

盐酸-碱金属氯化物-水三元体系和 HCl-LiCl-MgCl₂-H₂O 四元体系 热力学性质研究综述

李亚红, 宋彭生, 高世扬, 夏树屏
(中国科学院青海盐湖研究所, 青海西宁 810008)

摘要: H⁺, Li⁺, Mg²⁺/Cl⁻-H₂O 四元体系 0 ℃, 20 ℃, 40 ℃ 的溶解度预测中需要大量参数, 而这些参数的获得, 依赖于盐酸-碱金属氯化物-水三元体系和 HCl-LiCl-MgCl₂-H₂O 四元体系的热力学性质。总结了近 50 年来国内外对上述体系的热力学性质的研究, 为 H⁺, Li⁺, Mg²⁺/Cl⁻-H₂O 四元体系 0 ℃, 20 ℃, 40 ℃ 的溶解度预测奠定基础, 同时为 Pitzer 模型增添更合理的参数。

关键词: 体系; 热力学性质; 溶解度预测; Pitzer 模型

中图分类号: 0642; 0611 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2000)03-0069-04

Li, Na, K, Rb, Cs 和 Mg 是盐湖和地热水中主要的成盐元素。其中 Na 是人们日常生活和医药保健中的营养元素, 而 K 又在作物生长发育的化学肥料中不可缺少。随着现代科学技术的发展和高科技产业的兴起, 稀碱金属 Li, Rb 和 Cs 在新能源和新材料中的意义, 越来越引起人们的关注。锂电池现在已广泛应用于手提式电话机, 移动通讯设备等电子平台, 因其能量密度大, 无污染等优点, 已成了世界各国争相开发的热点。由于 Rb 和 Cs 与稀土化合物形成的复杂化合物具有特殊的发光性能及磁性能, 是重要的光电无机新型材料。近年来人们对 Rb、Cs 化合物的分离提取和净化的研究日益增多。我国拥有丰富的盐湖和地热水资源。青藏高原柴达木盆地大柴旦盐湖卤水和东台吉乃尔盐湖卤水经过太阳池日晒相分离技术处理, 可以得到含有可供利用的与 MgCl₂ 共饱和的 LiCl 浓缩卤水。西藏自治区境内某些地热水中富含铷和铯。因此, 从盐湖和地热水中分离提取锂盐、钾盐、铷盐和铯盐具有重要的实际意义。胡克源等^[1]在研究 H⁺, Li⁺, Mg²⁺/Cl⁻-H₂O 四元体系及其相关三元次级体系的相平衡时, 发现 HCl 对 LiCl 和 MgCl₂·6H₂O 在室温条件下具有明显的盐析作用。高世扬^[2]等根据该四元体系 0 ℃ 时平衡溶解度相图的工艺解析结果, 提出了利用氯化氢盐析作用, 分离 MgCl₂·6H₂O 富集 LiCl 进而提取锂盐的创新工艺。笔者曾报道过用 Pitzer 模型^[3]对盐酸-碱金属氯化物-水三元体系 25 ℃ 时溶解度预测的结果^[4], 目前正在尝试用 Pitzer 模型对 H⁺, Li⁺, Mg²⁺/Cl⁻-H₂O 四元体系 0 ℃, 20 ℃, 40 ℃ 的溶解度预测工作, 由于文献中缺少 0 ℃, 20 ℃ 和 40 ℃, HCl 和 LiCl 溶解度在 16.0 mol/kg 以上时,

收稿日期: 2000-4-20

基金项目: 中国科学院基础研究重点课题(97393)

作者简介: 李亚红(1968-), 女, 博士, 讲师, 现在西北大学化学系, 从事成盐元素化学研究。

LiCl、HCl、MgCl₂ 的单独电解质参数,以及这三者之间的混合参数,在计算溶解度之前,首先需要进行大量的参数化工作,而参数化工作又依赖于盐酸-碱金属氯化物-水三元体系和 HCl-LiCl-MgCl₂-H₂O 四元体系的热力学性质,因此,有必要对以上体系的热力学研究做一全面的综述。

1 HCl-MCl-H₂O (M = Li, Na, K, Rb, Cs) 体系热力学性质研究综述

对 HCl-MCl-H₂O (M = Li, Na, K, Rb, Cs) 体系的研究,主要集中在 20 世纪 50 年代和 60 年代。当时的工作主要是用 emf 方法测定 HCl 或 MCl (M = Li, Na, K, Rb, Cs) 的活度系数和渗透系数。其中所测定的体系中 HCl 浓度较低。

对于 HCl-LiCl-H₂O 体系, Harned^[5] 在 1963 年时测定了离子强度在 0.1、1.0、1.5、2.0、3.0 和 4.0, 温度在 15~35℃ 时电池的电动势,并用 Harned 方程求出 HCl 的活度系数和溶液的热焓。高世扬^[6]研究了 HCl-LiCl-H₂O 体系 25℃ 时的气液平衡相关系, Sankar 等^[7]研究了 5~45℃ 时体系中 HCl 的活度系数,并将 HCl-LiCl-H₂O 体系和 Harned 方程与 Pitzer 参数进行关联,指出 Harned 方程对浓度范围的局限性。

对 HCl-NaCl-H₂O 体系,目前报道有 0℃ 以下汽液平衡的研究^[8], 0~50℃ 范围内热力学性质的研究^[9], 体系的离子强度较高,如 $I = 8.70^{[10]}$, $I = 8.80^{[11]}$ 。对 $I = 8.80$ 的体系,文献作者将这些研究结果与 Harned 方程和 Bronsted-Guggenheim 方程进行关联,提出用所得方程计算相平衡的设想。

对 HCl-LiCl-H₂O 和 HCl-NaCl-H₂O 体系,江成发^[12]在 1995 年做了有意义的研究工作。他测定了 $I = 4, 5, 6, 7$ 时上述体系 HCl 的活度系数,为高浓度 HCl 的研究提供了有用的数据。

对 HCl-KCl-H₂O 体系, Harned^[13-14] 分别给出了 25℃ 和 0~40℃ 时体系的热力学方程,分别给出了活度系数和渗透系数的计算公式。Macaskill^[15] 和 Chan Chee-yan^[16] 分别测定了体系 25℃ 时的活度系数,并将研究结果与 Harned 方程和 Pitzer 方程进行关联。Bates^[17] 测定过该体系 5~45℃ 时的活度系数。

HCl-RbCl-H₂O 和 HCl-CsCl-H₂O 体系的研究工作,文献报道较少。Lietzke^[18] 测定了 HCl-RbCl-H₂O 体系的电动势,计算了 HCl 的活度系数。Bates^[19] 用 Pitzer 方程处理 HCl-CsCl-H₂O 体系,同时用所得结果检验了 θ_{MN} 和 Ψ_{MNX} 对 γ 的敏感性,得到了 Ψ_{MNX} 对温度变化不敏感这一有实用价值的结论。

2 HCl-LiCl-MgCl₂-H₂O 和相关三元体系的研究

H⁺, Li⁺, Mg²⁺ // Cl⁻-H₂O 四元体系最详尽的报道有 0℃、20℃ 和 40℃ 时体系相平衡的研究。胡克源^[1] 等人详尽地报道了各个温度时相关三元体系和四元体系的溶解度数据,计算了三元体系和四元体系中 HCl 对 LiCl, LiCl 对 MgCl₂ · 6H₂O 的盐析作用,为以后该体系溶解度预测提供了直接的数据来源。

对于相关三元体系 HCl-MgCl₂-H₂O, 文献中对热力学性质的报道较多。高世扬等测定了 25℃ 时该体系的汽-液-固^[20] 平衡, Von Claus^[21] 测定了 -55℃ 到 80℃ 时体系的溶解度, White^[22] 和 Khoo^[23] 分别测定过 25℃ 和 5~45℃ 时体系中 HCl 的活度系数,并将测定结果与

Pitzer 方程进行关联, 求出 Pitzer 参数。Roy^[24]应用 Pitzer 方程求出不同温度时 HCl 的活度系数。

关于 $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的研究工作, 国外的报道较少。姚燕^[25]和王瑞陵^[26]分别测定了这个体系的活度系数, 渗透系数和其它热力学性质。这些数据对溶解度的计算有参考价值。

综上所述, 计算水盐体系溶解平衡的模型较多。国内外对溶解度平衡的计算也较多, 但对含 HCl 体系溶解度的计算却甚少。宋彭生^[27]曾计算过 $\text{HCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl-NaCl-H}_2\text{O}$ 和 $\text{HCl-KCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时的溶解度, 涉及到 HCl 的浓度范围较小。因此对高浓度盐酸水盐体系溶解度的计算是一个值得研究的课题。对于含 HCl 水盐体系溶解度预测的研究将着重向获得更高浓度时的 Pitzer 参数和混合参数, 预测各组分浓度极高时溶解度的方向发展, 以满足实际生产及化工工艺设计中理论计算的需要。

参考文献:

- [1] 胡克源, 柴文琦, 柳大纲. 柳大纲科学论文集[M]. 北京: 科学出版社, 1997. 162.
- [2] 高世扬, 陈敬清. 浓盐溶液中锂、镁氯化物的分离——氯化氢盐析氯化镁提取氯化锂[J]. 盐湖科技信息, 1978, (1~2): 21-33.
- [3] Pitzer, K. S. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions[M]. 1991.
- [4] 李亚红, 宋彭生, 高世扬, 夏树屏. 碱金属氯化物-盐酸-水三元体系 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时溶解度预测[J]. 无机化学学报, 1999, 15(4): 467-474.
- [5] Harned, R. S. The Thermodynamic Properties of Aqueous Solution of the Alkali Metal Chlorides to $250\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. J. Phy. Chem., 1963, 67(8): 1739.
- [6] 高世扬, 高惠民. $\text{H}^+, \text{Li}^+ // \text{Cl-H}_2\text{O}$ 三元水盐体系 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 气液平衡[J]. 盐湖科技资料, 1974, (3-4): 63.
- [7] Sankar M., et. al. Activity coefficient of Hydrochloric Acid in Concentrated Solutions of Strong Electrolytes[J]. J. Solution Chem., 1985, 14(5): 333.
- [8] Eugene Miller. Vapor-Liquid Equilibria of Hydrogen Chloride-Sodium Chloride-Water Solritions Below $0\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. J. Chem. Eng. Data, 1985, 30: 296.
- [9] Harned, H. S. Thermodynamic Properties of Hydrogen Chloride-Sodium Chloride-Water Systems from 0 to $50\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. J. Phy. Chem., 1959, 63: 1299.
- [10] Mckay, H. A. C. Activity coefficients in the Systems $\text{HCl-(Li, Na, K, NH}_4\text{) Cl-H}_2\text{O}$ [J]. Trans. Faraday Soc., 1955, 51: 903.
- [11] Funk, E. W. Activity Coefficients at High Concentrations in the Hydrochloric Acid-Sodium Chloride-Water System[J]. Ind. Eng. Chem., Process Develop., 1974, 13(4): 362.
- [12] Chengfa Jiang. Activity Coefficient of $\text{NaCl-HCl-H}_2\text{O}$ at $25\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. J. Chem. Eng. Data, 1996, 41: 113.
- [13] Harned, H. S., Gancy, A. B. The Activity Coefficients of Hydrochloric Acid in Potassium Chloride Solutions[J]. J. Phy. Chem., 1958, 62: 627.
- [14] Harned, H. S. The Activity Coefficients of Hydrochloric Acid in Potassium Chloride Solutions from 0 to $50\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. J. Phy. Chem., 1959, 64: 112.
- [15] Macaskill, J. B. and Bates, R. G. Activity Coefficient of Hydrochloric Acid in the System Hydrochloric Acid-Potassium Chloride-Water at $25\text{ }^\circ\text{C}$ and Ionic Strengths from 0.1 to $3\text{ mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ [J]. J. Solution Chem., 1978, 7(6): 433.
- [16] Chan, C. Y. and Khoo, K. H. Redetermination of Mean Ionic Activity Coefficients for the System Hydrochloric Acid-Potassium Chloride-Water at 298.15 K and Correlations between Harned and Pitzer Equations[J]. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1979, 75(6): 1371.
- [17] Macaskill J. B., et. al. Activity Coefficients of Hydrochloric Acid in Hydrochloric Acid-Potassium Chloride-

Water Mixtures at Ionic Strengths up to 1.5 mol kg^{-1} and Temperature from 5 to 45 °C [J]. *J. Chem. Eng. Data*, 1978, 23(4):314.

- [18] Lietzke, M. H. and H. A. O'Brien, Jr. Electromotive Force Studies in Aqueous Solutions at Elevated Temperatures. X. Thermodynamic Properties of $\text{HCl}-\text{KCl}$, $\text{HCl}-\text{RbCl}$, $\text{HCl}-\text{CsCl}$, $\text{HCl}-\text{MgCl}_2$, $\text{HCl}-\text{CaCl}_2$, $\text{HCl}-\text{SrCl}_2$ and $\text{HCl}-\text{AlCl}_3$ Mixtures [J]. *J. Phys. Chem.*, 1968, 72(13):4408.
- [19] Sankar, M. and Bates, R. G. Activity Coefficients of Hydrochloric Acid and Ionic Interactions in the System Hydrogen Chloride-Cesium Chloride-Water from 5 to 50 °C [J]. *J. Solution Chem.*, 1981, 10(3):169.
- [20] 高惠民, 高世扬. 三元水盐体系 Mg^{2+} , $\text{H}^+//\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 在 25 °C 时蒸汽压的测定 [J], *化学通报*, 1966, (4):50.
- [21] Von Claus Dahne. Bestimmung der Löslichkeitsisothermen des System $\text{HCl}-\text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ zwischen -55 und $+80$ °C [J]. *Z. Anorg. Allg.*, 1969, 371:59.
- [22] White D. R., et al. Activity Coefficient of Hydrochloric Acid in Hydrogen Chloride/Sodium Chloride/Magnesium Chloride Mixture from 5 to 45 °C [J]. *J. Solution Chem.*, 1980, 9(7):457.
- [23] Khoo, K. H. Activity Coefficients in Binary Electrolyte Mixtures Hydrochloric Acid + Magnesium Chloride + Water at 298.15K [J]. *J. Solution Chem.*, 1977, 6(12):855.
- [24] Roy, R. N., et al. Activity Coefficients for Ternary Systems. VI. The System Hydrogen Chloride + Magnesium Chloride + Water at Different Temperatures, Application of Pitzer's Equations [J]. *J. Solution Chem.*, 1992, 50:839.
- [25] 姚燕, 孙柏, 宋彭生, 等. 含锂水盐体系热力学性质研究: $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系渗透系数和活度系数的等压测定 [J]. *化学学报*, 1992, 50:839.
- [26] 王瑞陵, 姚燕, 等. 电动势法对 $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的研究 [J]. *物理化学学报*, 1993, 9(3):357.
- [27] 宋彭生, 罗志农. 三元水盐体系 25 °C 溶解度的预测 - Pitzer 电解质溶液理论应用之一 [J]. *化学通报*, 1983, (12):13.

A Brief Review of Studies on the Thermodynamic Properties of Phase Systems: $\text{HCl}-\text{MCl}-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{alkali metals}$) and $\text{HCl}-\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$

LI Ya-hong, SONG Peng-sheng, GAO Shi-yang, XIA Shu-ping
(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Science, Xining 810008, China*)

Abstract: A lot of parameters are needed in the solubility predictions of the phase system $\text{HCl}-\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$. Obtaining of the parameters depends on the thermodynamic properties of the systems: $\text{HCl}-\text{MCl}-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{alkali metals}$) and $\text{HCl}-\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$. The paper briefly summarized the studies on the thermodynamic properties of above-mentioned systems in recent 50 years. The thermodynamic properties studies are the basis of the solubility predictions which will also enrich the Pitzer's theory.

Key words: System; Thermodynamic Property; Solubility Prediction; Pitzer's Model