

锂盐水溶液的热力学性质研究*

于养信 陆九芳 李以圭

(清华大学华工系, 北京 100084)

摘要 本文用 Meissner 公式、Bromley 公式、Chen 公式、Pitzer 公式及经作者改进的平均球近似(MSA)方法对锂盐水溶液(最大浓度达 20mol/kg)的离子平均活度系数进行了计算和比较,结果表明改进后的 MSA 方法的计算精度最高。另外,本文还应用改进的 MSA 法,使用由单一电解质水溶液离子平均活度系数得到的参数,不用任何混合参数,预测了 298.15K 时 $\text{LiCl}+\text{Li}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{LiCl}+\text{KCl}$ 水溶液的等温溶解度图,其结果与文献实验值基本一致。

关键词 锂盐水溶液 MSA 方法 活度系数 溶解度

1. 前言

在天然卤水中,尤其是在盐湖卤水中,含有丰富的锂,它与碱金属或碱土金属的氯化物和硫酸盐构成复杂的多组份电解质水溶液体系。大多数锂盐在水中的溶解度较大,其饱和溶液的浓度较高,而一般的电解质溶液理论仅适用于浓度较小的溶液(通常小于 6mol/kg),这就给锂盐溶解度的预测带来了一定的困难。本文使用四种当今应用较广的电解质溶液理论(Meissner 公式、Brcmley 公式、Chen 公式和 Pitzer 公式)和经作者改进的平均球近似(mean spherical approximation,简称 MSA)方法^[1,2],对锂盐水溶液的离子平均活度系数进行了计算与比较,检验了各种公式的适用性;同时,选择了最优的理论对含锂盐湖体系中的三元体系 $\text{LiCl}+\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiCl}+\text{KCl}+\text{H}_2\text{O}$ 在 298.15K 下的等温溶解度进行了预测,为盐湖中锂资源的开发利用提供了热力学依据。

2. 电解质溶液理论

2.1 传统的电解质溶液理论

电解质溶液理论自 1923 年 Debye-Huckel 创始以来已有半个多世纪,在这期间许多学者先后提出了各种电解质溶液理论,但真正能广泛应用于计算高浓电解质水溶液的理论并不多。影响较大的半经验处理方法有 Meissner 公式^[3]、Bromley 公式^[1]、Chen^[5] 公式和 Pitzer^[6]。

2.2 改进的 MSA 方法

近年来应用统计力学研究电解质溶液的理论日益增多,其中以 MSA 最具有广阔的应用前景。MSA 是一种分布函数理论,它是求解 Ornstein-Zernike 积分方程的一种近似方法。O-Z 方法为

* 国家自然科学基金资助项目

$$h_{12}(r) = C_{12} + \rho \int C_{13}(r) h_{23}(r) dr \quad (1)$$

式中 $h(r)$ 和 $c(r)$ 分别表示总相关函数和直接相关函数, r 为粒子间距离, ρ 为数密度, 下标 1, 2, 3, 表示粒子。此方程的严格解尚有困难, 目前都是通过合理的简化而得到近似解, MSA 即是其中之一。对于电解质溶液的原始模型, MSA 的基本假定为

$$\begin{cases} g_{ij}(r) = 0 & r \leq \sigma_{ij} \\ C_{ij}(r) = -\beta z_i z_j e^2 / \epsilon r & r > \sigma_{ij} \end{cases} \quad (2)$$

式中 $g_{ij}(r)$ 为离子的径向分布函数; z 为电荷数; e 为质子电荷; ϵ 为介电常数; $\beta = 1/kT$, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度; $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$, σ_i 为离子 i 的硬球直径。由式(2), 通过 Fourier 变换便可由 O-Z 方程解出离子的径向分布函数, 进而求得其它热力学性质。电解质溶液中离子 i 的活度系数由下式求得:

$$\ln r_i = \ln r_i^{\text{elec}} + \ln r_i^{\text{hs}} \quad (3)$$

式中右端第一项为长程静电作用对离子活度系数的贡献, 即

$$\ln r_i^{\text{elec}} = \frac{\beta z_i e^2 M_i}{\epsilon} - \frac{P n \sigma_i}{4 \Delta} \left(1' a_i + \frac{\pi}{12 \Delta} \alpha^2 P_n \sigma_i^2 \right) \quad (4)$$

式中

$$\begin{aligned} \alpha^2 &= 4\pi\beta e^2 / \epsilon \\ \xi_n &= \frac{\pi}{6} \sum_{k=1}^N \rho_k \sigma_k^n \quad (n=0, 1, 2, 3) \\ \Delta &= 1 - \xi_3 \\ \rho_0 &= \frac{1}{\Omega} \sum_{k=1}^N \frac{\rho_k \sigma_k Z_k}{1 + 1' \sigma_k} \\ \Omega &= \frac{\alpha^2 (Z_i - \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_i^2 \rho_n)}{21' (1 + 1' \sigma_i)} \\ a_i &= \frac{\alpha^2 (Z_i - \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_i^2 \rho_n)}{21' (1 + 1' \sigma_i)} \\ M_i &= \frac{21' a_i / \alpha^2 - Z_i}{\sigma_i} \end{aligned}$$

式中 N 为离子种类数目; $1'$ 为屏蔽参数, 由下式求出

$$21' = \alpha \left\{ \sum_{k=1}^N \rho_k \left[\left(Z_k - \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_k^2 \rho_n \right) / (1 + 1' \sigma_k) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (5)$$

式(5)是关于 $1'$ 的高阶方程, 可以通过简单迭代求出, 迭代初值取 $1' = K/2$, 其中

$$K = \alpha \left(\sum_{k=1}^N \rho_k Z_k^2 \right)^{1/2}$$

式(3)中右端第二项为硬球作用对离子活度系数的贡献, 它由硬球状态方程求出

$$\ln r_i^{\text{hs}} = -\ln \Delta + \frac{\pi}{6} \frac{P^{\text{hs}} \sigma_i^3}{KT} + E + 3F^2 G - F^3 H \quad (6)$$

其中

$$E = \frac{3\xi_2\sigma_1 + 3\xi_1\sigma_1^2}{\Delta} + \frac{9}{2} \cdot \frac{\xi_2^2\sigma_1^2}{\Delta^2}$$

$$F = \frac{\xi_2\sigma_1}{\xi_3}$$

$$G = \ln\Delta + \frac{\xi_3}{\Delta} - \frac{\xi_3^2}{2\Delta^2}$$

$$H = 2\ln\Delta + \frac{\xi_3(2-\xi_3)}{\Delta}$$

式(6)中硬球压力 P^{hs} 为

$$P^{hs} = \frac{6kT}{\pi} \left[\frac{\xi_0}{\Delta} + \frac{3\xi_1\xi_2}{\Delta^2} + \frac{\xi_2^3(3-\xi_3)}{\Delta^3} \right] \quad (7)$$

由于阴离子水化作用很弱,所以阴离子直径采用固定值(一般取 Pauling 直径);而阳离子有效直径则采用由作者根据 Debye-Huckel 离子互吸理论而推出的公式计算^[1]。

$$\sigma_{M(x)} = \sigma_0 - \lambda_1 \frac{I_{MX}^Y}{1 + I_{MX}^Y} - \lambda_2 I_{MX}^2 \quad (8)$$

式中 σ_0 、 λ_1 和 λ_2 为阳离子有效直径参数; I_{MX} 为电解质 MX 的总离子强度, $I_{MX} = \frac{1}{2} (m_M Z_M^2 + m_X Z_X^2)$; m 为质量摩尔浓度。

当混合电解质溶液中含有多种阴离子时,阳离子有效直径 $\sigma_M\{X, Y, \dots\}$ 采用作者提出的简单的混合规则求得^[2]

$$\sigma_{M(mix)} = \sum_{j=1} \sigma_{M(A_j)} X_{A_j} \quad (9)$$

式中 X_{A_j} 为阴离子的摩尔分数,即 $X_{A_j} = m_{A_j} / \sum_j m_{A_j}$ 。

由式(3)至式(9)计算出的活度系数为 McMillan-Mayer 表述态。电解质溶液活度系数的 McMillan-Mayer (MM) 表述态与实用的 Lewis-Randall (LR) 表述态之间的转换采用 Pailthorpe 等人^[7] 提供的方法

$$\ln v_{\pm(LR)} = \ln v_{\pm(MM)} - \pi \bar{V}_{\pm} / kT \quad (10)$$

式中渗透压 $\pi = \frac{kTvm_a}{1000\bar{V}_a} \varphi$, 其中 M_a 为溶剂的分子量, $\bar{V}_a$ 为溶剂的偏摩尔体积 (m^3/mol), v 为电解质的化学计量数, φ 为溶液的渗透系数, $\bar{V}_{\pm}$ 为电解质的离子平均偏摩尔体积 (m^3/mol)。 φ 可根据 Gibbs-Duhem 方程由离子平均活度系数进行数值积分而求得。

溶剂的偏摩尔体积为

$$\bar{V}_a = \frac{M_a}{1000} (V - \sum_{i=1} m_i \bar{V}_i) \quad (11)$$

混合电解质溶液中电解质 i 的偏摩尔体积 $\bar{V}_i$ 为

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial m_i} \right)_{p, T, m_c \neq i} \quad (12)$$

式中 V 为含 1kg 溶剂的溶液的体积 (m^3/kg)

$$V = \frac{\sum m_i M_i + 1000}{d_{mix}} \quad (13)$$

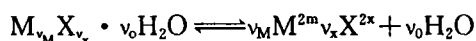
其中 M_i 为电解质 i 的分子量, d_{mix} 为混合电解质溶液的密度 (kg/m^3)。在本文中,混合电解质溶液的密度使用相应的单一电解质溶液密度的离子强度平均

$$d_{\text{mix}} = \sum_{i=1} d_i(I, T) y_i \quad (14)$$

式中 $d_i(I, T)$ 表示电解质 i 在离子强度为 I 、温度为 T 时的密度 (kg/m^3), y_i 为混合溶液中电解质 i 的离子强度分数。单一电解质水溶液的密度取自文献^[8]。

3. 电解质水溶液的固液平衡判据

当已知饱和溶液中电解质的活度系数及热力学平衡常数, 电解质的溶解度便可以计算出来。对于含结晶水的固体盐, 在一定的温度和压力下, 溶解反应式为



溶解平衡常数为

$$\ln k = - (v_M \mu_M^\circ + v_x \mu_x^\circ + v_0 \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) / RT + \mu_s^\circ / RT$$

其中 μ_s° 、 $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ 、 μ_M° 和 μ_x° 分别表示固体、水及水溶液中离子 M^{2m} 和 X^{2x} 处于标准态时的化学位。

用活度及质量摩尔浓度来表示溶解反应的平衡常数, 则有

$$\ln K = v_M \ln(m_M \gamma_M) + v_x \ln(m_x \gamma_x) + v_0 \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (15)$$

其中 m_M 和 γ_M 分别为水溶液中阳离子的质量摩尔浓度和活度系数。

电解质的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ 和离子平均质量摩尔浓度 $m_{\pm}$ 为

$$\ln \gamma_{\pm} = (v_M \ln \gamma_M + v_x \ln \gamma_x) / v$$

$$\ln m_{\pm} = (v_M \ln m_M + v_x \ln m_x) / v$$

其中 $v = v_M + v_x$, 将上面两公式代入式(15), 得溶解反应的平衡常数为

$$\ln K = v \ln(m_{\pm} \gamma_{\pm}) - v_0 \ln a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (16)$$

水的活度可以由渗透系数算出

$$\ln a_{\text{H}_2\text{O}} = -\varphi(M_w/1000) \sum m_i \quad (17)$$

式中 M_w 为水的分子量。 $\gamma_{\pm}$ 和 φ 可以由电解质溶液的活度系数方程求出。

4. 结果与讨论

本文用 Meissner 公式、Bromley 公式、Chen 公式、pitzer 公式和改进的 MSA 方法对四种锂盐水溶液的离子平均活度系数进行了计算与关联, 计算中假定这些锂盐是完全离解的。LiCl、LiBr 和 LiNO_3 水溶液的离子平均活度系数数据来自于文献^[9], LiSO_4 水溶液的离子平均活度系数数据来自于文献^[10]。

在本文改进的 MSA 法的计算中, 溶液的介电常数用纯水的介电常数来代替。计算溶液中电解质的离子平均活度系数时, 阴离子直径 σ_- 和阳离子有效直径参数均取自文献^[1] (见表 1), 表 1 中还列出了这些参数能适用的最大离子强度 I_{max} 。

表 1 有关盐的阳离子有效直径参数及阴离子直径

盐	阳离子有效直径参数(nm)			σ_- (nm)	$I_{\max}$ (mol/kg)
	$10\sigma_+$	$10\lambda_1$	$0.1\lambda_2$		
LiCl	5.281	1.789	1.547	0.362	19.2
LiBr	4.710	0.702	1.216	0.390	20.0
LiNO ₃	7.029	3.388	0.498	0.230	20.0
Li ₂ SO ₄	6.738	4.254	-1.456	0.285	9.6
KCl	3.657	1.907	—	0.362	5.0

表 2 给出了五种公式对锂盐的离子平均活度系数的计算结果。表中 Pitzer73 指采用 Pitzer⁽⁶⁾ 在 1973 年给出的方程参数时计算结果;而 Pitzer88 则是采用 Kim 和 Fredierick⁽¹¹⁾ 所提供的 Pitzer 方程参数时的计算结果。其它公式计算时所采用的参数均来自于该公式的出处。

表 2 各种公式计算锂盐水溶液活度系数结果比较(T=298.15K)

锂盐	最大浓度 mol/kg	平 均 相 对 误 差 (%)					
		Meissner	Bromley	Chen	Pitzer73	Pitzer88	本文
LiCl	19.2	4.2	45.8	23.1	81.5	10.1	2.12
LiBr	20.0	5.8	24.2	27.0	77.9	9.6	0.89
LiNO ₃	20.0	11.5	216.9	9.3	5.9	10.8	1.04
Li ₂ SO ₄	3.2	3.2	57.6	1.3	17.5	1.6	0.49
总 误 差 (%)		9.2	86.1	15.2	45.7	8.0	1.14

由表 2 可以看出,改进的 MSA 法对锂盐水溶液的离子平均活度系数关联的总平均相对误差最小,Bromley、Chen 和 Pitzer73 公式对锂盐水溶液活度系数的关联误差是本文 MSA 法的几十倍;Pitzer88 和 Merssner 公式的关联误差,也比本文大很多。

图 1 是用六种方法对 LiCl 水溶液离子平均活度系数的计算结果。由图中可以看出,当 LiCl 溶液浓度小于 6m 时,Bromley 公式的计算值偏高,Pitzer88 公式地计算值偏低,而 Meissner、Chen、Pitzer73 公式和本文公式均能很好地与实验数据相吻合;当 LiCl 溶液浓度大于 6m 时,Meissner 和 piter 和 Pitzer88 公式的计算值略低于实验值,Chen 公式的计算值明显低于实验值,而 Bromley 和 Pitzer73 公式的计算值明显地偏高。只有改进的 MSA 法对 LiCl 水溶液的离子平均活度系数的计算值在全浓度范围内都与实验值保持一致。这说明改进的 MSA 法适宜于计算含锂高浓电解质水溶液的热力学性质。

为了进一步检验改进的 MSA 法对锂盐水溶液热力学性质的预测性,本文使用由单一电解质水溶液的离子平均活度系数数据获得的参数,在不用其它任何混合系数的情况下,对含锂盐湖体系的三元体系 LiCl+Li₂SO₄ 和 LiCl+KCl 水溶液在 298.15K 时的等温溶解度图进行了预测。在计算过程中,以结晶盐的溶解平衡常数 lnK 作为固液平衡判据,溶解平衡常数由结晶盐溶解度数据⁽¹²⁾ 获得。其中 $\ln K_{\text{LiCl}}=14.046$, $\ln K_{\text{Li}_2\text{SO}_4}=1.200$, $\ln K_{\text{KCl}}=2.080$

用改进的 MSA 法预测的 $\text{LiCl}+\text{Li}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{LiCl}+\text{KCl}$ 水溶液体系的等温溶解度曲线及文献报导的溶解度实验点分别见图 2 和图 3。由图 2 和图 3 可以看出,用改进的 MSA 法预测出的溶解度曲线与文献报导的溶解度实验值基本一致。因此,在实际的含锂盐混合电解质水溶液体系没有现成的热力学数据可查时,完全可以用改进的 MSA 法对其热力学性质如活度系数、溶解度等进行预测。

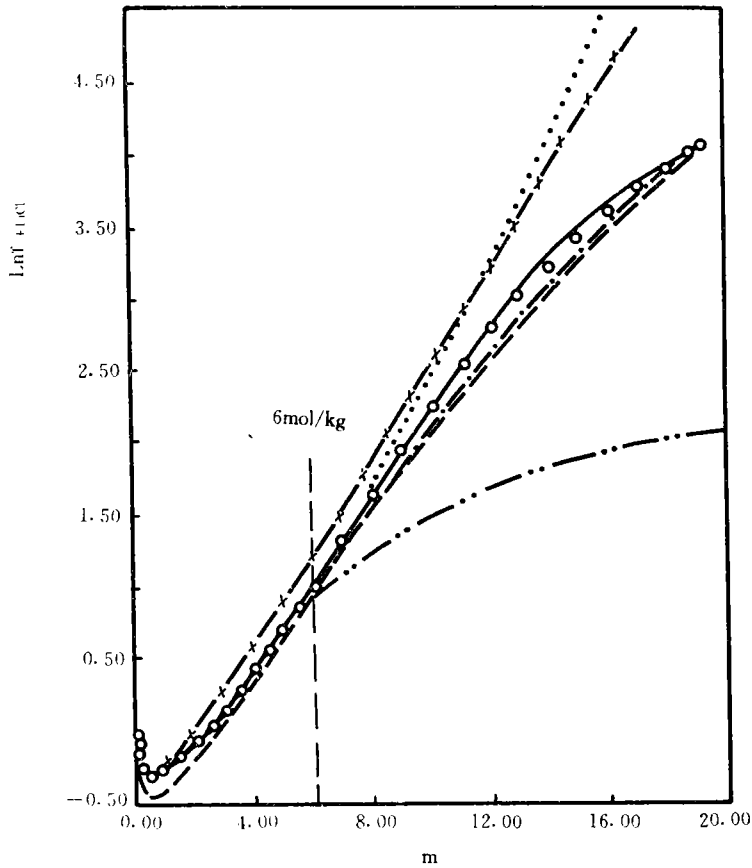


图 1 LiCl 水溶液的活度系数的计算结果(298.15K)
○ 实验值^[9],Pitzer73, —×— Bromley,
—·— Meissner, — — — Pitzer88, — · — · — Chen,
—— 本文.

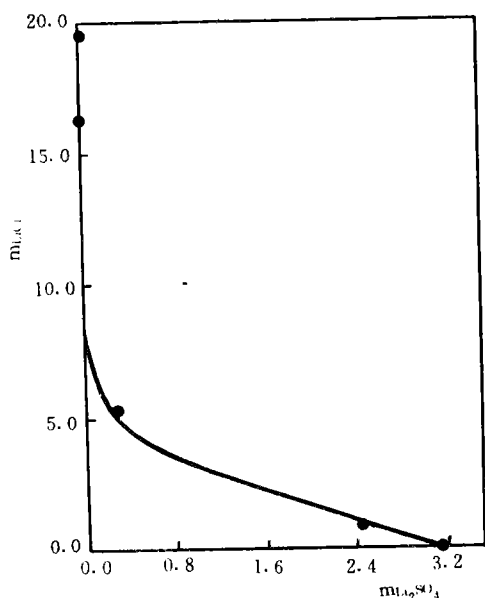


图2 LiCl+Li₂SO₄ 水溶液溶解度图(298.15k)
○实验值^[12] , — 本文预测值

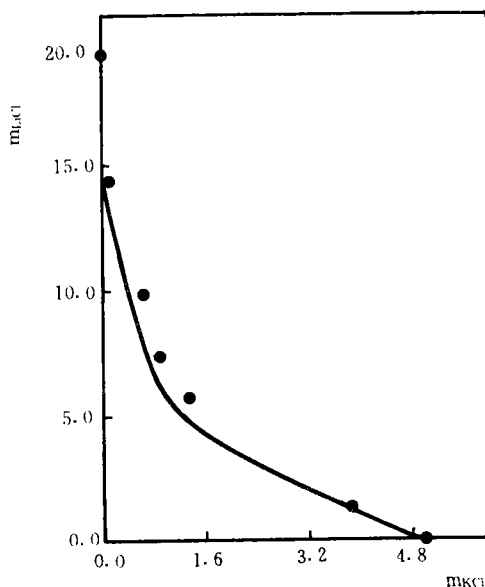


图3 LiCl+KCl 水溶液溶解度图(298.15k)
○实验值^[12] , — 本文预测值

参 考 文 献

- [1] 于养信,陆九芳,李以圭,化工学报,1992,43(5):523—531.
- [2] 于养信,陆九芳,李以圭,化工学报,1992,43(5):532—539.
- [3] Meissner H. P. and Tester J. M., Ind. Eng. Proc. Des. Dev., 1972, 11: 128—133.
- [4] Bromley L. A., J. Chem. Thermodyn., 1972, 4: 669—673.
- [5] Chen C. C., Britt H. I., Boston J. F. and Evans L. B., AIChE J., 1982, 28: 588—596.
- [6] Pitzer K. S., Mayorga G., J. Phys. Chem., 1973, 77: 2300—2308.
- [7] Pailthorpe B. A., Mitcheli D. J., Ninhan B. W., J. Chem. Soc. Fara. Trans 11, 1984, 80: 115—139.
- [8] Novotny P., Sohnel O., J. Chem. Eng. Data, 1988, 33: 49—55.
- [9] Hamar W. J., Wu Y. G., J. Phys. Chem. Ref. Data, 1972, 1: 1047—1099.
- [10] Goldberg R. N., J. Phys. Chem. Ref. Data, 1981, 10: 671—764.
- [11] Kim H. -T and Frederich W. J. Jr., J. Chem. Eng. Data, 1988, 33: 177—184.
- [12] Linke W. F., Solubilities, 4th Ed, Vol. 11, American Chem. Society, Washington, D. C., 1965, 140 and 436.

Study on Thermodynamic Properties of Aqueous Lithium Salts

Yu Yangxin, Lu Jiufang, Li Yigui

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

ABSTRACT

The mean ionic activity coefficients of aqueous lithium salts, the concentrations of which were up to 20m, were calculated by the Meissner equation, Bromley equation, Chen equation, Pitzer equation and the mean spherical approximation (MSA) method modified by the authors. The results show that among the above equations the accuracy of the modified MSA is the highest. Meanwhile, using the parameters obtained from the activity coefficients of single electrolyte solutions without any mixed parameters, the isothermal solubility diagrams of aqueous $\text{LiCl} + \text{Li}_2\text{SO}_4$ and $\text{LiCl} + \text{KCl}$ at 298.15K were predicted by the modified MSA. The calculated results are coincident with the experimental data.

Keywords Aqueous lithium salt, MSA, Activity coefficient, Solubility