

粉煤灰酸浸液中 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系的 离子结构研究

张晗阳^{1,2}, 胡宪伟^{1,2}, 康红光^{1,2}, 郭瑞东^{1,2}, Muhammad Murtadho^{1,2},
严枫云^{1,2}, 杨酉坚^{1,2}, 王耀武^{1,2}, 王兆文^{1,2}

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要:粉煤灰盐酸法制备氧化铝是具有重要工业应用潜力的工艺之一,研究粉煤灰酸浸液的离子结构对于该工艺中的除铁工序具有重要意义。将热力学算法、量子化学计算方法和 Raman 光谱法相结合,研究了在 pH 分别为 1.0、1.5、2.0 条件下,粉煤灰盐酸浸出液中 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系的离子结构。结果表明:在 pH=1.0 时,体系中 Fe 和 Al 配合离子主要以 $[\text{FeCl}]^+$ 、 $[\text{FeCl}_2]^+$ 、 $[\text{AlCl}]^{2+}$ 等形式存在;在 pH 升至 1.5 和 2.0 时,体系中 $[\text{FeCl}]^+$ 、 $[\text{FeCl}_2]^+$ 、 $[\text{AlCl}]^{2+}$ 向水解产物 $[\text{FeOH}]^+$ 、 $[\text{FeOH}]^{2+}$ 、 $[\text{AlOH}]^{2+}$ 等羟基配体转变;波函数分析结果表明,在低 pH 下,由于氯离子因浓度较高而占据优势,使得氯化物配合物更稳定;随 pH 升高,氢氧根离子浓度升高,同时高配位羟基配合物因具备更高的金属-氧键级与更低的吉布斯自由能,其形成过程变得更加容易。

关键词:氧化铝;粉煤灰;配合离子;拉曼光谱;量子化学计算

中图分类号: TF803.21; TF821

文献标识码: A

文章编号: 1009-2617(2025)04-0440-08

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2025.04.002

粉煤灰是火力发电厂在燃烧煤粉过程中产生的固体废弃物,年排放量已超 7.8 亿 t^[1]。目前,国内粉煤灰综合利用率不高,仅为 70% 左右。随着国家绿色发展理念和“双碳”战略的稳步推进,如何实现粉煤灰的高附加值回收利用日益受到关注^[2]。

高铝粉煤灰中含有大量含铝矿物,因此以其为原料生产氧化铝,可以缓解国内氧化铝的供需矛盾,具有一定战略意义^[3]。盐酸浸出法是粉煤灰制备氧化铝的重要工艺之一,粉煤灰中 Fe 含量较高,因此 Fe 会以 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 形式进入酸浸液中,并伴随 Al^{3+} 一同进入结晶工序,使产品纯度降低。因此,若要获得符合工业纯度要求的氧化铝,铝、铁离子分离是关键^[4-5]。

铝、铁离子在酸浸液中主要以配合离子形式存在,因此探讨配合离子的存在形式对于优化除

铁工序至关重要。Raman 光谱法能够有效识别水溶液中金属离子的配合状态及配位结构^[6],现有研究多针对简单体系,难以反映实际浸出液中复杂的多离子之间的相互作用^[7]。因此探索高浓度、多组分浸出液体系中金属离子的配位效应,特别是不同金属离子间的竞争与协同效应,对于理解实际体系性质和优化工艺流程至关重要^[8]。将量子化学计算方法与 Raman 光谱法相结合,能够从理论和试验 2 个层面有效揭示水溶液中离子的微观结构^[9]。在水溶液化学研究中,理解金属离子与配体之间的配位平衡至关重要,而专业的化学平衡计算软件(如 Hydra、Medusa)能为模拟和预测离子存在形式提供有力支持。在此基础上,将 Raman 光谱法与热力学算法、量子化学计算方法相结合,分析研究了粉煤灰酸浸液中 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系在不同

收稿日期:2025-02-27

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52341402);教育部中央高校基本科研业务费资助项目(N2225045)。

第一作者简介:张晗阳(1998—),男,硕士研究生,主要研究方向为水溶液电化学。

通信作者简介:胡宪伟(1981—),男,博士,教授,主要研究方向为铝电解。E-mail:huxw@smm.neu.edu.cn。

pH 下的离子结构变化情况,以期优化粉煤灰盐酸法生产氧化铝工艺中铝、铁离子分离工序提供理论基础。

1 试验部分

1.1 试剂与材料

参照神华准能开发有限公司盐酸浸出液成分和 pH 范围,分别配制 3 个不同 pH 条件下、氯化铝、氯化铁和氯化亚铁质量比约为 33.85 : 1 : 1 的模拟溶液。使用 PHS-25 型 pH 计和盐酸(国药集团化学试剂有限公司,37%)调节溶液 pH 至 1.0、1.5、2.0(误差小于 ± 0.03),配制氯化铝、氯化亚铁和氯化铁质量浓度分别为 220、6.5 和 6.5 g/L 的混合溶液,以模拟粉煤灰酸浸液中的 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系。

1.2 热力学计算

通过 Hydra 软件在水化学平衡常数数据库选择铝、铁、氯元素,确定 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系中的配合离子组成;使用 Medusa 软件按照试验中混合溶液的配料比设定 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cl^- 浓度分别为 0.04、0.051、1.65、5.16 mol/L, pH 为 1.0 ~ 12.0;计算并绘制 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系平衡态离子浓度构成图,为后续量子化学计算提供依据。

1.3 量子化学计算

在 Molclus 程序中使用 B3LYP/6-31+G* 的计算级别对上述 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系的热力学计算所得的离子团进行构型搜索,得到用于 Gaussian 计算任务的初始结构;再在 GaussianView 程序中使用更高的计算级别 B3LYP/6-311+G* 对上述得到的初始结构进行几何优化^[10];之后将优化好的结构在相同计算级别下进行振动分析,以计算其 Raman 光谱,同时根据振动分析结果检验有无虚频,以验证该结构是否稳定;然后将振动分析的输出文件载入 Multiwfn 程序中^[11],得到各配合离子团的静电荷、键级,并绘制计算 Raman 光谱;最后使用 revDSD-PBEP86-D3(BJ)/ma-def2-TZVP 的计算级别对优化后的结构进行精确单点能计算,将振动分析的输出文件载入 Shermo 程序中,得到各配合离子团在 298 K 下的自由能热校正量。

1.4 Raman 光谱表征

采用 Horiba Jobin-Yvon 公司 LabRAM OdysseyTM Raman 显微共焦 Raman 光谱仪检测不同体系溶液中离子组成,使用 Kimon Koha He-Cd 激光器发射 325 nm 的入射激光,发射功率为 25 mW。入射光通过 Olympus UV 型物镜 (10×0.25 ,工作距离为 14.9 mm)聚焦到样品表面上;使用 2 400 刻线/mm 光栅进行分光;狭缝宽度为 300 μm ;积分时间为 40 s,积分次数为 2;扫描 Raman 位移范围 200 ~ 1 000 cm^{-1} 。所有的 Raman 光谱数据通过 NGSlabspec 软件进行去基线处理,用 Origin 软件对去基线后的光谱进行反卷积和光谱拟合。

2 试验结果与讨论

2.1 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系热力学平衡态离子分布

图 1 是采用 Hydra 和 Medusa 计算得到的 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的离子浓度平衡图。可以看出:当 pH 在 1 ~ 2 范围内,Fe 元素在溶液中的配合离子团存在形式有 $[\text{FeCl}]^+$ 、 $[\text{FeCl}]^{2+}$ 、 $[\text{FeCl}_2]^+$ 、 $[\text{FeCl}_4]^-$ 、 $[\text{FeOH}]^+$ 、 $[\text{FeOH}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$;Al 元素在溶液中的配合离子团存在形式有 $[\text{AlCl}]^{2+}$ 、 $[\text{AlOH}]^{2+}$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ 。

2.2 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系量子化学计算

通过 Gaussian09 对 Medusa 计算结果中可能存在的配合离子团进行结构优化,获得各离子团的最优结构,结果如图 2 所示。可以看出:优化后的 $[\text{AlOH}]^{2+}$ 、 $[\text{FeOH}]^{2+}$ 属于 C_s 点群结构,优化后的 $[\text{AlCl}]^{2+}$ 、 $[\text{FeCl}]^{2+}$ 属于 $\text{C}_{1\text{fv}}$ 点群结构,优化后的 $[\text{AlCl}_2]^+$ 、 $[\text{FeCl}]^+$ 、 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ 属于 C_1 点群结构,优化后的 $[\text{FeCl}_2]^+$ 属于 $\text{D}_{1\text{fh}}$ 点群结构。

图 2 中各离子团最优结构的 Raman 光谱如图 3 所示。由于计算过程中未考虑非谐振效应和理论方法的误差,需对计算所得光谱峰位进行校正,校正系数的选取与计算方法和计算基组有关,试验选用的校正系数为 0.968^[12]。

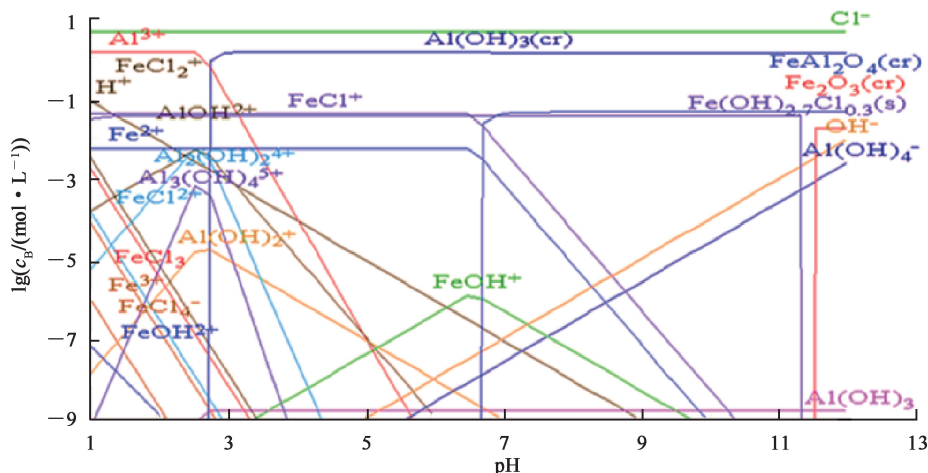


图 1 AlCl₃-FeCl₃-FeCl₂-HCl-H₂O 体系平衡态离子浓度

Fig. 1 Equilibrium ions concentration diagram for AlCl₃-FeCl₃-FeCl₂-HCl-H₂O system



图 2 各离子团优化所得构型

Fig. 2 Optimized configuration of various ion cluster

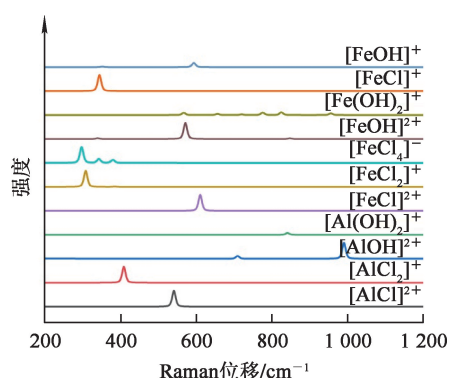


图 3 各离子团最优结构的 Raman 光谱

Fig. 3 Raman spectra of optimal structures of various ion clusters

2.3 AlCl₃-FeCl₃-FeCl₂-HCl-H₂O 体系及其子体系的 Raman 光谱分析

2.3.1 AlCl₃-HCl-H₂O 体系

不同 pH 下 AlCl₃-HCl-H₂O 体系的 Raman

光谱如图 4 所示。可以看出：在 Raman 位移为 401、515、702、824 cm⁻¹ 处出现了特征峰，通过与图 3 所示的不同配合离子团计算的 Raman 光谱对比，得出特征峰归属，结果见表 1。

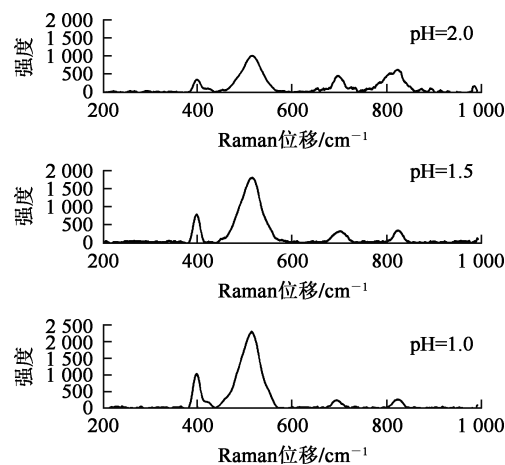


图 4 AlCl₃-HCl-H₂O 体系的 Raman 光谱

Fig. 4 Raman spectra of AlCl₃-HCl-H₂O system

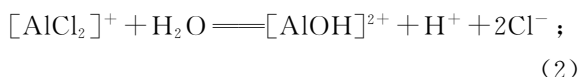
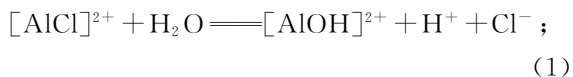
表 1 AlCl₃-HCl-H₂O 体系的 Raman 特征峰的 Raman 位移及归属

Table 1 Raman shift values and attribution of Raman characteristic peaks of AlCl₃-HCl-H₂O system

特征峰的 Raman 位移/cm ⁻¹	配合离子团
401	[AlCl ₂] ⁺
515	[AlCl] ²⁺
702	[AlOH] ²⁺
824	[Al(OH) ₂] ⁺

如图 4 所示，当 pH 由 1.0 升至 2.0 时，[AlCl]²⁺、[AlCl₂]⁺ 峰强度减弱，[AlOH]²⁺、

[Al(OH)₂]⁺ 峰强度增强,表明[AlCl]²⁺、[AlCl₂]⁺ 相对含量降低,[Al(OH)₂]⁺ 相对含量升高。这是由于 pH 升高加速了 [AlCl]²⁺、[AlCl₂]⁺ 水解生成 [AlOH]²⁺,以及[AlOH]²⁺ 水解生成[Al(OH)₂]⁺。化学反应方程式分别如式(1)~(3)所示。



这表明:在低 pH 下,AlCl₃-HCl-H₂O 中氯化物配合物占主导;而在较高 pH 下,氢氧化物逐渐取代氯化物成为主要产物。

2.3.2 FeCl₃-HCl-H₂O 体系

不同 pH 下 FeCl₃-HCl-H₂O 体系的 Raman 光谱如图 5 所示。可以看出:在 Raman 位移为 272、316、579、810 cm⁻¹ 处出现了特征峰,根据前人的研究结果^[13],并通过与图 3 所示的不同配合离子团的计算 Raman 光谱对比,得出特征峰归属,结果见表 2。

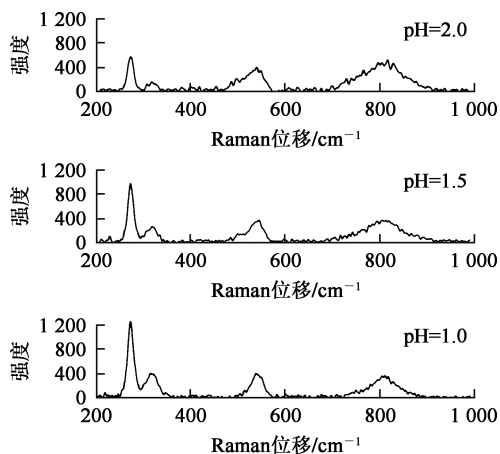


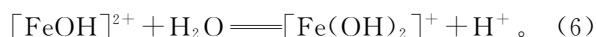
图 5 FeCl₃-HCl-H₂O 体系的 Raman 光谱
Fig. 5 Raman spectra of FeCl₃-HCl-H₂O system

表 2 FeCl₃-HCl-H₂O 体系 Raman 特征峰的 Raman 位移及归属

Table 2 Raman shift values and attribution of Raman characteristic peaks of FeCl₃-HCl-H₂O system

特征峰的 Raman 位移/cm ⁻¹	配合离子团
272	[FeCl ₄] ⁻
316	[FeCl ₂] ⁺
579	[FeOH] ²⁺
810	[Fe(OH) ₂] ⁺

由图 5 可知:pH 由 1.0 升至 2.0 时,[FeCl₄]⁻、[FeCl₂]⁺ 峰强度减弱,[FeOH]²⁺、[Fe(OH)₂]⁺ 峰强度增强,表明 [FeCl₄]⁻、[FeCl₂]⁺ 相对含量降低,而 [FeOH]²⁺、[Fe(OH)₂]⁺ 相对含量增加。这种变化是由于 pH 升高导致溶液中氢离子浓度降低,从而促进了 [FeCl₄]⁻、[FeCl₂]⁺ 的水解。[Fe]³⁺ 比 [Al]³⁺ 的荷径比更大,因此更易水解。随 pH 升高,溶液中氢氧根离子浓度增加,促进了 [FeCl₄]⁻、[FeCl₂]⁺ 的逐级水解,首先生成 [FeOH]²⁺,之后进一步水解生成 [Fe(OH)₂]⁺。这一系列水解反应使得原本的氯配位配合物逐渐被羟基配位配合物所取代,从而导致 Raman 峰强度变化。各级水解反应的化学反应方程式如式(4)~(6)所示。



2.3.3 FeCl₂-HCl-H₂O 体系

不同 pH 下 FeCl₂-HCl-H₂O 体系的 Raman 光谱如图 6 所示。可以看出:在 Raman 位移为 329、665 cm⁻¹ 处出现了特征峰,通过与图 3 所示的不同配合离子团的计算 Raman 光谱对比,得到特征峰归属,结果见表 3。

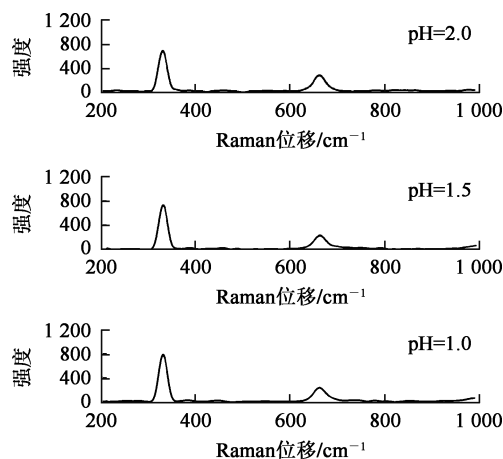
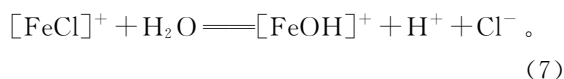


图 6 FeCl₂-HCl-H₂O 体系的 Raman 光谱
Fig. 6 Raman spectra of FeCl₂-HCl-H₂O system

表 3 FeCl₂-HCl-H₂O 体系 Raman 特征峰的 Raman 位移及归属
Table 3 Raman shift values and attribution of Raman characteristic peaks in FeCl₂-HCl-H₂O system

特征峰的 Raman 位移/cm ⁻¹	配合离子团
329	[FeCl] ⁺
665	[FeOH] ⁺

由图 6 可知: pH 由 1.0 升至 2.0 时, $[\text{FeCl}]^+$ 峰强度略微减弱, $[\text{FeOH}]^+$ 峰强度略微增强, 表明 $[\text{FeCl}]^+$ 相对含量略微降低, 而 $[\text{FeOH}]^+$ 相对含量略微增加。这种变化是由于 pH 升高导致溶液中氢离子浓度降低。 $[\text{FeCl}]^+$ 在酸性水溶液中水解程度虽较低, 但随 pH 升高, 溶液中氢氧根离子浓度升高, 加速了 $[\text{FeCl}]^+$ 水解生成 $[\text{FeOH}]^+$, 化学反应方程式如式(7)所示。



2.3.4 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系

不同 pH 下 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系的 Raman 光谱如图 7(a) 所示。可以看出: 在 $300\sim 660\text{ cm}^{-1}$ 和 $660\sim 820\text{ cm}^{-1}$ 区间出现了特征峰, 这 2 个峰在形态上具有不对称性, 推断是由多个特征峰包络而成的。

用 Gaussian-Lorentzian 加权函数对这 2 个包络峰进行反卷积分析, 结果如图 7(b) 所示。可以看出: $300\sim 680\text{ cm}^{-1}$ 区间的宽峰由 5 个 Raman 光谱峰组成; $680\sim 820\text{ cm}^{-1}$ 区间的宽峰由 2 个 Raman 光谱峰组成; 与图 3 对比可知,

位于 $310, 325, 406, 501, 579, 650, 712, 770\text{ cm}^{-1}$ 处的 Raman 特征峰分别属于 $[\text{FeCl}_2]^+$ 、 $[\text{FeCl}]^+$ 、 $[\text{AlCl}_2]^+$ 、 $[\text{AlCl}]^{2+}$ 、 $[\text{FeOH}]^{2+}$ 、 $[\text{FeOH}]^+$ 、 $[\text{AlOH}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ 配合离子团。与上述 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 二元体系分析结果对比可知: $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 四元体系中 $[\text{FeCl}]^+$ 、 $[\text{FeCl}_2]^+$ 、 $[\text{AlCl}_2]^+$ 、 $[\text{AlCl}]^{2+}$ 、 $[\text{FeOH}]^+$ 、 $[\text{FeOH}]^{2+}$ 、 $[\text{AlOH}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ 的 Raman 特征峰仍存在; $[\text{FeCl}_4]^-$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ 的 Raman 特征峰消失, 说明 Fe 和 Al 的配合物存在相互影响和竞争配位关系。

由图 7(b) 还可看出: $300\sim 660\text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰主要对应 $\text{Fe}(\text{III})\text{-Cl}$ 、 $\text{Fe}(\text{II})\text{-Cl}$ 、 Al-Cl 键的振动; $660\sim 820\text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰主要对应 $\text{Fe}(\text{III})\text{-OH}$ 、 $\text{Fe}(\text{II})\text{-OH}$ 、 Al-OH 键的振动; 随 pH 升高, $300\sim 660\text{ cm}^{-1}$ 范围内的特征峰强度均逐渐减弱, $660\sim 820\text{ cm}^{-1}$ 范围内的特征峰强度均逐渐增强, 表明 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 的配位方式逐渐向水解产物转变, 生成更多羟基配体的配合离子。这说明溶液 pH 的改变对 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的配位结构影响较为显著。

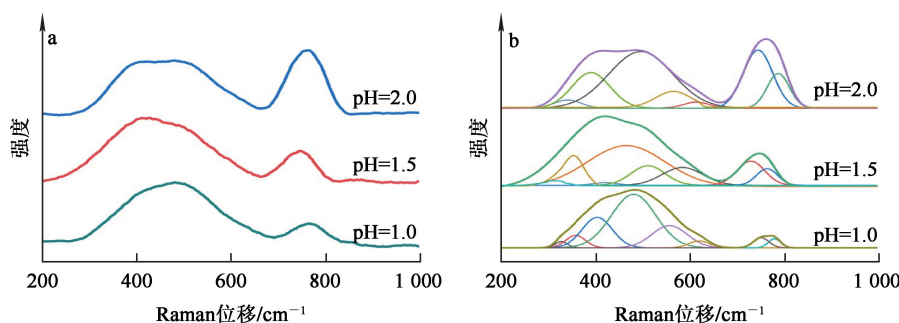


图 7 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系的 Raman 光谱 (a) 及 Raman 光谱图特征峰反卷积分析 (b)
Fig. 7 Raman spectra (a) and deconvolution analysis of characteristic Raman peaks (b) of $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ system

2.4 波函数分析

为深入理解 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系中不同离子的结构、稳定性、相互作用和反应活性, 采用密度泛函理论(DFT)方法对体系中离子团簇进行键级分析和静电荷分析。根据这些计算结果, 能从化学键和电荷分布的角度理解不同离子的特性。

2.4.1 键级分析

为对比 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系各

配合离子中不同键之间的强弱, 使用 Mayer 键级法对各配合离子进行键级分析, 结果见表 4。

为对比 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系各配合离子的热力学稳定性, 利用热力学计算软件和吉布斯自由能的计算公式(式(8))进行计算, 结果见表 5。

$$G(T) = G_{\text{corr}}(T) + \epsilon_{\text{ele}} \quad (8)$$

式中: $G(T)$ —结构在某一温度下的吉布斯自由

能, kJ/mol ; $G_{\text{corr}}(T)$ —结构在某一温度下的自由能校正量, kJ/mol ; ϵ_{ele} —结构在气相下的精确单点能, kJ/mol 。

表 4 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 系中配合离子团的键级分析

Table 4 Bond order analysis of complex ions in $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ system

配合离子团	键	键级
$[\text{AlCl}]^{2+}$	1Al-2Cl	1.842
	1Al-2Cl	1.792
$[\text{AlCl}_2]^+$	1Al-3Cl	1.792
	2Cl-3Cl	0.267
$[\text{AlOH}]^{2+}$	1O-2H	0.673
	1O-3Al	1.069
$[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$	1Al-2O	1.109
	1Al-4O	1.109
	2O-3H	0.677
	2O-4O	-0.138
	4O-5H	0.677
$[\text{FeCl}_2]^+$	1Fe-2Cl	1.494
	1Fe-3Cl	1.494
	2Cl-3Cl	0.357
$[\text{FeOH}]^{2+}$	1Fe-2O	0.299
	2O-3H	0.644
$[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$	1Fe-2O	1.095
	1Fe-3O	1.095
	2O-3O	0.105
	2O-4H	0.629
	3O-5H	0.629
$[\text{FeCl}]^+$	1Fe-2Cl	2.245
$[\text{FeOH}]^+$	1Fe-2O	1.636
	2O-3H	0.729

表 5 25 °C 下各配合离子团的吉布斯自由能
Table 5 Gibbs free energy of various complex ions at 25 °C

配合离子团	$\epsilon_{\text{ele}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$G_{\text{corr}}(T)/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$G(T)/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$[\text{AlCl}]^{2+}$	-1 840 816.231	-54.595	-1 840 870.826
$[\text{FeCl}]^+$	-4 522 388.927	-57.568	-4 522 446.495
$[\text{FeOH}]^{2+}$	-3 513 814.296	-35.055	-3 513 849.351
$[\text{FeOH}]^+$	-3 513 840.909	-30.959	-3 513 871.868
$[\text{AlOH}]^{2+}$	-832 215.558	-28.337	-832 243.895
$[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$	-1 033 002.344	8.302	-1 032 994.042
$[\text{FeCl}_2]^+$	-5 730 168.582	-67.449	-5 730 236.031
$[\text{AlCl}_2]^+$	-3 050 154.471	-56.077	-3 050 210.548
$[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$	-3 712 810.920	-11.906	-3 712 822.826

由表 4、5 可知: Al—Cl 键在该体系中具有较高的键级, 这表明铝离子与氯离子之间存在很强的相互作用, 且其吉布斯自由能显著低于羟基配合物, 因此氯配位铝配合物在较低 pH 下更稳定; 氯配位下铁的 Fe—Cl 键均弱于铝的 Al—Cl 键, 三价铁更易失去氯离子发生水解, 从而导致其水解程度高于铝; $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ 中 Fe—O 键的键级明显高于 $[\text{FeOH}]^{2+}$ 中 Fe—O 键的键级, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ 的吉布斯自由能低于 $[\text{FeOH}]^{2+}$; 同样, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ 中 Al—O 键的键级高于 $[\text{AlOH}]^{2+}$ 中 Al—O 键的键级, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ 的吉布斯自由能低于 $[\text{AlOH}]^{2+}$, 这表明 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ 更加稳定。这也解释了试验中 pH 升高时, $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ 、 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ 浓度增大的现象, 说明水解反应有利于形成更高羟基配位数的配合物^[14]。

2.4.2 静电荷分析

采用 ADCH 方法计算了 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系中各离子中 Al、Fe 原子的净电荷, 结果见表 6 中。

表 6 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 系中原子净电荷
Table 6 Atomic net charges in $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ system

配合离子团	原子种类	净电荷
$[\text{AlCl}]^{2+}$	Al	1.871 4
$[\text{AlCl}_2]^+$	Al	0.761 3
$[\text{AlOH}]^{2+}$	Al	2.078 6
$[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$	Al	1.078 5
$[\text{FeCl}_2]^+$	Fe	0.574
$[\text{FeOH}]^{2+}$	Fe	1.318 8
$[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$	Fe	0.763 6
$[\text{FeCl}]^+$	Fe	1.040 3
$[\text{FeOH}]^+$	Fe	1.237 7

由表 6 可知: 配体对金属中心原子电荷分布影响显著, 由此引起了配位键性质差异。Al 和 Fe 原子的净电荷值均低于其对应的理论价态, 表明 Al 和 Fe 与配体之间存在电子云共享, 配位键并非完全是离子键; 氢氧根离子作为配体时, 向 Al 和 Fe 提供更多的电子, 从而显著降低 Al 和 Fe 原子的净正电荷, 这表明氢氧根离子具有更强的供电子能力, 可有效降低 Al 和 Fe 原子的净正

电荷,从而更易形成稳定的羟基配位配合物。但实际配位过程中,配体间存在竞争关系,当 pH 较低且 Cl^- 浓度较高时,根据化学平衡原理和质量作用定律, Cl^- 凭借浓度优势与 OH^- 竞争 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 的配位活点,导致 pH 较低时溶液配合离子以氯化物配合物为主。

3 结论

采用 Raman 光谱法结合量子化学计算、热力学计算研究了 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系在 pH 为 1.0~2.0 范围内的离子结构变化,并采用波函数分析从键级分析和静电荷分析、热力学计算的角度对其结构变化的原因进行了解释和探讨,主要研究结论如下:

1) pH = 1.0 时,Fe 和 Al 元素主要以 $[\text{FeCl}]^+$ 、 $[\text{FeCl}_2]^+$ 、 $[\text{AlCl}]^{2+}$ 等氯化物配合离子形式存在;而在 pH 升至 2.0 过程中, $[\text{FeCl}]^+$ 、 $[\text{FeCl}_2]^+$ 、 $[\text{AlCl}]^{2+}$ 的配位结构向水解产物 $[\text{FeOH}]^+$ 、 $[\text{FeOH}]^{2+}$ 、 $[\text{AlOH}]^{2+}$ 等羟基配体转变。

2) Al—Cl 键的键级高于 Fe—Cl 键的键级,铝的氯配合物吉布斯自由能显著低于其羟基配合物,导致铝的氯配合物在低 pH 下更稳定;与单核羟基配合物相比,高配位数的金属羟基配合物的 Al—O、Fe—O 键的键级更高,吉布斯自由能更低,相互作用更强,稳定性更好,水解也更易生成高羟基配位产物。

3) 配体类型会显著影响金属中心原子的电荷分布。氢氧根离子作为强电子供体,能够有效降低金属原子的净电荷,有利于形成更稳定的羟基配位配合物。但实际配位过程中配体间存在竞争关系, Cl^- 因浓度较高占据优势,因此会与 OH^- 竞争金属中心离子的配位活点,导致 pH 较低时溶液配合离子以氯化物配合物为主。

本研究明确了 $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系在不同 pH 条件下配合离子的转变规律与配位特性,可为后续盐酸法生产氧化铝过程中铝、铁分离工序优化提供理论依据。与前人研究相比,本研究更聚焦于特定多元体系中配体竞争及 pH 对 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 配位结构的影响机制,为粉煤灰酸浸液铝铁分离技术提供了更具针对性的理论支撑。但本研究尚未完全解决工业实际场景中少量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等复杂杂质对配位平衡的影响等

问题,后续还需结合实际工况对其他杂质离子的影响进行深入探究,以进一步提升研究对工业化除铁工艺的指导价值。

参考文献:

- [1] 杨旭,胡博,王涛,等.复配硅酸盐-硫铝酸盐水泥煤基固废注浆材料性能研究[J].矿业研究与开发,2025,45(4):181-188.
YANG Xu, HU Bo, WANG Tao, et al. Study on the performance of coal-based solid waste grouting materials for compound silicate-sulfoaluminate cement [J]. Mining Research and Development, 2025, 45(4): 181-188.
- [2] 武飞乐,李世春.粉煤灰中铝、镓、锂回收技术研究进展[J].中国有色冶金,2023,52(2):116-125.
WU Feile, LI Shichun. Research progress of aluminum, gallium and lithium recovery technologies for fly ash [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2023, 52(2): 116-125.
- [3] 朱辉,谢贤,李博琦,等.从粉煤灰中提取氧化铝技术进展[J].矿产保护与利用,2020,40(6):155-161.
ZHU Hui, XIE Xian, LI Boqi, et al. Current situation of alumina extraction from fly ash [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(6): 155-161.
- [4] 朱福星.一步酸溶法提取粉煤灰中氧化铝生产废水处理技术研究[J].化工设计通讯,2021,47(10):5-6.
ZHU Fuxing. Study on wastewater treatment technology of alumina production from fly ash by one-step acid dissolution [J]. Chemical Engineering Design Communications, 2021, 47(10): 5-6.
- [5] 高斐.盐酸法高铝粉煤灰制取氧化铝工艺技术[J].化学工程与装备,2020(4):24-25.
GAO Fei. Hydrochloric acid leaching process for alumina extraction from high-alumina fly ash [J]. Chemical Engineering and Equipment, 2020(4): 24-25.
- [6] HITOSHI K N, JIRO H S. A Raman study of aqueous KOH solution in glassy state [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1985, 58(9): 2701-2702.
- [7] 杨丹,徐文艺. $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系和 $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系配合物 Raman 光谱研究与溶液 Raman 定量分析探索 [J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(10): 2742-2746.
YANG Dan, XU Wenyi. Raman spectroscopic study of the complex and quantitative analysis in the system $\text{CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(10): 2742-2746.
- [8] RUDOLPH W W. Raman spectroscopic studies of scandium(III) hydration in aqueous solution-about the first hydration sphere of $\text{Sc}(\text{III})$ in solution [J]. Zeitschrift Für Physikalische Chemie, 2000, 214(2): 2000.
- [9] SHAO J Z, LIU X Y, MAKAROV S V, et al. TDO structure investigation in aqueous solution by TOF-MS, UV, Raman and quantum chemistry calculations [J]. Journal of

- Sulfur Chemistry, 2019, 40(4):426-434.
- [10] CLARK T, CHANDRASEKHAR J, SPITZNAGEL G W, et al. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations: III the 3-21+G basis set for first-row elements, Li-F[J]. Journal of Computational Chemistry, 1983, 4(3):294-301.
- [11] LU T, CHEN F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. Journal of Computational Chemistry: Organic, Inorganic, Physical, Biological, 2012, 33(5):580-592.
- [12] MERRICK J, MORAN D, RADOM L. An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors[J]. The Journal of Physical Chemistry: A, 2007, 111(45):11683-11700.
- [13] AVERY J S, BURBRIDGE C D, GOODGAME D M L. Raman spectra of tetrahalo-anions of Fe III, Mn II, Fe II, Cu II and Zn II[J]. Spectrochimica Acta Part A, 1968, 24(11):1721-1726.
- [14] ESMAEILBEIG M A, KHORRAM M, AYATOLLAHI S, et al. On the hydrolysis of iron ions: DFT-based molecular dynamics perspective[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 15(13):142-148.

Ionic Structure of $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ System in Acid Leaching Solution of Fly Ash

ZHANG Hanyang^{1,2}, HU Xianwei^{1,2}, KANG Hongguang^{1,2}, GUO Ruidong^{1,2}, MUHAMMAD Murtadho^{1,2},
YAN Fengyun^{1,2}, YANG Youjian^{1,2}, WANG Yaowu^{1,2}, WANG Zhaowen^{1,2}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
2. Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral Resources,
Ministry of Education, Shenyang 110819, China)

Abstract: Preparation of alumina from fly ash by hydrochloric acid method is one of the processes with significant industrial application potential. Therefore, studying the ionic structure in acid leaching solution of fly ash is of great significance for iron removal process in the method. The ionic structure of the $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3\text{-FeCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ system in hydrochloric acid leaching solution of fly ash at pH values of 1.0, 1.5, and 2.0 was investigated by combining thermodynamic calculation, quantum chemical calculation, and Raman spectroscopy. The results show that at pH = 1.0, the main forms of Fe and Al complex ions in the system are $[\text{FeCl}]^+$, $[\text{FeCl}_2]^+$ and $[\text{AlCl}]^{2+}$; when the pH rises to 1.5 and 2.0, $[\text{FeCl}]^+$, $[\text{FeCl}_2]^+$ and $[\text{AlCl}]^{2+}$ transform into hydrolysis products such as $[\text{FeOH}]^+$, $[\text{FeOH}]^{2+}$ and $[\text{AlOH}]^{2+}$ with hydroxyl ligands. The wave function analysis results indicate that at low pH, due to the high concentration of chloride ions, the chloride complexes are more stable. As the pH increases, the concentration of hydroxide ions increases, and the formation of high-coordination hydroxyl complexes becomes easier due to their higher metal-oxygen bond order and lower Gibbs free energy.

Key words: alumina; fly ash; complex ion; Raman spectroscopy; quantum chemical calculations