

含 HCl 四元水盐体系溶解度预测及其在工艺上的应用: LiCl- MgCl₂- H₂O 体系 40°C 溶解度预测

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: 进行了 LiCl- MgCl₂- H₂O 体系的参数化工作, 得到了该体系在 40°C 时 MgCl₂ 的单盐参数、两离子和三离子相互作用参数 θ_{LiMg} 和 ψ_{LiMgCl} , 以及三种复盐的溶解平衡常数 $K_{\text{sp}}(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, $K_{\text{sp}}(\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 和 $K_{\text{sp}}(\text{LiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 。利用得到的参数, 预测该体系在 40°C 时的溶解度, 获得满意结果。本研究工作为 HCl- LiCl- MgCl₂- H₂O 四元体系 40°C 时的溶解度计算提供了最基本的、必需的参数。将 Pitzer 模型从室温推广到高温时的溶解度预测, 结果对盐湖资源中 LiCl 和 MgCl₂ 的提取工艺具有重要的指导意义。将计算机技术应用到了实验研究中, 减少了繁重的实验测定工作。

关键词: Pitzer 模型; 参数; 溶解平衡常数; 体系; 溶解度预测

中图分类号: O642; 0611 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X (2001) 03-0014-03

0 前言

HCl- LiCl- H₂O 体系 0°C 和 20°C 时以及 HCl- MgCl₂- H₂O 体系 25°C 时溶解度计算的结果^[1]表明, Pitzer 模型^[2]完全可以适用于离子强度很高的、25°C 以下的三元体系的溶解度计算。为试验 Pitzer 模型在更高温度时的适用性, 我们还开展了 HCl- LiCl- MgCl₂- H₂O 四元体系及相关三元体系 40°C 时的溶解度预测工作, 本文报道 LiCl- MgCl₂- H₂O 体系 40°C 时的溶解度计算工作。本项目的研究, 不仅可以为盐湖中锂盐和镁盐的提取提供理论依据^[3], 还可以为盐湖卤水化学模型 (九五重点项目) 提供一批基础数据。

1 LiCl- MgCl₂- H₂O 体系的参数化工作

* 通讯联系人

收稿日期: 2000-04-24

基金项目: 中国科学院重点课题 (970393)

作者简介: 李亚红 (1969-), 女, 博士, 讲师, 成盐元素化学, 现在西北大学化学系工作。

1.1 MgCl₂ 的单盐参数 $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C^ϕ 的获得

对于 40°C 时 MgCl₂ 的 Pitzer 参数 (单盐参数), 我们采用 de Lima 和 Pitzer^[4]给出的参数与温度的函数关系式:

$$f(T) = \theta_1 T^2 + \theta_2 T + \theta_3 \quad (1)$$

利用文献中的 $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C^ϕ 对应 θ_1 , θ_2 和 θ_3 值, 我们计算出 40°C 时 MgCl₂ 的 Pitzer 参数 $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C^ϕ 。表 1 列出了得到的参数。

1.2 LiCl 的单盐参数 $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C^ϕ 的获得

LiCl 的参数的获得方法与文献方法^[1]完全相同, 获得的 LiCl 在 40°C 时的单盐参数也列在表 1 中。

1.3 LiCl 和 MgCl₂ 的混合参数 θ_{LiMg} 和 ψ_{LiMgCl} 的获得

文献上没有 40°C 时 LiCl 和 MgCl₂ 之间的两离子相互作用参数 θ_{LiMg} 和三离子相互作用参数 ψ_{LiMgCl} 报道。因此, 这两个参数的获得只能从对溶解度数据回归或者是对热力学性质数据的回归得到。由于文献中有关 40°C 时 LiCl- MgCl₂- H₂O 体系热力学性质的报道较少, 因而我们回归了文献上的溶解度数据^[5], 得到 θ_{LiMg} 和 ψ_{LiMgCl} 。

在溶解度预测过程中, 要用到析出盐的溶解平衡常数。在 LiCl- MgCl₂- H₂O 体系中, 40°C 时析出 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

H₂O 三种复盐,而文献中没有这三种盐在 40℃时溶 在回归中一并获得
解平衡常数的报道,因此我们将 $K_{sp,MgCl_2 \cdot 6H_2O}$,
 $K_{sp,LiCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O}$ 和 $K_{sp,LiCl \cdot H_2O}$ 也作为独立的参数

表 1 LiCl- MgCl₂- H₂O 三元体系 40℃溶解度计算中用到的参数
Table 1 Parameters used in the solubility calculations of LiCl- MgCl₂- H₂O system at 40℃

	LiCl	MgCl ₂	Li, Mg	Li, Mg, Cl	MgCl ₂ · 6H ₂ O	LiCl· MgCl ₂ · 7H ₂ O	LiCl· H ₂ O
$\beta^{(0)}$	0. 2012	0. 3426					
$\beta^{(1)}$	- 0. 2051	1. 7256					
$C^{\dagger}$	- 0. 0043	0. 0050					
θ			0. 07957				
ψ				- 0. 0097			
lnK _{sp}					10. 14	20. 51	11. 75

2 LiCl- MgCl₂- H₂O 体系 40℃时溶解度预测

LiCl- MgCl₂- H₂O 三元体系溶解度计算结果与实验结果的比较列于表 2 该体系的计算结果与实验结果符合得很好。

表 2 LiCl- MgCl₂- H₂O 三元体系 40℃溶解度计算结果与实验结果
Table 2 Comparison between the calaulated and expermental Tesults of LiCl- MgCl₂- H₂O system at 40℃

实验结果 ^[5] (%)		计算结果 (%)		固 相
LiCl	MgCl ₂	LiCl	MgCl ₂	
0. 00	36. 65	0. 00	36. 59	MgCl ₂ · 6H ₂ O
8. 25	29. 66	8. 21	30. 01	MgCl ₂ · 6H ₂ O
11. 31	27. 17	11. 22	27. 70	MgCl ₂ · 6H ₂ O
18. 59	21. 87	18. 42	22. 58	MgCl ₂ · 6H ₂ O
23. 26	18. 93	23. 01	19. 81	MgCl ₂ · 6H ₂ O
24. 67	18. 19	24. 65	18. 23	MgCl ₂ · 6H ₂ O+ LiCl· MgCl ₂ · 7H ₂ O
24. 66	18. 13	24. 61	18. 27	MgCl ₂ · 6H ₂ O+ LiCl· MgCl ₂ · 7H ₂ O
27. 48	15. 85	27. 46	15. 91	LiCl· MgCl ₂ · 7H ₂ O
31. 50	12. 65	31. 42	12. 85	LiCl· MgCl ₂ · 7H ₂ O
33. 20	11. 51	33. 51	11. 62	LiCl· MgCl ₂ · 7H ₂ O
36. 64	9. 22	36. 55	9. 42	LiCl· MgCl ₂ · 7H ₂ O
39. 83	7. 35	39. 64	7. 77	LiCl· MgCl ₂ · 7H ₂ O+ LiCl· H ₂ O
39. 84	7. 38	39. 33	8. 55	LiCl· MgCl ₂ · 7H ₂ O+ LiCl· H ₂ O
40. 23	7. 01	39. 75	8. 09	LiCl· H ₂ O
43. 22	4. 02	42. 92	4. 69	LiCl· H ₂ O
44. 87	2. 47	44. 76	2. 68	LiCl· H ₂ O
47. 21	0. 00	47. 20	0. 00	LiCl· H ₂ O

3 结论

本文报道了 $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系 40°C 时的溶解度预测工作,在研究工作中,共得到以下结论:

(1) 利用文献^[4]上给出的 MgCl_2 的单盐参数与温度的函数关系式,得到了 MgCl_2 在 40°C 时的 Pitzer 参数 $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, C^\phi$

(2) 对溶解度数据进行回归得到 40°C 时 $\text{Mg}-\text{Cl}$ 与 LiCl 之间的二离子和三离子相互作用参数 θ_{LiMgCl} 和 ψ_{LiMgCl} , 以及 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 三种复盐的溶解平衡常数 $K_{\text{sp}(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}$, $K_{\text{sp}(\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}$ 和 $K_{\text{sp}(\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O})}$

(3) 利用获得的参数预测了 $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系在 40°C 时的溶解度,对实验结果和计算结果进行了比较,预测结果与实验结果符合的很好。

本研究工作未见文献报道,为盐水体系的物理

化学性质提供了基础数据,为 $\text{HCl}-\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 四元体系 40°C 时溶解度计算提供了最基本的、必需的参数。将 Pitzer 模型从室温推广到高温时溶解度的预测,结果对盐湖资源中用 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 LiCl 的提取具有重要的指导意义。将计算机技术应用到了实验研究中,减少了繁重的实验测定工作。

参考文献:

- [1] 李亚红. 兰州大学博士学位论文[D]. 兰州, 1999, 6
- [2] K. S. Pitzer. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions [M]. CRC Press 1979. 157.
- [3] 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. 盐湖科技资料[J]. 1978, 1-2, 21.
- [4] M. C. P. de Lima and K. S. Pitzer. Thermodynamics of Saturated Electrolyte Mixtures of NaCl with Na_2SO_4 and MgCl_2 [J]. J. Solution Chem, 1983, 12, 187.
- [5] 胡克源, 柴文琦, 柳大纲. 柳大纲科学论著选集[M]. 北京: 科学出版社, 1997. 162.

Prediction of Solubilities in Quaternary $\text{HCl}-$ Salt System and Its Application in Chemical Technology Prediction of the Solubilities of $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ System at 40°C

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 parameters which represent the ion-ion interactions of $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ system at 40°C and the solubility equilibrium constants of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (presented in the system) were obtained. The solubilities of $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ system at 40°C were successfully predicted by using above mentioned parameters and constants. This study provided the basic parameters to the solubility prediction of $\text{HCl}-\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ system at 40°C . The prediction is of great significance in extracting LiCl and MgCl_2 from brine. Combining the computer technology with the experimental study, a lot of hand works were reduced.

Key words Pitzer's Model; parameters; System; Solubility equilibrium constants; Solubility prediction