



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20250011

网络首发日期: 2025-10-27; 网络首发地址: <http://link.cnki.net/urlid/12.1355.N.20251027.1458.009>

## 三元体系 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下的相平衡

李红霞<sup>1</sup>, 苗学怡<sup>1</sup>, 张国成<sup>1</sup>, 牟保畏<sup>1</sup>, 潘晓光<sup>1</sup>, 张宁<sup>2</sup>

(1. 内蒙古科技大学包头师范学院化学学院, 包头 014030;

2. 湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081)

**摘要:** 白云鄂博稀土精矿酸法分解冶炼过程中产生大量的氨氮废水,为实现其氨氮资源的高效分离利用,采用等温溶解平衡法测定了三元体系  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  在  $35\text{ }^\circ\text{C}$  和  $50\text{ }^\circ\text{C}$  下的相图数据,得出该三元体系中各有3种平衡固相析出,分别是  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=7,6$ ),其中  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{MgSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=7,6$ ) 相区较小,复盐  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  相区较大,说明在水溶液中  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{MgSO}_4$  极易形成复盐;此外,评估了该三元体系在  $0\sim 96\text{ }^\circ\text{C}$  范围内的相图数据,发现随着温度的升高,溶解度数据增大,复盐相区也随之增大,说明升温有利于复盐的析出。上述研究结果可为后续酸性废水中氨氮资源的有效利用提供理论依据。

**关键词:**  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;  $\text{MgSO}_4$ ; 相图; 等温溶解平衡法

中图分类号: O642; X703

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2025)06-0047-06

## Phase Equilibrium of Ternary System $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at $35\text{ }^\circ\text{C}$ and $50\text{ }^\circ\text{C}$

LI Hongxia<sup>1</sup>, MIAO Xueyi<sup>1</sup>, ZHANG Guocheng<sup>1</sup>, MOU Baowei<sup>1</sup>, PAN Xiaoguang<sup>1</sup>, ZHANG Ning<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry, Baotou Teachers' College, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014030, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

**Abstract:** A large amount of ammonia nitrogen wastewater is produced in the process of acid decomposition and smelting of rare earth concentrate in Baiyun Ebo. In order to realize the efficient separation and utilization of ammonia nitrogen resources, the phase diagram data of ternary system  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at  $35\text{ }^\circ\text{C}$  and  $50\text{ }^\circ\text{C}$  were determined by isothermal solution equilibrium method. The results indicated three kinds of equilibrium solid phase precipitation in this ternary system, namely  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MgSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=7,6$ ), among which the phase region of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and  $\text{MgSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=7,6$ ) was smaller, and the phase region of compound salt  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  was larger, indicating that  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and  $\text{MgSO}_4$  are easy to form complex salt in aqueous solution. Furthermore, the phase diagram data of the ternary system in the temperature range of  $0\sim 96\text{ }^\circ\text{C}$  was evaluated, and the solubility data increased with the increase of temperature, and the complex salt phase region also increased, indicating that temperature increase is conducive to the precipitation of complex salt. These research results can provide a theoretical basis for the effective utilization of ammonia nitrogen resources in acid wastewater.

**Key words:**  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ;  $\text{MgSO}_4$ ; phase diagram; isothermal dissolution equilibrium method

收稿日期: 2025-01-14; 修回日期: 2025-06-19

基金项目: 内蒙古自然科学基金面上项目(2022MS02005); 内蒙古自治区“英才兴蒙”工程青年拔尖人才专项培养计划项目

作者简介: 李红霞(1985—),女,内蒙古呼和浩特人,教授, hongxia\_1li@126.com

## 引文格式:

李红霞, 苗学怡, 张国成, 等. 三元体系  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  在 35 °C 和 50 °C 下的相平衡[J]. 天津科技大学学报, 2025, 40(6): 47-52.

LI H X, MIAO X Y, ZHANG G C, et al. Phase equilibrium of ternary system  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 35 °C and 50 °C [J]. Journal of Tianjin university of science and technology, 2025, 40(6): 47-52.

包头白云鄂博稀土精矿是我国特有的一种氟碳铈( $\text{REFCO}_3$ )和独居石( $\text{REPO}_4$ )的混合稀土矿<sup>[1-2]</sup>。目前主要采用浓硫酸强化焙烧的方法进行处理<sup>[3-4]</sup>,即在 800 °C 高温且铁粉存在的条件下用浓硫酸溶解稀土矿,经水洗浸出后,除去滤渣。水浸液中含有硫酸稀土、过量的硫酸以及可溶性杂质,用氧化镁中和至弱酸性后进行除杂并过滤,滤液中加入碳酸氢铵后可得到碳酸稀土和氨氮含量较高的废水。废水中主要含  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ,为实现氨氮资源的有效利用,需构建其相关子体系  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  的多温度相图。

关于该三元体系  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  在多种温度下(0 °C<sup>[5]</sup>、25 °C<sup>[6-8]</sup>、30 °C<sup>[7,9-10]</sup>、40 °C<sup>[11]</sup>、45 °C<sup>[12]</sup>、55 °C<sup>[6]</sup>、60 °C<sup>[7]</sup>、80 °C<sup>[6]</sup>、90 °C<sup>[13]</sup>、96 °C<sup>[7]</sup>)的相平衡研究,目前已有大量文献报道。经比较发现,该体系的统一规律是:(1)从 0 °C 到 96 °C,随着温度的升高,溶解度大体呈增大趋势;(2)在该温度范围内,各有 3 种平衡固相析出,分别是  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 7, 6, 1$ );(3)关于  $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  的种类,大部分作者认为在 0 ~ 45 °C 间析出的是  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 50 ~ 60 °C 间析出的是  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 80 ~ 96 °C 间析出的是  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。该体系的差异表现为:(1)90 °C<sup>[13]</sup>的数据与其他温度下的溶解度规律差异较大,与 55 °C<sup>[6]</sup>的数据相近且平衡固相是  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,这有可能存在问题;(2)30 °C 下,不同作者报道的平衡固相种类不同,文献[9-10]报道的平衡固相是  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,而文献[7]报道的平衡固相是  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,经多温度比较,30 °C 下平衡固相是  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的报道结果可能有误;(3)40 °C<sup>[11]</sup>和 96 °C<sup>[7]</sup>下的数据不完整,无法划分相区;(4)数据的分析测试方法不同,如分别在 30 °C<sup>[10]</sup>和 45 °C<sup>[12]</sup>下进行体系中离子浓度的测定时, $\text{SO}_4^{2-}$  采用质量法、 $\text{NH}_4^+$  采用凯氏定氮法、 $\text{Mg}^{2+}$  采用差减法,分别在 25 °C<sup>[6]</sup>和 55 °C<sup>[6]</sup>下进行体系中离子浓度的测定时, $\text{Mg}^{2+}$  采用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)质量滴定法, $\text{NH}_4^+$  采用蒸馏法, $\text{SO}_4^{2-}$  采用差减法。凯氏定氮法和蒸馏法操作步骤繁琐,极易造成  $\text{NH}_4^+$  浓度测定不准确。

综上所述,该三元体系在 0、25、30、40、45、55、90、96 °C 下的数据可能存在一定的问题,本文拟改进实验分析方法(即  $\text{Mg}^{2+}$  采用 EDTA 质量滴定法<sup>[14]</sup>测定, $\text{SO}_4^{2-}$  采用沉淀法<sup>[15]</sup>测定, $\text{NH}_4^+$  采用差减法测定)并选取未报道的实验温度 35 °C 和 50 °C 进行重新测定,以评估和确证数据的准确性,同时为包头稀土矿酸法分解冶炼时酸性废水中氨氮资源的高效利用提供理论支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与仪器

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、EDTA、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{AgNO}_3$ ,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;ZnO,基准试剂,天津永晟精细化工有限公司;盐酸、铬黑 T,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、无水乙醇,分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司。实验用水均为二次蒸馏水。

HJ-6D 型磁力搅拌水浴锅,常州金坛良友仪器有限公司;84-1A 型磁力搅拌器,上海振荣科学仪器有限公司;SX-5-12 型箱式电阻炉,天津市泰斯特仪器有限公司;TB-114 型电子分析天平,天平精度为  $\pm 0.0001 \text{ g}$ ,北京赛多利斯仪器系统有限公司;SHB-III 型循环水真空泵,郑州长城科工贸有限公司;GZX-9076MBE 型数显鼓风干燥箱,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;HH-8 型数显恒温水浴锅,常州天瑞仪器有限公司。

### 1.2 实验与分析

#### 1.2.1 溶液配制

EDTA 溶液:称取一定量的 EDTA 试剂于烧杯中,加入适量的二次蒸馏水,充分溶解并过滤后转移至容量瓶中。

Zn 基准溶液:准确称取 0.9810 g 在 800 °C 下已质量恒定的 ZnO 基准试剂并置于一个小烧杯中,用 6 mL 稀盐酸(浓盐酸与二次蒸馏水等体积混合)进行溶解,再用二次蒸馏水稀释,多次转移、洗涤,共配制 400.0000 g 溶液,此基准溶液的质量摩尔浓度为 0.0299 mol/kg。

**$\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  缓冲溶液:** 称取 10 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体置于烧杯中, 加入 40 mL 氨水, 再加入二次蒸馏水稀释至 500 mL, 储存于试剂瓶中备用。

**铬黑 T 指示剂:** 称取 0.2 g 铬黑 T 固体置于烧杯中, 用 10 mL  $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  缓冲液溶解, 再用体积分数 95% 的无水乙醇稀释至 100 mL, 置于棕色滴瓶中备用。

**质量分数 5% 的  $\text{BaCl}_2$  溶液:** 称取一定量的  $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  固体置于烧杯中, 加入二次蒸馏水充分溶解后, 转移至容量瓶中备用。

**$\text{AgNO}_3$  溶液:** 称取一定量的  $\text{AgNO}_3$  固体置于烧杯中, 用二次蒸馏水充分溶解, 转移至棕色滴瓶中备用。

### 1.2.2 相平衡实验

三元体系  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  相平衡的研究采用等温溶解平衡法进行, 即在二元水盐体系的饱和溶液中逐渐加入少量的第二种盐, 得到新的三元体系系统点, 将平衡瓶密封后, 置于精密恒温水浴中充分搅拌, 恒温水浴温度和实验目标温度的波动范围控制在  $\pm 0.5$  °C 以内。待平衡 5 d 后, 关闭搅拌器, 静置 12 h; 液固分层后, 将提前预热的 3# 玻璃砂芯过滤管与针筒连接, 伸入平衡瓶上层清液中, 抽取一定量的液相样, 并快速转入已称过质量的称量瓶中, 放入干燥器中冷却到室温后称质量, 之后定量稀释转移于容量瓶中, 摇匀静置后取样分析各离子含量。继续平衡 2 d 后, 再次取液相样分析, 样品两次分析结果相差 0.5% ~ 1.0%, 即认为该体系已达平衡且平衡时间为 5 d。从平衡瓶中捞取湿固相, 快速转入已称过质量的称量瓶中, 其他过程与液相分析操作相同。采用湿固相法和 X 射线衍射法 (XRD) 确定固相的种类。湿固相法<sup>[16]</sup>即测定液相及湿固相组成, 依据直线规则连接两者的图形点, 并延长连线至与固相线相交, 此交点为固相组成点, 同时采用解析法, 通过解方程求出固相总组成。对固相种类进行 XRD 鉴定时, 所有取固相用的装置都提前预热使之与体系温度相近, 用漏勺取固相置于布氏漏斗中, 用乙醇快速冲洗固相中夹带的母液后, 进行 XRD 鉴定, 扫描速率为 12 (°)/min, 扫描范围为  $2\theta = 5^\circ \sim 90^\circ$ 。XRD 鉴定结果与湿固相法测定结果一致, 可证明固相鉴定的准确性。

### 1.2.3 平衡液相和湿渣分析

采用 EDTA 质量滴定法<sup>[14]</sup>测定  $\text{Mg}^{2+}$  浓度, 采用沉淀法<sup>[15]</sup>测定  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度, 采用差减法测定  $\text{NH}_4^+$  浓度。每组实验测 3 个平行样, 滴定法以平行样的最大

相对偏差  $\leq 0.3\%$  为衡量标准, 其平均值为最终  $\text{Mg}^{2+}$  浓度; 沉淀法以平行样的最大相对偏差  $\leq 0.1\%$  为衡量标准, 其平均值为最终  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度。

## 2 结果与讨论

该三元体系在 35 °C 和 50 °C 条件下的液相组成、湿固相组成和平衡固相组成见表 1 和表 2。

表 1 三元体系  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  35 °C 溶解度数据  
Tab. 1 Solubility data of ternary system  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 35 °C

序号	w(液相)/%			w(湿固相)/%			固相
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4$	
1	44.91	55.09	0				A
2	44.46	55.27	0.27	54.99	32.56	12.45	A+B
3	40.48	59.01	0.51	38.19	40.62	21.19	B
4	35.13	64.14	0.73	36.04	44.40	19.56	B
5	31.03	67.78	1.19	34.77	44.12	21.11	B
6	29.62	69.19	1.19	34.00	44.02	21.98	B
7	26.71	71.79	1.50	32.81	44.92	22.27	B
8	20.16	77.07	2.77	30.59	48.01	21.40	B
9	15.16	79.91	4.93	29.15	46.65	24.20	B
10	10.33	81.00	8.67	26.45	49.74	23.81	B
11	8.06	79.49	12.45	26.32	48.26	25.42	B
12	6.37	77.30	16.33	25.89	47.17	26.94	B
13	4.76	74.84	20.40	25.00	46.40	28.60	B
14	3.38	71.92	24.70	24.40	44.95	30.65	B
15	2.15	68.41	29.44	13.75	49.75	36.50	B+C
16	0	70.34	29.66				C

注: 质量分数的相对不确定度  $[u_r(w)]$  为 0.007; A 表示  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , B 表示  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , C 表示  $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

表 2 三元体系  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  50 °C 溶解度数据  
Tab. 2 Solubility data of ternary system  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 50 °C

序号	w(液相)/%			w(湿固相)/%			固相
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4$	
1	45.99	54.01	0				A
2	45.58	53.79	0.63	56.34	29.90	13.76	A+B
3	42.44	56.75	0.81	38.78	38.90	22.32	B
4	40.37	58.79	0.84				B
5	36.88	61.95	1.17	37.57	39.99	22.44	B
6	31.37	66.71	1.92	35.85	41.48	22.67	B
7	27.36	70.20	2.44				B
8	22.64	73.22	4.14	32.27	43.49	24.24	B
9	18.48	75.71	5.81				B
10	13.87	76.66	9.47	28.64	46.40	24.96	B
11	9.44	75.43	15.13	27.12	45.40	27.48	B
12	6.96	71.92	21.12	26.41	44.95	28.64	B
13	4.73	68.35	26.92				B
14	3.12	66.77	30.11	21.68	46.17	32.15	B
15	2.21	64.32	33.47	8.48	50.49	41.03	B+C
16	0	66.31	33.69				C

注:  $u_r(w) = 0.007$ ; A 表示  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , B 表示  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , C 表示  $\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

将所测数据绘制成相图,结果如图 1 和图 2 所示。由这些图表可知:该三元体系在 35 °C 存在 3 种平衡固相,即  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 存在 2 个共饱和点,即  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  共饱和、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  共饱和;在 50 °C 也存在 3 种平衡固相,即  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 2 个共饱和点,即  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  共饱和、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  共饱和。

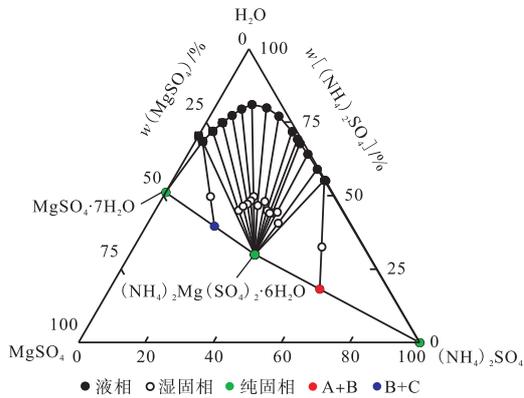


图 1 35 °C 三元体系  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{MgSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  的相图  
Fig.1 Phase diagram of ternary system  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{MgSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  at 35 °C

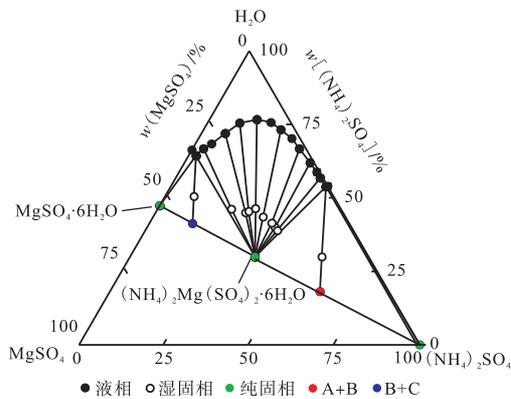
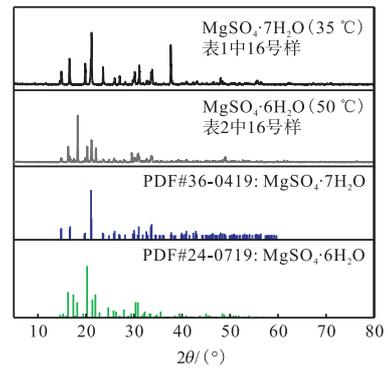
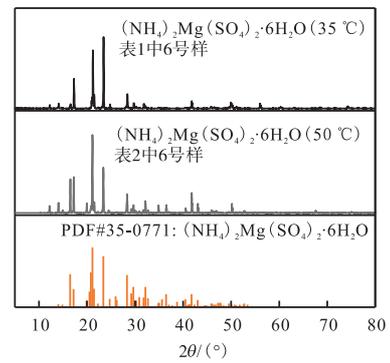


图 2 50 °C 三元体系  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{MgSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  的相图  
Fig.2 Phase diagram of ternary system  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{MgSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  at 50 °C

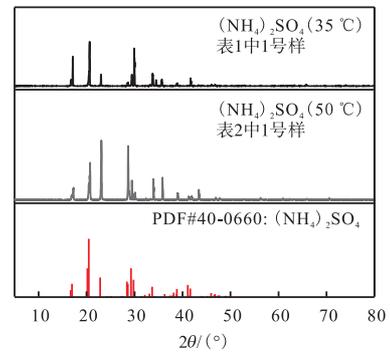
从图 1 和 2 中看出,在 35 °C 和 50 °C 下  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 7, 6$ ) 相区较小,而复盐  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  相区较大,说明水溶液中  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{MgSO}_4$  极易形成复盐,也说明从上述废水中通过蒸发结晶的方式极易提取出氮镁复合肥。图 3 是 35 °C 和 50 °C 下该三元体系达平衡后析出的 3 种平衡固相以及 2 个共饱和点的 XRD 图谱。



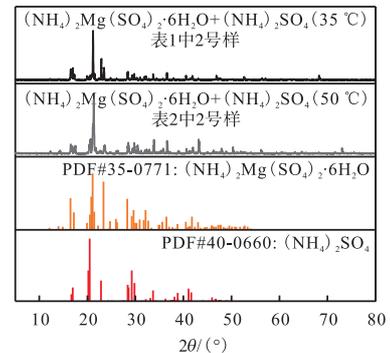
(a) 纯盐  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (35 °C) 和  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (50 °C)



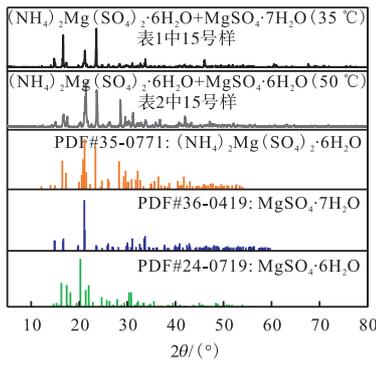
(b) 纯复盐  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (35 °C 和 50 °C)



(c) 纯盐  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (35 °C 和 50 °C)



(d)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  共饱和点 (35 °C 和 50 °C)



(e)  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (35 °C) 共饱和点以及  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (50 °C) 共饱和点

图 3 35 °C 和 50 °C 平衡固相的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the equilibrium solid phase at 35 °C and 50 °C

三元体系  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  在 35 °C 和 50 °C 下的相图对比如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 随着温度的升高,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{MgSO}_4$  的溶解度都在增大, 且复盐  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的相区随着温度的升高也在增大, 说明升温利于复盐的析出。

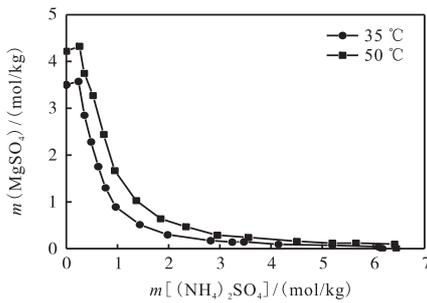


图 4 三元体系  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  在 35 °C 和 50 °C 下的相图对比

Fig. 4 Comparison of phase diagrams for ternary system  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 35 °C and 50 °C

将本文所测数据与文献中报道的该三元体系多温度(即 0 °C<sup>[5]</sup>、25 °C<sup>[6]</sup>、30 °C<sup>[10]</sup>、40 °C<sup>[11]</sup>、45 °C<sup>[12]</sup>、55 °C<sup>[6]</sup>、60 °C<sup>[7]</sup>、80 °C<sup>[6]</sup>、90 °C<sup>[13]</sup>和 96 °C<sup>[7]</sup>)下的数据进行比较, 结果如图 5 所示。

从图 5 中可以看出本文所测数据与文献中报道的多温度数据基本相符, 说明本文所测数据及文献中报道的 25 °C<sup>[6]</sup>、30 °C<sup>[10]</sup>、45 °C<sup>[12]</sup>、55 °C<sup>[6]</sup>和 80 °C<sup>[6]</sup>下的数据较准确且完整, 同时 0 °C<sup>[5]</sup>、40 °C<sup>[11]</sup>、60 °C<sup>[7]</sup>和 96 °C<sup>[7]</sup>下的数据也符合温度递变规律, 但 90 °C<sup>[13]</sup>下的数据不符合温度递变规律, 竟与 55 °C<sup>[6]</sup>的数据相近, 说明文献中报道的 90 °C 下的数据可能不准确。此外, 对各温度

下平衡固相  $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  的种类进行确定, 经多温度图比较证实 30 °C 下平衡固相是  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  而非  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 90 °C 下平衡固相是  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  而非  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

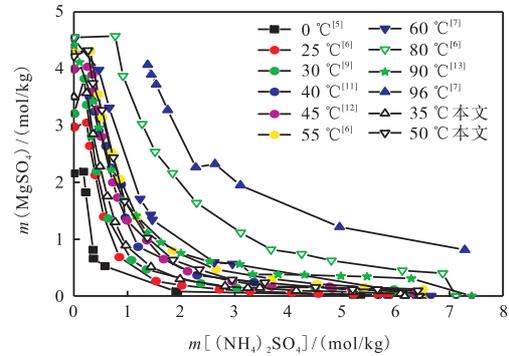
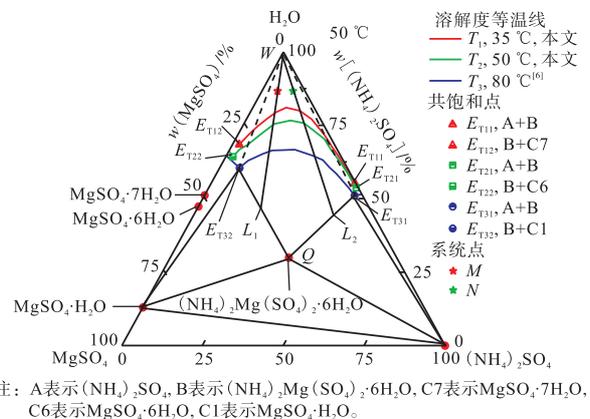


图 5 三元体系  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  多温度下相图对比  
Fig. 5 Comparison of phase diagrams for ternary system  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at multiple temperatures

该三元体系在 0 ~ 96 °C 温度范围内各有 3 种平衡固相析出, 分别是  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 7, 6, 1$ ), 其中  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 7, 6, 1$ ) 相区较小, 复盐  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  相区较大, 说明在水溶液中  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{MgSO}_4$  极易形成复盐。

该三元体系在全温度范围内相图的研究结果对废水中氮氮资源的综合利用具有重要意义。比如可以通过升温蒸发浓缩或降温冷却结晶过程将废水中大量游离态的  $\text{NH}_4^+$  转为  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  而析出, 该复盐作为氮镁复合肥具有重要的应用价值, 同时也达到变废为宝的目的, 具体实施过程如图 6 所示。



注: A 表示  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , B 表示  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , C7 表示  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , C6 表示  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , C1 表示  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

图 6 三元体系  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  多温度相图的应用  
Fig. 6 Application of multi-temperature phase diagrams for the ternary system  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

假设废水中只有  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ，且系统点位于图中的  $M$  点或  $N$  点，可通过升温蒸发浓缩使其系统点沿着  $WM$  线或  $WN$  线往下走而远离  $W$ 。若升温到  $80^\circ\text{C}$ ，则优先进入复盐  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的结晶区。若继续蒸发直至  $L_1$  或  $L_2$  点，则进入复盐  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的共结晶区或复盐  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的共结晶区。若想获得最大量的纯复盐， $L_1$  或  $L_2$  点是  $80^\circ\text{C}$  下等温蒸发的临界点，之后应迅速降温冷却结晶，即可获得大量的纯复盐，随后通过固液分离可得纯复盐固相。若系统点位于  $WE_{T32}QE_{T31}W$  区域之外且在不饱和区域时，依据上述同样的操作可得不同温度下的纯盐  $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 7, 6, 1$ ) 和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，但由于  $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  相区较小，所以不利于两者的析出。

### 3 结 论

本研究采用等温溶解平衡法测定了三元体系  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{MgSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  在  $35^\circ\text{C}$  和  $50^\circ\text{C}$  下的相图，得出该三元体系在上述温度下各有 3 种平衡固相析出，分别是  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 7, 6$ )，其中  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 7, 6$ ) 相区较小，复盐  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  相区较大，说明在水溶液中  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{MgSO}_4$  极易形成复盐。此外，随着温度的升高，溶解度数据增大，复盐相区也在增大，说明升温有利于复盐的析出。该体系多温度下准确的相图数据可为后续热力学模型的构建提供基础数据，同时也为包头稀土矿酸法分解冶炼过程中产生的酸废水中氨氮资源的高效利用提供理论依据。

#### 参考文献:

- [1] 徐光宪. 稀土[M]. 北京:冶金工业出版社,1995.
- [2] 黄礼煌. 稀土提取技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2006.
- [3] 王静,王晓铁. 白云鄂博矿稀土资源综合利用及清洁生产工艺[J]. 稀土,2006,27(1):103-105.
- [4] 黄小卫,李红卫,薛向欣,等. 我国稀土湿法冶金发展状况及研究进展[J]. 中国稀土学报,2006,24(2):129-133.
- [5] ZHANG J, GUO H F, CAO J L, et al. Phase equilibrium of the quaternary system  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{MgSO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  at  $0^\circ\text{C}$  [J]. Journal of chemical & engineering data, 2013, 58(9):2622-2628.
- [6] LIU W Z, CHU G R, YUE H R, et al. Phase equilibrium of the  $\text{MgSO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  ternary system: effects of sulfuric acid and iron sulfate and its application in mineral carbonation of serpentine [J]. Journal of chemical & engineering data, 2018, 63(5):1603-1612.
- [7] ZDANOVSKII A B, SOLOVEVA E F, LYAKHOVSKAYA E I. Handbook of experimental data on solubility of multicomponent water-salt systems, vol.1: three-component systems, book 2 [M]. Leningrad: Khimia, 1973.
- [8] XUE C Y, ZHAO B, GUO H F, et al. Phase equilibrium of the quaternary system  $\text{K}_2\text{SO}_4$ - $\text{MgSO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  at  $25^\circ\text{C}$  [J]. Fluid phase equilibria, 2016, 408:115-122.
- [9] ZHANG Y J, BAI Y X, REN Y S. Phase equilibria of the ternary systems  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{MnSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{MgSO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  at 303.15 K [J]. Journal of chemical & engineering data, 2020, 65(4):1514-1522.
- [10] 张雨佳.  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+ // \text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  五元体系及其子体系稳定相平衡研究 [D]. 银川:宁夏大学,2020.
- [11] CUI W W, ZHANG Y, ZHENG S L, et al. Solubility investigations in the  $\text{MgSO}_4$ - $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  quaternary system at 40 and  $80^\circ\text{C}$  [J]. Journal of chemical & engineering data, 2017, 62(4):1302-1309.
- [12] 夏选莉.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+ // \text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  子体系相平衡测定与应用基础研究 [D]. 银川:宁夏大学,2022.
- [13] KANG X C, HOU Y X, LI C, et al. Study on phase equilibrium of the  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+ // \text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  quaternary system at 363.15 K and its application [J]. Fluid phase equilibria, 2020, 514:112550.
- [14] 李红霞,董欧阳,姚燕,等. 质量滴定分析方法及其在应用[J]. 盐湖研究,2011,19(3):31-36.
- [15] 中国科学院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法[M]. 北京:科学出版社,1988:47-52.
- [16] 梁保民. 水盐体系相图原理及运用[M]. 北京:轻工业出版社,1986:651-652.

责任编辑:周建军