

含 HCl 四元水盐体系溶解度预测及其在工艺上的应用： HCl-LiCl-H₂O 体系 0℃ 和 20℃ 溶解度预测

李亚红, 宋彭生, 高世扬, 夏树屏

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 利用文献数据, 结合 Pitzer 方程, 进行了 HCl-LiCl-H₂O 体系的参数化工作, 得到了该体系在 0℃ 和 20℃ 时 HCl、LiCl 的单盐参数以及两离子和三离子相互作用参数共 10 个。利用得到的参数, 预测该体系在 0℃ 和 20℃ 时的溶解度获得满意结果。为盐水体系物理化学性质的计算提供了最基本的参数。将 Pitzer 模型从室温推广到其它温度时的溶解度预测, 结果对盐湖资源中用酸法提取 LiCl 的工艺具有重要的指导意义。将计算机技术应用到了实验研究中, 减少了繁重的实验测定工作。

关键词: Pitzer 模型; 体系; 参数化; 溶解度预测

中图分类号: O642; O611

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2000)04-0037-07

0 前言

近年来, 国外文献中有采用 Pitzer 模型对 0~300℃ 温度范围内、高离子强度下, 天然水体系 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, H⁺/Cl⁻, SO₄²⁻, OH⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CO₂-H₂O 及其次级体系中盐类矿物溶解度预测获得成功的报道^[1-9], 却未见到采用此模型对含高浓度锂盐的盐湖卤水体系中组分溶解度计算的报道。我国宋彭生、姚燕等^[10-11]针对青藏高原盐湖富含 B, Li 的特点开展了含锂盐和硼酸盐体系溶解度相平衡的理论预测工作。为了给高世扬^[12]提出的酸法分离 MgCl₂·6H₂O 提取 LiCl 的工艺提供工艺设计和计算的理论依据, 同时完善宋彭生等^[10-11]的研究工作, 我们开展了 HCl-LiCl-MgCl₂-H₂O 四元体系及相关三元体系 0℃, 20℃ 和 40℃ 时组分溶解度计算的工作。本文报道 HCl-LiCl-H₂O 体系 0℃ 和 20℃ 时的溶解度计算结果以及计算必需的参数化工作。我们将陆续报道其它体系的计算结果。

值得指出的是, 本体系的组分 LiCl 和 HCl 都是高度水化的强电解质, 极易溶于水中, 其水溶液的离子强度可高达 13~18 mol/kg。这样浓的电解质溶液, 对于任何电解质溶液理论都是极严格的挑战。因此本体系溶解度预测如能获得成功, 无疑对于电解质溶液 Pitzer 模型的应用方面乃至理论方面都是极大的拓展。

收稿日期: 2000-04-24

基金项目: 中国科学院重点课题 (No. 970393)

作者简介: 李亚红 (1968-), 女, 博士, 讲师。研究方向为成盐元素化学。现在西北大学化学系工作。

1 HCl-LiCl-H₂O 三元体系 0 ℃ 时溶解度预测

1.1 LiCl 的 Pitzer 参数的获得

Pitzer 在他的系列文章 II 中^[2],曾给出过 25 ℃ 时 LiCl 的参数 $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C^\ominus 。Holmes 和 mesmer^[13]针对其它温度时缺少盐类 pitzer 参数这一情况,曾给出过一个 LiCl 的 pitzer 参数 $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C^\ominus 值与温度 T 的函数关系式,这一函数关系式只适用于计算 LiCl 在 0~6.0 mol/kg 浓度范围内的 Pitzer 参数 $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C^\ominus 值。我们曾试图将 25 ℃ 时利用这一关系式得到的参数应用于相同温度时 LiCl 浓度为 6.0~16.0 mol/kg 范围内溶解度预测,计算结果与实验结果之间的误差很大,说明用 Holmes 和 Mesmer 函数关系式得到 LiCl 的 $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C^\ominus 值不适用于高离子强度下盐湖卤水体系中 LiCl 溶解度的计算。

Gibbard 等^[14]曾给出了 0 ℃, 25 ℃, 50 ℃, 75 ℃ 和 100 ℃ 时, 1.0~18.5 mol/kg 浓度范围的 LiCl 溶液的渗透系数 Φ 。我们将这些数据进行处理,分别获得 0 ℃, 25 ℃, 50 ℃, 75 ℃ 和 100 ℃ 时 LiCl 的 Pitzer 参数。处理时所需的各不同温度时水的 A_ϕ 按 Moller^[9]的公式:

$$f(T_c) = a_1 + a_2 T + a_3/T + a_4 \ln T + a_5/(T - 263) + a_6 T + a_7/(680 - T) + a_8/(T - 227) \quad (1)$$

计算结果列在表 1 中。其中 20 ℃ 时的 A_ϕ 值在溶解度预测中需要使用,也一并列在表中。

获得的不同温度时 LiCl 的 Pitzer 参数列在表 2 中。然后我们再将各温度下的 $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C^\ominus 值与温度关联。经过多次探索后,我们发现使用下列函数关系式:

$$f(T) = b_0 + b_1 T^{1/2} + b_2/T + b_3 T^{3/2} \quad (2)$$

可以很好地表达 LiCl 的 Pitzer 各参数与温度的关系。拟合获得的各系数值与均方差列在表 3 中。表 2 中还列出了关联式得参数值与原参数的偏差,偏差只在 0.05 以下。

这样,我们再用此关联式,求出 20 ℃ 时 LiCl 的 $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C^\ominus 值。有理由确信,这些参数用于 20 ℃ 时溶解度预测是可靠的。

表 1 不同温度时的 A_ϕ 值

Table 1 Values of A_ϕ at different temperatures

温度 $t/^\circ\text{C}$	0	20	25	40	50	75	100
A_ϕ	0.3744	0.3882	0.3915	0.4023	0.4103	0.4333	0.4606

表 2 不同温度时 LiCl 的 A_ϕ , $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C^\ominus

Table 2 A_ϕ , $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ and C^\ominus of LiCl at different temperatures

温度 $t/^\circ\text{C}$	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C^\ominus	A_ϕ	σ
0	0.2173	-0.3228	-0.0035	0.3767	0.0029
25	0.2101	-0.2672	-0.0043	0.3915	0.0558
50	0.1943	-0.1278	-0.0042	0.4103	0.04140
75	0.1806	-0.1851	-0.0043	0.4333	0.0020
100	0.1719	0.0536	-0.0043	0.4606	0.0236

σ 为标准误差。

表3 与 β^0 , β^1 , C° 对应的 b_i 值与标准误差Table 3 Values of b_i and standard deviations corresponding to β^0 , β^1 , C°

Terms	β^0	β^1	C°
b_0	-19.3339	-282.50	1.2963
b_1	3.3022	47.6616	-0.2154
b_2	-0.1848	-2.6841	0.01189
b_3	0.0034	0.05042	-0.00219
SD	1.5020e-07	0.00227	0.00227

1.2 HCl 离子相互作用参数的获得

Holmes^[15]曾对 HCl 溶液的热力学性质在广泛温度和浓度范围内进行了研究。他们在原 Pitzer 模型的基础上又增加一个参数,即使用 β^0 , β^1 , C° 和 D° 来描述其热力学性质,公式为:

$$F(\beta, p, T) = q_1 + q_2 \ln(\beta/R) + q_3(\rho - R)/\rho^0 + q_4(T - T_R)/T^* + q_5(p - p_R)/p^* \quad (3)$$

Pitzer^[16]给出了对应于以上方程的 HCl 的 β^0 , β^1 , C° 和 D° 所对应的系数 q_1 , q_2 , q_3 , q_4 和 q_5 。我们选择 Pitzer 的一套 q_1 , q_2 , q_3 , q_4 , q_5 分别计算出 0℃ 和 20℃ 时 HCl 的离子相互作用参数 β^0 , β^1 , C° , D° 。

由于我们预测 HCl-LiCl-MgCl₂-H₂O 四元体系及相关三元体系的溶解度时, LiCl 和 MgCl₂ 都只取 β^0 , β^1 , C° 三个参数,我们按(3)式计算得到 Φ 后,再拟合出 β^0 , β^1 , C° 三个参数。在其它温度下含 HCl 体系中, HCl 的离子相互作用参数,也是用此种方法得到的。

1.3 HCl-LiCl-H₂O 体系 0℃ 时 Θ_N 和 Ψ_{MNX} 的获得

由于文献中有关 0℃ 时 HCl-LiCl-H₂O 体系热力学性质的报道较少,因而我们选择 Θ_N 和 Ψ_{MNX} 时,仍采用了对溶解度数据^[17]的回归。

在溶解度预测过程中,要用到析出盐的溶解平衡常数。在 HCl-LiCl-H₂O 体系中, 0℃ 时析出的盐为 LiCl · 2H₂O, 文献中并没有 LiCl · 2H₂O 在 0℃ 时溶解平衡常数的报道,因此我们在回归 Θ_N 和 Ψ_{MNX} 时,将 $K_{sp(LiCl \cdot 2H_2O)}$ 也作为一个参数在回归中一并获得。

1.4 HCl-LiCl-H₂O 体系 0℃ 时溶解度预测

表4给出了 HCl-LiCl-H₂O 体系 0℃ 时溶解度预测中将要用到的参数,表5列出了溶解度计算结果与实验结果的比较。

在计算时,我们以 $K_{sp(LiCl \cdot 2H_2O)}$ 作为溶解平衡的标志,以 $K_{sp(实测值)} - K_{sp(计算值)} \leq 10^{-5}$ 为计算的最终精度,用迭代法求出在不同 HCl 浓度下, LiCl 的溶解度。表5中结果表明,用此法可以得到相当准确的溶解度计算结果。

表 4 HCl-LiCl-H₂O 体系 0 ℃ 时溶解度计算中用到的参数Table 4 Parameters used in the solubility calculations of HCl-LiCl-H₂O system at 0 ℃

	β^0	β^1	C^0	θ_N	Ψ_{MNX}	$\ln K^{sp}$
HCl	0.2218	-0.2104	-0.0038			
LiCl	0.2114	-0.0971	-0.0031			
H·Li				0.0312		
H·Li·Cl					-0.0019	
LiCl·2H ₂ O						9.89

表 5 HCl-LiCl-H₂O 体系 0 ℃ 时溶解度计算结果与实验结果Table 5 Comparison between the calculated and experimental results of HCl-LiCl-H₂O system at 0 ℃

实 验 值 ^[7]		计 算 值		固 相
HCl(w/%)	LiCl(w/%)	HCl(w/%)	LiCl(w/%)	
0	40.50	0	40.49	LiCl·2H ₂ O
3.42	37.37	3.42	37.31	LiCl·2H ₂ O
6.90	34.10	6.90	34.10	LiCl·2H ₂ O
8.54	32.63	8.54	32.60	LiCl·2H ₂ O
12.39	29.17	12.40	29.12	LiCl·2H ₂ O
18.37	23.94	18.37	23.93	LiCl·2H ₂ O
20.12	22.55	20.14	22.46	LiCl·2H ₂ O
21.37	21.54	21.39	21.45	LiCl·2H ₂ O
24.08	19.68	24.20	19.28	LiCl·2H ₂ O + LiCl·H ₂ O
24.06	19.69	24.18	19.29	LiCl·2H ₂ O + LiCl·H ₂ O

2 HCl-LiCl-H₂O 三元体系 20 ℃ 溶解度预测

2.1 体系中各组分的参数化

20 ℃ 时的 A_ϕ 和 LiCl 的 Pitzer 参数取自 1.1 节的计算结果, HCl 的 Pitzer 参数按 1.2 节的方法获得。

HCl 和 LiCl 的混合参数 θ_N 和 Ψ_{MNX} 的获得方法是利用 Pitzer 方程, 回归在 20 ℃ 时 HCl-LiCl-H₂O 三元体系的 8 个溶解度数据, 得到的 θ_N 和 Ψ_{MNX} 值列在表 6 中。

2.2 HCl-LiCl-H₂O 三元体系 20 ℃ 时溶解度预测

HCl-LiCl-H₂O 三元体系 20 ℃ 时溶解度预测中用到的参数列于表 6, HCl-LiCl-H₂O 三元

体系20℃时溶解度计算结果与实验结果的比较列于表7。从表7可看出,预测结果和实验结果符合的相当好,最大相对误差为0.08%。

表6 HCl-LiCl-H₂O三元体系20℃时溶解度计算用到的参数

Table 6 Parameters used in the solubility calculations of HCl-LiCl-H₂O system at 20℃

	β^0	β^1	C°	θ	Ψ	$\ln K_{sp}$
HCl	0.2102	-0.2110	-0.0040			
LiCl	0.2122	-0.2355	-0.0041			
H·Li				0.0075		
H·Li·Cl					0.00029	
LiCl·H ₂ O						12.28

表7 HCl-LiCl-H₂O体系20℃时溶解度计算结果与实验结果

Table 7 Comparison between the calculated and experimental results of HCl-LiCl-H₂O system at 20℃

实验值 ^[8]		计算值		固相
HCl(w/%)	LiCl(w/%)	HCl(w/%)	LiCl(w/%)	
0.00	45.17	0.00	45.18	LiCl·H ₂ O
2.64	42.57	2.64	42.50	LiCl·H ₂ O
6.86	38.25	6.86	38.28	LiCl·H ₂ O
8.67	36.52	8.68	36.47	LiCl·H ₂ O
10.78	34.36	10.77	34.40	LiCl·H ₂ O
14.46	30.82	14.46	30.80	LiCl·H ₂ O
20.44	25.14	20.45	25.10	LiCl·H ₂ O
21.16	24.43	21.12	24.45	LiCl·H ₂ O

3 结论

本文报道了HCl-LiCl-H₂O三元体系0℃和20℃时的溶解度预测工作,在研究工作中,共得到以下结论:

(1) 利用文献^[14]上给出的0℃,25℃,50℃,75℃和100℃时LiCl的渗透系数值,结合Pitzer方程,得到了LiCl在上述温度时的单盐参数 β^0 , β^1 , C° 。对得到的5组数据进行非线性拟合,获得一组LiCl的单盐参数 β^0 , β^1 , C° 与温度的函数关系式,从关系式中获得了LiCl在20℃时的单盐参数。

(2) 对文献^[15]中HCl的 β^0 , β^1 , C° , D° 与温度的关系式进行合理变换,得到了0℃和20℃

C 时 HCl 的单盐参数 $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C° 。

(3) 对溶解度数据进行回归得到 0 °C 和 20 °C 时 HCl 与 LiCl 之间的二离子和三离子相互作用参数 Θ_N 和 Ψ_{MNX} 。

(4) 预测了 HCl-LiCl-H₂O 三元体系 0 °C 和 20 °C 时的溶解度, 对实验结果和计算结果进行了比较, 两个体系的预测结果与实验结果都符合的很好。

本研究工作未见文献报道, 为盐水体系的物理化学性质提供了基础数据, 为盐水体系物理化学性质的计算提供了最基本的参数。将 Pitzer 模型从室温推广到高温和低温时溶解度的预测, 结果对盐湖资源中用 HCl 盐析 MgCl₂ · 6H₂O 提取 LiCl 具有重要的指导意义。将计算机技术应用到了实验研究中, 减少了繁重的实验测定工作。

参考文献:

- [1] K.S.Pitzer. Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations[J]. J. Phys. Chem., 1973, 249.
- [2] K.S.Pitzer. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions[M]. CRC press, 1979. 157.
- [3] C.E. Harvie and J.H. Wear. The Prediction of Mineral Solubilities in Natural Waters: the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-H₂O System from zero to high concentration at 25 °C[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, 44:981.
- [4] C.E. Harvie, H.P. Eugster and J.H. Wear. Mineral Equilibria in the Six-Component Seawater System. Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-H₂O at 25 °C. II: Compositions of the Saturated Solutions[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1982, 46:1603.
- [5] C.E. Harvie, N. Moller and J.H. Wear. the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25 °C[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, 48:723.
- [6] A.R. Felmy and J.H. Wear. The Prediction of Borate Mineral Equilibria in Natural Waters: Application to Searles Lakes, California[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1986, 50:2771.
- [7] N. Moller. The Prediction of Mineral Solubilities in Natural Waters: A Chemical equilibrium Model for the Na-Ca-Cl-SO₄-H₂O System, to high temperature and concentration. from zero to high concentration at 25 °C[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1988, 52:821.
- [8] R.T. Pabalan and K.S. Pitzer. Thermodynamics of Concentrated Electrolyte Mixtures and the Prediction of Mineral Solubilities to High Temperature for Mixture in the System Na-K-Mg-SO₄-OH-H₂O[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1987, 51:2429.
- [9] R.J. Spencer, N. Moller and J.H. Wear. The Prediction of Mineral Solubilities in Natural Waters: A Chemical Equilibrium Model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-H₂O System at temperatures below 25 °C[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1990, 54:575.
- [10] 姚燕, 孙柏, 宋彭生, 等. 含锂水盐体系热力学性质研究 LiCl-MgCl₂-H₂O 体系渗透系数和活度系数的等压测定[J]. 化学学报, 1992, 50:839.
- [11] 王瑞陵, 姚燕, 吴国梁, 等. 电动势法对 LiCl-MgCl₂-H₂O 体系热力学性质的研究[J]. 物理化学学报, 1993, 9(3):357.
- [12] 高世扬, 陈敬清. 浓盐溶液中锂、镁氯化物的分离—氯化氢盐析氯化镁提取氯化锂[J]. 盐湖科技资料, 1978, (1-2): 21.
- [13] H.F. Holmes and R.E. Mesmer. Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of the Alkali Metal Chloride to 250 °C[J]. J. Phys. Chem., 1983, 87:1242.
- [14] H.F. Gibbard and G. Scatchard. Liquid-Vapor Equilibrium of Aqueous Lithium Chloride from 25 °C to 100 °C and from 1.0 to 18.5 Molal, and Related Properties[J]. J. Chem. Eng. Data, 1973, 18:293.
- [15] H.F. Holmes et al. The Enthalpy of Dilution of HCl(aq) to 648K and 40 MPa[J]. J. Chem. Thermodynamics, 1987, 19: 863.
- [16] D.J. Bradley and K.S. Pitzer. Thermodynamic of Electrolytes. XII. Dielectric Properties of Water and Debye-Huckel

Parameters to 350 °C and 1kbar[J]. J. Phys. Chem., 1979, 83:1599.

- [17] 胡克源, 柴文琦, 柳大纲. 四元水盐体系 H⁺, Li⁺, Mg²⁺ // Cl-H₂O 中 0 °C 时相平衡的研究[J]. 化学学报, 1965, 31(3):189.
- [18] 胡克源, 柴文琦, 柳大纲. 柳大纲科学论著选集[M]. 北京: 科学出版社, 1997. 162.

Prediction of Solubilities in Quaternary HCl-Salt System and Its Application in Chemical Technology: Prediction of the Solubilities of HCl-LiCl-H₂O System at 0 °C and 20 °C

LI Ya-hong, SONG Peng-sheng, GAO Shi-yang, XIA Shu-ping

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: The ten parameters which represent the ion⁻ interactions of HCl-LiCl-H₂O system at 0 °C and 20 °C were obtained by applying Pitzer's Model and thermodynamic data presented in the literatures. The solubilities of the system at 0 °C and 20 °C were successfully predicted by using above mentioned parameters. The study provided the basic parameters to the thermodynamic properties of water-salt systems. The prediction is of great significance in extraction various salts from brine. Combining the computer technology with the experimental study, a lot of hand works were reduced.

Key words: Pitzer's Model; System; Parameterization; Solubility prediction

声 明

1. 为适应我国信息化建设需要, 扩大作者学术交流渠道, 本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”。作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意将文章编入该数据库, 请在来稿时声明, 本刊将作适当处理。

2. 本刊已入万方数据资源系统(China Info) 数字化期刊群。