共伴生矿产与尾矿综合利用

298.2 K 四元体系 MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O 相平衡研究

何志意12,方滇东1,郑秋风2,任思颖2,罗军2,于旭东2

1. 四川省冶勘设计集团有限公司,四川成都 610051;

2. 成都理工大学材料与化学化工学院,四川成都 610059

中图分类号:TF111.3 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2022)06-0153-07 DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.06.018

摘要 为获取粉煤灰含铝溶浸液中铝与共存钙、镁之间的作用规律,采用等温溶解平衡法开展了 298.2 K时四元体系 MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O相平衡研究,测定了平衡液相组成及平衡液相密度,同时,绘制了该四元体系的干基相图、水图、密度-组成图。研究发现: 298.2 K四元体系 MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O 稳定相图由 2 个共饱点、4 个结晶区以及 5 条单变量曲线组成, 有复盐溢晶石(2MgCl₂·CaCl₂·12H₂O)生成, 为复杂四元体系。4 个结晶区分别对应 3 个单盐结晶区 MgCl₂·6H₂O、CaCl₂·6H₂O、CaCl₂·6H₂O、CaCl₂·6H₂O、CaCl₂·6H₂O、CaCl₂·6H₂O、CaCl₂·6H₂O、MgCl₂·CaCl₂·12H₂O)生成, 为复杂四元体系。4 个结晶区分别对应 3 个单盐结晶区 MgCl₂·6H₂O、CaCl₂·6H₂O、CaCl₂·12H₂O MgCl₃·6H₂O 和 1 个复盐结晶区 2MgCl₂·CaCl₂·12H₂O,结晶区按照 AlCl₃·6H₂O、MgCl₂·6H₂O、CaCl₂·6H₂O、2MgCl₂·CaCl₂·12H₂O 顺序依次减小,对应 AlCl₃·6H₂O 溶解度最小, 2MgCl₂·CaCl₂·12H₂O 溶解度最大。

关键词 相平衡;四元体系 MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O;溶解度;溢晶石

引言

粉煤灰是煤在高温燃烧后残留的废渣,是目前排放量最大的工业固体废弃物之一。据统计,通常每燃烧1t煤,就能产出250~300kg粉煤灰。由于粉煤灰排放量过大且有效利用不足,我国大量粉煤灰处于堆存状态,每年新增粉煤灰堆存量1亿t以上,预计到2024年我国粉煤灰年产量高达9.25亿t^{III}。堆放的粉煤灰经雨水的冲洗后会流入田地、地下及江河湖泊中,对周围的土地资源和水资源造成了严重的影响,其中的微细颗粒也会对空气质量造成严重影响^[23]。目前,粉煤灰主要用于铺路、生产建筑水泥材料等,虽然从一定程度上缓解了环境污染、安全隐患和土地占用等问题,但粉煤灰中的有价元素却未得到有效回收利用,造成资源浪费。粉煤灰作为含有多种有价金属元素且可综合利用的一种资源受到广泛关注^[4]。

粉煤灰的主要成分为 Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃、TiO₂、 CaO、MgO 等。目前对粉煤灰的回收再利用主要是生 产低附加值产品,用于建筑制品、建筑用灰,包括用于 生产渗水砖、水泥、混凝土等。对粉煤灰进行高附加 值利用只占总利用量的 5% 左右,将高铝粉煤灰作为 普通粉煤灰来使用会造成铝资源的严重浪费,这一问 题亟待解决^[2]。粉煤灰中的铝资源的提取主要包括碱 浸和酸浸两种方法。其中,采用盐酸作为浸取剂浸取 粉煤灰,将有价元素由固相转移至液相中,利用氨水 调节 pH 值后,根据各盐的溶解度的差异分级沉淀可 得到不同的产品^[5]。采用盐酸浸取、氨水调节 pH 值后 的浸取液形成的多离子共存体系可简化为五元体系 NH₄Cl+MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O。通过对该复杂体系 各盐溶解、结晶的研究,利用各盐的溶解度规律通过 蒸发、结晶等一系列相分离技术,可以对粉煤灰中的 铝进一步开发利用,使铝以氯化铝的形式从废渣浸取 液中分离出来。上述过程中涉及盐类的动态溶解、结 晶,即固-液相平衡过程。相平衡与相图对于多离子 共存复杂水盐体系中盐类的分离提取具有重要指导 作用^[65]。

关于复杂五元体系 NH₄Cl+MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+ H₂O相关子体系相平衡研究已有文献报道, 如三元体 系 NH₄Cl+MgCl₂+H₂O 273.2 K、298.2 K、323.2 K^[9-12]; NH₄Cl+CaCl₂+H₂O 273.2 K、292.2 K、323.2 K、348.2 K^[13-16]; MgCl₂+CaCl₂+H₂O 298.2 K^[17]; NH₄Cl+AlCl₃+H₂O 298.2 K^[18]; MgCl₂+AlCl₃+H₂O 298.2 K^[18]; CaCl₂+AlCl₃+ H₂O^[19-20]; 四元体系; NH₄Cl+MgCl₂+AlCl₃+H₂O^[21]; NH₄Cl+ CaCl₂+AlCl₃+H₂O 298.2 K^[22]; 已有研究发现, 铵镁共存 时有复盐铵光卤石(NH₄Cl·MgCl₂·6H₂O)生成; 铵钙共 存氯化物体系中复盐 2NH₄Cl·CaCl₂·3H₂O 是否生成与

收稿日期:2022-10-16

作者简介:何志意(1989一),女,硕士,工程师,研究方向为分析检测; E-mail: 2298049880@qq.com。

通信作者:于旭东(1985一),男,博士,副教授,研究方向为相平衡与相分离技术; E-mail: xwdlyxd@126.com。

研究温度有关。

四元体系 MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O 是上述五元体 系的一个重要子体系,其包含的三个三元体系 MgCl₂+CaCl₂+H₂O^[17]、MgCl₂+AlCl₃+H₂O^[18]以及 CaCl₂+ AlCl₃+H₂O^[19]已见文献报道。研究结果表明,298.2 K 时,除镁钙共存时为有复盐溢晶石(2MgCl₂·CaCl₂· 12H₂O)生成的复杂三元体系外,镁、钙分别与铝共存 时均为无复盐、固溶体生成的简单三元体系。为进一 步探究镁、钙、铝共存时的相互作用关系及析盐规律, 为粉煤灰中铝等有价元素提取提供数据支撑,在前期 研究基础上,本文采用等温溶解平衡法开展了 298.2 K 下四元体系 MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O 的相平衡研究, 测定了该体系 298.2 K 下的溶解度数据以及平衡溶液 的密度。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂: MgCl₂(分析纯,上海市阿拉丁试剂有 限公司)、CaCl₂(上海波尔化学试剂有限公司)和 AlCl₃(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司); AgNO₃(分析纯,成都市科隆化学品有限公司);镁、钙、 铝单元素标准溶液来源于国家有色金属及电子材料 分析测试中心。

主要仪器: UPT-II-20T 超纯水机(四川优普超纯 科技有限公司); BSA124S 型电子分析天平(Sartorius 科学仪器(北京)有限公司); HY-5B 回旋振荡器(常州 市金坛友联仪器研究所); SHH-250 型恒温箱(重庆英 博实验仪器有限公司); iCE-3300 型火焰原子吸收光 谱仪(赛默飞世尔科技(中国)有限公司); UltimaIV X 射线衍射仪(日本理学); Agilent 5100 型电感耦合等离 子体发射光谱仪(安捷伦科技(中国)有限公司)。

1.2 试验方法

采用等温溶解平衡法开展 298.2 K 四元体系 MgCl₂+ CaCl₂+AlCl₃+H₂O 相平衡研究。以三元子体系共饱点 组成为依据,在 100 mL 密封玻璃瓶中配制一系列组 成相同的初始溶液,按质量梯度分别向其中加入另一 种新盐,形成一批组成不同的试样。将密封玻璃瓶置 于放置在 SHH-250 型恒温箱中的 HY-5B 回旋振荡器 中持续振荡,整个过程需保证过量盐存在,保持温度 为 298.2 ± 0.2 K。持续振荡 10 d 后,每隔 2 d 取试样上 层清液对液相的密度进行分析,以其相邻两次密度测 量值偏差小于 0.3% 视为体系达到平衡,平衡时间约 为两周。待体系达到平衡后,试样静置 48 h,分离平 衡固液相,采用称量瓶法测定平衡液相的密度,分取 固液相进行分析。

1.3 分析方法

采用硝酸银容量法测定 CI含量^[23];采用 EDTA 络 合滴定法结合火焰原子吸收光谱法(AAS)测定 Mg²⁺、 Ca²⁺含量^[24-25];采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定 Al³⁺含量^[26];平行测定三次,取平均值为最后 试验值。平衡固相组成采用 X-ray 粉晶衍射法(XRD) 进行分析,平衡液相的密度采用称量瓶法测定。

2 试验结果与讨论

2.1 四元体系 MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O 相图

试验测得的 298.2 K四元体系 MgCl₂+CaCl₂+ AlCl₃+H₂O溶解度数据及密度列于表 1。表中 w(B)和 J(B)(B=MgCl₂、CaCl₂、AlCl₃、H₂O)分别代表各组分的 质量分数和干盐指数 J(B)(g/100 g,即 100 g 干盐中某 组分的质量)。式 1~2 给出了 J(MgCl₂)的计算公式, 干盐指数计算公式见文献。

表 1 298.2 K 四元体系 MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O 平衡溶液的溶解度和密度 **Table 1** The solubilities and densities of the quaternary system MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O at 298.2 K

编号	密度/(g·cm-³)	液相组成, w(B) /%				干盐指数 J(B) (g/100g S)				平衡固相
						$J(MgCl_2)+J(CaCl_2)+J(AlCl_3)=100$				
		w(MgCl ₂)	w(CaCl ₂)	w(AlCl ₃)	w(H ₂ O)	J(MgCl ₂)	J(CaCl ₂)	J(AlCl ₃)	$J(H_2O)$	
1, A	1.441 5	10.20	35.03	0.00	54.77	22.55	77.45	0.00	121.09	CaCl ₂ ·6H ₂ O+Tac
2	1.441 9	8.99	36.00	0.22	54.78	19.89	79.62	0.50	121.15	$CaCl_2 \cdot 6H_2O + Tac$
3	1.443 5	8.39	36.39	0.40	54.82	18.58	80.54	0.89	121.33	$CaCl_2{\cdot}6H_2O{+}Tac$
4	1.443 9	7.42	37.16	0.53	54.89	16.45	82.37	1.18	121.67	$CaCl_2{\cdot}6H_2O{+}Tac$
5	1.444 2	6.65	37.85	0.59	54.91	14.75	83.94	1.31	121.77	$CaCl_2{\cdot}6H_2O{+}Tac$
6	1.4462	5.61	38.82	0.68	54.90	12.43	86.07	1.50	121.73	$CaCl_2{\cdot}6H_2O{+}Tac$
7, F ₁	1.4477	4.03	39.59	1.42	54.96	8.95	87.90	3.15	121.99	$CaCl_2{\cdot}6H_2O{+}AlCl_3{\cdot}6H_2O{+}Tac$
8	1.428 5	5.63	38.21	1.25	54.91	12.48	84.74	2.78	121.76	AlCl ₃ ·6H ₂ O+Tac
9	1.4163	8.56	34.71	1.41	55.32	19.16	77.69	3.15	123.84	AlCl ₃ ·6H ₂ O+Tac

续表1

编号	密度/(g·cm-³)	液相组成, w(B) /%				干盐指数 J(B) (g/100g S)				- 平衡固相
						$J(MgCl_2)+J(CaCl_2)+J(AlCl_3)=100$				
		w(MgCl ₂)	w(CaCl ₂)	w(AlCl ₃)	w(H ₂ O)	J(MgCl ₂)	J(CaCl ₂)	J(AlCl ₃)	$J(H_2O)$	
10	1.415 0	9.41	33.95	1.30	55.34	21.06	76.02	2.92	123.9	AlCl ₃ ·6H ₂ O+Tac
11	1.413 2	11.30	32.46	1.05	55.19	25.22	72.43	2.35	123.16	AlCl ₃ ·6H ₂ O+Tac
12	1.413 4	12.24	31.58	0.97	55.21	27.33	70.51	2.16	123.26	AlCl ₃ ·6H ₂ O+Tac
13, F ₂	1.417 1	13.97	29.20	0.71	56.12	31.84	66.54	1.62	127.92	$MgCl_2{\cdot}6H_2O{+}AlCl_3{\cdot}6H_2O{+}Tac$
14	1.417 2	13.39	29.81	0.65	56.15	30.54	67.98	1.48	128.02	$MgCl_2 \cdot 6H_2O + Tac$
15	1.417 0	14.44	28.84	0.54	56.18	32.95	65.81	1.24	128.20	$MgCl_2{\cdot}6H_2O{+}Tac$
16	1.4167	14.96	28.43	0.40	56.22	34.17	64.93	0.90	128.41	$MgCl_2{\cdot}6H_2O{+}Tac$
17	1.416 2	16.08	27.60	0.10	56.22	36.72	63.04	0.23	128.44	$MgCl_2{\cdot}6H_2O{+}Tac$
18	1.415 8	16.65	27.08	0.04	56.24	38.04	61.88	0.09	128.50	$MgCl_2{\cdot}6H_2O{+}Tac$
19, B	1.4163	17.27	26.48	0.00	56.25	39.47	60.53	0.00	128.57	$MgCl_2{\cdot}6H_2O{+}Tac$
20, C	1.340 3	30.45	0.00	5.65	63.90	84.35	0.00	15.65	177.01	MgCl ₂ ·6H ₂ O+AlCl ₃ ·6H ₂ O
21	1.343 6	28.36	2.85	4.91	63.88	78.52	7.89	13.59	176.88	MgCl ₂ ·6H ₂ O+AlCl ₃ ·6H ₂ O
22	1.345 0	27.03	6.05	3.97	62.95	72.96	16.32	10.72	169.92	$MgCl_2{\cdot}6H_2O{+}AlCl_3{\cdot}6H_2O$
23	1.351 3	24.75	10.48	3.18	61.59	64.42	27.29	8.29	160.29	MgCl ₂ ·6H ₂ O+AlCl ₃ ·6H ₂ O
24	1.367 9	23.42	13.81	2.42	60.35	59.07	34.82	6.11	152.17	MgCl ₂ ·6H ₂ O+AlCl ₃ ·6H ₂ O
25	1.3797	21.03	18.04	1.65	59.28	51.64	44.31	4.05	145.58	$MgCl_2{\cdot}6H_2O{+}AlCl_3{\cdot}6H_2O$
26	1.391 1	18.25	22.03	1.16	58.56	44.04	53.16	2.80	141.32	MgCl ₂ ·6H ₂ O+AlCl ₃ ·6H ₂ O
27	1.404 8	15.67	26.38	1.05	56.90	36.37	61.20	2.43	132.04	MgCl ₂ ·6H ₂ O+AlCl ₃ ·6H ₂ O
28, D	1.443 6	0.00	42.32	2.37	55.31	0.00	94.70	5.30	123.76	$CaCl_2{\cdot}6H_2O{+}AlCl_3{\cdot}6H_2O$
29	1.443 1	0.84	42.29	2.06	54.81	1.85	93.58	4.57	121.29	$CaCl_2{\cdot}6H_2O{+}AlCl_3{\cdot}6H_2O$
30	1.444 6	1.58	42.20	1.74	54.48	3.46	92.71	3.82	119.68	$CaCl_2{\cdot}6H_2O{+}AlCl_3{\cdot}6H_2O$
31	1.445 0	2.21	41.99	1.59	54.21	4.83	91.69	3.48	118.37	CaCl ₂ ·6H ₂ O+AlCl ₃ ·6H ₂ O

注: Tac为2MgCl₂·CaCl₂·12H₂O。温度、密度的标准不确定度分别为0.2 K、0.000 2 g/cm³; w(MgCl₂)、w(CaCl₂)及w(AlCl₃)的相对不确定度分别为 0.002 1、 0.003 0、0.0026。

 $w_s = w(\mathrm{NH}_4\mathrm{Cl}) + w(\mathrm{MgCl}_2) + w(\mathrm{CaCl}_2)$ (1)

$$J(MgCl_2) = \frac{w(MgCl_2)}{w_s} \times 100$$
 (2)

根据表 1 数据绘制了该体系稳定相图,如图 1 所示。由图 1 可知,298.2 K四元体系 MgCl₂+CaCl₂+ AlCl₃+H₂O 稳定相图由 2 个共饱点(F₁、F₂)、5 条单变 量曲线以及 4 个结晶区(3 个单盐结晶区、1 个复盐结 晶区)组成。体系中有复盐溢晶石(2MgCl₂·CaCl₂· 12H₂O)生成,为复杂四元体系。

由图 1 可知, AlCl₃·6H₂O 结晶区最大,其余盐按 照 MgCl₂·6H₂O、CaCl₂·6H₂O、2MgCl₂·CaCl₂·12H₂O 顺 序依次减小,对应溶解度大小顺序为 2MgCl₂·CaCl₂· 12H₂O>CaCl₂·6H₂O>MgCl₂·6H₂O>AlCl₃·6H₂O。4个结 晶区中,AlCl₃·6H₂O 的结晶区面积占整个体系结晶区 面积的 70% 以上,表明 298.2 K 时,可采用结晶方法将 体系中 AlCl₃ 分离出来,达到氯化铝的初步分离。

温度是水合盐结晶形式的重要影响因素, MgCl₂ 和 CaCl₂的结晶水数量与温度的关系已有文献报道^[28-29]:

$$269.75 \text{ K} \leq T \leq 389.85 \text{ K} \rightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$
(3)

 $T \ge 389.85 \text{ K} \to \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \tag{4}$

224.58 K $\leq T \leq$ 303.35 K \rightarrow CaCl₂ \cdot 6H₂O (5)

 $303.35 \text{ K} \leq T \leq 316.82 \text{ K} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \tag{6}$

 $316.82 \text{ K} \leq T \leq 448.19 \text{ K} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \tag{7}$

当研究温度为 269.75~303.35 K 时, 氯化镁和氯



图 1 298.2 K 四元体系 MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O 稳定相图 Fig. 1 Stable phase diagram of the quaternary system MgCl₂+ CaCl₂+AlCl₃+H₂O at 298.2 K

化钙的结晶形式分别为 MgCl₂·6H₂O 和 CaCl₂·6H₂O。 本文研究温度在上述温度范围内, MgCl₂、CaCl₂的结 晶形式为 MgCl₂·6H₂O 和 CaCl₂·6H₂O, 与前人的研究结 果一致。

共饱点 F_1 处平衡液相组成为 $w(MgCl_2)=4.03\%$, $w(CaCl_2)=39.59\%$, $w(AlCl_3)=1.42\%$, $w(H_2O)=54.96\%$ 。 经XRD 谱图(图 2)分析可知 F_1 处平衡固相组成为: $CaCl_2 \cdot 6H_2O+AlCl_3 \cdot 6H_2O+2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ 。 共饱 点 F_2 处平衡液相组成为 $w(MgCl_2)=13.97\%$, $w(CaCl_2)=$ 29.20%, $w(AlCl_3)=0.71\%$, $w(H_2O)=56.12\%$ 。经XRD 谱 图(图 3)分析可知 F_2 处平衡固相组成为: $MgCl_2 \cdot 6H_2O+$ $AlCl_3 \cdot 6H_2O+2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ 。



图 2 298.2 K 四元体系 MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O 共饱点 F₁ 处平衡固相 XRD 谱图

Fig. 2 The XRD pattern of the solid phases corresponding to the invariant point F_1 of quaternary system MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O at 298.2 K



图 3 298.2 K 四元体系 MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O 共饱点 F₂ 处平衡固相 XRD 谱图

Fig. 3 The XRD pattern of the solid phases corresponding to the invariant point F_2 of quaternary system MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O at 298.2 K

根据相称共饱点和不相称共饱点判定法则[27],可得 F₁ 位于 3 种平衡固相盐(CaCl₂·6H₂O、AlCl₃·6H₂O、

2MgCl₂·CaCl₂·12H₂O)构成的三角形 bcdb 之内,故为相称共饱点(点 d 为 2MgCl₂·CaCl₂·12H₂O 的纯盐点,其在相图中的坐标位置由计算得出)。F₂位于 3 种平衡固相盐构成的三角形 acda 之外,为不相称共饱点。共饱点性质的判断有利于相图在实际应用中干点以及结晶路线的确定。当共饱点为相称共饱点时,共饱点处对应的平衡固相可同时析出;共饱点为不相称共饱点时,会发生固相转溶现象,利用该性质可为结晶路线的确定提供思路与方法。

5条单变量曲线分别为 AF₁、DF₁、F₁F₂、BF₂、CF₂。 单变量曲线上对应的平衡固相分别为: AF₁: CaCl₂· 6H₂O+2MgCl₂·CaCl₂·12H₂O; DF₁: CaCl₂·6H₂O+AlCl₃· 6H₂O;F₁F₂: AlCl₃·6H₂O+2MgCl₂·CaCl₂·12H₂O;BF₂:MgCl₂· 6H₂O+2MgCl₂·CaCl₂·12H₂O; CF₂: MgCl₂·6H₂O+AlCl₃· 6H₂O。4个结晶区分别为3个单盐结晶区 MgCl₂·6H₂O、 CaCl₂·6H₂O、AlCl₃·6H₂O和1个复盐结晶区 2MgCl₂· CaCl₂·12H₂O。

2.2 水图及密度组成图

根据表 1 中数据,分别以 J(H₂O)、密度为纵坐标, J(MgCl₂) 为横坐标分别绘制了四元体系 MgCl₂+CaCl₂+ AlCl₃+H₂O 298.2 K 水含量-组成图(图 4),密度-组成 图(图 5)。



图 4 298.2 K 四元体系 MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O 水含量-组成图

Fig. 4 The water content diagram of the quaternary system $MgCl_2+CaCl_2+AlCl_3+H_2O$ at 298.2 K

由图 4 可知, 在单变量曲线 F₁F₂、F₂C上, *J*(H₂O) 随 *J*(MgCl₂) 的增大而整体呈增大的变化趋势。根据 溶剂化理论, 由于离子-偶极相互作用, Al³⁺、Mg²⁺、Ca³⁺ 在水溶液中易结合水分子形成团簇结构, 离子电荷越大, 半径越小, 对水分子的吸引力就越强, 离子结合水分子的能力按照 Ca²⁺、Mg²⁺、Al³⁺依次增大。因此, 在 单变量曲线 F₁F₂、F₂B上, 随 MgCl₂ 含量的增加, 体系 中 CaCl₂ 含量降低, 溶液中 *J*(H₂O) 的含量逐渐增大;



图 5 298.2 K 四元体系 MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O 密度-组成图 Fig. 5 The density vs composition diagram of the quaternary system MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O at 298.2 K

在单变量曲线 F₁A 上, J(H₂O)随 J(MgCl₂)的增大而减 小,主要由于 CaCl₂和 AlCl₃分别以 CaCl₂·6H₂O 和 AlCl₃· 6H₂O 的形式同时析出,体系中的水以结晶水形式析 出,使得 J(H₂O)降低。

由图 5 可知, 在单变量曲线 DF₁上平衡液相密度 随 MgCl₂ 含量增大而增大, 在共饱点 F₁处达最大值; 在单变量曲线 F₁F₂上, 平衡液相密度随 MgCl₂ 含量的 增大而呈先减小后增大的变化趋势; 在单变量曲线 BF₂、CF₂上, 平衡液相密度均随 MgCl₂ 含量的增大而 减小, 在三元共饱点 C 处达最小值, 该规律的主要原 因是由于随着 J(MgCl₂) 含量的增加, MgCl₂ 逐渐成为 影响密度的主要因素。

3 结论

(1)298.2 K四元体系 MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O 稳 定相图由 2 个共饱点、4 个结晶区以及 5 条单变量曲 线组成,有复盐溢晶石(2MgCl₂·CaCl₂·12H₂O)生成,为 复杂四元体系。4 个结晶区中,AlCl₃·6H₂O的结晶区 面积最大,占整个体系结晶区面积的 70% 以上。在实 际分离提取氯化铝过程中,可根据相图研究结果,计 算得到氯化铝分离所需的蒸发水量(溶剂)及固相析 出量,通过物料配比,采用结晶方法可将体系中 AlCl₃ 初步分离。

(2)由水图可知,在单变量曲线 F₁F₂、F₂C、F₂B上, J(H₂O)随 J(MgCl₂)的增大而整体呈增大的变化趋势, 并在三元共饱点 C 点处达到最大值;由密度-组成图 可知,在单变量曲线 DF₁上平衡液相密度随 J(MgCl₂) 含量增大而增大,在共饱点 F₁处达最大值;在单变量 曲线 BF₂、CF₂上,平衡液相密度均随 MgCl₂含量的增 大而减小,在三元共饱点 C 处达最小值。

参考文献:

[1] 徐硕,杨金林,马少健.粉煤灰综合利用研究进展[J].矿产保护与 利用,2021,41(3):104-111.

XU S, YANG J L, MA S J. Research progress in the comprehensive utilization of fly ash[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(3): 104–111.

[2]梁慧婷.中国煤炭产业现状分析[J].农村经济与科技,2019, 30(14):113-114.

LIANG H T. Analysis on the present situation of China's Coal Industry[J]. Rural Economy and Science, 2019, 30(14): 113–114.

- [3] 王建新,李晶,赵仕宝,等.中国粉煤灰的资源化利用研究进展与 前景[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(12): 3834-3841.
 WANG J X, LI J, ZHAO S B, et al. Research Progress and Prospect of Resource Utilization of Fly Ash in China[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(12): 3834-3841.
- [4] 李博琦,谢贤,吕晋芳,等. 粉煤灰资源化综合利用研究进展及展望[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(5): 153-160.
 LI B Q, XIE X, LV J F, et al. Progress and prospect of research on comprehensive utilization of fly ash[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(5): 153-160.
- [5] 马家玉. 一种用于循环流化床粉煤灰的处理方法: CN10444-5212B[P]. 2017-09-12.

MA J Y. A treatment method of fly Ash in circulating Fluidized bed: CN104445212B[P]. 2017-09-12.

- [6] 雷锦顺,李东东,庄子宇,等. Li-Na-K-Mg-Ca-Sr-Cl-H₂O七元体系多 温相平衡性质的热力学模拟研究[J]. 盐湖研究, 2021, 29(3): 17-37. LEI J S, LI D D, ZHUANG Z Y, et al. Thermodynamic Modeling of the Phase Equilibrium in the Li-Na-K-Mg-Ca-Sr-Cl-H₂O System[J]. Journal of salt lake Resesrch, 2021, 29(3): 17-37.
- [7] 曾英, 陈佩君, 于旭东. 四元体系Rb*, Cs*, Mg²⁺ // SO₄²⁻ H₂O 298.2 K 相平衡研究[J]. 化工学报, 2020, 71(8): 3460-3468.
 ZENG Y, CHENG P J, YU X D. Phase equilibria for quaternary system Rb*, Cs*, Mg²⁺ // SO₄²⁻ - H₂O at 298.2 K[J]. CIESC Journal, 2020, 71(8): 3460-3468.
- [8] 任永胜,曹晶,于冰洁. 313.15 K四元体系Na*// SO4²⁺, CO3²⁺, NO3⁻ -H₂O固液相平衡研究[J]. 化工学报, 2019, 70(6): 2102-2109. RENGYS,CAOJ,YUBJ.Solid-liquid equilibria of quaternary system Na*// SO4²⁺, CO3²⁺, NO3⁻ -H₂O at 313.15 K[J]. CIESC Journal, 2019, 70(6): 2102-2109.
- [9] WANG L, YU X D, LI M L, et al. Phase equilibrium for the aqueous ternary systems NH₄^{*}, Sr²⁺ (Ca²⁺) // Cl⁻ - H₂O at T=298 K [J]. J. Chem. Eng. Jpn., 2018, 51(7): 551–555.
- [10] YU X D, WANG L, CHEN J, et al. Salt-water phase equilibria in ternary systems K^{*} (Mg^{2*}), NH₄^{*} // Cl⁻ - H₂O at T=273 K[J]. J. Chem. Eng. Data, 2017, 62(4): 1427–1432.
- [11] YU X D, ZENG Y, ZHANG Z X. Solid-liquid metastable phase equilibria in the ternary systems KCl+NH₄Cl+H₂O and NH₄Cl+ MgCl₂+H₂O at 298.15 K[J]. J. Chem. Eng. Data, 2012, 57(6): 1759–1765.
- [12] 张志翔,曾英,于旭东.三元体系MgCl₂+NH₄Cl+H₂O 298.15 K稳定 相平衡[J]. 化学工程, 2012, 40(1): 38-42.
 ZHANG Z X, ZENG Y, YU X D. Stable phase equilibrium in aqueous ternary system MgCl₂+NH₄Cl+H₂O at 298.15 K[J]. Chemical Engineering(China), 2012, 40(1): 38-42.
- [13] 陈帅,杨博,陈念粗,等. 三元体系NH₄Cl+MgCl₂+H₂O 323.2 K相平 衡研究[J]. 无机盐工业, 2022, 54(4): 100-103.
 CHEN S, YANG B, CHEN N C, et al. Study on phase equilibria of ternary system NH₄Cl+MgCl₂+H₂O at 323.2 K[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54(4): 100-103.
- [14] DONG O Y, ZENG D W, ZHOU H Y, et al. Phase change materials in the ternary system NH₄Cl+CaCl₂+H₂O[J]. Calphad:Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochemics, 2011, 35(3): 269–275.

- [15] ZHANG R Z, YANG J M, ZHANG L, et al. The phase equilibriums in the NH₄Cl-CaCl₂-H₂O system at 50 and 75°C and their Pitzer model representations[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2014, 88(13): 2325–2330.
- [16] LI X, YUAN J S, JI Z Y, et al. Phase equilibrium of the ternary system of NH₄Cl-CaCl₂-H₂O at 50°C [J]. Frontiers of Chemical Engineering in China, 2010, 4(1): 75–77.
- [17] ASSARSSON G O. Equilibria in Aqueous Systems Containing K*, Na*, Ca^{2*}, Mg^{2*} and Cl². III. The Ternary System CaCl₂-MgCl₂-H₂O[J]. Journal of the American Chemical Society, 1950, 72(4): 1442–1444.
- [18] YU X D, ZHENG Q F, WANG L, et al. Solid-liquid phase equilibrium determination and correlation of ternary systems NH₄Cl+AlCl₃+H₂O, MgCl₂+AlCl₃+H₂O and SrCl₂+AlCl₃+H₂O at 298 K[J]. Fluid Phase Equilibria, 2020, 507: 112426.
- [19] YUAN M X, QIAO X C, YU J G. Phase equilibria of AlCl₃+FeCl₃+ H₂O, AlCl₃+CaCl₂+H₂O, and FeCl₃+CaCl₂+H₂O at 298.15 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2016, 61(5): 1749–1755.
- [20] 袁梦霞,乔秀臣. 三元体系AlCl₃+CaCl₂+H₂O, AlCl₃+FeCl₃+H₂O, CaCl₂+FeCl₃+H₂O在 35℃的相平衡 [J]. 化工学报, 2017, 68(7): 2653-2659. YUAN M X, QIAO X C. Phase equilibria of AlCl₃+CaCl₂+H₂O, AlCl₃+FeCl₃+H₂O and CaCl₂+FeCl₃+H₂O ternary systems at 35℃[J]. CIESC Journal, 2017, 68(7): 2653-2659.
- [21] YU X D, LIU M, ZHENG Q F, et al. Measurement and correlation of phase equilibria of ammonium, calcium, aluminum, and chloride in aqueous solution at 298.15 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2019, 64(8): 3514–3520.
- [22] GAO W C, LI Z B. A practical approach to produce Mg-Al spinel based on the modeling of phase equilibria for NH₄Cl-MgCl₂-AlCl₃-H₂O system[J]. AIChE Journal, 2013, 59(6): 1855–1867.
- [23]中国科学院青海盐湖研究所.卤水和盐的分析方法(第二版)[M].
 北京:科学出版社, 1988: 69-72.
 Institute of Qinghai salt-lake of Chinese academy of sciences. analytical

methods of brines and salts, (2nd ed)[M]. Chinese Science Press: Beijing, China, 1988: 69-72.

[24] 赵世卓,张煦,席欢,等. 铝及铝合金化学分析方法第16部分: 镁含 量的测定: GB/T 20975.16-2020 [S]. 北京:中国标准出版社, 2020.

ZHAO S Z, ZHANG X, XI H, et al. Methods for chemical analysis of aluminium and aluminium alloys—Part 16: Determination of magnesium content: GB/T 20975.16—2020 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2020.

- [25] 张晓,谢辉,席欢,等. 铝及铝合金化学分析方法第21部分: 钙含量 的测定: GB/T 20975.21-2020 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
 ZHANG X, XIE H, XI H, et al. Methods for chemical analysis of aluminium and aluminium alloy—Part 21: Determination of calcium content: B/T 20975.21-2020 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2020.
- [26] 李跃平,石磊,张数朝,等. 铝及铝合金化学分析方法第25部分: 电 感耦合等离子体原子发射光谱: GB/T 20975.25—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
 LI Y P, SHI T, ZHANG S C, et al. Methods for chemical analysis of aluminium and aluminium alloys - Part 25: Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method: GB/T 20975.25—2008 [S].
 Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [27] 成怀刚,程芳琴.水盐体系相分离[M].北京:冶金工业出版社, 2022:44-45.
 CHENG H G, CHENG F Q. Phase separation of salt-water system [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2022: 44-45.
- ZENG D W, ZHOU H Y, VOIGT W, Thermodynamic consistency of solubility and vapor pressure of a binary saturated salt + water system:
 II. CaCl₂+H₂O[J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, 253: 1-11.
- [29] LI D D, ZENG D W, YIN X, et al. Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. II. NaCl+H₂O, KCl+H₂O, MgCl₂+H₂O and CaCl₂+H₂O systems[J]. Calphad, 2016, 53: 78–89.

Phase Equilibria of Aqueous Quaternary System MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O at 298.2 K

HE Zhiyi^{1,2}, FANG Diandong¹, ZHENG Qiufeng², REN Siying², LUO Jun², YU Xudong²

1. Sichuan Metallurgical Geological Survey and Design Group Co., Ltd, Chengdu 610051, China;

2. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

Abstract: In order to obtain the interaction law between aluminum and coexisting calcium and magnesium in leaching solution containing aluminum of fly ash, the phase equilibria of the quaternary system $MgCl_2+CaCl_2+AlCl_3+H_2O$ was investigated by isothermal dissolution method at 298.2 K. The composition of liquid phase and density were determined. Meanwhile, the phase diagram, water diagram and density vs composition diagram of the quaternary system were drawn, respectively. It was found that the stable phase diagram of the quaternary system $MgCl_2+CaCl_2+AlCl_3+H_2O$ consisted of two invariant points, four crystallization regions and five univariate curves, which belonged to a complex system with the double salt of tachyhydrite formed. These four crystallization regions corresponded to single salts $MgCl_2 \cdot GH_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ and double salt $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$, respectively. The crystallization regions decreaseed in the order of $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ and $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$, the solubility of $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ was the smallest and the solubility of $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ is the highest.

Keywords: phase equilibria; quaternary system; solubility; tachyhydrite

引用格式:何志意,方滇东,郑秋风,任思颖,罗军,于旭东. 298.2 K 四元体系 MgCl₂+CaCl₂+AlCl₃+H₂O 相平衡研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(6):153-159.

HE Zhiyi, FANG Diandong, ZHENG Qiufeng, REN Siying, LUO Jun, YU Xudong. Phase equilibria of aqueous quaternary system mgcl₂+cacl₂+alcl₃+h₂o at 298.2 k[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(6): 153–159.