Na^+, K^+, Mg^{2+} // NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-} -H_2O体系25℃热力学模型和溶解度预测 V: 四元同离子体系 K^+ // SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^- -H_2O和 Mg^{2+} // SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^- -H_2O

宋彭生[1], 黄雪莉[2]
(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;
2. 新疆大学 化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830008)

摘 要: 前 4次文章我们获得并讨论了用于六元体系溶解度计算合理的单独电解质 Pitzer参数, 及四元交互体系 Na^+, K^+ // Cl^-, NO_3^- -H_2O; K^+, Mg^{2+} // NO_3^-, SO_4^{2-} -H_2O; K^+, Mg^{2+} // NO_3^-, Cl^- -H_2O混合参数和它们的应用。此次报道在 K^+ // Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} -H_2O; Mg^{2+} // Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} -H_2O同离子四元体系溶解度预测中的应用。前一个是简单共饱型四元体系, 热力学预测表明在后一体系中应有 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$(Hexahydrite)存在。

关键词: 热力学; 溶解度; Pitzer参数
中图分类号: O642 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2009)01-0031-04

0 前 言

五元体系 K^+, Mg^{2+} // NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-} -H_2O中含有两个四元同离子体系, 即 K^+ // Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} -H_2O及 Mg^{2+} // Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} -H_2O,对它们的研究工作文献中报道得很少。在我们研究了四元交互体系 K^+, Mg^{2+} // NO_3^-, SO_4^{2-} -H_2O及 K^+, Mg^{2+} // NO_3^-, Cl^- -H_2O[1-4]之后, 获得了全部 Pitzer混合参数, 实际上就可以使用 Pitzer模型和这些混合参数预测两个四元同离子体系 K^+ // NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-} -H_2O及 Mg^{2+} // NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-} -H_2O的溶解度。本文我们报道对这两个四元同离子体系溶解度预测的研究结果。

1 使用体系中的 Pitzer混合参数

根据 Pitzer离子相互作用模型, 描述同离子四元体系 K^+ // Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} -H_2O; Mg^{2+} // Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} -H_2O溶液热力学性质所需要的混合参数为 $\theta_{(NO_3, Cl)}$; $\psi_{(NO_3, Cl, Mg)}$; $\psi_{(NO_3, Cl, K)}$; $\theta_{(NO_3, SO_4)}$; $\psi_{(NO_3, SO_4, Mg)}$; $\psi_{(NO_3, SO_4, K)}$。而对 (Cl^-, SO_4^{2-})二离子混合参数和分别与 K^+、Mg^{2+}的三离子混合参数 $\theta_{(Cl, SO_4)}$; $\psi_{(Cl, SO_4, Mg)}$; $\psi_{(Cl, SO_4, K)}$文献中早已报道, 不必再加处理。这样我们实际只需要前述的 6个参数。我们在论文[1~2]中已分别报道过。此处再归纳如下: $\theta_{(NO_3, Cl)} = 0.004\,394$; $\psi_{(NO_3, Cl, Mg)} = -0.003\,850$; $\psi_{(NO_3, Cl, K)} =$

收稿日期: 2008-11-26
作者简介: 宋彭生(1937-), 男, 研究员, 从事计算化学、盐湖溶液化学、盐湖综合利用应用基础研究。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

$-0.025\ 33$; $\theta_{(NO_3,\ SO_4)} = 0.089\ 50$; $\psi_{NO_3,\ SO_4,\ Mg} = -0.015\ 24$; $\psi_{NO_3,\ SO_4,\ K} = -0.002\ 528$。单独电解质的 Pitzer参数和各固相的 Gibbs标准生成自由能等皆与前几报告相同。

2 Pitzer离子相互作用模型对体系相平衡预测的应用

2.1 四元 $K^+ // Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$-$H_2O$体系溶解度的预测

包含同离子四元体系 $K^+ / Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$-$H_2O$, $Mg^{2+} // Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$-$H_2O$的溶液热力学性质尚未见文献中报道。虽然我们使用上一节归纳的混合参数,很容易利用 Pitzer模型计算出四离子混合溶液的热力学性质,但尚无法对比检验其可靠性。这里我们只能将两个同离子四元体系溶解度预测的结果做对比和讨论。

图 1是计算的四元体系 $K^+ // Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$-$H_2O$ 298.15 K时的溶解度图。图上同时绘出了实验测定的共饱点的位置[5],以便比较。这是一个简单共饱性相图,没有新相形成,也没有发生原始组分的脱水转化作用,计算的和测定的共饱点的位置很一致。

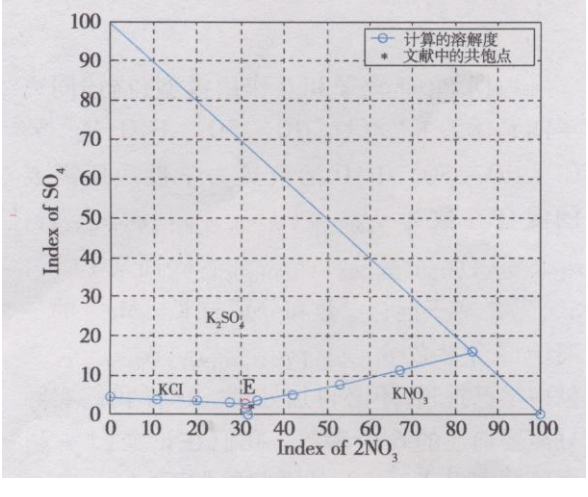

图 1 计算的 $K^+ // NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}$-$H_2O$体系 298.15 K相图

Fig. 1 Calculated phase diagram of $K^+ // NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}$-$H_2O$ system at 298.15 K

2.2 四元 $Mg^{2+} // Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$-$H_2O$体系溶解度的预测

这一四元体系 25 ℃的原始组分三种镁盐 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$和 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$都是水合物,三者都有一定的水合性能,彼此间能否使对方脱水是一个很有趣的问题,而在试验测定研究这一体系的相图时,水合物固相种类的判断和确认也就成为关键问题之所在。

在 25 ℃时 $MgSO_4$-$MgCl_2$-H_2O体系中,会形成多种 $MgSO_4$的水合物。如带有 7、6、5、4、1个 H_2O分子的 $MgSO_4$。其中后三种水合物极易呈介稳状态存在,而 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$则较易出现。$MgCl_2 \cdot 6H_2O$和 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$在 25 ℃时没有其它水合物物相。鉴于此,我们将 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$和 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$作为平衡物相,计算了 $MgCl_2$-$MgSO_4$-$Mg(NO_3)_2$-H_2O体系的相图,如图 2所示。

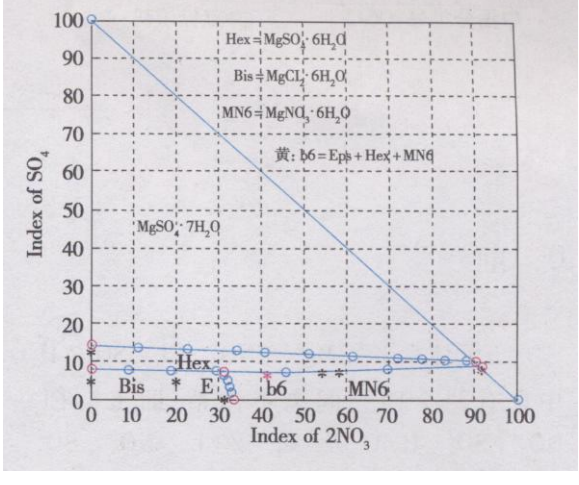

图 2 计算的和实验测定的 $MgCl_2$-$MgSO_4$-$Mg(NO_3)_2$-H_2O体系 298.15 K相图

Fig. 2 Calculated and experimental measured phase diagram of $MgCl_2$-$MgSO_4$-$Mg(NO_3)_2$-H_2O system at 298.15 K

计算是采用体系自由能最小化方法进行的。各物相的 Gibbs标准生成自由能都与前几报告完全相同。值得指出的是,在三元体系 $MgSO_4$-$Mg(NO_3)_2$-H_2O中也出现了 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$,虽然其结晶线很短。图 3为计算的有 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$出现的三元体系 $MgSO_4$-

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

$Mg(NO_3)_2$-H_2O的相图。这表明水化能力中等的 $Mg(NO_3)_2$也能使 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$脱水转化成 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$。事实上在早期的文献中,对此就有不一致的报道,其后没有对此再进行过详尽地研究。

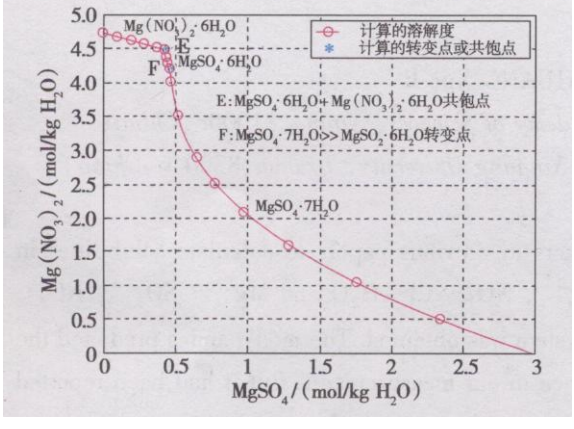

图 3 计算的有 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$存在的三元体系 $MgSO_4$-$Mg(NO_3)_2$-H_2O相图

Fig. 3 Calculated phase diagram of $MgSO_4$-$Mg(NO_3)_2$-H_2O system contained $MgSO_4 \cdot 6H_2O$

图 2中用星号也标出了我们的实验测定点,但我们在实验中对三元体系 $MgSO_4$-$Mg(NO_3)_2$-H_2O的研究时,没有发现 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$[6],这一点值得我们今后再深入研究。

3 结 论

本次报道是针对五元体系 K^+, Mg^{2+} // NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-} -H_2O中两个四元同离子体系研究的报道,其中 K^+ //Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} -H_2O是一个简单共饱型四元体系,计算的共饱点与实测的很一致。而体系 Mg^{2+} //Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} -H_2O则情况较为复杂,三种原始组分都是水合物,水合物之间的转变是体系研究的关键,早期文献中对 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$的存在有不同的研究结果[7]。我们的溶解度预测结果,在三元和四元体系中都有 6水合物的相区,虽然并不很大。这一问题值得今后深入研究。

参考文献:

[1] 宋彭生,黄雪莉. Na^+, K^+, Mg^{2+} //NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-} -H_2O体系 25℃热力学模型和溶解度预测 Ⅰ.六元体系所需的 Pitzer参数[J]. 盐湖研究, 2005, 13(4): 21—28.

[2] 宋彭生,黄雪莉. Na^+, K^+, Mg^{2+} //NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-} -H_2O体系 25℃热力学模型和溶解度预测 Ⅱ.四元体系 Na^+, K^+ //NO_3^-, Cl^- -H_2O的 Pitzer混合参数及其应用[J]. 盐湖研究, 2007, 15(1): 29—33.

[3] 张 健,黄雪莉,宋彭生. Na^+, K^+, Mg^{2+} //NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-} -H_2O体系 25℃热力学模型和溶解度预测 Ⅲ:四元体系 K^+, Mg^{2+} //NO_3^-, SO_4^{2-} -H_2O的 Pitzer混合参数及其应用[J]. 盐湖研究, 2008, 16(1): 17—21.

[4] 宋彭生,黄雪莉. Na^+, K^+, Mg^{2+} //NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-} -H_2O体系 25℃热力学模型和溶解度预测 Ⅳ.四元体系 K^+, Mg^{2+} //NO_3^-, Cl^- -H_2O的 Pitzer混合参数及其应用[J]. 盐湖研究, 2008, 16(2): 22—25.

[5] Silcock H L. Solubilities of inorganic and organic compounds [K]. Oxford: Pergamon Press, 1979, 3(3): 474.

[6] 黄雪莉. 298.16 K下, Na^+, K^+, Mg^{2+} //Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^- -H_2O体系液固相平衡及应用基础研究[D]. 大连:大连理工大学, 2007.

[7] Erich P. Gmelins handbuch der anorganischen chemie, System-nummer 27, Magnesium, Teil B[K]. Berlin: Verlag Chemie, Gmbh, Weinheim/Bergstr, 1953: 433.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

Thermodynamic Model and Prediction of Solubilities in the System of Na^+, K^+, Mg^{2+} // NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}-H_2O at 298.16 K V. The Quaternary system with the common ions K^+ // SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^--H_2O and Mg^{2+} // SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^--H_2O

SONG Peng-sheng, HUANG Xue-li

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi, 830046, China)

Abstract: The authors used the obtained Pitzer parameters in previous papers to calculate solubilities in the quaternary systems with the common ions K^+ // SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^--H_2O and Mg^{2+} // SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^--H_2O at 298.15 K. A good agreement for the first system was obtained. Thermodynamics predicted the existence of hexahydrite $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ which was absence in our measurements. But it had been reported in the early chemical literatures. It seems to be necessary to make a thorough study.

Key words: Thermodynamics; Solubility; Pitzer parameter

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk