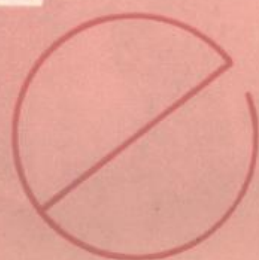




陈家镛 于淑秋

伍志春 编著



湿法冶金中 铁的分离与利用

冶金工业出版社

湿法冶金中铁的分离与利用

陈家镛 于淑秋 伍志春 编著

冶金工业出版社



(京) 新登字036号

内 容 简 介

本书介绍了铁的水溶液化学、湿法冶金中分离铁的各种方法,其中重点介绍了黄铁矾法、针铁矿法和赤铁矿法及溶剂萃取法除铁的原理及应用。本书还介绍了近年来世界各国学者针对一些特殊冶炼过程和无机盐制备过程而研究的各种分离铁的新技术以及铁回收后的综合利用等。

本书可供从事湿法冶金及无机化工工作的工程、科研人员及大专院校有关专业的师生参考。

湿法冶金中铁的分离与利用

陈家镛 于淑秋 伍志春 编著

*

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所经销

河北省阜城县印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张14 1/2, 字数371千字

1991年12月第一版 1991年12月第一次印刷

印数00,001~1,500册

ISBN 7-5024-0914-9

TF·215 定价10.40元

序 言

在有色金属冶金及无机化工领域中,铁作为常见杂质而存在,如何控制铁、分离铁及利用铁是一个很普遍的困难问题。各国学者为了相互交流有关铁的控制方面的研究成果以促进除铁工艺的工业化进程,1986年10月19~22日在加拿大多伦多市召开了湿法冶金中铁的控制国际学术交流会。参加人员来自五大洲的许多国家。我们的论文“混合溶剂从硫酸盐溶液中萃取除铁的新过程”在大会上宣读后,得到各方面专家、学者的好评,认为论文开辟了新的除铁方法的思路。

本书作者长期从事溶剂萃取方面的研究。世界各国有大量论文研究铁的萃取问题,但其在工业生产中应用的却很少。我们从铁的水溶液化学、萃取化学等方面考虑后,认为在常见的硫酸系统中“反萃难”是其应用不广的重要原因之一。为此我们开展了萃取除铁理论和应用的广泛研究,并在解决反萃难方面取得了具有特色的科研成果和专利,这些研究成果在本书7、8章中详细记述。

撰写本书的目的还在于与广大读者研讨除铁技术。作为多种湿法冶金及无机化工等过程的一个重要工序,它既带有普遍意义,又带有鲜明的特殊性,许多经济有效的除铁方法需要采用与主体工艺配套的新技术,因此,希望通过本书能与广大科技工作者共同探讨除铁技术,为提高我国湿法冶金、无机化工及其他领域中分离铁的技术水平贡献力量。

杨智发同志提供了7、8两章的部分文献,特致谢意。

由于本书作者水平所限,书中提法不妥及错误之处一定不少,希广大读者批评指正。

编著者

1990年3月于北京

42276

目 录

1 绪论	1
2 Fe(Ⅲ)的水溶液化学及其水解过程	5
2.1 引言	5
2.2 Fe(Ⅲ)的水解行为和沉淀过程	5
2.2.1 引言	5
2.2.2 Fe(Ⅲ)的简单水解产物	6
2.2.3 Fe(Ⅲ)水解过程中的多聚反应	19
2.2.4 Fe(Ⅲ)水解沉淀	24
2.3 水溶液中Fe(Ⅲ)的络合物化学	36
2.3.1 引言	35
2.3.2 Fe(Ⅲ)与卤素阴离子生成的络合物	36
2.3.3 Fe(Ⅲ)与硫酸根阴离子生成的络合物	46
2.3.4 Fe(Ⅲ)与其它无机酸阴离子生成的络合物	54
2.3.5 Fe(Ⅲ)络合物的稳定性规律	61
2.4 Fe(Ⅲ)络合取代反应的动力学和机理	66
2.4.1 引言	66
2.4.2 $\text{FeX}^{(3-n)+}$ 络合物生成的动力学——反应途径与速率	71
2.4.3 Fe(Ⅲ)络合取代反应机理	75
3 沉淀除铁法概述	82
3.1 沉淀除铁法的产生与发展	82
3.2 各种沉淀方法的比较	84
3.3 不同沉淀方法的近期发展	87
4 黄(钾)铁矾法沉淀除铁	93
4.1 黄铁矾法除铁原理	93
4.1.1 黄铁矾沉淀结构及热力学稳定性	93
4.1.2 亚铁离子的氧化	97
4.1.3 一价阳离子对结晶的影响	99
4.1.4 溶液酸度对沉淀的影响	100
4.1.5 反应温度对沉淀的影响	101
4.1.6 加入晶种对沉淀的影响	101

4.1.7	黄铁矾沉淀过程中其他离子的行为	103
4.2	黄铁矾法除铁在有色冶金中的应用及发展	107
4.2.1	锌湿法冶炼简述	107
4.2.2	黄铁矾法在锌冶炼中的应用	110
4.2.3	低污染黄钾铁矾法的发展	117
4.2.4	转化法除铁的特点及应用	120
4.2.5	在其它金属湿法冶金中的应用	123
4.3	黄铁矾渣的处理及利用	129
5	针铁矿法沉淀除铁	132
5.1	针铁矿法除铁原理	132
5.1.1	针铁矿的结构及热力学稳定性	132
5.1.2	高价铁离子还原	133
5.1.3	二价铁离子氧化	138
5.2	针铁矿沉淀法在湿法冶金中的应用	144
5.2.1	概述	144
5.2.2	针铁矿法在湿法炼锌中的应用	145
5.2.3	针铁矿法在其他金属冶炼中的应用	157
6	赤铁矿法除铁	164
6.1	赤铁矿法除铁原理	164
6.1.1	赤铁矿的结构及热力学稳定性	164
6.1.2	三价铁的高温水解	166
6.1.3	高价铁的还原	171
6.1.4	赤铁矿沉淀生成动力学	173
6.2	赤铁矿法除铁在冶金中的应用	178
6.2.1	赤铁矿法在锌湿法冶金中的应用	178
6.2.2	改进的赤铁矿法处理锌浸出渣	181
6.2.3	赤铁矿法在其他金属冶炼中的应用	184
7	铁的萃取化学	192
7.1	酸性磷酸酯类萃铁	192
7.1.1	酸性磷酸酯的分子结构及分配特性	192
7.1.2	酸性磷酸酯萃取铁的热力学	194
7.1.3	酸性磷酸酯萃取Fe(Ⅲ)的动力学	198
7.1.4	反萃取及其规律	202
7.1.5	酸性磷酸酯-Fe(Ⅲ)萃合物的相转移反萃及其历程	208

7.2 有机胺类萃铁	220
7.2.1 有机胺类的分子结构及分配特性	220
7.2.2 胺类萃取铁的热力学	221
7.2.3 胺类萃取铁的动力学	241
7.3 有机羧酸类萃铁	246
7.3.1 有机羧酸类萃取铁的热力学	246
7.3.2 羧酸-铁萃合物的水解反萃	251
7.4 中性萃取剂萃铁	254
7.4.1 中性磷类萃铁	255
7.4.2 其他中性萃取剂萃铁	261
7.4.3 中性试剂萃铁中的盐析效应	264
7.5 混合萃取剂萃铁中的协同与反协同效应	266
7.5.1 酸性磷酸酯类与胺类混合体系	267
7.5.2 酸性磷酸酯类与中性萃取剂混合体系	272
7.5.3 酸性磷酸酯类与羟肟混合体系	275
7.5.4 胺类与中性萃取剂混合体系	278
7.5.5 中性萃取剂与中性萃取剂混合体系	278
8 萃取除铁在湿法冶金中的应用	280
8.1 引言	280
8.2 酸性磷酸酯类及有关的协同体系	280
8.2.1 酸性磷酸酯从不同无机酸中萃铁	280
8.2.2 酸性磷酸酯类萃铁工艺的发展	293
8.3 胺类及其有关的协萃体系	304
8.3.1 胺类从盐酸介质中萃铁	304
8.3.2 胺类从硫酸介质中萃铁	313
8.4 羧酸类萃取剂萃取除铁	331
8.5 中性萃取剂萃铁及其应用	340
8.6 整合萃取剂在铁控制中的应用	348
9 其它除铁方法	355
9.1 其它沉淀法	355
9.1.1 氢氧化铁沉淀法	355
9.1.2 RPC硫酸化焙烧-浸出过程中铁的控制	359
9.1.3 局部焙烧-亚硫酸盐沉淀法	362
9.1.4 硫酸铁盐沉淀法	363

9.1.5 磷酸盐沉淀法	365
9.2 离子交换法除铁	369
9.2.1 概述	369
9.2.2 离子交换平衡及选择性	373
9.2.3 树脂吸附法除铁简介	375
9.3 其它	380
10 回收铁の利用	390
10.1 引言	390
10.2 铁系颜料制备原理、用途及工艺简介	402
10.3 超细铁粉的制备及应用	406
10.3.1 超细粒子的性质和用途	406
10.3.2 超细粒子制备	408
结论及展望	412
参考文献	413

1 绪 论

铁在地壳中含量仅次于氧、硅、铝而居第四位；从整个地球含量计算，则仅次于铝而居第二位。铁是 600 多种矿物的主要组成元素^[1]，差不多所有以矿物为原料的冶金工业，均涉及铁的分离或者提取。在长期冶金实践中，人们习惯将冶金分为铁冶金与非铁冶金；非铁冶金包括有色金属冶金、稀有金属冶金等。铁冶金是从自然界含铁成分高的矿石，如赤铁矿、磁铁矿等中提取铁，而非铁冶金则普遍包括一个除铁工序，将铁与需要提取的有用金属分离。

火法冶金经常通过造渣，使铁成为氧化物或硅酸盐进入渣中，而与需要提取的金属分离。但造渣后常形成金属分散以及难以回收有用金属等问题。湿法冶金的发展及应用，与分离铁过程的发展有密切关系。

表1-1^[1]给出一些典型精矿的铁含量，从表中可以看出提取有用金属与分离铁的重要性。以炼锌为例，最初采用各种火法。在湿法炼锌中 10~15% 的锌由于在焙烧精矿时生成铁酸锌 ZnFe_2O_4 ，在普通硫酸浸取过程中不溶解而损失于浸取渣中，湿法炼锌与火法相比，优越性不显著。本世纪60年代末期，发展了黄（钾）铁矾法，锌的回收率有所提高；同时在生产上得到较易于分离的黄铁矾渣，湿法炼锌因而在全世界普遍采用，成为炼锌的主要流程。估计 1984 年全世界采用湿法生产的锌达 80% 以上^[2]。

从铁的化学可知，在 pH 值高于约 3.5 的溶液中，铁便会以某种形式沉淀；最容易得到的是一般称为氢氧化铁 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的沉淀，可能写作 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 更为合理。沉淀的形式主要受温度和 pH 值的影响，并且各种沉淀间相互转变的速度较慢。从工业应用角度看，对沉淀尚需考查以下内容：

表 1-1^[1] 不同金属精矿中铁的含量举例

金 属	精 矿 种 类	C _{Fe} (质量)/%
Cu	加拿大精矿	23~32
	加拿大另一精矿	2~20
Pb	加拿大铅精矿	20~37
Zn	加拿大锌精矿	3~18
	送浸取的锌精矿焙砂	3~12
Ni	加拿大硫化矿	40
	不同来源红土矿	2~51
Ti	钛铁矿(海砂)	22~37
	金红石精矿(海砂)	0.5~11
	钛铁矿精矿	38~41
Mn	氧化矿	1~2
Al	铝土矿	一般<25

- (1) 沉淀的粒度、晶形等, 是否易于进行固液分离;
- (2) 溶液中其它组分是否会吸附在固体沉淀上;
- (3) 溶液中某些组分是否会取代固体沉淀中的某些组成元素;

素;

- (4) 沉淀含水量的多少;

- (5) 在堆放过程中, 沉淀是否有晶形变化、吸附或取代物质的走失, 是否造成环境污染等。

在用氢氧化钠浸取铝土矿制取氧化铝时, 矿石中的铁进入称为赤泥的浸取渣, 据研究^[3] 铁以针铁矿(α -FeOOH)或赤铁矿(α -Fe₂O₃)形式沉淀, 针铁矿沉淀粒度较小, 较难澄清或过滤。

用还原焙烧、氨浸取方法从红土矿中提取镍、钴时, 一般认为浸取后生成氢氧化铁。我们发现^[4] 用控制溶液中亚铁离子浓度及浸取温度等方法, 可使铁主要成为 α -FeOOH及Fe(OH)₃或者

磁铁矿 Fe_3O_4 及 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。生成 $\alpha\text{-FeOOH}$ 及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 时，溶液中的钴将大量吸附于沉淀上，但可用氨水洗涤沉淀予以回收；若生成 Fe_3O_4 及 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 时，溶液中只有少量的钴被沉淀带走，但钴可能是以取代形式存在，因此难以用氨水洗涤回收。可见沉淀条件对沉淀物的形式是有影响的。

用酸性溶液浸取矿石时，铁经常是以三价态进入溶液。根据铁的氧化物及水合氧化物的生成条件，控制过程因素可得到各种不同的沉淀。在提高pH值时，加入碱金属或铵离子，在硫酸溶液中，生成易于过滤的黄铁矾，但同时生成银铁矾及铅铁矾，使溶液中所含银及铅减少，更由于吸附夹带，溶液中的锌、镉及铜等金属也受到损失。黄铁矾过程的发展，使湿法炼锌工业得以高速发展。同时也发现黄铁矾含大量水，在堆放中夹带金属容易流失，造成环境污染等问题，有的国家与地区已禁止堆放这类沉淀。此后又发展了针铁矿法及赤铁矿法，旨在解决湿法炼锌的铁渣问题，虽然这两种方法在渣的纯度、含水量等问题上，比起黄铁矾法有很大改进，但渣中因含较高量的硫及锌等，使铁渣仍然难以合理利用。表1-2给出湿法炼锌三种除铁方法结果的比较^[5]。

表 1-2 湿法炼锌三种除铁方法的比较^[5]

方 法		赤 铁 矿 法	黄 铁 矾 法	针 铁 矿 法
回 收 率 %	Zn	98.2	96	96
	Cd	89	85	85
	Cu	98.2	90	90
	Ag	98.2	60~65	85
铁沉淀物形式		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_4$ ①	$\alpha\text{-FeOOH}$
分 析 结 果 %	C_{Fe}	50~60	25~30	40~45
	C_{Zn}	0.5~1.0	4~6	8
	$\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$	10	50	50
	渣量(干基)	0.2	0.50	0.32
	锌损失	0.002	0.025	0.025

注：渣量和锌损失量都是按每吨精矿计算的。

①M可为 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ag^+ 等。

赤铁矿法因需使用高压釜沉淀铁，投资较高，所得铁渣也不够理想。氧压下直接酸浸闪锌矿，矿石中的铁将以黄铁矾或碱式硫酸铁形式沉淀出来。在高温高压（如240℃）下用硫酸浸取红土矿，回收镍、钴时，铁将以赤铁矿形式分离，但高压釜内赤铁矿的积垢问题一般比较严重^[6]。

使用盐酸或氯化物作浸取剂时，铁及需要提取的金属，一般均同时进入溶液，铁仍可用沉淀为黄铁矾或赤铁矿的方法予以除去，也可将氯化亚铁氧化水解成为氧化铁，同时生成氯化氢，返回用于浸取，这个方法存在能耗较高的问题。

各种沉淀方法都有沉淀难以合理利用，固液分离过程投资高，带走有用金属以及沉淀的堆放与不同程度上带来的环境保护问题。合理的除铁方法，应是从酸性溶液中用溶剂萃取等方法。如将铁转入有机溶剂相，与溶液中其它有用金属分离；然后再用反萃取剂与有机相接触，将铁转入含反萃取剂的水相，同时有机溶剂得到再生，返回再使用。

在浸取液中，铁一般均呈三价，在萃取时，铁大都先于其它金属进入有机相，因此用萃取方法回收溶液中的有用金属，必须先萃取除铁。铁很易被一般使用的萃取剂，如酸性磷酸酯类所萃取，但进入有机相后的铁，较难被反萃回水相，常需使用高浓度酸或其它特殊试剂使其被反萃，这是萃取法尚未能广泛用于除铁的一个重要原因。本书作者针对萃取除铁方法中“反萃难”开展了广泛研究，找到了多种解决“反萃难”的有效途径，在本书中作了详细论述，这将推动和加速萃取除铁的工业化过程。

2 Fe(Ⅲ)的水溶液

化学及其水解过程

2.1 引言

铁的水溶液化学在冶金、地质、环境及生物等领域均十分重要。对湿法冶金，了解铁在酸性无机酸盐水溶液中的化学行为不仅在学术上而且在技术和工业生产中都具有重要的意义。

铁在水溶液中的主要氧化态是+2和+3。Fe(Ⅰ)和Fe(Ⅱ)在很宽的电位和pH值范围都是稳定的。在水溶液中，Fe(Ⅰ)能形成一些络合物，大多数为八面体配位。在无其他络合剂存在时，Fe(Ⅱ)的溶液含有淡绿色的水合离子 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 。Fe(Ⅰ)的络合物通常易于被氧化为Fe(Ⅱ)的络合物。+3氧化态是铁的最重要的氧化态。在水溶液中，Fe(Ⅲ)最显著的特点是其强烈的水解倾向以及形成络合物的能力。因此，在水溶液中Fe(Ⅲ)通常都是以各种络合物或水解产物的形式存在。 Fe^{3+} 离子只有在很强的酸性溶液且无其它络合剂存在下才以 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 存在。

本章论述在不同酸性介质中Fe(Ⅲ)的化学行为以及热力学和动力学特征。重点介绍湿法冶金中Fe(Ⅲ)在常用的几种无机酸介质中的水解行为及氧化物、氢氧化物沉淀及结晶特性。

2.2 Fe(Ⅲ)的水解行为和沉淀过程

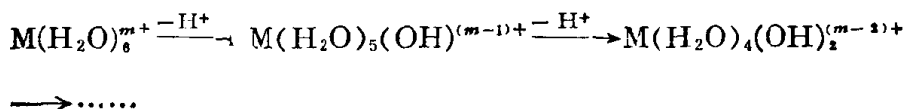
2.2.1 引言

Fe(Ⅲ)盐溶于水中，溶液通常呈酸性反应。伴随这一反应，溶液的颜色从近似无色变为淡黄色以至深红色。这是由于Fe(Ⅲ)在溶液中发生了水解的结果。

“水解”或“水解反应”，在一般意义上说是一物质与水的反应。对于金属离子，这一反应是作为“酸”的水合金属离子失去质

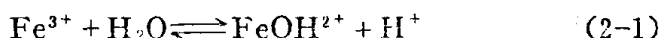
子形成羟基和（或）羟氧基水合离子。金属离子的水解是由于当金属离子溶于水首先与水作用生成水合络合物，而金属-氧键的生成减弱了配位水分子的O—H键，因而配位的水分子比溶剂水分子具有更强的酸性而易于失去质子。

早在1907年，A.沃纳（Werner）^{〔1〕}和P.法伊弗（Pfeiffer）^{〔2〕}就提出了“水合酸”的概念。即金属离子的水解可以看作是水合水的去质子过程。



实际的水解过程是很复杂的。现在知道，大部分金属离子的水解都经历复杂的多聚过程而生成多核水解产物。

对Fe(Ⅲ)的水解研究已有近百年的历史。但直到本世纪50年代初，人们通常仅根据下列反应



来解释实验结果。但对水解-沉淀的中间过程，即溶液中的水解产物与最终生成的沉淀间的反应机制及关系了解得很少。随着在工作中采用现代实验技术，人们对Fe(Ⅲ)水解-沉淀的整个过程有了越来越清楚的认识。虽然至今仍然还存在着一些分歧和未解决的问题，但一般都认为，Fe(Ⅲ)溶液的水解-沉淀大致经历三个过程：

- （1）简单水解产物的生成；
- （2）从简单水解产物形成高聚合度的阳离子；
- （3）伴随着内部结构的转变，高聚阳离子成核、聚集、增长，最终形成各种固体沉淀物。

下面从这三个过程论述Fe(Ⅲ)的水解行为。

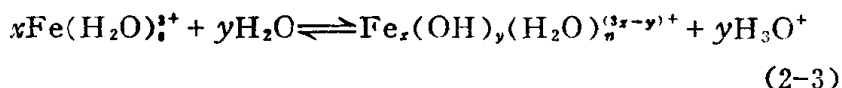
2.2.2 Fe(Ⅲ)的简单水解产物

2.2.2.1 水解平衡

Fe(Ⅲ)水解的第一步是形成简单水解产物。众所周知，

Fe(Ⅲ) 盐水溶液是很不稳定的, 达到平衡需要很长时间。据称在 25℃ 下需几年的时间^[3], 并且当最终的平衡真正建立时, 溶液中存在的可溶水解产物很少^[4~6]。常常是溶液水解还未达平衡就已有沉淀生成。但简单水解产物的生成速率很快 (参见 2.2.2.4)。与简单水解产物的生成速率相比沉淀速率要慢得多。因此, 在沉淀出现之前或虽有沉淀出现但其量可以忽略时, 通常可以认为体系是处于平衡态。

Fe(Ⅲ) 在水溶液中的化学行为非常复杂。就水解而言, 溶液中能形成的水解络合物的数目及其稳定性强烈地受溶液的 pH 值、Fe(Ⅲ) 浓度、温度等因素的影响, 因而给研究 Fe(Ⅲ) 的水解平衡带来了困难。由于认识水平和实验技术的限制, 早期的研究大多数都先假定一水解反应, 然后求出其平衡常数及有关热力学参数。而实际上在研究中很难把测定溶液中存在的水解产物与测定平衡常数分开。首先假定一系列反应而求得的平衡常数无意义或意义不大, 况且金属离子水解形成多聚络合物对大部分阳离子来说是很常见的。因此, Fe(Ⅲ) 的水解平衡如应用一般式可描述为:



式中 n ——产物的水合数, 其值与金属离子的配位数及水解产物的结构有关;

x, y ——分别为水解产物中的铁原子数和羟基数。

为简便起见, 略去与 Fe^{3+} 和 H^+ 结合的水分子, 则式 2-3 可简化为:



根据质量作用定律, 反应 2-4 的平衡常数为:

$$\beta_{xy} = \frac{C_{\text{Fe}_x(\text{OH})_y}^{3x-y+} \cdot C_{\text{H}^+}^y}{C_{\text{Fe}^{3+}}^x} \quad (2-5)$$

在稀酸溶液中, Fe(Ⅲ) 的水解平衡除式 2-1、2-2 所示外尚可由下述反应描述^[7]:



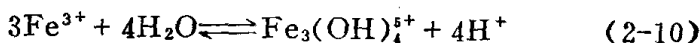
对式2-1、2-2及2-6，平衡常数分别为：

$$\beta_{11} = \frac{C_{\text{Fe}(\text{OH})^2} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Fe}^{3+}}} \quad (2-7)$$

$$\beta_{12} = \frac{C_{\text{Fe}(\text{OH})_2^+} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Fe}^{3+}}} \quad (2-8)$$

$$\beta_{22} = \frac{C_{\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Fe}^{3+}}^2} \quad (2-9)$$

另外还提出有下列平衡^(8, 9)：



平衡常数表达式为：

$$\beta_{34} = \frac{C_{\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}} \cdot C_{\text{H}^+}^4}{C_{\text{Fe}^{3+}}^3} \quad (2-12)$$

$$\beta_{21} = \frac{C_{\text{Fe}_2(\text{OH})^{5+}} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Fe}^{3+}}^2} \quad (2-13)$$

表2-1列出了不同条件下测定的典型平衡常数值。

2.2.2.2 影响Fe(Ⅲ)水解平衡的各种因素

水解反应与其它化学反应一样，也受外界因素如温度、压力等的影响。测定的水解平衡常数一般是在一定介质中的浓度积（ H^+ 常为活度而非浓度）。溶液中离子强度的改变，导致体系中有关物种活度系数的变化。因此，式2-5所表示的 β_{xy} 是离子强度的函数。引入活度系数，Fe(Ⅲ)水解平衡的热力学平衡常数 β_{xy}° 为：

$$\begin{aligned} \beta_{xy}^\circ &= \frac{a_{\text{Fe}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)+}} \cdot a_{\text{H}^+}^y}{a_{\text{Fe}^{3+}}^x} = \frac{C_{\text{Fe}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)+}} \cdot C_{\text{H}^+}^y}{C_{\text{Fe}^{3+}}^x} \times \\ &\quad \times \frac{\gamma_{\text{Fe}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)+}} \cdot \gamma_{\text{H}^+}^y}{\gamma_{\text{Fe}^{3+}}^x} = \beta_{xy} K_y \end{aligned} \quad (2-14)$$

式中 a_i ——物种 i 的活度；

c_i ——物种 i 的浓度；

表 2-1 Fe(Ⅱ) 的水解络合物及其平衡常数

介 质	t/°C	log β_{xy}					参 考 文 献
		FeOH ²⁺	Fe(OH) ₂ ⁺	Fe ₂ OH ⁵⁺	Fe ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	Fe ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	
3(NaClO ₄) ^①	25	-3.05	-6.3		-2.91		7
3(NaClO ₄)	25	-3.05	-6.31		-2.96	-5.77	8
I=0.1 ^②	20	-2.97	-6.98	-0.98	-3.00		9
I=0	25	-2.17			-2.86		10
I=0.1	25	-2.54			-2.85		10
I=3.0	25	-2.89			-2.58		10
1(NaClO ₄)	25	-2.79			-2.72		11
3(NaClO ₄)	20	-3.0	-6.3		-2.0		12
1(NaClO ₄)	20	-2.74	-6.05		-2.85		13
I=0.25	25	-2.66			-2.75		14
I=2.67	25	-2.94	-5.70		-3.22		15
I=0.1	25	-2.54	-7.0		-3.10		16
I=1	25	-2.69					17

①括号前面的数字表示括号中物质的浓度，单位为mol·dm⁻³；

②I表示离子强度，单位为mol·dm⁻³。

γ_i ——物种i的活度系数；

K_y ——活度系数商。

在一定的温度和压力下， β_{xy}° 是常数，而 β_{xy} 则随 K_y 的改变而变化。单个离子的活度系数可用扩展的德拜-休克尔方程表示：

$$\log \gamma_i = - \frac{Z_i^2 A I^{1/2}}{1 + B a I^{1/2}} \quad (2-15)$$

式中 Z_i ——离子i的电荷；

a ——离子最近接触距离，单位为Å；

A、B——随温度变化的参数，其值列于表2-2；

I——离子强度，其定义为： $I = \frac{1}{2} \sum (c_i Z_i^2)$ 。

在较高浓度电解质溶液中，可在式2-15的右边加一修正项，变成：