

MgCl₂ + NaCl + H₂O 体系相图计算及其 在氯化镁重结晶提纯中的应用

李东东^{1,2}, 曾德文^{1,3}, 周红艳^{1,2}, 姚燕¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中南大学化学与化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 利用 Pitzer 电解质溶液热力学模型, 对 MgCl₂ + NaCl + H₂O 体系部分多温相图进行了模拟。借助获得的多温相图, 对含有 NaCl 杂质的六水氯化镁试剂重结晶提纯中出现的异常现象进行了分析。研究结果表明, 重结晶法提纯化学纯试剂的有效性不是绝对的。虽然化学试剂中的杂质含量已经很低, 但是是否能够使用重结晶法进一步提纯是由试剂和试剂中所含杂质的类型决定的。对于主要含有 NaCl 杂质的六水氯化镁试剂, 只有当 NaCl 杂质含量低于一定值时才能够利用一步重结晶取固相的方法进行提纯; 高于此值时, 利用一步重结晶取固相的方法反而会使产品质量越来越差。当六水氯化镁中杂质含量高于临界值时, 想要对其进行提纯, 必须采用分步结晶的方法, 首先去除先析出的 NaCl 杂质。

关键词: 相图计算; 氯化镁; 重结晶提纯

中图分类号: O642.5

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2013)01-0032-06

1 引言

重结晶是实验室常用的化学试剂提纯方法。结晶固体通过高温重溶、冷却结晶, 在绝大部分情况下, 再结晶固体中杂质的含量比原固体中的要低, 如此反复再三, 从而达到提纯的目的。在需要高纯试剂时, 实验室中通常采用多次重结晶的方法对分析纯试剂进行提纯。但是, 利用重结晶法提纯化学试剂并不总是有效的。2009年, 本文作者之一周红艳试图通过重结晶的方法利用盐湖产六水氯化镁制备成高纯试剂用于热力学研究, 发现这一问题。为了对氯化镁提纯中出现的这一异常现象进行深入研究, 周红艳采用了多种实验手段对重结晶产品中的杂质含量进行了分析。结果发现, 无论是采用 ICP-AES 分析, 还是采用原子吸收方法进行杂质含量测定, 其测定结果基本一致, 从而证

明了这一结果并不是由于实验分析误差导致的。通过 ICP-AES 分析可以发现, 实验用氯化镁试剂中的主要杂质为 NaCl, 因此在提纯过程中, 整个体系可以近似看做是 MgCl₂ + NaCl + H₂O 三元水盐体系。由于重结晶是利用物质的溶解度不同提纯试剂的一种方法, 体系 MgCl₂ + NaCl + H₂O 的溶解度相图将对重结晶提纯过程原理及可能碰到的问题起重要的指导作用。

目前, 虽然对该体系的溶解度测定和计算已有大量的研究工作, 但却没有任何人给出该体系 25 ~ 100 °C 温度范围内的完整相图。因此, 我们拟用热力学模型对该体系的多温相图进行研究, 并基于构筑的相图, 对重结晶提纯过程的异常实验现象进行解释。

本文利用 Pitzer 模型和 Pabalan 等给出的 MgCl₂ + NaCl + H₂O 三元的多温模型参数计算了该体系的 25 ~ 100 °C 温度范围的部分相图,

收稿日期: 2012-11-07; 修回日期: 2012-12-03

作者简介: 李东东 (1988-) 男, 硕士研究生, 主要研究方向为相平衡热力学。E-mail: ddong_li@hotmail.com。

通信作者: 曾德文。E-mail: deweng_zeng@hotmail.com。

并利用获得的相图对主要含有氯化钠杂质的六水氯化镁试剂的重结晶提纯过程进行了理论分析。

2 体系 MgCl₂ + NaCl + H₂O 相图的热力学模拟

2.1 渗透系数和活度系数方程

Pabalan 和 Pitzer^[1] 已经利用 Pitzer 模型对该体系进行了参数化,并计算了不同温度下的等温溶解度线。通过对比计算结果与实验数据,可以确定他们给出的多温模型参数是可靠的。

Pabalan 和 Pitzer 计算所用的是 Harvie 和 Weare^[2] 在 1980 年总结的适用于多组分体系的通用 Pitzer 模型活度系数和渗透系数公式,其表达式如下。

$$\phi - 1 = \frac{2}{\left(\sum_i m_i\right)} \left\{ -\frac{A^\theta I^{3/2}}{1 + bI^{1/2}} + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\theta + ZC_{ca}) + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} (\Phi_{cc'}^\theta + \sum_a m_a \psi_{cc'a}) + \sum_a \sum_a m_a m_a (\Phi_{aa}^\theta + \sum_c m_c \psi_{aac}) \right\}; \quad (1)$$

$$\ln \gamma_M = z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mca}) + \sum_a \sum_a m_a m_a \psi_{aaM} + |Z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca}; \quad (2)$$

$$\ln \gamma_X = z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_a m_a (2\Phi_{Xa} + \sum_c m_c \psi_{Xac}) + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \psi_{ccX} + |Z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca}。 \quad (3)$$

其中,

$$F = -A^\theta \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'}$$

$$+ \sum_a \sum_a m_a m_a \Phi'_{aa}, \quad (4)$$

$$B_{MX}^\theta = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} e^{-\alpha_1 \sqrt{I}} + \beta_{MX}^{(2)} e^{-\alpha_2 \sqrt{I}}, \quad (5)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(-\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} g(-\alpha_2 \sqrt{I}), \quad (6)$$

$$B'_{MX} = \beta_{MX}^{(1)} g'(-\alpha_1 \sqrt{I}) / I + \beta_{MX}^{(2)} g'(-\alpha_2 \sqrt{I}) / I, \quad (7)$$

对于 1-1 型和 1-2 型电解质 $\alpha_1 = 2, \alpha_2 = 0$;

对于 2-2 型电解质 $\alpha_1 = 1.4, \alpha_2 = 12$ 。其中,

$$g(x) = 2 [1 - (1+x)e^{-x}] / x^2, \quad (8)$$

$$g'(x) = -2 [1 - (1+x + \frac{1}{2}x^2)e^{-x}] / x^2。 \quad (9)$$

2.2 相图模拟

利用 Pabalan 和 Pitzer 使用的 MgCl₂ + NaCl + H₂O 体系的多温模型参数,我们对该体系 25 ~ 100 °C 温度范围内的部分相图进行了模拟。对于 NaCl + H₂O 体系, Pabalan 和 Pitzer 选用了 Pitzer 等^[3] 确定的适用于 0 ~ 300 °C 的模型参数;而对于 MgCl₂ + H₂O 体系, Pabalan 和 Pitzer 采用了 De Lima 和 Pitzer^[4] 确定的适用温度范围为 25 ~ 250 °C 的模型参数。由于文献中所使用的参数多温关联方程不同,为了对多组分体系建立统一的模型,我们重新对文献中给出的纯盐参数进行了多温关联,关联式如下。

$$P(T) = Q_1 + Q_2 T + Q_3 T^2 + Q_4 T^3 + Q_5 \ln(T) + Q_6 / T, \quad (10)$$

其中 $P(T)$ 为不同温度下的模型参数, Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 、 Q_5 、 Q_6 分别为相应的温度系数。对于 NaCl, Pitzer 等采用了参数与温度和压力的关联式,在此我们取压力为 101.33 kPa, 利用 Pitzer 等给出的多温参数方程计算出了 NaCl + H₂O 二元体系 0 ~ 100 °C 的模型参数,并用方程 (10) 重新进行了拟合,拟合平均绝对偏差为 $\sigma_\beta^0 = 0.0003816$, $\sigma_\beta^1 = 0.0012945$, $\sigma_C^0 = 8.916E-05$;对于 MgCl₂, De Lima 和 Pitzer 给出的多温关联式本身就符合方程 (10), 因此直接使用其给出的多温参数。重新关联后的 NaCl + H₂O 体系模型参数温度系数与 De Lima 和 Pitzer 给出的 MgCl₂ + H₂O 体系模型参数的温度系数一同列于表 1。分别利用 NaCl + H₂O 和 MgCl₂ +

表 1 MgCl₂ + NaCl + H₂O 体系纯盐参数的温度关联方程系数

Table 1 Temperature coefficients of pure salt parameters for MgCl₂ + NaCl + H₂O system

参数	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄	Q ₅	Q ₆
β_{NaCl}^0	244.241	0.176 567	-0.000 148 217	6.218 33E-08	-47.225 3	-4 833.38
β_{NaCl}^1	546.486	0.406 421	-0.000 343 147	1.452 41E-07	-106.332	-10 402.8
C_{NaCl}°	-45.243 8	-0.033 668 2	2.866 07E-05	-1.215 15E-08	8.799 15	871.693
$\beta_{MgCl_2}^0$	0.576 066	-9.316 54E-4	5.939 15E-7	0	0	0
$\beta_{MgCl_2}^1$	2.601 35	-1.094 38E-2	2.601 69E-5	0	0	0
$C_{MgCl_2}^{\circ}$	5.953 20E-2	-2.499 49E-4	2.418 31E-7	0	0	0

H₂O 体系模型参数的温度系数带入方程(10), 计算出了 25 °C 和 100 °C 的模型参数, 见表 2。

表 2 MgCl₂ + NaCl + H₂O 体系 25 °C 和 100 °C 纯盐参数

Table 2 Pitzer's model parameters of pure salts at 25 °C and 100 °C for MgCl₂ + NaCl + H₂O system

	β^0	β^1	C°
NaCl (25 °C)	0.075 064	0.278 299	0.001 456
NaCl (100 °C)	0.099 789	0.333 925	-0.003 203
MgCl ₂ (25 °C)	0.351 088 5	1.651 187 3	0.006 506 9
MgCl ₂ (100 °C)	0.311 116 6	2.140 288 2	-0.000 063 7

除纯盐参数外, 混合参数 $\theta_{Na, Mg}$ 和 $\psi_{Na, Mg, Cl}$

也取自 Pabalan, 即 $\theta_{Na, Mg} = 0.07$, $\psi_{Na, Mg, Cl} = 1.99E-2 - 9.51/T$ 。与 Pabalan 所不同的是, 为了获得更为准确的多温相图, 我们利用 Linke^[5] 给出的 NaCl 和 MgCl₂ 纯盐在不同温度下的溶解度重新拟合了 NaCl 和 MgCl₂ 的溶度积, 溶度积计算公式如下。

$$\ln k_{NaCl} = \ln(a_{Na^+} a_{Cl^-}) = \ln(m_{Na^+} r_{Na^+}) + \ln(m_{Cl^-} r_{Cl^-}), \quad (11)$$

$$\ln k_{MgCl_2 \cdot 6H_2O} = \ln(a_{Mg^{2+}} a_{Cl^-}^6) = \ln(m_{Mg^{2+}} r_{Mg^{2+}}) + 2\ln(m_{Cl^-} r_{Cl^-}) + 6\ln(a_w) \quad (12)$$

并用方程(10)进行了多温关联, 温度系数列于表 3。利用表 3 中固相溶度积常数的温度方程系数计算出的 25 °C 和 100 °C 下两种固相的溶度积列于表 4。

表 3 MgCl₂ + NaCl + H₂O 体系中固相溶度积常数的温度关联方程系数

Table 3 Temperature coefficients of lnk for solid phases in system MgCl₂ + NaCl + H₂O

固相	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄	Q ₅	Q ₆
NaCl	-819.93	-0.583 685	0.000 322	0	162.344	13 125.5
MgCl ₂	-1 047.02	-0.310 858	0	0	184.338	29 795.5

表 4 MgCl₂ + NaCl + H₂O 体系 25 和 100 °C 下固相的溶度积 (lnk)

Table 4 lnk of solid phases in system MgCl₂ + NaCl + H₂O

固相 (温度)	lnk
NaCl (25 °C)	3.641 782 2
NaCl (100 °C)	3.645 052 4
MgCl ₂ (25 °C)	10.515 867
MgCl ₂ (100 °C)	8.477 962

利用上述参数, 根据 Pitzer 方程和溶解平衡方程, 计算得到的 MgCl₂ + NaCl + H₂O 系 25 ~ 100 °C 的部分多温相图如图 1 所示。计算得到的 25 ~ 100 °C 的部分共饱和线和与实验数据比较如图 2 所示。图 2 中所标出的实验点全部参考自相关文献^[6], 且只标出了至少有两个不同作者给出了实验值的温度下的共饱和点实验值。从图 2 中可以看出, 本文的计算结果是可靠的。

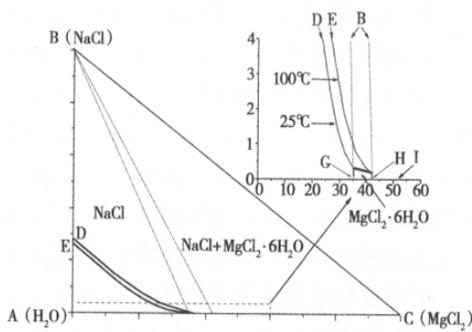


图 1 $MgCl_2 + NaCl + H_2O$ 体系 25 ~ 100 °C 部分多温相图(溶解度等温线; — 多温共饱和线。)

Fig. 1 Partial polythermal phase diagram of system $MgCl_2 + NaCl + H_2O$ temperature range from 25 °C to 100 °C

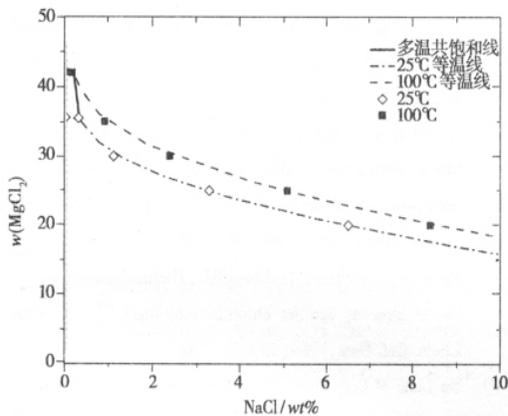


图 2 $MgCl_2 + NaCl + H_2O$ 体系 25 ~ 100 °C 共饱和线与共饱和点实验值^[6]比较

Fig. 2 Comparison between calculated results and experimental data in literature ^[6] for system $MgCl_2 + NaCl + H_2O$ temperature at 25 °C and 100 °C

3 氯化镁重结晶提纯相图分析

根据计算得到的多温相图,可以发现所研究的温度范围内,NaCl 的结晶区远比 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 的结晶区大得多。这样,即使当杂质 NaCl 含量很低时,在重结晶过程中也有可能是 NaCl 晶体首先析出,而并不会因为 $MgCl_2$ 的相对含量较多而首先析出 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 晶体。我们把图 1 中 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 的饱和区域部分进行局部放大,如图 3 所示。

为方便讨论,首先定义杂质含量。

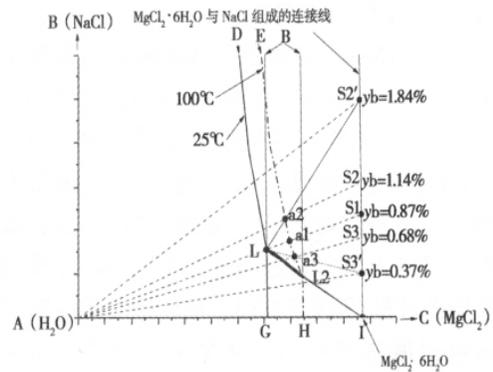


图 3 含有氯化钠杂质的六水氯化镁一步结晶过程示意图(GLI 和 HL2I 区域分别为 25 °C 和 100 °C 时 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 的结晶区; DLB 和 EL2B 区域分别为 25 °C 和 100 °C 时 NaCl 的结晶区; BLICB 和 BL2ICB 分别为 25 °C 和 100 °C 时 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 NaCl 的共同结晶区)

Fig. 3 One step recrystallization process of $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ reagents containing a slight of NaCl impurity

$$y_b = \frac{w_{NaCl}}{w_{NaCl} + w_{MgCl_2}} \times 100\% \quad (13)$$

其中 w_{NaCl} 和 w_{MgCl_2} 分别表示六水氯化镁试剂中氯化钠和氯化镁的质量百分数。

1) 当待提纯六水氯化镁试剂中杂质含量等于临界值,即图 3 中 S1 点,其 $y_b = 0.87\%$,与饱和点 L 的 y_b 相等。用 100 °C 热水将其溶解至饱和,溶液组成如图 3 中 a1 所示,将溶液冷却结晶,终点温度为 25 °C。按相图规则,液相点组成到达 L 点,固相点组成为 S1 点。可见,固相、液相和原来待提纯六水氯化镁试剂中杂质含量 y_b 均相等,为 0.87%。通过这样一个再结晶过程,提纯后固相杂质含量与原试剂相同,重结晶提纯后杂质含量保持不变。

2) 当待提纯六水氯化镁试剂中杂质含量高于临界值,如图 3 中 S2 点,其 $y_b = 1.14\%$ 。用 100 °C 热水将其溶解至饱和,溶液组成如图 3 中 a2 所示,将溶液冷却结晶,终点温度为 25 °C。按相图规则,液相点组成到达 L 点,固相点组成为 S2' 点 ($y_b = 1.84\%$)。可见,通过重结晶过程,所获新的固相 ($y_b = 1.84\%$) 杂质含量比原来待提纯六水氯化镁试剂 ($y_b = 1.14\%$) 中杂质含量要高。重结晶提纯后,固相杂质含量越来越高,一步结晶取固相的重结

晶方法不能提纯试剂。

3) 当待提纯六水氯化镁试剂中杂质含量低于临界值,如图 3 中 S3 点,其 $y_b = 0.68\%$ 。用 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 热水将其溶解至饱和,溶液组成如图 3 中 a3 所示,将溶液冷却结晶,终点温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。按相图规则,液相点组成到达 L 点,固相点组成为 S3' 点 ($y_b = 0.37\%$)。可见,通过重结晶过程,所获新的固相 ($y_b = 0.37\%$) 杂质含量比原来待提纯六水氯化镁试剂 ($y_b = 0.68\%$) 中杂质含量要低。一步结晶取固相的重结晶提纯后,固相杂质含量越来越低。一步结晶取固相的重结晶方法能够提纯试剂。

4 结 论

利用 Pabalan 和 Pitzer 给出的模型参数和由 Linke 等给出的纯盐溶解度实验数据拟合得到的纯盐溶度积,用 Pitzer 离子作用模型和溶解平衡方程,我们计算得到了 $\text{MgCl}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 体系的多温溶解度相图。基于计算的相图,对六水氯化镁重结晶提纯中出现的异常现象进行了分析讨论。研究结果表明,重结晶提纯试剂的有效性不是绝对的,当原始试剂纯度较低时,是否可以通过重结晶的方法对其进行提纯取决于试剂与杂质的相化学性质。对于 $\text{MgCl}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 体系而言,存在一个决定是否可以采用重结晶法对氯化镁进行提纯的临界杂质含量。当杂质含量高于临界值时,一步结晶取固相的办法不仅不能使试剂纯度提高,反而会降低试剂纯度;当杂质含量与临界值

相等时,无论经过多少次结晶取固相过程后,产品中的杂质含量都与重结晶前完全相同;而只有当杂质含量低于临界值时,重结晶才会使试剂纯度提高,并且可以通过多次重结晶达到更高的纯度。当杂质含量高于临界值时,虽然一步结晶取固相的方法不能够提纯产品,但是由于结晶过程中首先析出的是杂质相,因此还是可以采用分步结晶法进行提纯的,通过首先分离出先结晶出的杂质固相,可以使液相中杂质的浓度降低,然后利用平衡液相进一步结晶,根据相图理论可以使固相产品的纯度有所提高。

参考文献:

- [1] Pabalan R T, Pitzer K S. Thermodynamics of Concentrated Electrolyte Mixtures and the Prediction of Mineral Solubilities to High Temperature for Mixtures in the System $\text{Na-K-Mg-Cl-SO}_4\text{-OH-H}_2\text{O}$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987(51): 2429 - 2443.
- [2] Harvie C E, Weare J H. The prediction of mineral solubilities in natural waters: the $\text{Na-K-Mg-Ca-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system from zero to high concentration at $25\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980(44): 981 - 997.
- [3] Pitzer K S, Peiper J C, Busey H. Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions [J]. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1984(13): 1 - 102.
- [4] De Lima M C P, Pitzer K S. Thermodynamics of saturated electrolyte mixtures of NaCl with Na_2SO_4 and with MgCl_2 [J]. *J. Solution Chem*, 1983, 12(3): 187 - 199.
- [5] Linke W F, Seidell A. Solubilities: Inorganic and Metal-Organic Compounds [K]. 4th ed. American Chemical Society: Washington, DC, 1965.
- [6] Pelsha A D. *Izdatelstvo Khimia* [K]. Leningard, 1973.

Phase Diagram Simulation of System $\text{MgCl}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ and the Application in Magnesium Chloride Purification by Recrystallization

LI Dong-dong^{1,2}, ZENG De-wen^{1,3}, ZHOU Hong-yan^{1,2}, YAO Yan¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. College of Chemical and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: By using a Pitzer's model, partial polythermal phase diagram of system $\text{MgCl}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ has been simulated. Based on the simulated phase diagram results, the abnormal phenomena during mag-

nesium chloride hexhydrate purification by recrystallization has been revealed and analyzed. The researches showed that the validation of recrystallization in chemical reagent purification is not absolute. Though the content of impurity in most chemical reagent is very low, the kinds of reagent and impurities are still a crucial factor in the recrystallization process. For $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ chemical reagent in which NaCl is as the major impurity, the recrystallization method is valid only if the content of impurity is lower than a critical value. Otherwise, the purity of the product of recrystallization will be even worse.

Key words: Phase diagram simulation; Magnesium chloride; Purification by recrystallization

(上接第 23 页)

Priliminary Study of the Hydrochemical Characteristics of Brines in the Gas Hure Salt Lake ,Qinghai Province

YE Chuan-yong^{1 2} ,WANG Zhi-ming^{1 2} ,ZHAO Shi-qin^{1 2} ,HAO Wei-lin^{1 2} ,LIN Xiao-bin^{1 2} ,HAN Jun^{1 2}
(*Beijing Research Institute of Uranium Geology ,Beijing ,100029 ,China;*
CNNC Key Laboratory of Uranium Resources Exploration and Evaluation Technology ,
Beijing ,100029 , China)

Abstract: Based on the hydrochemical composition, hydrochemical type and metastable phase diagram, this paper priliminary discussed the hydrochemical characteristics of three types brines(salt-bond brine, intercrystalline brine and superficial brine) in the Gas Hure Salt Lake. The average contents of Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- existed in three types brines were all higher than those in Qaidam Basin's brines, while salt-bond brine higer than intercrystalline brine and superficial brine. However, K^+ and Na^+ were reversely. The trace elements' uniformity, intercrystalline brine > superficial brine > salt-bond brine; the major ions' uniformity, superficial brine > intercrystalline brine > salt-bond brine. The results showed that the brines belongs to chloride type and magnesium sulphate subtype, none of sodium sulphate subtype and carbonate type. Among all of the brines, salt-bond brine belong to chloride type; intercrystalline brine belong to chloride type and magnesium sulphate subtype, magnesium sulphate subtype account for 41.7% and chloride type account for 58.33%; most of the superficial brine belong to chloride type. In a word, brines underwent relatively deep metamorph, salt-bond brine > superficial brine > intercrystalline brine. The location of three types brines in quinary system metastable phase diagram of $\text{Na}^+ \text{K}^+ \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^- \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ were quite differently. There existed a great difference at the evolution stages.

Key words: Gas Hure salt lake; Brines; Hydrochemical composition; Hydrochemical type; Metastable phase diagram