低水合氯化镁吸水过程中水蒸气分压计算

徐万帮[1,2],王世栋[1,2],褚敏雄[1],彭小兰[3]
(1.中国科学院青海盐湖研究所 青海 西宁 810008;2.中国科学院研究生院 北京 100039;
3.中南大学资源与安全工程学院 湖南 长沙 410073)

摘 要:对低水合氯化镁的吸水过程进行了初步的探讨,并对低水合氯化镁吸水过程中与水蒸气的平衡分压进行了计算。

关键词:低水合氯化镁;吸水;热力学计算;水蒸气压
中图分类号:TQ330.1 **文献标识码**:A **文章编号**:1008-858X(2006)02-0022-04

氯化镁是一种重要的化工原料。但是,氯化镁吸水性特别强。常态下,它可以吸收空气中的水分,直到将自身溶解,因此低水合氯化镁可以作为干燥剂使用。从国内外文献看,有关含水氯化镁的脱水过程已经有了比较深入的研究,并取得了巨大的成功。但是,含水氯化镁的脱水过程实际上与吸水过程密切相关,脱水过程实际上是吸水过程的逆过程。而有关低水合氯化镁的吸水过程的研究却鲜有报道[1]。同时,电解法制镁的过程中要用无水氯化镁为中间产物,其存放条件也与低水合氯化镁吸水密切相关。因此,对于低水合氯化镁吸水研究具有重要的意义。

1 低水合氯化镁吸水过程初步探讨

通过研究 $MgCl_2-H_2O$ 体系状态图(图1)[2],我们知道,根据温度的不同氯化镁可以生成分别含有12,8,6,4,2或1个结晶水分子。

每一种水合物只有在一定温度范围内才能存在。图中曲线的每一个转折点相当于一种水合物形式转化成另一种形式的温度。在0 ℃以上存在6,4,2的水合物。

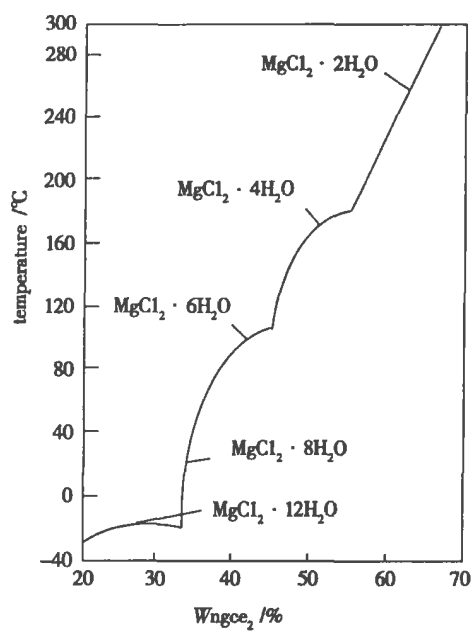

图1 $MgCl_2-H_2O$ 系状态图

Fig.1 States of the $MgCl_2-H_2O$ system

收稿日期:2005-04-14
基金项目:国家"十五"科技攻关(2001BA602B-03)
作者简介:徐万帮(1980-),男,在读硕士研究生,硕士期间主要从事盐湖资源开发综合利用研究.联系方式:0971-6304066;E-mail:xwb1207@163.com

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

实验研究还表明，在 182～240 ℃之间还存在有一水氯化镁。本文主要是研究 0 ℃以上的低水合存在形式。各种水合物的转化温度和组成如下：

$MgCl_2 \cdot 6H_2O \longrightarrow MgCl_2 \cdot 4H_2O$　　117 ℃

$MgCl_2 \cdot 4H_2O \longrightarrow MgCl_2 \cdot 2H_2O$　　182 ℃

$MgCl_2 \cdot 2H_2O \longrightarrow MgCl_2 \cdot H_2O$　　240 ℃

通过上面的大致分析，我们可以初步推断出低水合氯化镁的吸水过程：首先比较容易的吸收一个水分子，生成一水氯化镁，然后继续吸附水分子生成二水、四水、六水等一系列的低水合氯化镁。其过程表示为：

$MgCl_2 \rightarrow MgCl_2 \cdot H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot 4H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot 6H_2O$

2　低水合氯化镁与水蒸气的平衡计算方法

对于氯化镁低水合物的吸水过程，我们可以用如下的化学方程式来表示：

$$MgCl_2 \cdot aH_2O_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons MgCl_2 \cdot (a+1)H_2O_{(s)} \quad (a=0,1)$$

$$MgCl_2 \cdot aH_2O_{(s)} + 2H_2O_{(g)} \rightleftharpoons MgCl_2 \cdot (a+2)H_2O_{(S)} \quad (a=2,4)$$

我们对此反应过程中氯化镁与水蒸气的平衡分压进行计算。根据吉布斯自由能数据有

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G^\circ_m + RT\ln(P_{H_2O})^{-a} \quad (a=1,2) \quad (1)$$

要使反应向右进行，即进行吸水反应，则上面的 $\Delta_r G_m \leq 0$。很明显，氯化镁水合物的吸水速率取决于水合物周围介质中的水蒸气压和它所处的温度。可以看出，水的分压对过程的方向会产生重要的影响。对于指定的体系而言，当温度确定的时候，式(1)右边的第一项不变，此时，水蒸气的分压是影响过程方向的主要因素。当水蒸气的分压非常小的时候，即 $\Delta_r G_m \geq 0$，此时必然要进行脱水的反应。

低水合氯化镁吸水平衡时水蒸气的平衡浓度可以通过热力学数据计算加以确定[3-4]。表一中给出了相关化合物的热力学数据。

表 1　298.2K 时相关物质的基本热力学常数

Table 1　Thermodynamic properties of the various species in the standard state

Compound	ΔH°/kcal·mol^{-1}	S°/cal·k^{-1}·mol^{-1}	C_p			
			a	b	c	d
$MgCl_2$(s)	−153.4±0.2	21.4±0.2	22.10	/	/	/
$MgCl_2 \cdot H_2O$(s)	−231.15±0.1	32.8±0.5	21.75	19.45	/	/
$MgCl_2 \cdot 2H_2O$(s)	−305.99±0.1	43.0±0.5	29.91	27.31	/	/
$MgCl_2 \cdot 4H_2O$(s)	−454.00±0.1	63.1±0.7	44.83	43.03		
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$(s)	−597.42±0.1	87.5±1.0	57.78	58.74		
HCl(g)	−22.0±0.1	44.65±0.05	6.34	1.10		−0.26
H_2O(g)	−57.80±0.01	45.13±0.03	7.17	2.56		0.08

Notes：1. The unit of ΔH° is：kcal·mol^{-1}，The unit of s° is：cal·k^{-1}·mol^{-1}

2. $C_p = a + (b \times 10^{-3})T + (c \times 10^{-6})T^2 + (d \times 10^5) \cdot T^{-2}$

由热力学基本定义，我们知道：在压力一定的时候，

$$C_P = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

即　$$\Delta H = Q_p = \int C_p dT \quad (2)$$

由式(2)我们可以得出 ΔH 随温度的变化数值。

而对于熵值的变化，根据熵函数的定义可分为如下情况。

1　在等容过程中：

$$dS = C_v \frac{dT}{T} \qquad \Delta S = \int C_v \frac{dT}{T}$$

2　在等压过程中：

$$dS = C_p \frac{dT}{T} \qquad \Delta S = \int C_p \frac{dT}{T}$$

据以上公式可以很快的计算出熵值的变化然后依据热力学公式

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$$

计算出氯化镁低水合物过程中的热力学函数 ΔG 的变化关系。又因为

$$\Delta_r G_m=\Delta_r G^\circ_m+RT\ln(P_{H_2O})^{-a}\quad(a=1,2)$$

由此，我们可以根据吉布斯自由能的变化计算得出任意温度条件下低水合氯化镁吸水过程中的平衡常数(即水蒸气的分压力)和整个反应的平衡条件。

3 低水合氯化镁吸水平衡结果分析与探讨

由于低水合氯化镁的吸水过程是分阶段进行的，我们分别对不同的吸水过程计算 ΔH、ΔG、$\lg P_{H_2O}$和 P_{H_2O}的数值。其计算结果列于下列各表中。

表2 $MgCl_2\cdot4H_2O_{(s)}+2H_2O_{(g)}=MgCl_2\cdot6H_2O_{(s)}$过程中 ΔH、ΔG、$\lg P_{H_2O}$和 P_{H_2O}值

Table 2 The ΔH、ΔG、$\lg P_{H_2O}$ and P_{H_2O} for the reaction of $MgCl_2\cdot4H_2O_{(s)}+2H_2O_{(g)}=MgCl_2\cdot6H_2O_{(s)}$

Temperature /K	ΔH /kJ	ΔG /kJ	$\lg P_{H_2O}$	P_{H_2O} /Pa
298.15	−116.399	−34.225	2.001	1.013×10^2
310	−116.315	−31.003	2.430	2.691×10^2
320	−116.232	−28.242	2.699	5.004×10^2
330	−116.190	−25.481	2.989	9.745×10^2
340	−116.064	−22.761	3.258	1.813×10^3
350	−115.980	−20.000	3.513	3.262×10^3
360	−115.897	−17.238	3.755	5.683×10^3
370	−115.813	−14.518	3.981	9.563×10^3
380	−115.688	−11.799	4.193	1.560×10^4

表3 $MgCl_2\cdot2H_2O_{(s)}+2H_2O_{(g)}=MgCl_2\cdot4H_2O_{(s)}$过程中 ΔH、ΔG、$\lg P_{H_2O}$和 P_{H_2O}值

Table 3 The ΔH、ΔG、$\lg P_{H_2O}$ and P_{H_2O} for the reaction of $MgCl_2\cdot2H_2O_{(s)}+2H_2O_{(g)}=MgCl_2\cdot4H_2O_{(s)}$

Temperature /K	ΔH /kJ	ΔG /kJ	$\lg P_{H_2O}$	P_{H_2O} /Pa
298.15	−135.645	−48.074	0.7944	6.230
350	−134.767	−32.928	2.547	3.525×10^2
400	−133.846	−18.451	3.801	6.321×10^3
450	−132.675	−2.761	4.846	7.020×10^4

表4 $MgCl_2\cdot H_2O_{(s)}+H_2O_{(g)}=MgCl_2\cdot2H_2O_{(s)}$过程中 ΔH、ΔG、$\lg P_{H_2O}$和 P_{H_2O}值

Table 4 The ΔH、ΔG、$\lg P_{H_2O}$ and P_{H_2O} for the reaction of $MgCl_2\cdot H_2O_{(s)}+H_2O_{(g)}=MgCl_2\cdot2H_2O_{(s)}$

Temperature /K	ΔH /kJ	ΔG /kJ	$\lg P_{H_2O}$	P_{H_2O} /Pa
298.15	−71.170	−27.698	0.1547	1.428
350	−70.710	−20.167	1.996	9.897×10^1
400	−70.124	−13.012	3.307	2.026×10^3
450	−69.454	−5.899	4.319	2.086×10^4

从这里，我们可以进一步了解到，在正常条件下，要让我们环境中的实际水蒸气分压达到表中所列数值是不可能的，所以，常规条件下不能够阻止低水合氯化镁的吸水。我们即使将低

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

水合氯化镁放到通常的干燥容器中也不能够阻止它的吸水(298.15 K 时)。因为，根据文献记载，通常用的干燥容器一般采用无水氯化钙为干燥剂，而它在 298.15 K 时只能够将水蒸气的平衡分压降到 17.15 Pa，而从我们的计算结果可以看出，298.15 K 时 $MgCl_6 \cdot 2H_2O$ 就可以将水蒸气的平衡分压降到 6.23 Pa，因此，不是无水氯化钙干燥了无水氯化镁，而是无水氯化镁干燥了氯化钙。

4　结　论

对低水合氯化镁吸水过程中水蒸气的平衡分压进行计算，可以有效的指导含水氯化镁脱水工艺的研究与优化，同时也为无水氯化镁、低水合氯化镁的存储条件提供理论依据。

同时，我们可以看出，利用低水合氯化镁的强吸水性，我们可以将低水合氯化镁与氧化镁等进行有效的混合来制备干燥剂，这个也是青海盐湖氯化镁资源综合利用的一个有效的途径。

参考文献：

[1] Chen jian－jun，Chen guan－cheng，Ma pei－hua，Bao ji－qing，etc. Gas chromatographic thermodynamics on hydration processes of magnesium chloride with low water. [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China，2003，13(2)：467－472.

[2] x.п.斯特雷列茨，韩薇，霍光蔗，等，译. 电解法制镁(第一版)[M]. 北京：冶金工业出版社，1981.

[3] 付献彩，沈文霞，姚天扬. 物理化学(上)(第四版)[M]. 北京：高等教育出版社，1990.

[4] 陈建军. 氯化镁脱水和吸水过程物理化学性质研究[D]. 杭州：浙江大学，1999.

Thermodynamic Calculation of Partial Vapor Pressure in Hydration Processes of Partially Hydrated Magnesium Chloride

XU Wan-bang[1,2]，WANG Shi-dong[1]，CHU Min-xiong[1]，PENG Xiao-lan[2]

(1. *Qinghai Institution of Salt Lakes*，*Chinese Academy of Sciences*，*Xining* 810008，*China*；
2. *Graduate*，*School of Chinese Academy of Sciences*，*Beijing* 100039，*China*
3. *College of Resources and Safety Engineering*，*Central Southern University*，*Changsha* 410073，*P R China*)

Abstract：The mechanism of hydration processes of partially hydrated magnesium chloride was discussed in this paper. The balance pressure of water vapor during hydration processes of partially magnesium chloride was calculated.

Key words：Partially hydrated magnesium chloride；Hydration；Partial pressure of vapor；Thermodynamic calculation

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk