/L) 离子存在, 并且浓度逐渐增大; 当 pH 在 8.0~11.0 时主要以 $Pb_6(OH)_8^{4+}$ 分子以及少量的 $PbOH^+$ (0.1 mmol/L) 离子和 $Pb(OH)_2$ (0.1 mmol/L) 等离子形态存在, 浓度越高 $Pb_6(OH)_8^{4+}$ 离子浓度越大; 当 pH 大于 12.0 时, 主要以 $Pb(OH)_3^-$ 以及少量 $Pb(OH)_2$

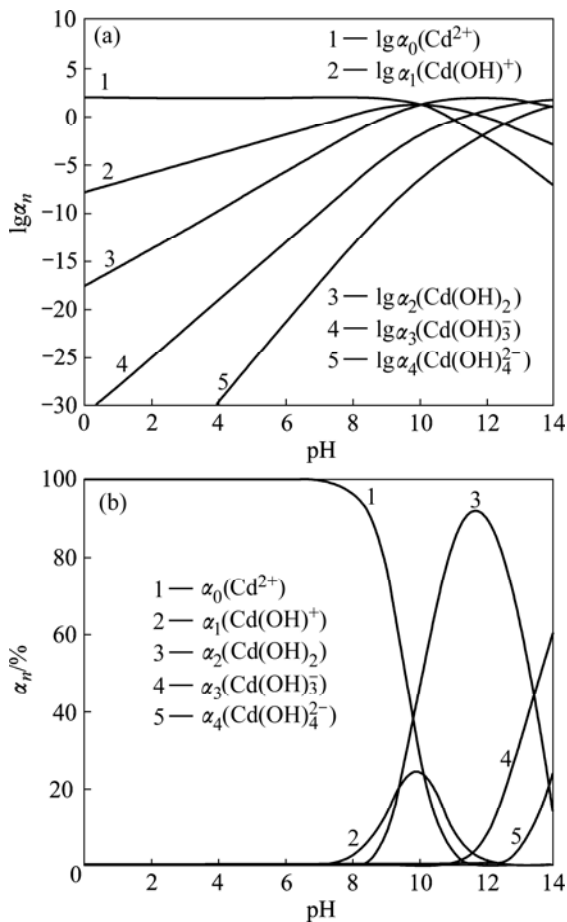


图4 镉羟合配离子分率 α_n —pH 图
 Fig.4 Diagrams of ratio of cadmium hydroxyl complex ions vs pH

和 $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$ 形态存在。溶液中总铅离子的浓度对铅的各种配位离子浓度有影响。

3 pH 值对 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 溶解度的影响

在 Zn^{2+} - H_2O 体系中，由于生成多种羟合配离子，使 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的溶解度增加，陈绍英^[21]曾用条件溶度积的概念表达 pH 对氢氧化物溶解度的影响。

$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ 条件溶度积 P_S 的定义为

$$P_S = c(\text{Zn})_T \cdot c^2(\text{OH})_T \quad (23)$$

式中 $c(\text{Zn})_T$ 为 $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ 饱和溶液中含 Zn 各物种总浓度，即

$$c(\text{Zn})_T = c(\text{Zn}^{2+}) + c(\text{ZnOH}^+) + c(\text{Zn}(\text{OH})_2) + c(\text{Zn}(\text{OH})_3^-) + c(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}) \quad (24)$$

式中 Zn^{2+} 为游离态的锌离子，其浓度由式(5)计算：

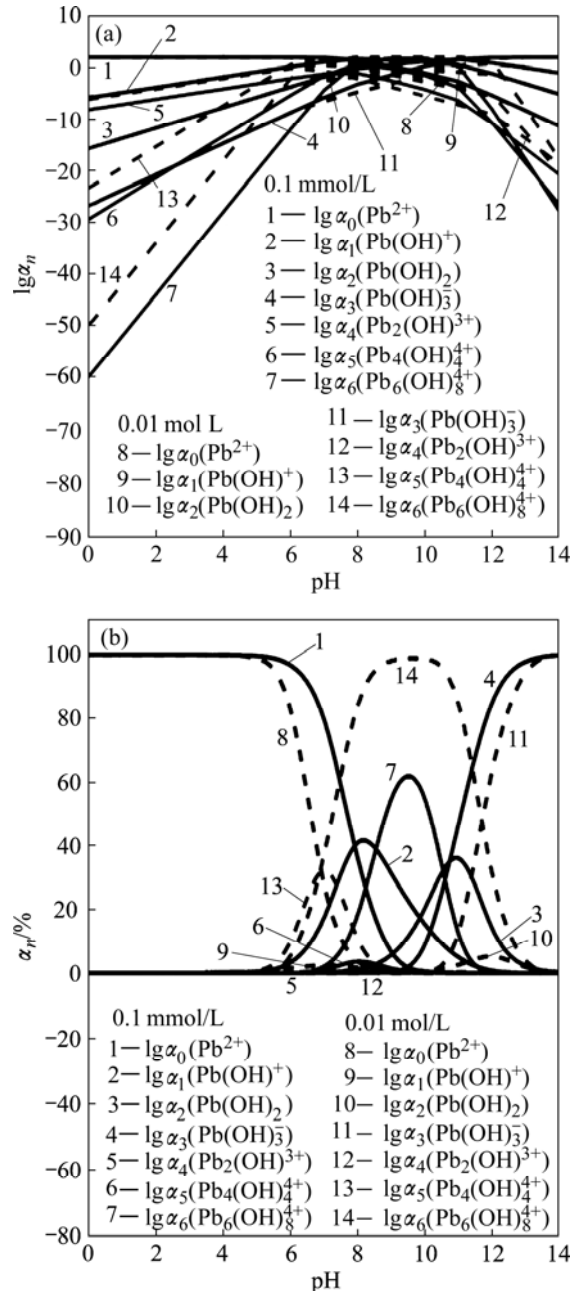


图5 铅羟合配离子分率 α_n —pH 图
 Fig.5 Diagrams of ratio of lead hydroxyl complex ions vs pH

$$c(\text{Zn}^{2+}) = \frac{K_{s0}}{c^2(\text{OH}^-)} ; c(\text{ZnOH}^+)、c(\text{Zn}(\text{OH})_2)、c(\text{Zn}(\text{OH})_3^-)、c(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-})$$
 为锌的羟合配离子，由式(6)~(9)计算所得。

$c(\text{OH})_T$ 为 $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ 饱和溶液中含 OH^- 各物种总浓度，即

$$c(\text{OH})_T = c(\text{OH}^-) + c(\text{ZnOH}^+) + 2c(\text{Zn}(\text{OH})_2) + 3c(\text{Zn}(\text{OH})_3^-) + 4c(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}) \quad (25)$$

$c(\text{OH}^-)$ 为游离态羟基的浓度， $c(\text{ZnOH}^+)、c(\text{Zn}(\text{OH})_2)$ 、

$c(Zn(OH)_3^-)$ 、 $c(Zn(OH)_4^{2-})$ 同样由式(6)-(9)计算所得。

将式(24)及式(25)代入式(23), 可以计算不同 pH 条件下条件溶度积 P_s 值, 将计算结果用 pP_s 对 pH 作图并同时式(5)绘于同一图中, 得图 6(a)。曲线表达了 $Zn(OH)_2(s)$ 溶解平衡时 $Zn(OH)_2$ 条件溶度积与 pH 的关系。曲线上面所包围的面积是 $Zn(OH)_2(s)$ 溶解的过饱和区, 会产生 $Zn(OH)_2$ 沉淀, 其它区域为非饱和区。曲线表明, pH 在 8.0~9.0 范围内 $Zn(OH)_2$ 溶解度最小, pH 大于 9.0 或小于 8.0, $Zn(OH)_2$ 的溶度积变大, 表明 $Zn(OH)_2$ 溶解度随 pH 增加而相应地增加。

在 Cu^{2+} - H_2O 、 Cd^{2+} - H_2O 、 Pb^{2+} - H_2O 体系中, 通过计算得到不同 pH 条件下条件溶度积 P_s 值, 将计算结果用 pP_s 对 pH 作图, 得图 6(b), 6(c)和 6(d)。曲线分别表达了 $Cu(OH)_2(s)$ 溶解平衡时 $Cu(OH)_2$ 条件溶度积与 pH 的关系、 $Cd(OH)_2(s)$ 溶解平衡时 $Cd(OH)_2$ 条件溶度积与 pH 的关系、以及 $Pb(OH)_2(s)$ 溶解平衡时 $Pb(OH)_2$ 条件溶度积与 pH 的关系。图 6(b)曲线上面所

包围的面积是 $Cu(OH)_2(s)$ 溶解的过饱和区, 会产生 $Cu(OH)_2$ 沉淀, 其它区域为非饱和区。曲线表明, pH 在 7.0~9.0 范围内 $Cu(OH)_2$ 溶解度最小, pH 大于 9.0 或小于 7.0 时 $Cu(OH)_2$ 的溶度积变大, 表明 $Cu(OH)_2$ 溶解度随 pH 增加而相应地增加。图 6(c)曲线上面所包围的面积是 $Cd(OH)_2(s)$ 溶解的过饱和区, 会产生 $Cd(OH)_2$ 沉淀, 其它区域为非饱和区。曲线表明, pH 在 9.5~10.5 范围内 $Cd(OH)_2$ 溶解度最小, pH 大于 10.5 或小于 9.5 时 $Cd(OH)_2$ 的溶度积变大。图 6(d)曲线上面所包围的面积是 $Pb(OH)_2(s)$ 溶解的过饱和区, 会产生 $Pb(OH)_2$ 沉淀, 其它区域为非饱和区。曲线表明, pH 在 10.3~11.2 范围内 $Pb(OH)_2$ 溶解度最小, pH 大于 11.2 或小于 10.3 时 $Pb(OH)_2$ 的溶度积变大。从图 6 的 4 个图中同时看到, 各体系的 pK_{s0} 直线均处在非饱和区, 表明中和水解法不能将锌、铜、镉、铅脱除到 $Zn(OH)_2(s)$ 、 $Cu(OH)_2(s)$ 、 $Cd(OH)_2(s)$ 、 $Pb(OH)_2(s)$ 溶度积所确定的最低浓度。

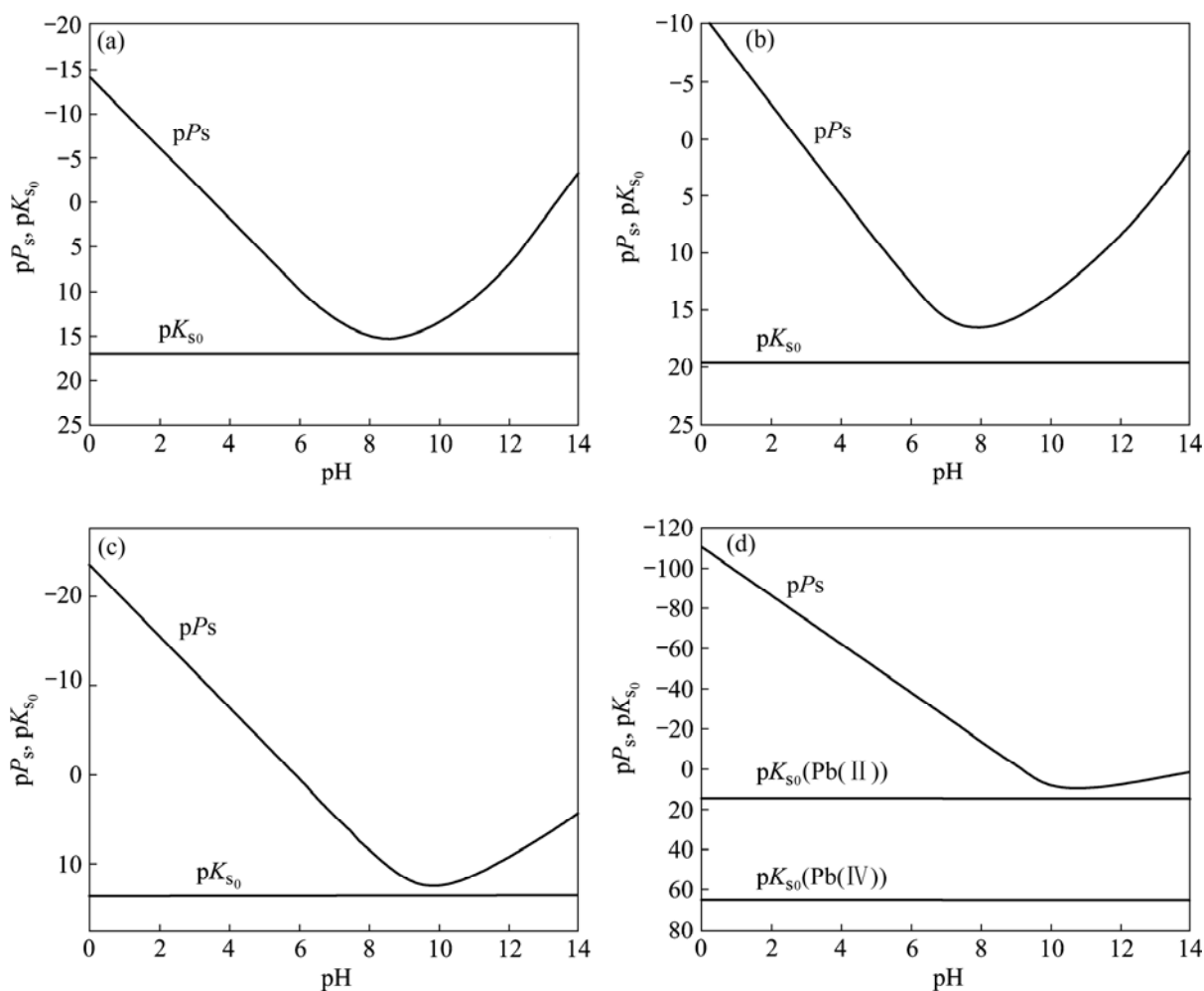


图 6 $Zn(OH)_2$ (a), $Cu(OH)_2$ (b), $Cd(OH)_2$ (c), $Pb(OH)_2$ (d)的条件溶度积与 pH 值的关系

Fig.6 Relationship between conditional solubility product of $Zn(OH)_2$ (a), $Cu(OH)_2$ (b), $Cd(OH)_2$ (c), $Pb(OH)_2$ (d) and pH value

4 结论

1) 在 Zn^{2+} - H_2O 系、 Cu^{2+} - H_2O 系、 Cd^{2+} - H_2O 系和 Pb^{2+} - H_2O 系的羟合配离子配位平衡的理论研究中, pC - pH 图描述了 $Zn(OH)_2(s)$ 、 $Cu(OH)_2(s)$ 、 $Cd(OH)_2(s)$ 和 $Pb(OH)_2(s)$ 溶解平衡时, 锌、铜、镉和铅的总离子平衡浓度与 pH 关系。当 pH 为 8.35~10.82 时 $Zn(OH)_2(s)$ 的溶解度最小, 在 7.32~10.68 时 $Cu(OH)_2(s)$ 的溶解度最小, 在 9.84~13.31 时 $Cd(OH)_2(s)$ 的溶解度最小, 在 10.096~10.997 时 $Pb(OH)_2(s)$ 的溶解度最小。

2) α_n - pH 图指出了各种羟合配离子分率与 pH 关系。每种羟合配离子都有其最佳的存在 pH 范围。

3) pP_s - pH 图指出了 $Zn(OH)_2(s)$ 、 $Cu(OH)_2(s)$ 、 $Cd(OH)_2(s)$ 和 $Pb(OH)_2(s)$ 的条件溶度积与 pH 的关系, pH 在 8.0~9.0 范围内 $Zn(OH)_2(s)$ 的条件溶度积最小, 在 7.0~9.0 范围内 $Cu(OH)_2(s)$ 的条件溶度积最小, pH 在 9.5~10.5 范围内 $Cd(OH)_2(s)$ 的条件溶度积最小, pH 在 10.3~11.2 范围内 $Pb(OH)_2(s)$ 的条件溶度积最小。

4) 热力学图在中和水解法中的应用比电位- pH 图更具实用价值, 能为中和水解法净化各种含重金属废水及湿法冶金除杂质提供更加严格的理论依据。

REFERENCES

- [1] STOICA A I. Analytical studies on the pollution of Arges river[J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1999, 29(3): 243-247.
- [2] COTMAN M, SLOVENIA Z K J, DROLIC A. Study of impacts of treated wastewater to the Krka river[J]. Water Science and Technology, 2001, 44(6): 47-54.
- [3] DOYURUM S, CELIK A. Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 138(1/2): 22-28.
- [4] BULUT Y, BAYSAL Z. Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran[J]. Journal of Environmental Management, 2006, 78(2): 107-113.
- [5] DENG Li-ping, SU Ying-ying, SU Hua, WANG Xin-ting, ZHU Xiao-bo. Sorption and desorption of lead(II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1/2): 220-225.
- [6] 谢红斌. 分段中和法处理重金属废水的研究[J]. 湖南有色金属, 2000, 16(9): 91-92.
XIE Hong-bin. Study on neutralized method to treating heavy metal wastewater[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2000, 16(9): 91-92.
- [7] 钟竹前, 梅光贵, 贺青蒲, 张训鹏. 废水中和水解净化的理论分析[J]. 有色冶炼, 1981(3): 34-42.
ZHONG Zhu-qian, MEI Guang-gui, HE Qing-pu, ZHANG Xun-peng. Theoretical analysis of purification of wastewater by neutralization and hydrolyzation[J]. Nonferrous Smelt, 1981, (3): 34-42.
- [8] 李波. 金属碳酸盐沉淀过程的热力学分析[J]. 稀有金属与硬质合金, 2005, 32(6): 4-8.
LI Bo. Thermodynamics analysis on the precipitation process of metal carbonates[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2005, 32(6): 4-8.
- [9] 盖庆春, 郭延河, 李苏琦, 林华宽, 王旭, 朱守荣, 陈荣梯. 新型三脚架配体 1, 3, 5-三-(*n*-2, 5-二氮杂己烷基)-苯的合成及其 Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II)配合物稳定性研究[J]. 南开大学学报: 自然科学版, 2001, 34(2): 13-19.
GAI Qing-chun, GUO Yan-he, LI Su-qi, LIN Hua-kuan, WANG Xu, ZHU Shou-rong, CHEN Rong-ti. Thermodynamic properties of complexes of 1, 3, 5-tri (*n*-2, 5-diaminohexane)-benzene with Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis, 2001, 34(2): 13-19.
- [10] 高东昭, 郭延河, 朱守荣, 林华宽, 许新合. 新型酰胺金属配合物的热力学稳定性研究[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(4): 740-742.
GAO Dong-zhao, GUO Yan-he, ZHU Shou-rong, LIN Hua-kuan, XU Xin-he. Thermodynamic studies on a new type of carboxamide metal complexes[J]. Chemical Journal of Chinese University, 2004, 25(4): 740-742.
- [11] DRIESNER T, HA T K, SEWARD T M. Oxygen and hydrogen isotope fractionation by hydration complexes of Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , F^- , Cl^- , and Br^- : A theoretical study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000, 64(17): 3007-3033.
- [12] GARCIA M, ARMADA P. A program for calculation and graphic representation of conditional constants-II[J]. Solubility Products, 1996, 20(3): 385-387.
- [13] HOU Miao-lin, BAUGHMAN G L. Predicting the precipitation of acid and direct dyes in natural waters[J]. Dyes and Pigments, 1992, 18(1): 35-46.
- [14] 张祥麟, 康衡. 配位化学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1986.
ZHANG Xiang-lin, KANG Heng. Coordination chemistry[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1986.
- [15] 斯塔姆 W, 摩尔根 J J. 水化学天然水体化学平衡导论[M]. 汤鸿霄, 译. 北京: 科学出版社, 1987.
STUMM W, MORGAN J J. Aquatic chemistry-an introduction to emphasizing chemical equilibria in natural waters[M]. TANG Hong-xiao, Tr. Beijing: Science Press, 1987.
- [16] 方景礼. 多元络合物电镀[M]. 北京: 国防工业出版社, 1985.
FANG Jing-li. Electroplating of multi-coordination[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1985.

- [17] 姚允斌, 解涛, 高英敏. 物理化学手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.
YAO Yu-bin, XIE Tao, GAO Ying-min, Handbook of physical chemistry[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985.
- [18] TROJANOWICZ M, ALEXANDER W P, HIBBERT D B. Flow-injection potentiometric determination of free cadmium ions with a cadmium ion-selective electrode[J]. Analytica Chimica Acta, 1998, 370(2/3): 267-278.
- [19] CHEN Ding-wang, AJAY K R. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Engineering Science, 2002, 56(4): 1561-1570.
- [20] 姚青松. 平衡理论在化学法处理重金属废水中的作用[M]. 污染防治技术, 1994, (12): 10-12.
YAO Qing-song. The effect of equilibrium theory on treating heavy metals wastewater by chemical methods[J]. Pollution and Preventing Technology, 1994, (12): 10-12.
- [21] 陈绍炎. 水化学[M]. 北京: 水利电力出版社, 1989.
CHEN Shao-yan. Aquatic chemistry[M]. Beijing: Irrigation and Electric Press, 1989.

(编辑 杨 华)