

CaCl₂-Ca(OH)₂-H₂O 体系中氢氧化钙的平衡浓度

刘卫平, 徐徽, 石西昌, 杨喜云, 陈亚, 程俊峰, 李贵

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 绘制了 25℃时 CaCl₂-Ca(OH)₂-H₂O 体系的 $c(\text{CaCl}_2)-c(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ 图和 $c(\text{CaCl}_2)-\text{pH}$ 值图。结果表明: 体系中 $c(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ 和 pH 值随着 $c(\text{CaCl}_2)$ 的增加而不断减小, $c(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ 变化趋势与 Debye-Hückel 计算值相符, 当 $c(\text{CaCl}_2) < 3.78 \text{ mol/L}$ 时, 体系 pH 值 > 10.4 。当 $c(\text{CaCl}_2) > 2.57 \text{ mol/L}$ 时, 有沉淀物 CaClOH 生成。经计算, 理论上 CaCl₂ 母液可以循环配制石灰水 132 次, 研究结果为石灰水法制备氢氧化镁工艺中 CaCl₂ 母液循环配制石灰水提供了一定的理论依据。

关键词: CaCl₂-Ca(OH)₂-H₂O; 石灰水; CaCl₂ 母液; pH 值; 循环

中图分类号: TF111.3 文献标志码: A

Equilibrium concentration of calcium hydroxide in CaCl₂-Ca(OH)₂-H₂O system

LIU Wei-ping, XU Hui, SHI Xi-chang, YANG Xi-yun, CHEN Ya, CHENG Jun-feng, LI Gui

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

Abstract: The $c(\text{CaCl}_2)-c(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ chart and $c(\text{CaCl}_2)-\text{pH}$ value chart in CaCl₂-Ca(OH)₂-H₂O system under 25 °C were plotted. The results represent that $c(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ and pH value decrease with the increase of $c(\text{CaCl}_2)$, the trend of $c(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ is supported by the calculation results of Debye-Hückel. When $c(\text{CaCl}_2) < 3.78 \text{ mol/L}$, the pH value of the system is bigger than 10.4, and CaClOH is precipitated while $c(\text{CaCl}_2) > 2.57 \text{ mol/L}$. Through calculation, the CaCl₂ mother liquor can reuse 132 times for collocating lime water in theory. The research results provide a theoretical basis for the treatment and reuse of calcium chloride mother liquor for collocating lime water which is the precipitant in the process of synthesizing magnesium hydroxide.

Key words: CaCl₂-Ca(OH)₂-H₂O; lime water; CaCl₂ mother liquor; pH value; recycling

氢氧化镁作为一种重要的无机化合物, 可广泛应用于阻燃剂^[1-3]、废水处理^[4]、烟气脱硫及医药等领域^[5-7]。由于氢氧化镁用途广泛, 故对其制备方法的研究备受关注。

目前, 工业上生产氢氧化镁的方法有氨法、烧碱法和石灰乳法等, 且以氨法为主。氨法产生的氨氮废水对环境污染大, 同时氨易于挥发、有刺激性气味, 造成工人劳动环境差, 此法扩产受到限制。烧碱法生产成本较高。石灰乳法成本较低, 若能攻克产品纯度

较低的瓶颈, 该方法有较好的市场应用前景, 且卤水生产氢氧化镁比矿石生产氢氧化镁具有明显优势^[8], 因此, 研究以石灰水和卤水为原料制备氢氧化镁新工艺具有重要意义。石灰水法制备氢氧化镁时副产大量氯化钙母液, 利用氯化钙母液循环配制石灰水是降低石灰水法成本的有效途径, 但随着氯化钙母液配制石灰水的不断循环, 氯化钙会在石灰水中不断富集, 循环到一定次数后, 氯化钙母液将不宜继续配制石灰水。目前对氯化钙母液循环配制石灰水的工艺研究较少,

基金项目: 国家科技支撑计划“十一五”重大项目(2008BAB35B04); 中央专项中南大学前沿研究计划重点项目(2010QZZD003)

收稿日期: 2011-09-07; 修订日期: 2012-01-16

通信作者: 徐徽, 教授, 博士; 电话: 0731-88877352; E-mail: xuhui_0318@hotmail.com

并且其理论研究亦未见报道。

本文作者利用德拜休克尔极限定律探讨 $\text{CaCl}_2\text{-}\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中氯化钙浓度对氢氧化钙溶解度的影响, 同时测定该体系 pH 值的变化规律, 并计算氯化钙母液配制石灰水可以循环的次数, 为氯化钙母液循环配制石灰水提供理论指导。

1 实验

1.1 试剂与仪器

主要试剂: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (分析纯, 广东汕头市西陇化工厂生产); CaCl_2 (分析纯, 广东汕头市西陇化工厂生产); 乙二胺四乙酸二钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产); NaOH (优级纯, 天津市华真特种化学试剂厂生产); 钙-羧酸(分析纯, 天津市化学试剂研究所生产); 超纯水等。

主要仪器: PHS-3C 精密 pH 计; AUY220 型电子分析天平; JBV-III 变频调速搅拌器; HH-601 恒温数显水浴; SHZ-CD 型循环水式多用真空泵等。

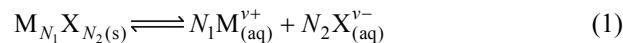
1.2 实验方法

配制一定浓度的氯化钙溶液, 经过滤除杂后装入三口烧瓶中, 置于 25 ℃的恒温数显水浴锅中, 固定于铁架台, 插入搅拌桨, 调节转速为 300 r/min 左右。用电子分析天平称取一定量的分析纯氢氧化钙, 加入三口烧瓶中, 反应达到平衡后取样过滤后分析。钙离子浓度采用 EDTA 二钠滴定法测定。氢氧根离子的测定采用滴定法测定。将氯化钙溶液称为 A_i 溶液, 向 A_i 溶液中加入过量氢氧化钙, 达到溶解平衡后过滤的溶液称为 B_i 溶液。

2 实验原理

2.1 固液溶解平衡的溶度积和活度积

在一定温度下, 各种盐在水中溶解达到饱和时, 便达到了溶解平衡^[9]。对于一种给定的盐 $M_{N_1}X_{N_2}$, 其溶解平衡可以表示为



当达到平衡时: $a_{M^{v+}}$ 和 $a_{X^{v-}}$ 分别为阳离子和阴离子在溶解平衡时的活度; $K_{M_{N_1}X_{N_2}}$ 为盐在水中的溶解平衡常数。它与温度和离子强度有关, 故称为电解

质活度积。若忽略固有溶解度及各阴阳离子的水解, 而只考虑溶液中离子强度的影响, 即可进行活度积计算。假设此结论适用于 $\text{CaCl}_2\text{-}\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系。

3.2 25 ℃时 $\text{CaCl}_2\text{-}\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ 系 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 平衡浓度的计算

$\text{CaCl}_2\text{-}\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ 系是一个由含有共同阳离子 Ca^{2+} 的盐、碱和水组成的三元体系。若 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 是饱和的, 其浓度为 $c(\text{Ca}(\text{OH})_2)$; 若 CaCl_2 没有饱和, 其浓度为 $c(\text{CaCl}_2)$, 则 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解平衡常数为

$$K_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = [c(\text{Ca}(\text{OH})_2) + c(\text{CaCl}_2)] \times \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \times c(\text{OH}^-)^2 \times \gamma_{\text{OH}^-}^2 \quad (2)$$

若 $c(\text{CaCl}_2)$ 是已知的, 而 $c(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ 未知, 在 CaCl_2 的浓度为 $c(\text{CaCl}_2)$ 时可利用式(2)求得 $c(\text{Ca}(\text{OH})_2)$:

$$K_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = [c(\text{Ca}(\text{OH})_2) + c(\text{CaCl}_2)] \times \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \times 4 \times c(\text{Ca}(\text{OH})_2)^2 \times \gamma_{\text{OH}^-}^2 \quad (3)$$

$$25 \text{ }^\circ\text{C} \text{ 时, } K_{\text{SP}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 5.5 \times 10^{-6} \text{ [10]}$$

采用 Debye-Hückel 公式^[11]估算 Ca^{2+} 和 OH^- 的活度系数:

$$\lg \gamma_i = -\frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + Br_i \sqrt{I}} \quad (4)$$

式中: r_i 为离子半径; A 、 B 为系数, 与溶剂的温度和介电常数有关, 查表^[11]知 25 ℃时, $A=0.5115$, $B=0.3291$, $r(\text{Ca}^{2+})=0.6 \text{ nm}$, $r(\text{OH}^-)=0.35 \text{ nm}$ 。

溶液离子强度 I :

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2 = \frac{1}{2} c(\text{Ca}^{2+}) \times 2^2 + \frac{1}{2} c(\text{OH}^-) \times 1^2 + \frac{1}{2} c(\text{Cl}^-) \times 1^2 \quad (5)$$

式中: c_i 为 i 离子的物质的量浓度, Z_i 为 i 离子的电荷数, 其中

$$c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{Ca}(\text{OH})_2) + c(\text{CaCl}_2) \quad (6)$$

$$c(\text{OH}^-) = 2c(\text{Ca}(\text{OH})_2) \quad (7)$$

$$c(\text{Cl}^-) = 2c(\text{CaCl}_2) \quad (8)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2 = 3 \times (c(\text{Ca}(\text{OH})_2) + c(\text{CaCl}_2)) \quad (9)$$

将式(9)代入式(4)中可得式(10)和(11)。

钙离子活度因子:

$$\lg r(\text{Ca}^{2+}) = -\frac{2.046\sqrt{3 \times [c(\text{Ca(OH)}_2) + c(\text{CaCl}_2)]}}{1 + 1.974 \cdot 6\sqrt{3 \times [c(\text{Ca(OH)}_2) + c(\text{CaCl}_2)]}} \quad (10)$$

氢氧根离子的活度因子:

$$\lg r(\text{OH}^-) = -\frac{0.5115\sqrt{3 \times [c(\text{Ca(OH)}_2) + c(\text{CaCl}_2)]}}{1 + 1.15185\sqrt{3 \times [c(\text{Ca(OH)}_2) + c(\text{CaCl}_2)]}} \quad (11)$$

将式(10)和(11)代入式(3)得式(12):

$$K_{\text{Ca(OH)}_2} = [c(\text{Ca(OH)}_2) + c(\text{CaCl}_2)] \times \frac{\frac{2.046\sqrt{3 \times [c(\text{Ca(OH)}_2) + c(\text{CaCl}_2)]}}{1 + 1.974 \cdot 6\sqrt{3 \times [c(\text{Ca(OH)}_2) + c(\text{CaCl}_2)]}}}{10} \times 4 \times c(\text{Ca(OH)}_2)^2 \times \frac{\frac{0.5115\sqrt{3 \times [c(\text{Ca(OH)}_2) + c(\text{CaCl}_2)]}}{1 + 1.15185\sqrt{3 \times [c(\text{Ca(OH)}_2) + c(\text{CaCl}_2)]}}}{10} \quad (12)$$

根据式(12)即可得到溶液中氯化钙浓度与氢氧化钙浓度的关系。

3 结果与讨论

3.1 平衡时间的确定

在 0.48 mol/L 的氯化钙溶液中加入过量氢氧化钙, 溶液体积为 800 mL, 温度为 25 °C, 搅拌速度为 300 r/min。为尽量避免溶液与 CO₂ 反应及水分的蒸发影响实验结果, 烧杯用胶带和保鲜膜密封。隔一定时间后取样分析, 考察 OH⁻浓度和 pH 值的变化情况, 实验结果如图 1 所示。由图 1 可知, 反应 2 h 后, OH⁻浓度和 pH 值基本保持不变, 表明溶解达到平衡。

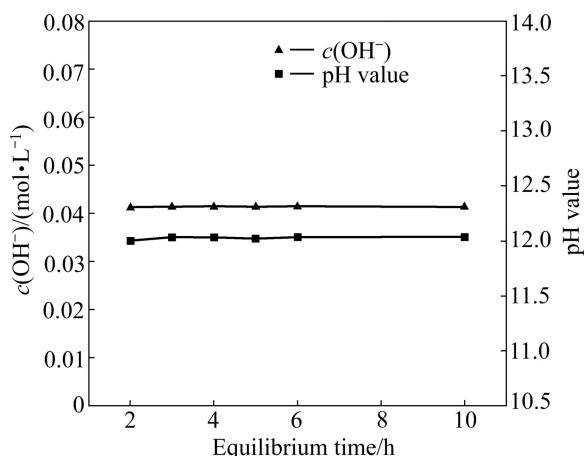


图 1 $c(\text{OH}^-)$ 和 pH 值与平衡时间的关系

Fig. 1 Relationships between $c(\text{OH}^-)$, pH value and equilibrium time

3.2 25 °C 时 $\text{CaCl}_2\text{-Ca(OH)}_2\text{-HO}$ 体系中 Ca(OH)_2 平衡浓度

OH^- 平衡浓度的变化情况结果如图 2 所示。由图 2 可知, 随着氯化钙浓度的增加, 氢氧化钙的浓度不断下降。

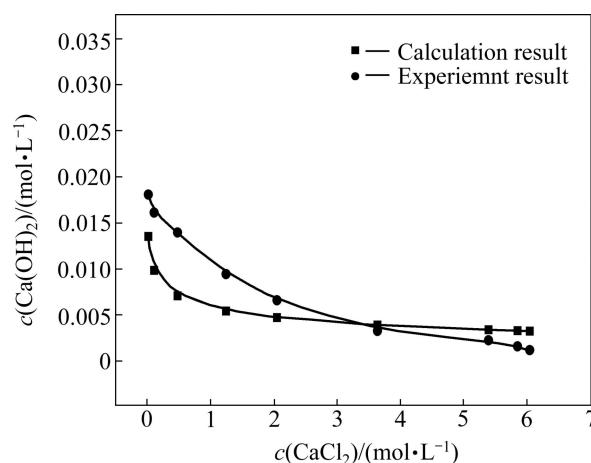


图 2 计算值与实验值的关系

Fig. 2 Relationship between calculation result and experiment result

利用德拜休克尔极限定律计算不同氯化钙浓度下氢氧化钙浓度, 计算结果由在图 2 中绘出, 由图 2 可知, 计算获得的氢氧化钙浓度变化趋势和实际结果一致, 但由于理论计算时忽略了固有溶解度及各阴阳离子的水解, 导致数值上有一定的偏差。同时, 由于 $c(\text{CaCl}_2) > 2.57 \text{ mol/L}$ 时, CaCl_2 和 Ca(OH)_2 反应生成了 CaClOH 。因此, 如图 2 所示, 当 $c(\text{CaCl}_2) > 2.57 \text{ mol/L}$ 后, 随着氯化钙浓度的增加, 氢氧化钙浓度因为参与反应而不断降低, 当 $c(\text{CaCl}_2) > 3.3 \text{ mol/L}$ 后氢氧化钙的实验值比理论值低。

3.3 $\text{CaCl}_2\text{-Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中 pH 值的变化规律

石灰水法制备氢氧化镁过程中, 通过加入氢氧化钙溶液调节 pH 值, 控制反应过程的进行, pH 值对氢氧化镁的成核和结晶生长过程的影响很大^[12-14]。因此, 研究 B 溶液中氯化钙浓度与溶液 pH 值之间的关系非常重要。

如图 3 所示, 随着氯化钙浓度的增加, B 溶液的 pH 值是呈下降趋势。这是由于随着氯化钙浓度增加, 导致溶液中钙离子增加, 根据同离子效应, 氢氧化钙浓度必然下降。制备氢氧化镁过程中反应终点 pH 值大于 10.4^[14], 故当 B 溶液 pH 值大于 10.4 时, 即可用于制备氢氧化镁的反应。图 3 中 a 点具有代表性, a 点氯化钙浓度为 3.78 mol/L, pH 值为 10.45, 即氯化

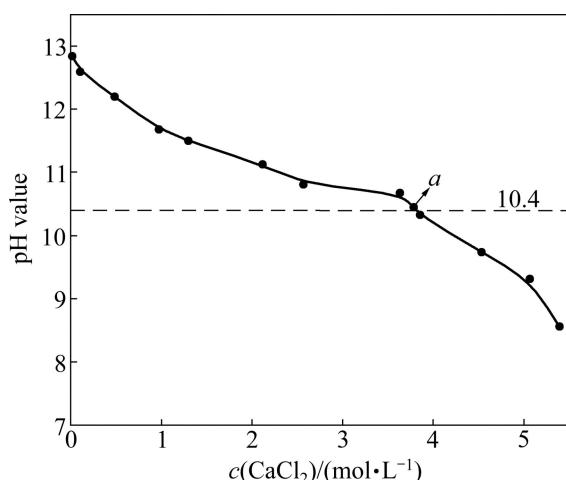
图 3 B 溶液 $c(\text{CaCl}_2)$ 与 pH 值的关系

Fig. 3 Relationship between $c(\text{CaCl}_2)$ and pH value of B solution

钙母液循环配制石灰水的最高氯化钙浓度为 3.78 mol/L。实际反应过程中, 可以通过测定反应母液氯化钙浓度和 pH 值来判定氯化钙母液是否可以进入下一步循环配制石灰水。

3.4 $\text{CaCl}_2\text{-Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系结晶物的生成

如图 4 所示, $B_1\sim B_7$ 溶液钙离子浓度始终大于对应的 $A_1\sim A_7$ 溶液钙离子浓度, 但是 A_8 溶液和 B_8 溶液钙离子浓度都为 2.57 mol/L。此后, $B_9\sim B_{11}$ 溶液钙离子浓度始终小于其对应的 $A_9\sim A_{11}$ 溶液钙离子浓度。而根据图 5 所示, $B_1\sim B_{11}$ 溶液的 pH 值始终是高于 $A_1\sim A_{11}$ 溶液的 pH 值, 所以 $B_1\sim B_{11}$ 溶液中都有氢氧化钙溶解。

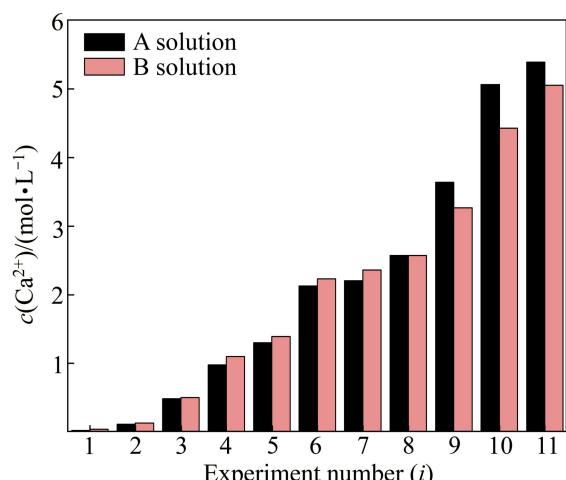
图 4 $c(\text{Ca}^{2+})_{A_i}$ 和 $c(\text{Ca}^{2+})_{B_i}$ 的关系

Fig. 4 Relationship between $c(\text{Ca}^{2+})_{A_i}$ and $c(\text{Ca}^{2+})_{B_i}$

因此, 当 $c(\text{Ca}^{2+})_A > 2.57 \text{ mol/L}$ 时, $c(\text{Ca}^{2+})_B < c(\text{Ca}^{2+})_A$, 这因为 CaCl_2 和 Ca(OH)_2 反应生成了 CaClOH 。将 B_9 溶液过滤真空干燥后即得结晶物, XRD 分析如图 6 所示。

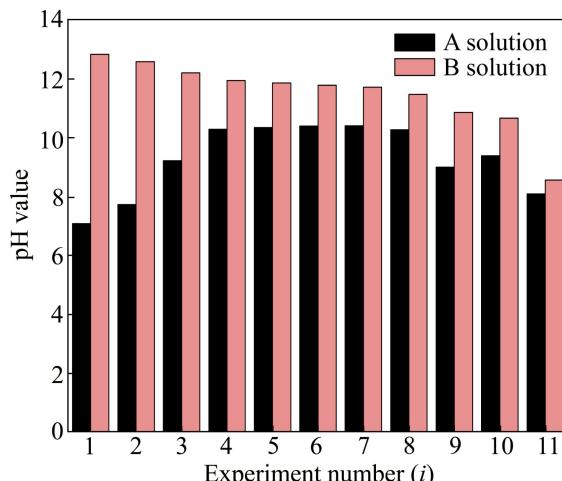
图 5 $\text{pH}_{(A_i)}$ 和 $\text{pH}_{(B_i)}$ 的关系

Fig. 5 Relationship between $\text{pH}_{(A_i)}$ and $\text{pH}_{(B_i)}$

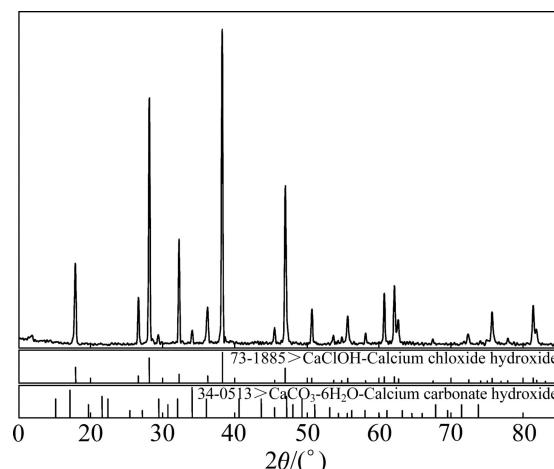


图 6 结晶物的 XRD 谱

Fig. 6 XRD pattern of crystal

如图 6 所示, 结晶物中主要含 CaClOH 和 $\text{CaCO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 两种固相。 $\text{CaCO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是由于实验中石灰水与空气接触, 原理如式(13)所示。据文献报道^[15-17], CaClOH 的生成原理如式(14)所示:

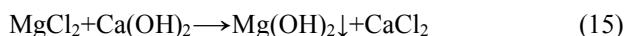


因此, 当氯化钙母液浓度大于 2.57 mol/L 时, 该母液不适合配制石灰水, 因为会生成碱式氯化钙(CaClOH), 造成氢氧化钙的损失和成本的提高, 同时

也会降低产物氢氧化镁的纯度。此时,由图3可知,当 $c(\text{Ca}^{2+})=2.57$ 时,B溶液pH值为10.81。

3.5 氯化钙母液循环次数的计算

从制备氢氧化镁反应所需pH值考虑,氯化钙母液浓度低于3.78 mol/L即可配制石灰水。但由于氯化钙母液浓度过高会与氢氧化钙生成碱式氯酸钙,造成氢氧化钙的损失,所以从成本上考虑,当氯化钙母液浓度大于2.57 mol/L时,即不能配制石灰水。



石灰法制备氢氧化镁原理如式(15)所示。假设第一次反应时石灰水浓度为0.0195 mol/L,氢氧化钙与氯化镁添加量按照1:1进行。原料为5 mL的95 g/L MgCl_2 溶液,1 L的0.0195 mol/L石灰水。反应完成后母液氯化钙浓度为0.0194 mol/L。假设反应母液无损失,每次得到1.005 L反应母液,配制石灰水后为1.005 L,取1 L参与下一次循环。通过计算,可知反应母液可以循环132次。

3 结论

1) 25 °C时, $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系需经2 h达到平衡。

2) 25 °C时, $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中氢氧化钙浓度随着氯化钙浓度的升高而降低,利用德拜休克尔极限定律计算氯化钙浓度与氢氧化钙浓度的关系,发现实验值和计算值符合。

3) 25 °C时, $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中氯化钙浓度小于3.78 mol/L时,溶液pH值>10.4。

4) 25 °C时, $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中氯化钙母液浓度小于2.57 mol/L时,有 CaClOH 相生成。

5) 从成本综合考虑,确定氯化钙母液浓度小于2.57 mol/L,pH值大于10.81时,才能用于配制石灰水;根据反应简化模型,理论上氯化钙母液可以循环配制石灰水132次。

REFERENCES

- [1] 徐旺生,张翼.新型无机阻燃剂的研究进展[J].江苏化工,2002,30(4): 20-22.
XU Wang-sheng, ZHANG Yi. Research progress of novel inorganic fire retardant agent [J]. Jiangsu Chemical Industry, 2002, 30(4): 20-22.
- [2] KIM S. Flame retardancy and smoke suppression of magnesium hydroxide filled polyethylene [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2003, 41(9): 936-944.
- [3] HORNSBY P, WANG J, ROTHON R, JACKSON G, WILKINSON G, COSSICK K. Thermal decomposition behaviour of polyamide fire-retardant compositions containing magnesium hydroxide filler [J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 51(3): 235-249.
- [4] 郭如新.氢氧化镁在工业废水处理中的应用[J].工业水处理,2000,20(2): 1-4.
GUO Ru-xin. The applications of magnesium hydroxide to industrial wastewater treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2000, 20(2): 1-4.
- [5] 郭如新.镁剂在烟气脱硫领域中的应用[J].海湖盐与化工,2003,32(3): 8-11.
GUO Ru-xin. Magnesium-agents and its application to flue gas desulfurization [J]. Sea-Lake Salt & Chemical Industry, 2003, 32(3): 8-11.
- [6] 魏炳举,张万峰.一种极具发展前景的镁系产品—氢氧化镁[J].海湖盐与化工,2003,32(1): 26-29.
WEI Bing-ju, ZHANG Wan-feng. A king of development prospect magnesium product-magnesium hydroxide [J]. Sea-Lake Salt & Chemical Industry, 2003, 32(1): 26-29.
- [7] 宋彦梅,衣守志.氢氧化镁的生产及应用技术进展[J].海湖盐与化工,2006,35(2): 15-20.
SONG Yan-mei, YI Shou-zhi. Progress on the production and application of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [J]. Sea-Lake Salt & Chemical Industry, 2006, 35(2): 15-20.
- [8] 王兰君.石灰法生产氢氧化镁工艺研究[J].盐业与化工,2010,39(6): 19-23.
WANG Lan-jun. Study on the craft of magnesium hydroxide by lime method [J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2010, 39(6): 19-23.
- [9] 李亚红,高世扬,宋彭生,夏树屏.Pitzer混合参数对 $\text{HCl-NaCl-H}_2\text{O}$ 体系溶解度预测的影响[J].物理化学学报,2001,17(1): 91-94.
LI Ya-hong, GAO Shi-yang, SONG Peng-sheng, XIA Shu-ping. Effects of pitzer mixing parameters on the solubility prediction of the phase system $\text{HCl-NaCl-H}_2\text{O}$ [J]. Acta Phys Chim Sin, 2001, 17(1): 91-94.
- [10] 刘光启,马连湘,刘杰.化学化工物性手册(无机卷)[M].北京:化学工业出版社,2002.
LIU Guang-qi, MA Lian-xiang, LIU Jie. Physical property of chemistry & chemical engineering handbook (Inorganic volume) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [11] 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 Yun-bin, XIE Tao, GAO Ying-min. Handbook of physical chemistry [M]. Shanghai: Science & Technology Press of Shanghai, 1985.
- [12] 李秋菊, 刘华彦, 卢晗锋, 郑敏珠, 谢晶, 陈银飞. pH值对氢氧化镁晶体生长的影响[J]. 过程工程学报, 2007, 25(4): 609–611.
LI Qiu-ju, LIU Hua-yan, LU Han-feng, ZHANG Min-zhu, XIE Jing, CHEN Yin-fei. Effects of pH on the growth of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ crystals [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2007, 25(4): 609–611.
- [13] PHILLIPS V A, KOLBE J L, OPPERHAUSER H. Effect of pH on the growth of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ crystals in an aqueous environment at 60 °C [J]. Journal of Crystal Growth, 1977, 41(2): 228–234.
- [14] 高春娟, 张雨山, 黄西平, 蔡荣华. 浓海水-钙法制取氢氧化镁工艺研究[J]. 盐业与化工, 2011, 40(1): 5–7.
GAO Chun-juan, ZHANG Yu-shan, HUANG Xi-ping, CAI Rong-hua. Study on producing magnesium hydroxide by concentrated seawater-calcium method [J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2011, 40(1): 5–7.
- [15] ALLAL K M, DOLIGNIER J C, MARTIN G. Determination of thermodynamical data of calcium hydroxichloride [J]. Revue de l'Institut Francais du Petrole, 1997, 52(Compendex): 361–368.
- [16] ALLAL K M, DOLIGNIER J C, MARTIN G. Determination of the residence time distribution of solid particles by a photometric method [J]. Chemical Engineering Research and Design, 1998, 76(5): 643–648.
- [17] ALLAL K M, DOLIGNIER J C, MARTIN G. Reaction mechanism of calcium hydroxide with gaseous hydrogen chloride [J]. Revue de l'Institut Francais du Petrole, 1998, 53(Compendex): 871–880.

(编辑 何学锋)