

水盐体系冰点的预测

黄文婷, 黄雪莉

(新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830000)

摘要:采用扩展的过量吉布斯自由能模型, 分别计算了1:1、1:2、2:1、2:2型四类盐的不同浓度下水溶液的冰点。对于1:1型和1:2型以及低浓度下的其它类型盐, 计算结果与文献实验值吻合良好。同时比较了凝固点降低公式计算结果, 证明过量吉布斯自由能模型在较宽浓度范围内计算冰点的结果更好。

关键词:水盐体系; 冰点; 预测

中图分类号: O645.15

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2015)01-0038-06

冰点的研究在盐湖化工、海水破冰、航空燃油、药物研发及牛奶果蔬保存上有着重要的作用。通常冰点是通过实验测得的, 但由于溶液组成的多样性, 若仅依赖于实验手段, 工作量巨大, 费时费力。因而有必要研究理论模型, 以便能够较为方便准确地计算冰点。

Oakes^[1]、Alonso^[2]等先后从不同角度对冰点的研究进行过论述。Haghghi^[3]建立了一种半经验立方型状态方程和 Debye-Huckel 相结合的模型来预测冰点, 计算了8种类型的电解质溶液, 结果较好。Ge 和 Wang^[4]利用 Pitzer 理论建立了计算模型, 虽然模型本身较简单, 但只适用于稀溶液。Alonso^[2]提出了以扩展的 UNIQUAC 模型为基础的过量吉布斯自由能模型, 也只针对部分水盐体系进行了研究。目前国内主要对牛奶果蔬、防冻液、航空燃料等非电解质溶液冰点进行过研究^[5-6], 电解质溶液冰点的研究尚未见报道。

本文利用扩展的过量吉布斯自由能模型来预测1:1、1:2、2:1、2:2型盐的水溶液冰点, 与凝固点降低公式计算结果以及实验值比较, 以此研究过量吉布斯自由能模型的适用性。

1 计算模型

1.1 过量吉布斯自由能模型

Peralta 和 Rubiolo^[2]提出了以扩展的 UNIQUAC 模型为基础的过量吉布斯自由能模型, 过量吉布斯自由能由3部分组成: 组合项(G_C)、剩余项(G_R)、德拜—休克尔项(G_{D-H}), 即 $G_E = G_C + G_R + G_{D-H}$; 组合项, $\frac{G_C}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) - \frac{z}{2} \sum_{i=1}^n q_i x_i \ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right)$; 剩余项, $\frac{G_R}{RT} = - \sum_{i=1}^n q_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right)$; 德拜—休克尔项, $\frac{G_{D-H}}{RT} = - x_s M_s \frac{4A}{b^3} \left[\ln(1 + bI^{1/2}) - bI^{1/2} + \frac{b^2 I}{2} \right]$ 。

$$\text{其中, } \phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^n x_j r_j}; \quad (1)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^n x_j q_j}; \quad (2)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad (3)$$

收稿日期: 2014-05-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21166022); 新疆大学创新团队(培育)资助项目

作者简介: 黄文婷(1990-), 女, 硕士研究生。主要从事化工热力学研究, Email: 873051305@qq.com。

通信作者: 黄雪莉。Email: xuelih@163.com。

$$u_{ji} = u_{ji}^0 + u_{ji}^t (T - 298.15); \quad (4)$$

$$\tau_{ji} = \exp[-(u_{ji} - u_{ii})/T]; \quad (5)$$

i, j 表示各组分。

达到平衡状态时,由于冰水化学势相同, $u_w^{Sol,0} = u_w^{Liq,0} + RT \ln a_w$; 再根据吉布斯—亥姆霍兹方程, $(\frac{\partial(\Delta\bar{G}/T)}{\partial T})_p = -\frac{\Delta\bar{H}}{T^2}$; 积分变换,

$$R \ln a_w = \int_{T_0}^{T_f} \frac{\Delta\bar{H}_{fus}}{T^2} dT \quad (6); \text{ 最后得出, } \ln a_w =$$

$$\ln\left(\frac{\phi_w}{x_w}\right) + \frac{z}{2}q_w \ln\left(\frac{\theta_w}{\phi_w}\right) + \left[\frac{z}{2}(r_w - q_w) - (r_w - 1) \right] - \frac{\phi_w}{x_w} \left(\sum_{i=1}^n x_i l_i \right) + q_w \left[1 - \ln\left(\sum_{i=1}^n \theta_i \tau_{iw}\right) - \sum_{i=1}^n \right]$$

$$\frac{\theta_i \tau_{wi}}{\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji}} + \frac{2AM_w}{b^3} \left[(1 + bI^{1/2}) - \frac{1}{(1 + bI^{1/2})} - 2 \ln(1 + bI^{1/2}) \right] + \ln x_w \quad (7)$$

其中, $b = 47.4342 \text{ kg}^{1/2} \text{ kmol}^{-1/2}$; 另根据文献^[7], $\Delta\bar{H}_{fus} = \lambda_1 + \lambda_2 T + \lambda_3 T^2$ (8); $\lambda_1 = -9700667.93 \text{ J} \cdot \text{kmol}^{-1}$; $\lambda_2 = 78167.031 \text{ J} \cdot \text{kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$; $\lambda_3 = -75.4954 \text{ J} \cdot \text{kmol}^{-1} \text{K}^{-2}$ 。其他符号见文献^[2]。

1.2 计算过程

如图1所示。

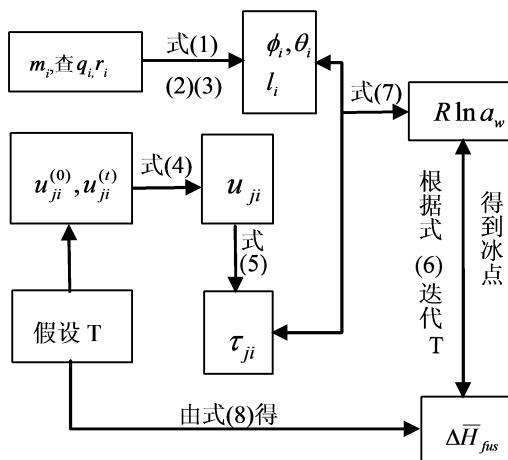


图1 冰点计算过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of freezing point calculation process

1.3 凝固点降低公式

文献^[8]给出了稀溶液的凝固点降低公式 $\Delta T_f = \lambda K_f m_B$, 其中 λ 为范特荷夫系数, K_f 为凝固点下降常数^[8], m_B 为溶质的质量摩尔浓度。

2 结果与讨论

本文针对常见的1:1、1:2、2:1、2:2型4类

的盐,用上述两种模型分别计算了其水溶液的冰点,并与文献实验值^[9]比较。

2.1 1:1型的盐

计算的体系包括NaCl、KCl、NaNO₃、KNO₃4种水溶液,计算冰点与文献值^[9]的比较见图2。表1中列出了各溶液的浓度范围以及计算值与实验值的平均相对偏差。

表1 NaCl、KCl、NaNO₃、KNO₃的文献值与计算值的比较

Table 1 Comparison of freezing point calculated with experimental data for NaCl, KCl, NaNO₃, KNO₃

1:1型	NaCl溶液	KCl溶液	NaNO ₃ 溶液	KNO ₃ 溶液
浓度/(kg·kg ⁻¹)	0.001~0.23	0.005~0.13	0.005~0.28	0.005~0.1
模型计算的平均相对偏差/%	1.7875	1.2131	1.5786	1.1770
K _f 计算的平均相对偏差/%	8.2301	13.0214	25.5274	28.7738

对于1:1型的盐溶液,模型计算的冰点值和实验值相比偏差较小,平均相对偏差不到2%,Ge和Wang^[4]利用Pitzer理论建立模型计算得出的平均相对偏差,NaCl为5.5%,KCl为2.54%,NaNO₃为7.71%,KNO₃为3.99%,所以本模型计算较准确,最大绝对偏差为NaCl溶液,值为0.663℃。而凝固点降低公式计算的偏差

较大,只有在浓度很低时,才有一定的准确度。

2.2 2:1型的盐

计算的体系包括MgCl₂、CaCl₂、BaCl₂3种水溶液,计算冰点与文献值^[9]的比较见图3。表2中列出了各溶液的浓度范围以及计算值与实验值的平均相对偏差。

表2 MgCl₂、CaCl₂和BaCl₂的文献值与计算值的比较

Table 2 Comparison of freezing point calculated with experimental data for MgCl₂, CaCl₂ and BaCl₂

2:1型	MgCl ₂ 溶液	CaCl ₂ 溶液	BaCl ₂ 溶液
浓度/(kg·kg ⁻¹)	0.005~0.22	0.005~0.32	0.005~0.16
模型计算的平均相对偏差/%	6.8855	5.7011	4.0372
K _f 计算的平均相对偏差/%	24.1688	18.4317	16.3280

在2:1型的盐中,模型计算的冰点值较凝固点降低公式更好,其平均相对偏差在5%左右,在低浓度下其值与文献值更符合,在高浓度下偏差略大;Ge和Wang^[4]利用Pitzer理论建立模型计算得出的平均相对偏差MgCl₂为

2.5%,CaCl₂为10.09%,BaCl为0.39%,比本模型略优。本模型计算的最大绝对偏差为CaCl₂溶液,值为11.24℃,其精度较差是因为溶液浓度接近共晶点。

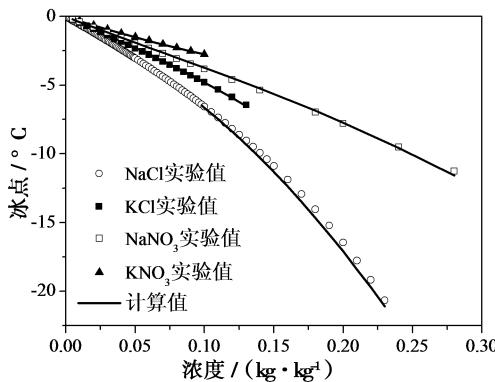


图2 1:1型盐的水溶液冰点

Fig. 2 The freezing point of solution with 1:1 salt

2.3 1:2型的盐

计算的体系溶液包括Na₂SO₄、K₂SO₄两种

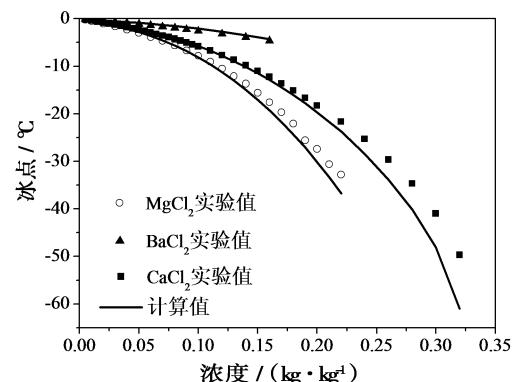


图3 2:1型盐的水溶液冰点

Fig. 3 The freezing point of solution with 2:1 salt

水溶液,计算冰点与文献值^[9]的比较见图4。表3中列出了各溶液的浓度范围以及计算值与实验值的平均相对偏差。

表3 Na₂SO₄、K₂SO₄的文献值与计算值的比较

Table 3 Comparison of freezing point calculated with experimental data for Na₂SO₄, K₂SO₄

1:2型	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄
浓度/(kg·kg ⁻¹)	0.005~0.06	0.005~0.05
模型计算的平均相对偏差/%	0.6383	1.1118
K _f 计算的平均相对偏差/%	40.3742	33.5392

在1:2型的盐中,模型计算的冰点值的相对偏差非常小,只有1%左右,Ge和Wang^[4]利用Pitzer理论建立模型计算得出的平均相对偏差 Na_2SO_4 为2.81%, K_2SO_4 为1.05%,所以本模型计算较准确,最大绝对偏差为 K_2SO_4 溶液,值为0.033℃。

表4 MgSO_4 的文献值与计算值的比较
Table 4 Comparison of freezing point calculated with experimental data for MgSO_4

2:2型		MgSO_4
浓度/(kg·kg ⁻¹)		0.005~0.16
模型计算的平均相对偏差/%		5.769 0
K_f 计算的平均相对偏差/%		78.572 0

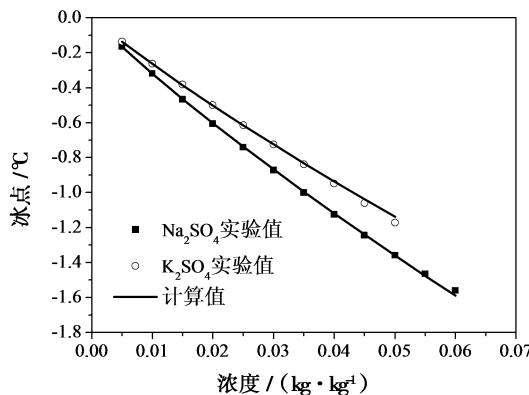


图4 2:1型盐的水溶液冰点
Fig. 4 The freezing point of solution with 2:1 salt

2.4 2:2型的盐

模型计算了 MgSO_4 水溶液,计算冰点与文献值^[9]的比较见图5。表4中列出了溶液的浓度范围以及计算值与实验值的平均相对偏差。

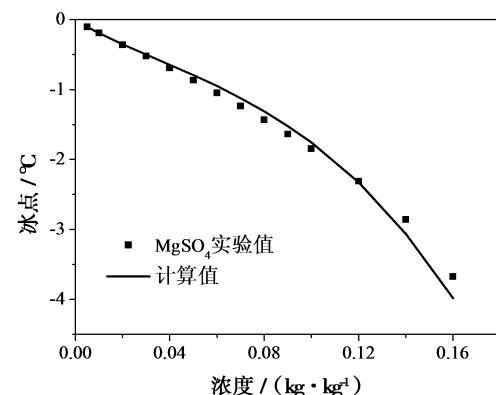


图5 2:2型盐的水溶液冰点
Fig. 5 The freezing point of solution with 2:2 salt

在2:2型的盐中,模型计算的冰点值较凝固点公式更具有适用性,后者相对偏差过大,参考价值较低。Ge和Wang^[4]利用Pitzer理论建立模型计算得出的平均相对偏差为1.68%,比本模型略优,但本模型计算的绝对偏差为

0.308℃,与实验值相差不大。

从图2~图5中可以看出,计算存在偏差。为分析造成偏差的原因,针对几组典型盐溶液,分别计算了高低浓度下的组合项(G_C),剩余项(G_R),德拜—休克尔项(G_{D-H}),结果见表5。

表5 典型盐溶液的 G_C 、 G_R 、 G_{D-H}
Table 5 The G_C , G_R , G_{D-H} of typical solution

物 质	浓度/(kg·kg ⁻¹)	G_C	G_R	G_{D-H}
NaCl	0.001	1.6963×10^{-6}	-0.0255×10^{-6}	2.322×10^{-5}
	0.17	8.2433×10^{-3}	-3.1685×10^{-2}	1.0374×10^{-2}
KCl	0.005	1.1633×10^{-5}	2.2779×10^{-6}	1.4397×10^{-4}
	0.13	-9.4553×10^{-4}	8.4379×10^{-4}	6.3005×10^{-3}
MgCl_2	0.005	1.5872×10^{-4}	-1.3905×10^{-4}	4.1721×10^{-4}

(续表5)

物 质	浓度/(kg·kg ⁻¹)	G_c	G_R	G_{D-H}
CaCl_2	0.22	4.1893×10^{-2}	-0.2760	2.2151×10^{-2}
	0.005	9.6937×10^{-5}	-7.9679×10^{-5}	3.4639×10^{-4}
Na_2SO_4	0.32	2.8161×10^{-2}	-0.4443	2.9124×10^{-2}
	0.005	1.7415×10^{-5}	1.9812×10^{-5}	2.5551×10^{-4}
K_2SO_4	0.06	2.0998×10^{-3}	2.0981×10^{-3}	4.3365×10^{-3}
	0.005	4.9350×10^{-6}	2.02063×10^{-5}	1.9780×10^{-4}
MgSO_4	0.05	3.7171×10^{-4}	1.8509×10^{-3}	2.918×10^{-3}
	0.005	7.1722×10^{-5}	-3.5065×10^{-5}	4.4488×10^{-4}
	0.16	4.0414×10^{-2}	-4.0943×10^{-2}	1.7289×10^{-2}

表 6 G_c 、 G_R 、 G_{D-H} 的相对变化值Table 6 The relative changes of G_c , G_R , G_{D-H}

类型	盐	$(G_{C\text{高}} - G_{C\text{低}})/G_{C\text{低}}$	$(G_{R\text{高}} - G_{R\text{低}})/G_{R\text{低}}$	$(G_{D-H\text{高}} - G_{D-H\text{低}})/G_{D-H\text{低}}$
1:1	NaCl	0.9998	0.99997	0.9978
	KCl	1.012	0.9973	0.9771
2:1	MgCl_2	0.9962	0.9995	0.9811
	CaCl_2	0.9972	0.9994	0.9807
1:2	Na_2SO_4	0.9917	0.9906	0.9410
	K_2SO_4	0.9867	0.9891	0.9322
2:2	MgSO_4	0.9982	0.9991	0.974

由于浓度由最低到最高变化而引起的各项的相对变化值见表 6。

可见,剩余项(G_R)对冰点的影响较大,偏差的主要来源应为剩余项,可能是由于物质自身的性质造成的。就电解质溶液而言,离子半径和水合作用是影响热力学模型的重要因素。在低浓度时,水合效应对离子半径较小、电荷较高的溶液体系影响更大。例如 Ca^{2+} 与 K^+ 离子相比,半径小、电荷更高,所以水合效应对 CaCl_2 的影响比 KCl 的要大。其它的源误差可能是 UNIQUAC 参数,因为它是在 0℃ 以上的温度范围内获得的,因此在计算低温体系时有较高的外推误差^[10]。

3 结 论

1) 用过量吉布斯自由能模型预测溶液冰

点,其结果较为准确,对本文所涉及的几种溶液计算值与实验值的平均相对偏差在 5% 左右,最小的只有 0.6383%;而用凝固点降低公式计算的冰点,其平均相对偏差较大。故本模型具有更好的适用性。

2) 在本文所涉及的盐类中,用过量吉布斯自由能模型预测溶液冰点时,大部分盐类在低浓度下计算结果较好,在高浓度下偏差略大,尤其是含有高价阳离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的溶液偏差较大。

3) 过量吉布斯自由能模型预测溶液冰点的精度优于凝固点降低公式,与 Ge 和 Wang^[4] 提出的修正的 Pitzer 模型相当,但计算过程较为简单。

参考文献:

- [1] Oakees C S, Bodnar R J, Simonson J M. The system NaCl

- CaCl₂ - H₂O: I. The ice liquidus at 1 atm total pressure [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1990, 54 (3): 603 - 610.
- [2] Alonso H A T, Peralta J M, Rubiolo A C, et al. Prediction of the freezing point of multicomponent liquid refrigerant solutions [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 104 (1): 143 - 148.
- [3] Haghghi H, Chapoy A, Tohidi B. Freezing point depression of electrolyte solutions: experimental measurements and modeling using the cubic-plus-association equation of state [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008, 47 (11): 3983 - 3989.
- [4] Ge X, Wang X. Estimation of freezing point depression, boiling point elevation, and vaporization enthalpies of electrolyte solutions [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009, 48 (4): 2229 - 2235.
- [5] 董德宽,孟瑾等. 检测牛奶冰点的意义与原理[J]. 乳业科学与技术,2005,5(114):213 - 217.
- [6] 吴明清,赵丽萍,常春艳,等. 喷气燃料冰点的测定方法 [J]. 石油炼制与工,2012,43(7):98 - 103.
- [7] Rahman S. Food Properties Handbook 2 [M]. Boca Raton: CRC Press, 2009.
- [8] 傅献彩. 物理化学(上册)[M]. 第5版. 北京:高等教育出版社,2005.
- [9] Lide D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics [M]. Boca Raton: CRC Press, 2000.
- [10] Zuend A, Marcolla C, Luo B P. A thermodynamic model of mixed organic-inorganic aerosols to predict activity coefficients [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2008, 8 (16): 4559 - 4593.

Freezing Point Prediction for Salt-Water System

HUANG Wen-ting, HUANG Xue-li

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi, 830046, China)

Abstract: The freezing point of aqueous solutions with different concentration of 1:1, 1:2, 2:1 and 2:2 salt were calculated by the extended excess Gibbs energy model. For the solution of 1:1, 1:2 salt and other salts at low concentration, the calculated freezing points agree well with reported experimental ones. Compared with the freezing points calculated by the formula of freezing point depressing, the excess Gibbs energy model is much better for freezing point calculation.

Key words: Salt water system; Freezing point; Prediction

《盐湖研究》征集合作办刊单位的启事

《盐湖研究》在各界朋友精心呵护下,如今已成长为颇具影响力的专业学术宣传交流平台,依据这一期刊平台为各类专业人员和机构赢得了应有的声誉,同时本刊也受到各级主管单位的认可。为进一步拓展《盐湖研究》期刊学术宣传交流平台的作用,发挥期刊多年形成的品牌优势,创新办刊模式,根据《期刊出版管理规定》及其他法律、法规的规定,在平等互利、协商一致的基础上,现面向盐湖资源领域相关机构征集合作办刊单位,共同将这一期刊平台做大做强。

合作可采取三种模式:一般协办、理事协办和常务理事协办。《盐湖研究》编辑部根据不同模式提供相应价值的服务,以协议方式确定双方权利责任,有意向的单位可以依据各自的需求灵活选择相应的合作模式;同时本刊也诚邀相关企业、高校、科研院所在本刊刊登广告,本刊广告经营许可证号为:6300004000195,联系电话:0971 - 6301683。