

MgCl₂-CaCl₂-H₂O 体系多温下的体积性质研究

路 森^{1,2,3}, 陈瀚翔^{1,2,3}, 边绍菊^{1,2}, 胡 斌^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 溶液的体积性质是工业生产中常用的控制参数, 也是深层海水、盐湖卤水等天然水体系的研究所需要关注的。通过实验测量和 Pitzer 离子相互作用模型相结合的方法研究了 283.15 ~ 323.15 K 下 MgCl₂-CaCl₂-H₂O 混合溶液在不同离子强度 ($I = 4.5, 9.0, 13.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 下的体积性质, 包括混合溶液的密度、表观摩尔体积和超额体积, 并用 Pitzer 离子相互作用模型拟合了 MgCl₂-CaCl₂-H₂O 混合溶液的体积参数。模型的密度计算值和实验值的差值均在 $\pm 4 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以内, 表明模型的计算值和实验值吻合良好。

关键词: 氯化镁; 氯化钙; 体积性质; Pitzer 离子相互作用模型

中图分类号: O642.542

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2021)02-0029-06

氯化镁 (MgCl₂)、氯化钙 (CaCl₂) 作为重要的化工产品, 在农业、工业生产、医药等方面具有广泛用途, 如氯化镁在食品工业常被用作食品添加剂, 氯化钙由于其吸湿性而被用作干燥剂^[1,2]。大多数天然水体系, 如海水和盐湖卤水中均存在 MgCl₂ 和 CaCl₂。设计海水淡化、盐湖卤水利用及处理化工生产中所产生的高浓度卤水的工艺时需要了解溶液的体积性质 (体积性质包括密度、表观摩尔体积、超额体积等)^[3]。除此之外电解质溶液的密度还是许多科学和工程计算所需要的一项基本物理性质^[4], 因此需要获得不同电解质溶液在较宽的温度及浓度范围下的可靠密度数据。体积性质研究最为主要的方法是实验测定, 同时以 Pitzer 模型为代表的现代电解质溶液理论也已被成功的用于海水、卤水等天然水体系的体积性质的模拟, 为从简单体系出发预测真实卤水的密度提供了可能^[5,6]。

近年来, 学者们对建立单电解质和混合电解质的热力学模型很感兴趣^[7,8]。Krumgalz^[9,10] 根据已有的密度数构建了 30 个单电解质溶液在多温下的 Pitzer 单电解质密度模型并给出相应的

Pitzer 参数, 其中就包括 MgCl₂ 和 CaCl₂ 溶液。Salluja^[11] 测量了 4 个温度 ($T = 296.02, 321.97, 346.90, 371.82 \text{ K}$) 下 MgCl₂-CaCl₂-H₂O 混合溶液的密度并计算出相应的表观摩尔体积。但 MgCl₂-CaCl₂-H₂O 混合溶液其它温度下的密度数据和 Pitzer 混合参数未见有报道。

MgCl₂-CaCl₂-H₂O 在多温下的混合体积性质数据的缺乏限制了其热力学模型的建立。本文测定 283.15 ~ 323.15 K 下 MgCl₂-CaCl₂-H₂O 混合溶液在不同浓度下的密度, 计算出相应溶液的表观摩尔体积和超额体积并拟合出 283.15 ~ 323.15 K 下的 Pitzer 混合参数。

1 实验部分

1.1 试剂和溶液的配制

MgCl₂ ($\geq 99\%$) 和 CaCl₂ ($\geq 99\%$) 的储备液用电导率 $< 1.8 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 的超纯水配制而成。储备液的浓度用硝酸银质量滴定法确定, 滴定平行样的平均相对偏差 $\pm 0.2\%$ 。MgCl₂-CaCl₂-

收稿日期: 2021-01-07; 修回日期: 2021-01-26

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFC0602805); 青海省应用基础研究项目 (2019-ZJ-958Q)

作者简介: 路 森 (1996-), 女, 硕士研究生, 物理化学专业。

通信作者: 胡 斌。Email: hubin@isl.ac.cn。

H₂O 混合溶液根据其溶解度相图计算出在没有盐析出的情况下溶液所允许的最高离子强度值,按照不同离子强度 ($I = 4.5, 9.0, 13.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 下不同组成 ($\gamma_2 = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 的组成,用称重的方法在电子天平(精度为 0.01 mg) 上配制成待测溶液^[12]。

1.2 密度的测定

密度的测量用安东帕 DMA 5 000M 型震荡管密度计,测量精度为 $\pm 1 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,温度控制在 $\pm 0.005 \text{ K}$ 。测量前用超纯水和空气对仪器进行校正,为检验测量数据的可靠性,测定了 ($m = 1.0, 2.1, 3.1, 4.1, 5.1, 5.9 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 6 个浓度的 NaCl (99.99%) 溶液密度并与 Archer 方程比较,相对偏差在 0.002% 以内^[13]。测量溶液按照纯水—溶液—纯水的顺序测量,温度以 5 K 的温度间隔从 283.15 K 上升,每个温度测一个密度值,温度到达 323.15 K 后,按原温度间隔下降到 283.15 K ,水密度(ρ_w)为同一温度前后两次测量

$$V_{\text{mix}}^{\text{ex}} = A_V(I/b) \cdot \ln(1 + b \cdot I^{1/2}) + RT \left\{ 2 \sum_c \sum_a m_c \cdot m_a [B_{c,a}^V + (\sum_c m_c z_c) \cdot C_{c,a}^V] + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} (2\theta_{c,c'}^V + \sum_a m_a \cdot \Psi_{c,c',a}^V) + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} (2\theta_{a,a'}^V + \sum_c m_c \cdot \Psi_{a,a',c}^V) \right\}, \quad (4)$$

$V_{\text{mix}}^{\text{ex}}$ 是多组分电解质溶液的超额摩尔体积, c, c' 与 a, a' 分别代表不同的阳离子和阴离子。 $\beta_{c,a}^{(0)V}$ 、 $\beta_{c,a}^{(1)V}$ 、 $C_{c,a}^V$ 是 Pitzer 单电解质参数,由单电解质溶液的密度拟合获得。用混合电解质溶液 MgCl₂-

$$\Delta V_{\text{mix}} = V^{\text{ex}}(\text{mixture}) - yV^{\text{ex}}(2) - (1-y)V^{\text{ex}}(1), \quad (5)$$

方程(5)中 ΔV_{mix} 为 MgCl₂-CaCl₂-H₂O 溶液混合前后超额体积的差值, $V^{\text{ex}}(\text{mixture})$ 为混合后的超额体积, $V^{\text{ex}}(1)$ 和 $V^{\text{ex}}(2)$ 分别是混合前 MgCl₂ 和 CaCl₂ 在相同离子强度下的超额体积, y 是 CaCl₂ 的离子强度分数。

3 结果与讨论

MgCl₂-CaCl₂-H₂O 混合溶液的离子强度、密度差($\Delta\rho$)和表观摩尔体积(V_{mean})的数据列在表 1 中。 m_2 代表 CaCl₂ 的质量摩尔浓度, γ_2 为 CaCl₂ 的离子强度分数比。MgCl₂-CaCl₂-H₂O 混合溶液

的平均值。前后两次纯水密度重现性在 $\pm (0 \sim 10) \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

2 理论方法

本文采用 Pitzer 模型对密度性质进行关联和预测。电解质溶液密度和表观摩尔体积的关系式为

$$\rho = (1000 + \sum m_i M_i) / (1000 / \rho_w + \sum m_i V_{\text{mean}}^{\text{ex}}), \quad (1)$$

其中 ρ_w 为纯水的密度, m_i 和 M_i 分别代表溶液的质量摩尔浓度和溶质的相对分子质量。混合溶液的表观摩尔体积与超额体积的关系式为

$$V_{\text{mean}}^{\text{ex}} = \bar{V}_i^0 + V_{\text{mix}}^{\text{ex}} / \sum m_i, \quad (2)$$

$\bar{V}_i^0$ 为无限稀释溶液的表观摩尔体积,可以用下面关系式来计算

$$\bar{V}_{M^X}^0 = v_M \cdot \bar{V}_M^0 + v_X \cdot \bar{V}_X^0. \quad (3)$$

超额体积的 Pitzer 模型表达式为^[9]

CaCl₂-H₂O 的密度可以拟合得到描述两离子和三离子间相互作用的 Pitzer 混合参数 θ^V 和 Ψ^V 。溶液混合前后超额体积差值的表达式可表示为^[14]

的表观摩尔体积通过方程(1)计算而得,其中溶液的密度值 $\rho = \Delta\rho + \rho_w$, ρ_w 是由国际水蒸气性质协会给出的 IAPWS-95 公式计算得到纯水的密度^[15]。

根据方程(1)~方程(3),用表 1 中的数据计算 MgCl₂-CaCl₂-H₂O 混合溶液的超额体积,进而通过方程(4)用最小二乘法拟合得到 MgCl₂-CaCl₂-H₂O 混合溶液体积参数 $\theta_{c,c'}^V$ 和 $\Psi_{c,c',a}^V$,计算过程中 MgCl₂ 和 CaCl₂ 单电解质参数来自 Krumgalz 给出的数值^[9,10]。拟合结果见表 2,表中 σ_1 和 σ_2 分别代表加入混合参数和不加混合参数拟合结果的标准偏差。

表1 283.15~323.15 K 不同离子强度下 MgCl₂-CaCl₂-H₂O 的密度差^aTable 1 Experimental density differences of MgCl₂-CaCl₂-H₂O under different ionic strengths from 283.15 K to 323.15 K

$I/$ (mol · kg ⁻¹)	y_2	$m_2(\text{CaCl}_2)/$ (mol · kg ⁻¹)	$\Delta\rho/$ (kg · m ⁻³)	$V_{\text{mean}}/$ (cm ³ · mol ⁻¹)	$\Delta\rho/$ (kg · m ⁻³)	$V_{\text{mean}}/$ (cm ³ · mol ⁻¹)	$\Delta\rho/$ (kg · m ⁻³)	$V_{\text{mean}}/$ (cm ³ · mol ⁻¹)
$T = 283.5 \text{ K}$								
4.502 17	0.200 80	0.301 35	112.571	20.98	111.825	21.41	111.241	21.73
4.499 10	0.398 89	0.598 22	116.140	21.53	115.316	22.01	114.656	22.38
4.438 13	0.601 20	0.889 40	118.350	22.06	117.452	22.59	116.724	23.00
4.488 34	0.799 71	1.196 46	123.183	22.67	122.199	23.25	121.390	23.70
8.980 59	0.201 14	0.602 13	206.765	24.27	205.696	24.57	204.844	24.79
9.014 81	0.400 26	1.202 74	214.290	24.86	213.042	25.21	212.023	25.48
8.986 31	0.599 82	1.796 72	220.372	25.47	218.965	25.86	217.797	26.17
8.993 56	0.801 02	2.401 35	227.093	26.14	225.526	26.57	224.205	26.93
13.492 54	0.199 84	0.898 79	289.212	26.40	287.884	26.64	286.815	26.82
13.513 24	0.401 20	1.807 19	298.872	27.08	297.306	27.36	296.004	27.58
12.775 26	0.599 89	2.554 57	294.388	27.44	292.600	27.79	291.136	28.06
13.440 00	0.797 39	3.572 30	315.526	28.38	313.523	28.75	311.792	29.05
$T = 288.5 \text{ K}$								
4.502 17	0.200 80	0.301 35	110.795	21.95	110.469	22.09	110.247	22.15
4.499 10	0.398 89	0.598 22	114.139	22.64	113.743	22.82	113.457	22.92
4.438 13	0.601 20	0.889 40	116.139	23.31	115.680	23.53	115.330	23.67
4.488 34	0.799 71	1.196 46	120.727	24.05	120.195	24.31	119.778	24.49
8.980 59	0.201 14	0.602 13	204.184	24.94	203.696	25.04	203.363	25.08
9.014 81	0.400 26	1.202 74	211.209	25.67	210.576	25.81	210.101	25.89
8.986 31	0.599 82	1.796 72	216.840	26.41	216.068	26.59	215.462	26.71
8.993 56	0.801 02	2.401 35	223.103	27.21	222.190	27.43	221.449	27.58
13.492 54	0.199 84	0.898 79	285.973	26.95	285.334	27.04	284.879	27.08
13.513 24	0.401 20	1.807 19	294.939	27.76	294.086	27.88	293.421	27.96
12.775 26	0.599 89	2.554 57	289.915	28.27	288.909	28.43	288.093	28.55
13.440 00	0.797 39	3.572 30	310.312	29.30	309.054	29.51	307.998	29.66
$T = 293.5 \text{ K}$								
$T = 298.5 \text{ K}$								
4.502 17	0.200 80	0.301 35	110.117	22.15	110.071	22.08	110.101	21.96
4.499 10	0.398 89	0.598 22	113.265	22.96	113.158	22.93	113.129	22.84
4.438 13	0.601 20	0.889 40	115.077	23.74	114.912	23.75	114.825	23.69
4.488 34	0.799 71	1.196 46	119.460	24.60	119.233	24.64	119.087	24.62
8.980 59	0.201 14	0.602 13	203.165	25.07	203.094	25.02	203.137	24.93
9.014 81	0.400 26	1.202 74	209.772	25.92	209.573	25.91	209.495	25.85
8.986 31	0.599 82	1.796 72	215.004	26.78	214.682	26.80	214.483	26.77
8.993 56	0.801 02	2.401 35	220.860	27.69	220.412	27.75	220.086	27.76
13.492 54	0.199 84	0.898 79	284.589	27.08	284.450	27.05	284.453	26.99
13.513 24	0.401 20	1.807 19	292.929	28.00	292.593	28.01	292.402	27.98
12.775 26	0.599 89	2.554 57	287.452	28.63	286.968	28.67	286.630	28.67
13.440 00	0.797 39	3.572 30	307.127	29.78	306.422	29.85	305.876	29.89
$T = 303.5 \text{ K}$								
$T = 308.5 \text{ K}$								
$T = 313.5 \text{ K}$								
$T = 318.5 \text{ K}$								
$T = 323.5 \text{ K}$								

^a标准不确定度 u 为 $u(T) = 0.002 \text{ K}$, $u(p) = 1 \text{ kPa}$, $u(\Delta\rho) = 5 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $u(m) = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

表 2 用实验值拟合的 Pitzer 模型混合参数

Table 2 Parameters for the mixing terms of Eq. 4, obtained by fitting the experimental data from this study

T/K	$\theta^V \times 10^5$	$\Psi^V \times 10^6$	$\sigma_1 \times 10^4$	$\sigma_2 \times 10^4$
283.15	-2.745 8	3.121 1	5.073	15.231
288.15	-1.344 3	1.274 1	2.988	8.713
293.15	-0.797 3	0.491 1	2.192	6.335
298.15	-0.762 9	0.375 4	2.001	6.433
303.15	-1.009 7	0.618 8	2.144	7.973
308.15	-1.363 8	1.004 8	2.435	10.094
313.15	-1.694 2	1.370 6	2.719	12.111
318.15	-5.084 9	6.231 4	6.802	28.252
323.15	-2.008 4	1.802 1	2.971	13.924

从上表可以看出,加入混合参数后模型预测的准确度提高。各温度下的密度实验值与 Pitzer 模型计算值的偏差如图 1 所示。

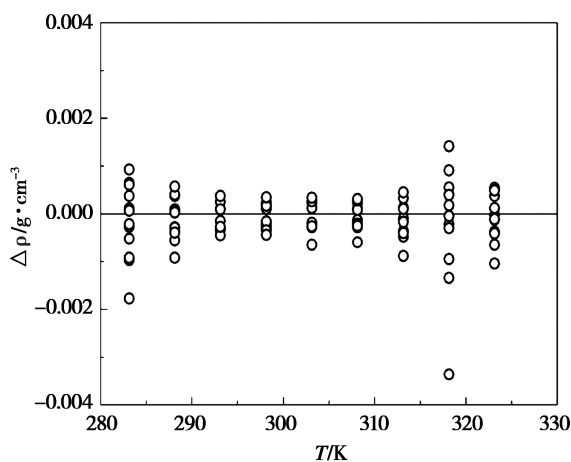


图 1 MgCl_2 - CaCl_2 - H_2O 体系溶液密度 Pitzer 模型计算值与实验值的偏差图

Fig. 1 Density deviations of the Pitzer model from the present data for MgCl_2 - CaCl_2 - H_2O system

由图 1 可见,用表 2 中的 Pitzer 混合参数计算的 MgCl_2 - CaCl_2 - H_2O 溶液的密度值与本文测定的实验值的偏差均在 $\pm 4 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以内。

各离子强度下 MgCl_2 - CaCl_2 - H_2O 混合溶液的温度与表观摩尔体积的关系如图 2 所示。从图 2 中可以看出,不同离子下的 MgCl_2 - CaCl_2 - H_2O 混合溶液的表观摩尔体积随温度变化的趋势是一致

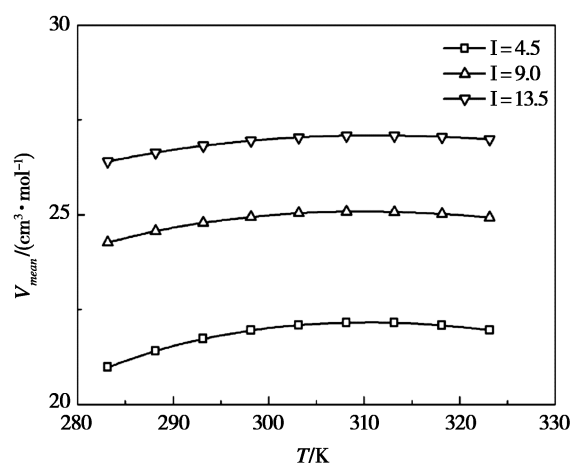


图 2 283.15 ~ 323.15 K 下 MgCl_2 - CaCl_2 - H_2O 混合溶液的表观摩尔体积

Fig. 2 Apparent molar volumes of MgCl_2 - CaCl_2 - H_2O system at 283.15 ~ 323.15 K

的。在 283.15 ~ 323.15 K 温度范围内,在 313.15 K 附近 MgCl_2 - CaCl_2 - H_2O 混合溶液的表观摩尔体积达到最大值。

当两种或多种溶液混合得到均一稳定的混合溶液时,混合溶液体积并非单一溶液的简单相加,同种或异种分子之间相互作用情况和分子结构因素都会对混合溶液的体积产生影响。鉴于真实溶液的体积与理想溶液的体积存在差异,通常用超额体积来表示这个差异。通过计算混合前后溶液的超额体积变化值可以认识溶质分子与水分子之

间的相互作用,从而对宏观物化现象做出解释。用方程(5)计算 298.15 K 下 MgCl₂-CaCl₂-H₂O 溶液混合前后超额体积的差值,结果如图 3 所示。

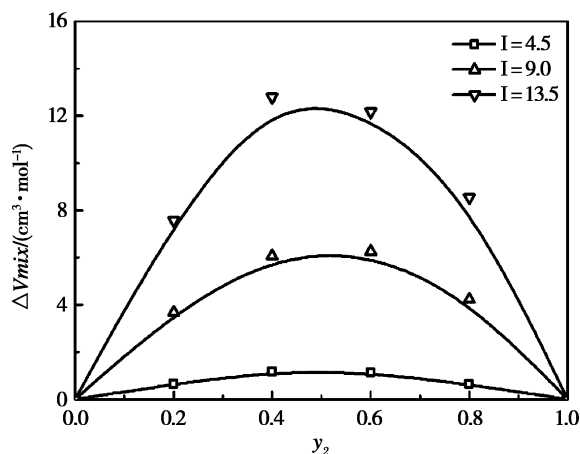


图3 298.15 K 下 MgCl₂-CaCl₂-H₂O 溶液混合前后超额体积的差值

Fig. 3 Difference of excess volume before and after mixing of MgCl₂-CaCl₂-H₂O at 298.15 K

从图3可以看出,不同离子强度下全部的 y_2 范围内,混合前后超额体积的差值恒为正值,说明 MgCl₂ 和 CaCl₂ 两种单电解质溶液在混合后,溶液的体积膨胀了。溶液的膨胀则表明混合后各离子整体上促进了水分子缔合,水的结构化程度增大。说明两种离子对水分子的定向能力不同(一种是对结构有缔造作用,一种对结构有破坏作用)^[16]。随着 MgCl₂-CaCl₂-H₂O 混合溶液离子强度的增加,超额体积的差值也变大,说明溶液的非理想性增大。

4 结 论

测得 283.15 ~ 323.15 K 下 MgCl₂-CaCl₂-H₂O 混合溶液的精确密度并拟合得到 Pitzer 混合体积参数,弥补这个体系部分温度密度数据的缺失,为化工生产等提供可靠的基础数据支撑。MgCl₂-CaCl₂-H₂O 混合溶液的模型计算密度值与实验密度值吻合较好,并且引入混合参数后模型的预测准确度要优于不加混合参数。通过计算混合溶液的表观摩尔体积可以得到在 283.15 ~ 323.15 K 温度范围内,MgCl₂-CaCl₂-H₂O 混合溶液的表观摩尔体积在 313.15 K 附近达到最大值。并且通过

计算溶液混合前后的超额体积差可以推出 MgCl₂ 和 CaCl₂ 两种单电解质对水分子的定向能力不同。

参考文献:

- [1] 王忠华. 氯化钙的制备工艺及应用[J]. 乙醛醋酸化工, 2017(004): 21-24.
- [2] 刘立平. 氯化镁国内生产现状及新产品开发[C]. 中国无机盐工业协会镁化合物分会年会论文集, 2015.
- [3] Qiblawey H, Arshad M, Easa A, *et al.* Viscosity and density of ternary solution of calcium chloride + sodium chloride + water from T = (293.15 to 323.15) K [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 59(7): 2133-2143.
- [4] Rowland D. Thermodynamically-robust Pitzer equations for volumetric properties of electrolyte solutions [J]. Talanta, 2015 (144): 90-92.
- [5] Pitzer, K. S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations [J]. J. Phys. Chem., 1983, 77(2): 268-277.
- [6] Kumar M, Kant S, Kaushal D, *et al.* Volumetric, Viscosity and Conductance Studies of Solute-Solute and Solute-Solvent Interactions of Some Alkali Metal Chlorides in Aqueous Citric Acid at Different Temperatures [J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2019, 233(2): 255-272.
- [7] 马修臻, 胡斌, 高丹丹, 李武, 董亚萍. 288.15 ~ 323.15 K 下氯化锂、硫酸锂溶液的密度及表观摩尔体积研究(英文) [J]. 盐湖研究, 2017, 25(04): 23-32.
- [8] Ma X, Hu B, Li W, *et al.* Volumetric Properties of Aqueous NaCl-MgCl₂-H₂O and KCl-MgCl₂-H₂O Solutions and Their Correlation with the Pitzer Model [J]. Journal of Solution Chemistry, 2020, 49(11): 1339-1348.
- [9] Krumgalz B S, Pogorelsky R, Pitzer K S. Volumetric Properties of Single Aqueous Electrolytes from Zero to Saturation Concentration at 298.15 K Represented by Pitzer's Ion - Interaction Equations [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1996, 25(2): 663-689.
- [10] Krumgalz B S, Pogorelsky R, Sokolov A, *et al.* Volumetric ion interaction parameters for single-solute aqueous electrolyte solutions at various temperatures [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2000, 29(5): 1123-1140.
- [11] Saluja P P S, Jobe D J, Leblanc J C, *et al.* Apparent Molar Heat Capacities and Volumes of Mixed Electrolytes: [NaCl(aq) + CaCl₂(aq)], [NaCl(aq) + MgCl₂(aq)], and [CaCl₂(aq) + MgCl₂(aq)] [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1995, 40(2): 398-406.
- [12] Christov C. Isopiestic Determination of the Osmotic Coefficients of an Aqueous MgCl₂ + CaCl₂ Mixed Solution at (25 and 50) °C. Chemical Equilibrium Model of Solution Behavior and

- Solubility in the $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Systems to High Concentration at (25 and 50) °C [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2009, 54(2): 627–635.
- [13] Archer D G. Thermodynamic Properties of the $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ System. II Thermodynamic Properties of $\text{NaCl}(\text{aq})$, $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$, and Phase Equilibria [J]. *Phys. Chem. Ref. Data*, 1992, 21(4): 793–829.
- [14] Connaughton, L. M., Millero, F. J., Pitzer, K. S. Volume Changes for Mixing the Major Sea Salts: Equation Valid to Ionic Strength 3.0 and Temperature 95 °C [J]. *Solution Chem.*, 1989, 18(11): 1007–1017.
- [15] Wagner W., Pruss A. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2002, 31(2): 387–535.
- [16] Lovera J A, Hernandezluis F, Galleguillos H R, *et al.* Densities of the $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaNO}_3 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ Systems and Their Correlation with the Pitzer Model [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2008, 53(12): 2902–2906.

Volume Properties of the MgCl_2 - CaCl_2 - H_2O System at Various Temperatures

LU Miao^{1,2,3}, CHEN Han-xiang^{1,2,3}, BIAN Shao-ju^{1,2}, HU Bin^{1,2}

- (1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining, 810008, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: Volume properties of the solution are commonly used to control parameters in industrial production, which also can be used in the research of natural water systems such as deep seawater and salt lakes. The volume properties of the mixed solutions of MgCl_2 - CaCl_2 - H_2O at 283.15 ~ 323.15 K under different ionic strengths, including the density, apparent molar volume and excess volume, were studied through the combination of experimental measurement and the Pitzer ionic interaction model. The Pitzer ionic interaction model was used to fit the volume parameters of the MgCl_2 - CaCl_2 - H_2O solutions. Maximum deviations between the calculated values of the model and the experimental values are within $\pm 4 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, indicating that the calculated values of the model are in good agreement with the experimental values.

Key words: MgCl_2 ; CaCl_2 ; Volume Properties; Pitzer ion interaction model