

含 HCl 四元水盐体系溶解度预测及其在工艺上的应用: Pitzer 混合参数对 HCl- MgCl₂- H₂O 体系 25℃ 时 溶解度预测的影响

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: 计算了 HCl- MgCl₂- H₂O 体系 25℃ 时溶解度以及 θ_{HMG} 和 Ψ_{HMGCl} 各以 ± 10% 变动时, HCl- MgCl₂- H₂O 体系 25℃ 时的溶解度变化。计算的结果表明, H 和 Mg 之间的两离子相互作用和 H, Mg 和 Cl 之间的三离子相互作用对体系中 MgCl₂ 的溶解度有极大的影响。在 HCl 的浓度最大时, 这两种相互作用近似相等。当这两种相互作用同时增加或同时减小时, 体系的溶解度几乎不发生变化; 但当一种作用增加, 另一种作用减小时, 体系的溶解度会发生根本变化。该结果为后续工作——H, Li, Mg²⁺/Cl⁻- H₂O 四元体系 25℃ 时组分溶解度预测奠定了基础, 大大减少了锂资源开发中的实验工作量。

关键词: Pitzer 混合参数; 体系; 溶解度预测

中图分类号: O642; O611

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2001)02-0032-05

0 前言

近年来, 锂电池已替代其它类型的电池, 被广泛应用在手持式电话机, 移动通讯设备等电子平台上。因其具有能量密度大, 无污染等优点, 将是一种可持续被开发和利用的绿色高科技产品。因此, 对含锂资源的合理开发和利用, 将具有极其重要的实际意义。我国青藏高原部分盐湖中含有与 MgCl₂ 共饱和的 LiCl 浓缩卤水, 对这两种盐的分离进行尝试后, 文献上提出了用 HCl 盐析 MgCl₂ 进而分离 LiCl 的工艺^[1,2], 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], 若 Pitzer 模型对 H, Li⁺, Mg²⁺/Cl⁻- H₂O 四元体系 25℃ 时组分溶解度预测能获得成功, 那么实验工作量就可以大大地减少; 若此工作进一步被推

广到其它温度, 则可以实施不同季节中 LiCl 的提取, 保证了对资源的有效开发和利用。

本文报道 H, Li⁺, Mg²⁺/Cl⁻- H₂O 四元体系的次级体系: HCl- MgCl₂- H₂O 三元体系 25℃ 时的溶解度预测情况。由于 Pitzer 在扩展 Debye-Huckel 模型时指出, 溶液中存在有硬球相互作用(两离子) $\theta_{\text{MN}}(I)$ 和三离子相互作用 $\Psi_{\text{MNX}}(I)$, 但对于某些体系, 这两种相互作用可忽略。为检验这两种相互作用对 HCl- MgCl₂- H₂O 体系溶解度预测的敏感性, 本文还讨论了将 θ_{MN} 和 Ψ_{MNX} 各以 ± 10% 变动后, HCl- MgCl₂- H₂O 体系溶解度的变化, 目的在于找到一种 θ_{MN} 和 Ψ_{MNX} 的变动大小引起溶解度大小变动的函数关系, 从而达到以定量的方式来描述溶液中的两离子和三离子相互作用。

* 通讯联系人。

收稿日期: 2000-04-24; 修订日期: 2000-05-20

基金项目: 中国科学院重点课题 (970393)

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

1 理论依据

1. 1 溶解平衡的判据

对于任何一种给定的盐 $\text{MX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1- 2 型), 它的溶解平衡可以表示为:

$$\text{MX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s}) = \text{M}^+(\text{aq}) + 2\text{X}^-(\text{aq}) + n\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

当达到平衡时, 有以下关系式成立:

$$[\text{M}^+][\text{X}^-]^2 \cdot a_\infty^n = K_{\text{MX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

式中:

$[\text{M}^+]$, $[\text{X}^-]$ 分别为阴阳离子在饱和时的活度, a_∞ 为水的活度;

K - 平衡常数, 对于难溶盐, 这一常数又称为溶度积

如果饱和时的浓度 (即溶解度) 为 m_{MX_2} (质量摩尔浓度, kg/mol) 则:

$$K_{\text{MX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{M}} \cdot m_{\text{X}}^2 \cdot V_{\pm \text{MX}_2}^3 \cdot a_\infty^n \quad (3)$$

在 HCl- MgCl₂- H₂O 三元体系中, 对于析出的盐 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 则有:

$$K_{\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{Mg}} \cdot m_{\text{Cl}}^2 \cdot V_{\pm \text{MgCl}_2}^3 \cdot a_\infty^6 \quad (4)$$

$$m_{\text{Cl}} = 2m_{\text{Mg}} + m_{\text{H}} \quad (5)$$

以上各式中 $V_{\pm \text{MX}_2}$ 为电解质 MX_2 的活度系数, m_{Mg} , m_{H} , m_{Cl} 分别为溶液中阳离子 Mg^{2+} 和阴离子 Cl^- 的浓度。

1. 2 溶解度与 Pitzer 方程的关系

目前广泛使用的有关活度系数的 Pitzer 方程的基本形式为:

$$\ln V_{\pm \text{MX}} = f(I, \beta_{\text{MX}}^{(0)}, \beta_{\text{MX}}^{(1)}, C_{\text{NX}}^\phi, \beta_{\text{NM}}^{(0)}, \beta_{\text{NM}}^{(1)}, C_{\text{NX}}^\phi, \theta_{\text{MN}}, \Psi_{\text{MNX}}, \dots) \quad (6)$$

其中 I 为体系的离子强度, $\beta_{\text{MX}}^{(0)}$, $\beta_{\text{MX}}^{(1)}$, C_{MX}^ϕ 和 $\beta_{\text{NM}}^{(0)}$, $\beta_{\text{NM}}^{(1)}$, C_{NX}^ϕ 分别为体系中盐 MX 和 NX 的单盐参数, θ_{MN} , Ψ_{MNX} 为体系中两个离子和三个离子之间的相互作用。这样, 对于 HCl- MgCl₂- H₂O 体系, 就需要知道 $\beta_{\text{MgCl}_2}^{(0)}$, $\beta_{\text{MgCl}_2}^{(1)}$, $C_{\text{MgCl}_2}^\phi$, $\beta_{\text{HCl}}^{(0)}$, $\beta_{\text{HCl}}^{(1)}$, C_{HCl}^ϕ , θ_{MgH} , Ψ_{MgHCl} 八个参数。

由 (4), (5), (6) 式可知, 若已知上述体系的这八个参数, 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的溶解平衡常数 $K_{\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$, 将 (5), (6) 和水的活度表达式代入 (4) 式, 就可以求出体系中 MgCl_2 的溶解度 m_{MgCl_2} 。

2 HCl- MgCl₂- H₂O 体系的参数

对于 HCl, 由于文献中报道的 HCl 的 Pitzer 参数的浓度范围较小 ($\text{HCl} = 6.00 \text{ kg/mol}$), 而实际上 HCl 在 HCl- MgCl₂- H₂O 体系中的浓度可达 18 mol/kg 以上, 因此, 我们采用优化后的 HCl 的 Pitzer 参数^[5]。

MgCl_2 的参数和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的溶解平衡常数取自于文献^[6, 7]。

对于 MgCl_2 和 HCl 之间的两离子参数 θ_{MgH} 和三离子参数 Ψ_{HMgCl} , 文献上^[8]有报道, 但涉及的 HCl 的离子强度的范围也很小。为得到准确的结果, 我们利用文献报道的 (离子强度约为 11.00) 溶解度数据^[9]结合 Pitzer 方程, 回归得到了这两个参数。表 1 列出了计算时所用的参数。

表 1 计算所用的参数

Table 1 Parameter used in the calculation

	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^ϕ	θ_{MN}	Ψ_{MNX}	$\text{Ln}K$
HCl	0.20367	0.14749	- 0.00368			
MgCl ₂	0.35235	1.6815	0.00519			10.337
H, Mg				0.10050		
H, Mg, Cl					- 0.00798	

3 HCl- Mg Cl₂- H₂O 体系 25° C溶解度预测

表 2是用这些参数值计算 HCl- Mg Cl₂- H₂O 体系溶解度得到的结果。从表 2中结果可见,该计算结果令人满意。

表 2 HCl-Mg Cl₂-H₂O 体系 25° C溶解度计算结果与实验结果的比较

Table 2 Comparison between the calculated and experimental results of HCl- Mg Cl₂- H₂O system at 25° C

计 算 值		实 验 值		平 衡 固 相
HCl	MgCl ₂	HCl	MgCl ₂	
w /%	w /%	w /%	w /%	
0.00	35.51	0.00	35.63	MgCl ₂ ·6H ₂ O
2.97	32.64	2.97	32.75	MgCl ₂ ·6H ₂ O
5.50	30.22	5.50	30.23	MgCl ₂ ·6H ₂ O
7.78	28.04	7.79	27.94	MgCl ₂ ·6H ₂ O
11.49	24.55	11.50	24.45	MgCl ₂ ·6H ₂ O
12.77	23.34	12.80	23.19	MgCl ₂ ·6H ₂ O
17.28	19.25	17.29	19.21	MgCl ₂ ·6H ₂ O
19.97	16.92	20.02	16.70	MgCl ₂ ·6H ₂ O
20.98	16.08	20.98	16.07	MgCl ₂ ·6H ₂ O
22.36	14.95	22.37	14.91	MgCl ₂ ·6H ₂ O
23.45	14.10	23.40	14.27	MgCl ₂ ·6H ₂ O
24.37	13.40	24.34	13.49	MgCl ₂ ·6H ₂ O
25.76	12.38	25.72	12.52	

4 θ_{HK}Ψ_{MNX}变动时的计算结果与实验值的比较

Pitzer在他的著作中^[8],曾经试验过不考虑两离子和三离子之间的相互作用和考虑这些相互作用时,计算所得的体系的渗透系数与实验值的偏差。由于对于不同的体系,θ_{MK}和Ψ_{MNX}对体系的性质的影响程度不同,本文作者定量地比较了θ_{HMg}和Ψ_{HMgCl}以不同幅度变动时,溶解度变化的大小。将回归得到的θ_{HMg}和Ψ_{HMgCl}以±10%的幅度变动,然后用新得到的θ_{HMg}和Ψ_{HMgCl},结合β_{MgCl₂}⁽⁰⁾,β_{MgCl₂}⁽¹⁾,C_{MgCl₂}^ϕ,β_{HCl}⁽⁰⁾,β_{HCl}⁽¹⁾,C_{HCl}^ϕ,预测 HCl- Mg Cl₂- H₂O 体系的

溶解度,并逐一与实验值进行了比较。表 3列出了比较结果

5 讨论

由表 3可知,当θ_{HMg}和Ψ_{HMgCl}以±10%变动时,能引起 HCl- Mg Cl₂- H₂O 体系中 Mg Cl₂ 溶解度的重大变化,且 Mg Cl₂ 溶解度的变化呈现出一定的规律性,无论是θ_{HMg}变化还是Ψ_{HMgCl}变化,Mg Cl₂ 溶解度的变化的幅度大小基本不变。变化趋势为:

(1) 当θ_{HMg}增加10%,Ψ_{HMgCl}保持不变时,Mg-Cl₂ 的溶解度计算值比实验值要小,相对误差最大为-23% (实验值: w (HCl)= 25.72, w (Mg Cl₂)= 12.52; 计算值: w (HCl)= 26.58, w (Mg Cl₂)= 9.60); 当θ_{HMg}减少10%,Ψ_{HMgCl}保持不变时,Mg Cl₂ 的溶解度计算值比实验值要大,相对误差最大为+25.8% (实验值 w (HCl)= 25.72, w (Mg Cl₂)= 12.52; 计算值 w (HCl)= 24.77, w (Mg Cl₂)= 15.75)。即 HCl- Mg Cl₂- H₂O 体系中的两离子作用与 Mg Cl₂ 的溶解度成反比关系。

(2) 当Ψ_{HMgCl}增加10%,θ_{HMg}保持不变时,Mg-Cl₂ 的溶解度计算值比实验值要大,相对误差最大为+24% (实验值 w (HCl)= 25.72, w (Mg Cl₂)= 12.52; 计算值 w (HCl)= 24.83, w (Mg Cl₂)= 15.54); 当Ψ_{HMgCl}减少10%,θ_{HMg}保持不变时,Mg Cl₂ 的溶解度计算值比实验值要小,相对误差最大为-19% (实验值: w (HCl)= 25.72, w (Mg Cl₂)= 12.52; 计算值 w (HCl)= 26.42, w (Mg Cl₂)= 10.13)。即 HCl- Mg Cl₂- H₂O 体系中的三离子作用与 Mg Cl₂ 的溶解度成正比关系。

(3) 当θ_{HMg}增加10%,Ψ_{HMgCl}减少10%,或θ_{HMg}减少10%,Ψ_{HMgCl}增加10%时,相对误差都急速增大,分别为-41%和+47%。

(4) 当θ_{HMg}和Ψ_{HMgCl}同时增加10%或减少10%时,Mg Cl₂ 的溶解度计算值与实验值基本相符。说明两种近乎相等的相互作用互相抵消,体系的表现性质并未发生改变。

由此可以看出,在 HCl- Mg Cl₂- H₂O 体系中,在 HCl 的浓度较大时,两离子作用和三离子作用这两种相互作用近似相等。当这两种相互作用同时增

表 3 0 和 ψ 以 $\pm 10\%$ 变动时 HCl-MgCl₂-H₂O (wt%) 三元体系 25 °C 溶解度
Table 3 Solubilities of the HCl-MgCl₂-H₂O (wt%) system at 25 °C when 0 and ψ varied with $\pm 10\%$ and -10%

No.	$w(\text{HCl})$	$w(\text{MgCl}_2)$	HCl	MgCl ₂	HCl	MgCl ₂	HCl	MgCl ₂	HCl	MgCl ₂	HCl	MgCl ₂	HCl	MgCl ₂	HCl	MgCl ₂
Experimental	$\vartheta(+)\psi(0)$	$\vartheta(-)\psi(0)$	$\vartheta(0)\psi(+)$	$\vartheta(0)\psi(-)$	$\vartheta(+)\psi(+)$	$\vartheta(+)\psi(-)$	$\vartheta(-)\psi(+)$	$\vartheta(-)\psi(-)$	$\vartheta(+)\psi(+)$	$\vartheta(+)\psi(-)$	$\vartheta(-)\psi(+)$	$\vartheta(-)\psi(-)$	$\vartheta(+)\psi(+)$	$\vartheta(+)\psi(-)$	$\vartheta(-)\psi(+)$	$\vartheta(-)\psi(-)$
1	0.00	35.63	0.00	35.28	0.00	35.28	0.00	35.28	0.00	35.28	0.00	35.28	0.00	35.28	0.00	35.28
2	2.97	32.75	2.98	32.45	2.98	32.61	2.98	32.62	2.98	32.44	2.98	32.54	2.99	32.36	2.97	32.69
3	5.50	30.23	5.52	29.99	5.49	30.34	5.49	30.35	5.52	29.99	5.50	30.17	5.53	29.81	5.48	30.52
4	7.79	27.94	7.81	27.73	7.75	28.31	7.75	28.31	7.81	27.74	7.78	28.01	7.84	27.44	7.72	28.59
5	11.50	24.45	11.58	23.94	11.41	25.06	11.41	25.02	11.57	24.00	11.50	24.46	11.66	23.43	11.33	25.56
6	12.80	23.19	12.90	22.60	12.67	23.96	12.68	23.90	12.88	22.68	12.80	23.22	13.00	21.98	12.57	24.56
7	17.29	19.21	17.59	17.82	17.05	20.32	17.08	20.18	17.54	18.04	17.35	18.92	17.82	16.76	16.83	21.37
8	20.02	16.70	20.43	14.99	19.61	18.41	19.65	18.22	20.35	15.32	20.07	16.48	20.77	13.57	19.26	19.85
9	20.98	16.07	21.51	13.95	20.55	17.78	20.60	17.57	21.42	14.32	21.09	15.62	21.90	12.38	20.15	19.39
10	22.37	14.91	22.98	12.57	21.82	17.00	21.88	16.78	22.87	13.00	22.48	14.50	23.45	10.80	21.33	18.88
11	23.40	14.27	24.14	11.54	22.79	16.49	22.86	16.26	24.02	12.01	23.56	13.70	24.67	9.62	22.22	18.60
12	24.34	13.49	25.12	10.73	23.60	16.13	23.66	15.90	24.98	11.23	24.45	13.09	25.70	8.67	22.94	18.47
13	25.72	12.52	26.58	9.60	24.77	15.75	24.83	15.54	26.42	10.13	25.78	12.30	27.24	7.36	23.97	18.46

$\vartheta(+)\psi(0)$ 表示 ϑ_{HCl} 增加 10%, ψ_{HCl} 保持不变; $\vartheta(0)\psi(-)$ 表示 ϑ_{HCl} 减少 10%, $\psi(-)$ 表示 ϑ_{HCl} 和 ψ_{HCl} 同时减少 10%。

加或同时减小时,体系的溶解度不发生变化;但当一种作用增加,另一种作用减少时,体系的溶解度会发生根本变化。即这两种相互作用的正叠加和负叠加不引起体系表观性质的变化,但两种作用在不同方向的变化却能引起体系性质的根本变化。

本文从定量的角度报道了 θ_{HMG} 和 Ψ_{HMGCl} 的变化对体系性质的影响。本文的结果为后续工作—— H^+ , Li^+ , Mg^{2+} / Cl^- - H_2O 四元体系 25℃ 时组分溶解度预测奠定了基础,大大减少了锂资源开发中的实验工作量,为盐湖化学模型提供最基础的热力学数据和参数。从定性和定量两个方面解释了电解质溶液中的相互作用,为 Pitzer 的半经验模型提供了科学依据,丰富和发展了 Pitzer 理论。

参考文献:

[1] 胡克源,柴文琦,柳大纲. 四元水盐体系 H^+ , Li^+ , Mg^{2+} // Cl^-

- H_2O 0, 20, 40℃ 的相平衡的研究 [A]. 柳大纲科学论著选集 [M]. 北京: 科学出版社, 1997. 162.

[2] 高世扬,陈敬清,等. 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]. 盐湖科技资料, 1978, (3-4): 21.

[3] K. S. Pitzer. Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations [J]. J Phys. Chem., 1973, 77: 268.

[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℃ 时溶解度预测 [J]. 无机化学学报, 1999, 15(4): 467.

[5] 李亚红,宋彭生,高世扬,夏树屏. 含盐酸水盐体系溶解度预测及其在工艺上的应用 I. 氯化氢 Pitzer 参数的获得 [J]. 盐湖研究, 1998, 6(1): 28.

[6] K. S. Pitzer. Activity Coefficient of Electrolyte Solution [M]. CRC Press, 1992. 105.

[7] 宋彭生,罗志农. 三元水盐体系 25℃ 时的溶解度预测——Pitzer 溶解度理论应用之一 [J]. 化学通报, 1983, (12): 13.

[8] K. S. Pitzer. Activity Coefficient of Electrolyte Solution [M]. CRC press, 1992. 118.

[9] Volz-Fladnich H. Freiburger Forsch [M]. 1962, C134. 79.

Prediction of Solubilities in Quaternary HCl-Salt System and Its Application in Chemical Technology Effects of Pitzer Mixing Parameters on the Solubility Prediction of the Phase System HCl - MgCl_2 - H_2O at 25℃

LI Ya-hong, SONG Peng-sheng, GAO Shi-yang, XIA Shu-ping

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract The paper reported the solubility prediction results of HCl - MgCl_2 - H_2O system at 25℃ and solubility variations of the system when θ_{HMG} (interactions of two species with the same charge) and Ψ_{HMGCl} (interactions of three species) were changed with + 10% and - 10%. The calculated results indicated that the effects of the two kinds of interactions on the solubility of the system were regularly. When the molality of the HCl was the maximal, the two interactions were nearly equal. The solubilities of the system were not varied while the two interactions were increased and decreased simultaneously. The solubilities of the system were changed greatly as one interaction was increased and the other decreased. This study is significant for the chemical technology of salting out salts from the water-salt system. The study also developed and enriched the Pitzer's theory.

Key words Pitzer mixing parameters; System; Solubility prediction