

KF-KCl 体系相图测定和相图的热力学评估问题的探讨

丁益民, 阎立诚, 陈念贻

(上海大学化学系熔盐化学研究室, 上海 200436)

摘要:用差热分析和目测法重新测量了 KF-KCl 系相图, 差热分析和极限斜率法计算都证明 KF 在 KCl 中有显著的有限固溶度。据此对前人所作的 KF-KCl 系熔盐溶液的热力学函数计算结果作了修正。分子动力学计算也证明: 在 KCl 一侧 KF-KCl 系熔盐混合为弱放热过程, 而不是前人根据 KF-KCl 系无固溶度的假定所算出的吸热过程。我们的计算结果与 Kleppa 的精密量热实验结果一致。

关键词:KF-KCl 系相图; 固溶度; 热力学评估

中图分类号:O642.42 **文献标识码:**A **文章编号:**1008-858X(2003)01-0004-03

早在 1907 年, Plato 就发表了 KF-KCl 系相图^[1], 声称 KF 在 KCl 中有 8% 的固溶度。但其后几位作者^[2]发表的实验结果均未提到有此有限固溶体。1987 年 Sangster 和 Pelton 发表的热力学评估论文中^[3], 以该固溶体未得到后人的复证为由, 假设熔盐溶液的平衡固相为纯 KCl 固体进行热力学计算, 得出 KF-KCl 液相过剩焓的相图优化计算结果为:

$$H^E(1) = X_{KCl} X_{KF} (3066 - 10621 X_{KF} + 9125 X_{KF}^2) \text{ J/mol} \quad (1)$$

根据此式, 该溶液在 KCl 一侧的混合应为显著的吸热过程。该结论已收录入美国陶瓷学会出版的相图手册 (Phase diagrams for ceramists)。但这一结论与 Kleppa 用精密量热法测得的混合焓^[4]不一致 (该测量结果显示 KCl 一侧混合过程为弱放热过程)。我们在建立“熔盐相图智能数据库”过程中, 注意到了这一矛盾。为了澄清这一问题, 我们从相图实验测定和相图的热力学计算这两方面分别进行了研究。

1 KF-KCl 系相图的实验测定与计算

1.1 实验方法

所用原料 $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、KCl 均为分析纯, 经脱水烘干后备用。用 DTA 方法和目测法重新对 KF-KCl 系相图进行测定。DTA 法采用北京光学仪器厂产的 WCT-1A 型微机差热天平, 用标准物分析纯的 In、 SiO_2 、 SrCO_3 校准温度, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为参比物, 升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 差热量程 $\pm 50 \mu\text{V}$ 。实验所测得的 KF-KCl 系组成相变的数据绘于图 1。

1.2 KCl 一侧液相线极限斜率的计算

由 KCl 一侧 (含 KF 5.12%, 7.84%, 10.01% 的三个点) 实测液相线的温度求液相线的极限斜率, 结果显著小于根据拉乌尔定律算出的纯 KCl 的极限斜率。这一结果和我们用差

热分析所测得的存在有限固溶体的结论是一致的。

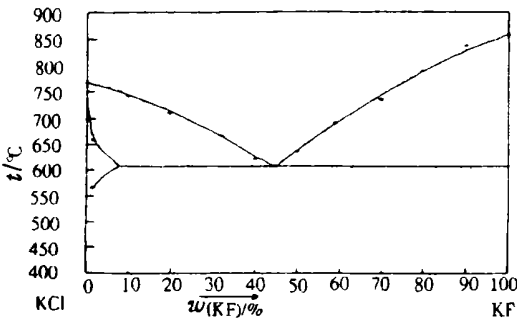


图 1 KF-KCl 系相图测定结果
Fig. 1 Detection results for the phase diagram of KCl-KF system

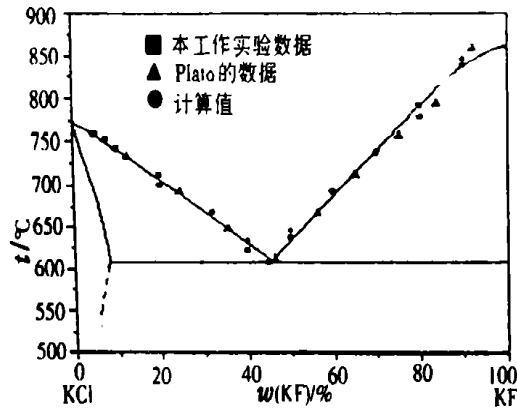


图 2 KF-KCl 系相图热力学评估结果与实验结果的比较
Fig. 2 Comparison of the thermodynamic assessment with experimental results for the phase diagram of KCl-KF system

1.3 KF-KCl 系熔盐溶液的热力学函数的重新计算

上述实验结果表明:Sangster 等根据 KF 在 KCl 中无固溶度的假设所算出的 KF—KCl 系熔盐溶液的过剩焓的表达式需要重新推导。根据 Kleppa 用精密量热法测得的数据,该体系过剩焓在 KCl 一侧为一小的负值,而 KF 一侧则为一

小的正值。过剩焓与溶液成分呈线性关系,因此可用亚正规溶液模型近似表征其热焓特性。据此我们提出该体系熔盐溶液的热焓表达式如下:

$$H^E(1) = X_{KF} X_{KCl} (836 - 1672 X_{KCl}) J/mol \quad (2)$$

图 2 为根据上式计算所绘的 KF—KCl 系相图,将其与我们及前人的实验测定的数据进行比较,可以看出计算值与实验值相当符合。且上式与 Kleppa 的实验结果完全一致。

此外,我们还根据 Fumi—Tosi 势能用分子动力学方法计算了 KF—KCl 等熔盐体系的混合能。结果也表明在 KCl 一侧混合过程为弱放热过程而不是吸热过程。这与我们的上述研究结果是一致的。关于含氟化物的同阳离子熔盐系的分子动力学计算,我们将另文发表。

2 讨论

Sangster 等在 1987 年发表的论文中,对 70 个碱金属卤化物二元系的相图作了热力学评估。其中多数体系的热力学函数估算都与 Kleppa 的精密量热实验结果一致或不矛盾,但其中含氟化物的十四个同阳离子系的计算结果均相差较远,KF—KCl 系是其中的一例。通过本工作,可以判断作者对固溶度的忽略是造成误差的一个原因。至于其他十三个熔盐体系为何有矛盾,则有待进一步研究。

本研究结果已纳入我们建立的熔盐相图智能数据库。

参考文献:

[1] W·Plato·Z[J]·Phys·Chem·, 1907, (58); 350.
[2] R·F·Rea, J[J]·Amer·Ceram·Soc·, 1938, (21); 98.
[3] I·E·Kraus and A·G·Bergman [J]·C·R·Acad·Sci·USSR, 1942, (35); 20.
[4] J·Sangster and A·D·Pelton [J]·J·Phys·Chem·Ref·Data, 1987, (16); 509.
[5] O·J·Kleppa·Thermodynamics of molten salt mixtures [A]·G·Mamantov·New York; John—wiley mc, 1989. 79.

Determination and Thermodynamic Assessment
of Phase Diagram of KCl-KF System

DING Yi-min, YAN Li-cheng, CHEN Nian-yi

(Laboratory of Molten Salt Chemistry, Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200436, P.R.China)

Abstract: Using DTA and visual polythermic method, the phase diagram of KCl-KF system has been re-determined. Both DTA and limiting slope at the KCl end prove that KF has significant solid solubility in KCl. Based on these results, the formula for excess enthalpy of the liquid mixtures of KCl-KF system obtained by Sangster and Pelton (they assumed no significant solid solubility in this system) should be corrected. A new formula for the $^E H(1)$ of KCl-KF melts has been derived based on the calorimetric measurement by Kleppa. And it has been found that the thermodynamic computation of the liquidus curves of the phase diagram of KCl-KF system are in good agreement with the our experimental results and the results of Plato.

Keywords: Phase diagrams of KCl-KF system; Solid solubility; Thermodynamic assessment.

(上接 51 页)
5.768 亿 m^3 , 地下水可利用量为 1.138 亿 m^3 。
格尔木河流域内现有人口 22.90 万人, 工农业生产及生活用水量占水资源总量的 16.99%。根据预测, 2010 年人口将达到 29.46 万人, 工农业生产及生活用水量占水资源总量的 23.06%, 2020 年人口将发展为 39.29 万人, 工农业生产及生活用水占水资源总量的 33.02%。
研究结果表明, 格尔木河流域水资源比较丰富, 水资源的开发利用程度较低, 无论现在和将来的 20 年, 流域内水资源均可满足社会经济发展的需要。但是, 流域生态环境已处于恶化

的趋势之中, 生态已表现得极为脆弱, 其绝对需水量很大, 环境的支持能力有限, 其社会经济的发展坚持开发与保护并重的可持续发展原则。在水资源的开发利用过程中, 应对生态需水量作出相应的预留。不仅要重视盐湖、石油天然气等为重点的矿产资源的开发和加工利用, 也要重视具有基础作用的农牧业的发展及第三产业的发展。

论文完成者: 许建新

论文导师: 于升松(中国科学院青海盐湖研究所研究员)

(整理供稿 宋粤华)