

磷酸盐的溶解度及其稳定性随 pH 值的变化¹⁾

朱义年 张学洪 解庆林 陈余道 王敦球

(桂林工学院资源与环境工程系, 桂林, 541004)

Broder Merkel

(Institute for Geology, Freiberg University of Mining and Technology, Gustav-Zeuner Str. 12, D-09596 Freiberg, Germany)

摘 要 本文讨论了铁、钙和钡的磷酸盐在水环境中的溶解度与稳定性, 着重分析了磷酸盐在水中发生不一致性溶解与稳定性的关系. 同时借助 PHREEQC 程序, 探讨了磷酸铁溶解时, 其溶解度、砷的存在形式与 pH 值的关系, 以及共存的氢氧化铁对稳定性的影响, 并作出了 Ca-As 水和 Ba-As 水体系的 $\lg[\text{As}]$ -pH 相图.

关键词 磷酸盐, 溶解度, 稳定性, pH 值.

在含砷废水的化学固定过程中, 随着 Fe/As , Ca/As 等比例以及反应环境, 特别是 pH 值的变化, 所形成的磷酸盐的类型也是各不相同. 这些在特定条件下形成的磷酸钙盐在水环境中的稳定性与溶解度随着 pH 的变化会发生强烈的变化. 因此, 详细地研究各种磷酸盐的溶解度及其稳定性随 pH 值和 E_h 值的变化, 有助于了解砷在自然界的分布、迁移及控制机理, 同时对于含砷废物的最终处置场所与方法的选择, 避免砷被天然水体浸取出来、污染土壤的修复等亦具有实际的指导意义.

1 磷酸铁盐的溶解度及其稳定性

在许多地方, 含磷酸铁的残渣被倾卸到采矿尾砂坝或残渣储藏点, 主要是基于它稳定的假设和相对地不能溶解. 但磷酸铁盐在大多数情况下只是亚稳定的, 在水环境中趋向于发生不一致性溶解而形成铁的氢氧化物并向水体中释放砷.

许多学者^[1-6]曾对臭葱石 ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 的溶度积做过研究, 他们测定的溶度积 K_{sp} (Fe^{3+} , AsO_4^{3-}) 介于 $10^{-19.86}$ 和 $10^{-24.60}$ 之间. 我们根据对前人试验结果的分析 and 计算, 认为 K_{sp} 应在 10^{-23} 和 10^{-24} 之间.

1.1 一致性溶解与不一致性溶解

由于臭葱石在水中可发生不一致性溶解并形成非晶质 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ 或针铁矿, 广泛认为臭葱石在水中是不稳定的, 可以完全转化为氢氧化铁. 实际上, 在臭葱石的溶解过程中, 磷酸铁-水体系可以同时达到臭葱石和铁的氢氧化物溶解-沉淀的动态平衡. 试验表明, 在臭葱石固体放入水中几天以后, 水的 pH 值和 As, Fe 的浓度就不再发生变化. 因此, 臭葱石在水中不可能发生完全的一致性溶解, 它只能达到臭葱石-氢氧化铁-水体系的动态平衡, 即臭葱石和氢氧化铁在水中达到饱和状态(饱和系数 $\text{SI} = 0$). 用

1) 国家自然科学基金 (40263001) 和德国科学基金 (DFG) 资助项目.

PHREEQC 程序对试验数据计算与分析后发现, 对于 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ 而言, 绝大多数溶液是处于不饱和状态 ($\text{SI} < -3.0$); 而对于针铁矿来说, 所有溶液处于饱和或接近饱和状态 ($\text{SI} = -1 \sim -2$), 这说明在臭葱石不一致性溶解于水的过程中, 针铁矿和 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ 是可以形成并从水中沉淀析出的。

当臭葱石或 FeAsO_4 在水中发生一致性溶解时, 水溶液中砷的总摩尔浓度 (ΣAs) 应该等于铁的总摩尔浓度 (ΣFe); 当臭葱石或 FeAsO_4 在水中发生不一致性溶解时, 水溶液中砷的总摩尔浓度 (ΣAs) 应该高于铁的总摩尔浓度 (ΣFe)。文献中有关臭葱石溶解试验的原始数据见图 1。与 FeAsO_4 平衡时溶液中 As 和 Fe 浓度的差异表明, 发生不一致性溶解的起点大约位于 $\text{pH} = 2$ 处, 接近于针铁矿的饱和点。

随着溶液 pH 值的升高 ($2 \rightarrow 4.5$), 由于 Fe^{3+} 以氢氧化物的形式沉淀析出, As 和 Fe 浓度的差异也同时变大; 在 $\text{pH} > 6.5$ 后, As 和 Fe 浓度的差异又逐渐变小, 接近臭葱石的一致性溶解, 此时 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 是 Fe 在水中的主要存在形态。

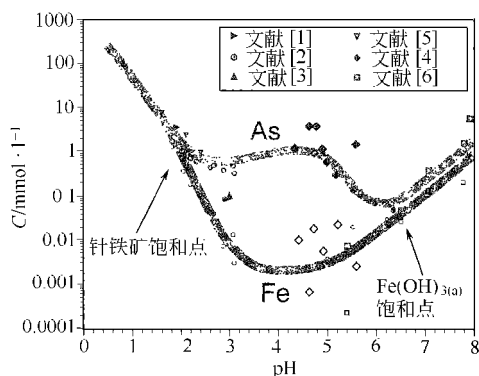


图 1 臭葱石溶解平衡时水中 As 和 Fe 的浓度随 pH 值的变化

(实心符号代表 As 浓度, 空心符号代表 Fe 浓度)

Fig 1 Dependence of the As and Fe concentrations on the pH of solutions in equilibrium with scorodite
(The Filled symbols represent the As concentrations and the open symbols the Fe concentrations)

1.2 臭葱石溶解度及砷的存在形态随 pH 值的变化

臭葱石, $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$, FeHAsO_4 , 针铁矿和 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ 在水中的溶解度及其随 pH 值的变化由 PHREEQC 程序计算得出 (图 2)。在 pH 值为 5.0—5.8 时, 臭葱石在水中的溶解度达到最低值 ($\Sigma\text{As} = 10^{-5.27}$)。在此之外, 臭葱石在水中的溶解度随着 pH 值的降低 ($5.0 \rightarrow 0$) 迅速增加或随着 pH 值的升高 ($5.8 \rightarrow 14$) 迅速增加。

当臭葱石溶解于水中时, 在不同的 pH 值条件下, As 和 Fe 以不同的形式存在于水中 (图 3)。As(V) 在水中主要以 H_3AsO_4 ($\text{pH} < 2$), H_2AsO_4^- ($\text{pH} = 2 \sim 7$) 和 HASO_4^{2-} ($\text{pH} > 7$) 的形式存在。即使在 pH 值接近 14 的情况下, AsO_4^{3-} 在水中的含量也非常低。Fe(III) 在水中主要的存在形式为: $\text{pH} = 0 \sim 5$ 时为 Fe^{3+} (包括 FeCl_2^+ , FeCl^{2+} 和 FeCl_3^0), $\text{pH} = 3 \sim 9$ 时为 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{pH} = 5 \sim 11$ 时为 $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, $\text{pH} = 7 \sim 14$ 时为 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 。如果考虑到 Fe-砷酸盐的络合离子, 则水中存在 $< 20\%$ 的 $\text{FeH}_2\text{AsO}_4^{2+}$ ($\text{pH} < 1$), $< 20\%$ 的 FeHAsO_4^+ ($\text{pH} = 1 \sim 5$) 和 $< 40\%$ 的 $\text{FeAsO}_4(\text{aq})$ ($\text{pH} = 3 \sim 9$)。

1.3 氢氧化铁对臭葱石在水中溶解的影响

当臭葱石在水中发生不一致性溶解时，非晶质的氢氧化铁是有可能从水中沉淀析出的。此时，水溶液可以与氢氧化铁和臭葱石同时达到平衡。所以，共存氢氧化铁的存在形式对于臭葱石在水环境中的稳定性是非常重要的。

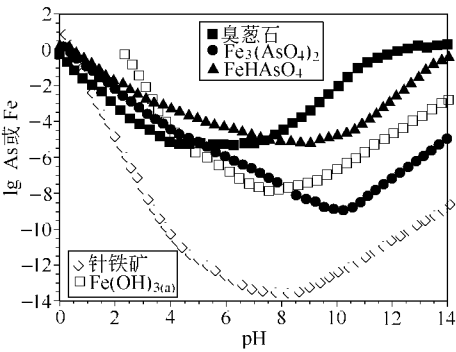


图 2 臭葱石在水中的溶解度及其随着 pH 值的变化

Fig 2 The solubility of scorodite in water and its change with pH

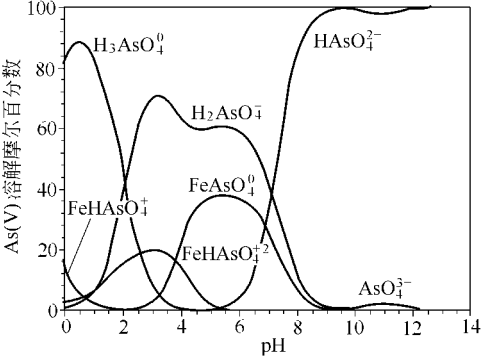


图 3 臭葱石溶解时水中砷的存在形态及其随着 pH 值的变化

Fig 3 Distribution of arsenic complexes as a function of pH during the scorodite dissolution in water

我们利用 PHREEQC 模拟，在共存的针铁矿或 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ 影响下，臭葱石在水中的溶解度随 pH 值变化的结果见图 4 和图 5。计算时，HCl 和 NaOH 被用来调节溶液的 pH 值，然后使初始溶液与臭葱石、 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ 或针铁矿同时处于溶解-沉淀的平衡状态 ($\text{SI} = 0$)。

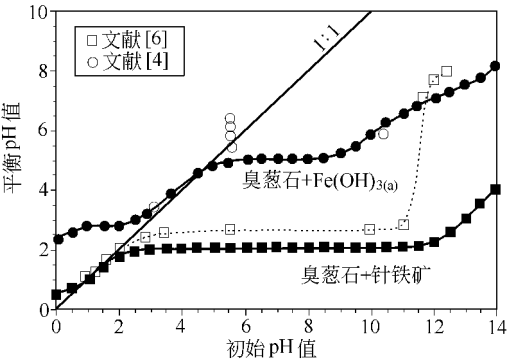


图 4 铁的砷酸盐和氢氧化物溶解时溶液的初始 pH 值与平衡 pH 值的关系

Fig 4 The relations between the initial pH and final pH in solutions in equilibrium with ferric arsenate and hydroxides

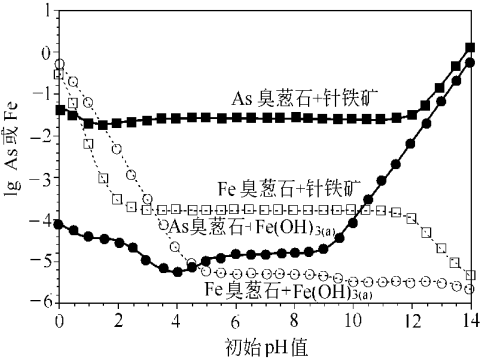


图 5 铁的砷酸盐和氢氧化物溶解时水中 As 和 Fe 的浓度随初始 pH 值的变化

Fig 5 As and Fe concentrations as a function of the initial pH in solutions in equilibrium with ferric arsenate and hydroxides

从图 4 和图 5 可以看出：

- (1) 平衡时溶液的 pH 值与溶液的初始 pH 值呈正相关，但非线性相关。对于臭葱

石针铁矿-水体系, 当初始 pH 值为 4.5—9.5 时, 平衡时溶液的 pH 值相对稳定 ($\text{pH}=2.044$).

(2) 在相同的初始 pH 值下, 臭葱石- $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ -水体系平衡时溶液的 pH 值明显地高于臭葱石针铁矿-水体系平衡时溶液的 pH 值.

(3) 在相同的初始 pH 值下, 臭葱石- $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ -水体系平衡时溶液中 As 的浓度明显地低于臭葱石针铁矿-水体系平衡时溶液中 As 的浓度. 在初始 pH 值为 2—9 的条件下, 与臭葱石- $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ 平衡时溶液中砷的总浓度为 $\Sigma\text{As}=1.07 \times 10^{-5}—2.95 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而与臭葱石针铁矿平衡时溶液中砷的总浓度为 $\Sigma\text{As}=2.06 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 两者相差达三个数量级. 由此可见, $\text{Fe}(\text{III})$ 的存在形态对于臭葱石在水环境中的溶解与稳定性是非常重要的, 并有可能最终控制着砷在水中的含量.

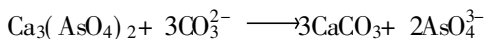
(4) 平衡时溶液中 Fe 的浓度与溶液的初始 pH 值成负相关. 对于臭葱石针铁矿-水体系, 当初始 pH 值小于 1 时, 平衡时溶液中 Fe 的浓度高于 As 的浓度; 当初始 $\text{pH}>1$ 时, $\text{Fe}<\text{As}$. 对于臭葱石- $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ -水体系, 当初始 $\text{pH}<4.5$ 时, 平衡时溶液中的 Fe 浓度高于 As 浓度; 当初始 $\text{pH}>4.5$ 时, $\text{Fe}<\text{As}$.

2 钙和钡的磷酸盐的溶解度与稳定性

2.1 磷酸钙盐

Swash 和 Monhemius^[7] 使用 US EPA TCLP 方法研究了 1:1 磷酸钙盐在水中的溶解度. 他们测得的溶解度为: 水磷钙石 (CaHAsO_4) 为 $2.9 \times 10^{-2}—4.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 磷钙石 ($\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 和毒石 ($\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 为 $4.1 \times 10^{-2}—5.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Mahapatra 等报道^[8], 水磷钙石在 $\text{pH}=5$ 的 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液中, 溶解度为 $9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 1:1 磷酸钙盐在最低溶解度 ($9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 其平衡时水中砷的浓度已经至少高于 WHO 推荐的饮用水标准的万倍以上. 其它磷酸钙盐, 例如 3:2 磷酸钙盐 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 也同样具有较高的溶解度 ($9.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). 相比较而言, FeAsO_4 和 AlAsO_4 的溶度积 K_{sp} 分别为 5×10^{-21} 和 1.6×10^{-16} , 对应的溶解度分别为 $7.1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.3 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 已经低于 WHO 推荐的饮用水标准. Bothe 和 Brown^[9] 比较详细地测定了各种磷酸钙盐的溶度积 K_{sp} : $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为 $10^{-29.20}$, $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ 为 $10^{-38.04}$, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为 $10^{-21.02}$, $\text{Ca}_5\text{H}_2(\text{AsO}_4)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为 $10^{-31.49}$, $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为 $10^{-4.79}$.

除了具有高的溶解度外, 磷酸钙盐在富 CO_2 的水中发生不一致性溶解, 生成碳酸钙并释放出砷. 3:2 磷酸钙盐发生不一致性溶解时的方程式如下:



试验证明, 这一反应在 pH 值较高 (>8.3), 而且 CO_3^{2-} 是水中溶解的无机碳的主要存在形式时是有效的. 此外, 前人在研究 1:1, 5:4, 4:2 和 3:2 磷酸钙盐的稳定性与溶解的 CO_2 含量的关系时发现, 溶解的 CO_2 含量对 1:1 和 5:4 磷酸钙盐稳定范围的影响非常有限, 而对 4:2 和 3:2 磷酸钙盐的稳定范围有着非常强的影响.

2.2 磷酸钡盐

Chukhlantsev^[1] 第一个测定了 $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ 的溶解度, 并给出其溶度积 K_{sp} 为 $10^{-50.11}$.

许多学者对这一数据提出了怀疑, 因为 Mg, Ca, Sr 磷酸盐的溶度积 K_{sp} 分别为 $10^{-30.32}$, $10^{-18.48}$ 和 $10^{-18.79}$. 接着一些研究者重新测定了 $Ba_3(AsO_4)_2$ 的溶解度, 其中 Robins^[10] 给出 $Ba_3(AsO_4)_2$ 的溶度积 K_{sp} 为 $10^{-16.58}$, Essington^[11] 测得的溶度积为 $10^{-21.62}$, 仍然存在着较大的差别. 对于 $BaHAsO_4$ 的溶度积 K_{sp} , Robins^[10], Essington^[11] 和 Jason^[12] 分别给出了 $10^{-4.70}$, $10^{-24.64}$ 和 $10^{-3.86}$, 相互之间也是不一致的. 可见, 在磷酸盐溶解度测定方面, 还应做许多进一步的试验研究.

Robins^[10] 研究了 CO_2 对 $Ba_3(AsO_4)_2$ 溶解度的影响. 在没有 CO_2 的条件下, 其在水中的溶解度大约为 $75mg \cdot l^{-1}$ ($pH=10$), $40mg \cdot l^{-1}$ ($pH=11$) 或 $10mg \cdot l^{-1}$ ($pH=12$); 在有空气的条件下 ($p_{O_2}=10^{-3.47}$), 当 $pH>8.3$ 时, 磷酸钡在水中是不稳定的.

2.3 溶解度与稳定性随 pH 值的变化

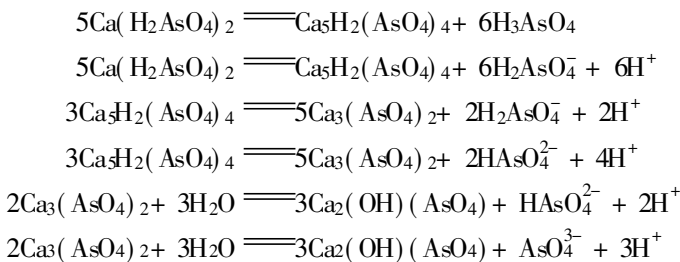
在对钙和钡的磷酸盐的溶解度和稳定性进行研究时, 首先通过计算机程序 PHREEQC 计算确定: (1) 液相中 H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ 和 AsO_4^{3-} 存在的稳定范围; (2) 固液两相的界线; (3) 各固相在固液两相界线上的分界点. 对于各种磷酸盐, 固液两相体系最初被设定为 $25^\circ C$, 然后用 PHREEQC 计算在不同的 pH 值下, 液相与给定磷酸盐固相平衡时, As 和金属离子在各种存在形态下的活度及砷的总浓度. 计算时, 用 HCl 和 NaOH 来调节液相的 pH 值.

在对各种磷酸盐的溶解和稳定性进行研究时, 首先必须收集它们的基本物理化学性质参数, 特别是它们形成的自由能和所发生的溶解反应的平衡常数 lgK . 在本计算中, 主要使用了以下四个方面的数据:

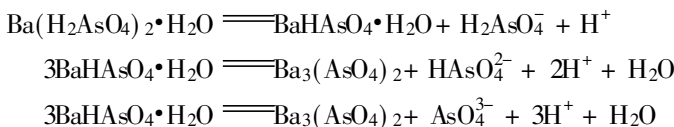
- (1) JESS —— the computer program “Joint Expert Speciation System”.
- (2) Wateq —— the computer program “WATER EQUilibria”.
- (3) CHEAQS —— the computer program “CHEMical EQUilibria in AQUatic Systems”.
- (4) Robins R G.

各固相之间的平衡界线, 则由以下的反应来稳定:

(1) 钙的磷酸盐



(2) 钡的磷酸盐



通过以上计算, 得出钙和钡的磷酸盐的溶解度及稳定性随 pH 值变化的结果. 其 pH 浓度图见图 6 和图 7.

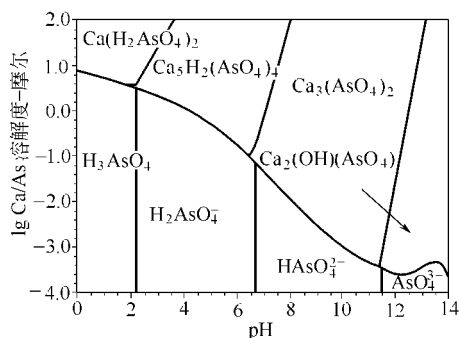


图 6 磷酸钙盐的溶解度及稳定性
随 pH 值的变化

Fig 6 The change of calcium arsenate solubility
and stability with increasing pH

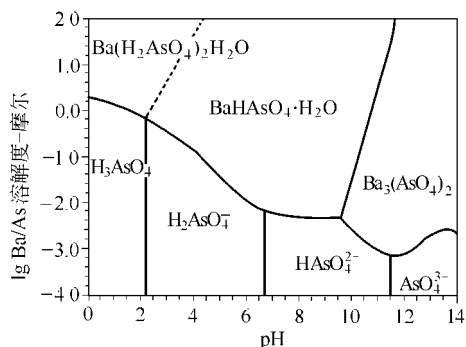


图 7 磷酸钡盐的溶解度及稳定性
随 pH 值的变化

Fig 7 The change of barium arsenate solubility
and stability with increasing pH

3 结论

随着溶液 pH 值的升高 ($2 \rightarrow 4.5$), 臭葱石或 FeAsO_4 在水中发生不一致性溶解, 由于 Fe^{3+} 以氢氧化物的形式沉淀析出, 溶液中 As 和 Fe 浓度的差异也同时变大; 在 $\text{pH} > 6.5$ 后, As 和 Fe 浓度的差异又逐渐变小, 接近臭葱石的一致性溶解。

臭葱石在水中的溶解度与 pH 值紧密相关。在 pH 值为 5.0—5.8 时, 臭葱石在水中的溶解度达到最低值 ($\Sigma \text{As} = 10^{-5.27} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。另外, 臭葱石在水中的溶解度随着 pH 值的降低 ($5.0 \rightarrow 0$) 迅速增加或随着 pH 值的升高 ($5.8 \rightarrow 14$) 迅速增加。As(V) 在水中主要以以下形式存在: H_3AsO_4 ($\text{pH} < 2$), H_2AsO_4^- ($\text{pH} = 2-7$) 和 HAsO_4^{2-} ($\text{pH} > 7$)。即使在 pH 值接近 14 的情况下, AsO_4^{3-} 在水中的含量也非常低。

共存的氢氧化铁的存在形式对于臭葱石在水环境中的稳定性是非常重要的。相比较而言, 臭葱石在与 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(a)}$ 共存的情况下, 要比与针铁矿共存时稳定。

各种钙和钡的砷酸盐在水中的溶解度和稳定范围与 pH 值有关。随着 pH 值的变化, 砷酸盐之间会发生相互转化。 CO_2 的存在可导致钙和钡的砷酸盐在水环境中发生不一致性溶解而释放出砷。

参 考 文 献

- [1] Chukhlantsev V G, Solubility Products of Arsenates. *Journal of Inorganic Chemistry (USSR)*, 1956, **1**: 1975—1982
- [2] Nishimura T, Tozawa K, On the Solubility Products of Ferric, Calcium and Magnesium Arsenates. *Bulletin of the Research. Institute of Mineral Dressing and Metallurgy (Tohoku University)*, 1978, **34**: 20—26
- [3] Makhmetov M Z, Sagadieva A K, Chuprakov V I, Solubility of Iron Arsenate, *Journal of Applied Chemistry (USSR)*, 1981, **54**: 823—824
- [4] Dove M P, Rimstide J D, The Solubility of Scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *American Mineralogist*, 1985, **70**: 838—844
- [5] Robins R G, The Solubility of Scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Discussion *American Mineralogist*, 1987, **72**: 842—844
- [6] Krause E, Eitel V A, The Solubility of Scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: New Data and Further Discussion. *American Mineralogist*, 1988, **73**: 850—854
- [7] Swash P M, Monhemius A J, The Disposal of Arsenic Wastes: Technologies and Environmental Considerations. In:

- Roberts N J (Ed.), International Minerals and Metals Technology. Spon. Publishing, London, 1995, 121—125
- [8] Mahapatra P P et al., Solubility of Calcium Hydrogen Arsenate in Aqueous Medium. *Indian J. Chem.*, 1986, **25A**: 647—649
- [9] Bothe J V, Brown P W, The Stabilities of Calcium Arsenates at 23 °C. *J. of Hazardous Materials*, 1995, **B69**: 197—207
- [10] Robins R G, The Solubility of Barium Arsenates: Sheritt's Barium Arsenate Process. *Metallurgical Transactions*, 1985, **16B**: 404—406
- [11] Essington M E, Solubility of Barium Arsenate. *Soil Sci. Soc. Am. Div. S 2-Soil Chem.*, 1988, **52**: 1566—1570
- [12] Davis, Jason, Control of Arsenic Solubility by Iron, Barium, and Copper Solids. Abstracts, Pre Congress Workshop (Bwo 10), Arsenic in Groundwater of Sedimentary Aquifer (editors: Bhattacharva P and Welch A H). 31st International Geological Congress, 2000, Rio de Janeiro, Brazil. 38—40

DEPENDENCE OF ARSENATE SOLUBILITY AND STABILITY ON pH VALUE

ZHU Yi-nian ZHANG Xue-hong XIE Qing-lin CHEN Yu-dao WANG Duan-qiu

(Department of Resources and Environmental Engineering, Guilin Institute of Technology, Guilin, 541004)

Bräder Merkel

(Institute for Geology, Freiberg University of Mining and Technology, Gustav Zeuner Str. 12, D-09596 Freiberg, Germany)

ABSTRACT

The solubility and stability of Fe, Ca and Ba arsenates were discussed. Especially the relationship between arsenate stability and incongruent dissolution in water was analyzed. With help of the PHREEQC program, the solubility and the existing species of As during scorodite dissolution were researched. The result shows that the co-existing ferric hydroxides could also affected the dissolution and stability of scorodite. The lg [As]-pH stability diagrams for the Ca-As-water system and the Ba-As-water system were drawn in the paper.

Keywords: arsenate, solubility, stability, pH value.