

Pitzer 混合参数对 HCl-NaCl-H₂O 体系溶解度预测的影响*

李亚红¹ 高世扬² 宋彭生² 夏树屏²

(¹ 西北大学化学系, 西安 710069; ² 中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

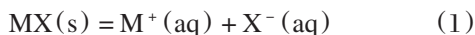
关键词: Pitzer 混合参数, 活度系数, 溶解度预测

电解质溶液的理论(或模型), 在实际的化学和化工过程中有着极其广泛的应用, 其中 Pitzer 模型^[1] 就是一个范例. 应用此模型, 对世界上四大水盐体系中组分溶解度的预测都获得成功^[2-4]. 但该模型对 HCl-LiCl-MgCl₂-H₂O 四元体系在 0 和 40 °C 时的溶解度预测结果和实验结果的偏差较大^[5]. 为寻找引起偏差的原因, 笔者分别对 Pitzer 方程中各个参数对溶解度预测的敏感性进行了研究. 我们在前文中分别报导了含 HCl 四元水盐体系中, 当 HCl 的浓度高于 16.00 mol · kg⁻¹ 时, HCl 的 Pitzer 参数的获得过程, 及将优化后的参数应用于 HCl-MCl-H₂O (M = Li - Cs) 三元体系溶解度的预测获得满意结果的情况^[6-7], 本文报导 Pitzer 混合参数对 HCl-NaCl-H₂O 三元体系溶解度预测的影响, 目的在于揭示电解质溶液中两离子和三离子相互作用对电解质溶液性质的影响. 本研究对高世扬等^[8] 提出的用氯化氢盐析法分离提取天然盐的工艺有指导作用.

1 理论依据

1.1 溶解平衡的判据

对于任何一种给定的盐 MX(1-1 型), 其溶解平衡可以表示为



当达到平衡时, 有以下关系式成立:

$$a_{\text{M}^+} a_{\text{X}^-} = K_{\text{MX}} \quad (2)$$

式中 a_{M^+} , a_{X^-} 分别为阴阳离子在饱和时的活度; K_{MX}

为平衡常数, 对于难溶盐, 该常数又称为溶度积. 如果溶解度为 m_{MX} (mol · kg⁻¹), 则:

$$a_{\text{M}^+} a_{\text{X}^-} = m_{\text{MX}} \gamma_{\pm \text{MX}} \quad (3)$$

$$K_{\text{MX}} = m_{\text{MX}}^2 \cdot \gamma_{\pm \text{MX}}^2 \quad (4)$$

在 HCl-NaCl-H₂O 三元体系中, 则有

$$K_{\text{NaCl}} = m_{\text{Na}} \cdot m_{\text{Cl}} \cdot \gamma_{\pm \text{NaCl}}^2 \quad (5)$$

$$m_{\text{Cl}} = m_{\text{Na}} + m_{\text{H}} \quad (6)$$

以上各式中 $\gamma_{\pm \text{MX}}$ 为电解质 MX 的活度系数, m_{Na} , m_{H} , m_{Cl} 分别为溶液中阳离子 Na、H 和阴离子 Cl 的浓度 (mol · kg⁻¹).

1.2 溶解度与 Pitzer 方程的关系

目前广泛使用的有关活度系数的 Pitzer 方程的基本形式为

$$\ln \gamma_{\pm \text{MX}} = f(I, \beta_{\text{MX}}^{(0)}, \beta_{\text{MX}}^{(1)}, C_{\text{MX}}^{\text{MX}}, \beta_{\text{NX}}^{(0)}, \beta_{\text{NX}}^{(1)}, C_{\text{NX}}^{\text{NX}}, \theta_{\text{MN}}, \Psi_{\text{MNX}} \dots) \quad (7)$$

其中 I 为体系的离子强度, $\beta_{\text{MX}}^{(0)}$, $\beta_{\text{MX}}^{(1)}$, $C_{\text{MX}}^{\text{MX}}$ 和 $\beta_{\text{NX}}^{(0)}$, $\beta_{\text{NX}}^{(1)}$, $C_{\text{NX}}^{\text{NX}}$ 分别为体系中盐 MX 和 NX 的单盐参数, θ_{MN} , Ψ_{MNX} 分别为体系中两个离子和三个离子之间的相互作用参数, 又称混合参数. 这样, 对于 HCl-NaCl-H₂O 体系, 就需要知道 $\beta_{\text{NaCl}}^{(0)}$, $\beta_{\text{NaCl}}^{(1)}$, $C_{\text{NaCl}}^{\text{NaCl}}$, $\beta_{\text{HCl}}^{(0)}$, $\beta_{\text{HCl}}^{(1)}$, $C_{\text{HCl}}^{\text{HCl}}$, θ_{NaH} , Ψ_{NaHCl} 八个参数.

由 (5) ~ (7) 式可知, 若已知上述体系的这八个参数, 和 NaCl 的溶解平衡常数 K_{NaCl} , 将 (6), (7) 式代入 (5) 式, 就可以求出 NaCl 的溶解度 m_{Na} .

2 HCl-NaCl-H₂O 体系的参数

2000-04-11 收到初稿, 2000-08-15 收到修改稿. 联系人: 李亚红, 现联系地址: Inorganic Chemistry Laboratory, Oxford, OX1, 3QR; UK.

(E-mail: yahong.li@chem.ox.ac.uk)

* 中国科学院重点课题 (No. 970393) 和西北大学博士基金资助项目

对于 HCl, 由于文献中报导的 HCl 的 Pitzer 参数的浓度范围较小 ($\text{HCl} = 6.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), 而实际上 HCl 在 HCl-NaCl-H₂O 体系中的浓度可达 $18 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上, 因此, 我们采用优化后的 HCl 的 Pitzer 参数^[7]. NaCl 的参数和 NaCl 的溶解平衡常数取自于文献 [9, 10]. 对于 NaCl 和 HCl 之间的两离子参数 θ_{NaH} 和三离子参数 Ψ_{NaHCl} , 文献上^[11]有报导, 但涉及的离子强度很小. 为得到准确的结果, 我们利用文献报导的 (离子强度为 19.00) 溶解度数据^[10], 结合 Pitzer 方程, 回归得到了这两个参数.

3 θ_{HNa} 和 Ψ_{HNaX} 值变动时的计算结果与实验值的比较

Pitzer 在他的著作中^[11], 曾经试验过不考虑两离子和三离子之间的混合相互作用和考虑这些相互作用时, 计算所得的体系的渗透系数与实验值的偏差. 由于对于不同的体系, θ_{MN} 和 Ψ_{MNX} 对体系的性质的影响程度不同, 本文作者比较了 θ_{HNa} 和 Ψ_{HNaCl} 以不同幅度变动时, 溶解度计算值与实验值的偏差. 将回归得到的 θ_{HNa} 和 Ψ_{HNaCl} (见表 1) 以

表 1 计算所用的参数

Table 1		The parameters used in the calculations				
	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	C°	θ_{MN}	Ψ_{MNX}	$\ln K$
HCl	0.2037	0.1475	0.0004			
NaCl	0.0765	0.2664	0.0013			3.616
H, Na				0.0765		
H, Na, Cl					-0.0108	

$\pm 10\%$ 的幅度变动, 然后用新得到的 θ_{HNa} 和 Ψ_{HNaCl} , 结合 $\beta_{\text{NaCl}}^{(0)}, \beta_{\text{NaCl}}^{(1)}, C_{\text{NaCl}}^{\circ}, \beta_{\text{HCl}}^{(0)}, \beta_{\text{HCl}}^{(1)}, C_{\text{HCl}}^{\circ}$, 预测 HCl-NaCl-H₂O 体系的溶解度, 并逐一与实验值进行了比较. 表 2 列出了比较结果.

4 讨论

由表 2 可知, 当 θ_{HNa} 和 Ψ_{HNaCl} 各以 $\pm 10\%$ 变动时, 能引起 HCl-NaCl-H₂O 体系中 NaCl 溶解度计算值的重大变化, 且 NaCl 溶解度计算值的变化呈现出一定的规律性, 无论是 θ_{HNa} 变化还是 Ψ_{HNaCl} 变化, NaCl 溶解度的变化的幅度大小基本不变. 变化趋势为:

(1) 当 θ_{HNa} 值增加 10% , Ψ_{HNaCl} 值保持不变

表 2 25 °C 下 HCl-NaCl-H₂O 体系溶解度计算值与实验值的比较

Table 2 The experimental and calculated results of HCl-NaCl-H₂O system (θ_{HNa} and Ψ_{HNaCl} varied with $\pm 10\%$) at 25 °C

No.	HCl		NaCl		HCl		NaCl		HCl		NaCl	
	Experimental		$\theta(+)$	$\Psi(0)$	$\theta(-)$	$\Psi(0)$	$\theta(0)$	$\Psi(+)$	$\theta(0)$	$\Psi(-)$		
1	0.00	26.43	0.00	26.27	0.00	26.27	0.00	26.27	0.00	26.27		
2	0.59	25.57	0.59	25.35	0.59	25.38	0.59	25.38	0.59	25.35		
3	2.51	22.55	2.52	22.37	2.51	22.52	2.51	22.50	2.52	22.39		
4	5.56	18.04	5.58	17.75	5.56	18.09	5.56	18.04	5.58	17.80		
5	10.11	11.93	10.17	11.39	10.11	11.96	10.12	11.85	10.16	11.50		
6	15.49	6.13	15.61	5.47	15.5	6.10	15.53	5.96	15.59	5.61		
7	15.80	5.80	15.90	5.22	15.79	5.85	15.82	5.71	15.87	5.36		
8	19.82	2.87	19.89	2.55	19.79	3.03	19.81	2.92	19.87	2.64		
9	20.08	2.76	20.15	2.42	20.05	2.88	20.08	2.78	20.13	2.51		
10	27.88	0.50	27.89	0.46	27.85	0.62	27.85	0.60	27.89	0.47		
11	28.68	0.42	28.69	0.38	28.65	0.53	28.65	0.51	28.69	0.40		
12	29.16	0.39	29.17	0.35	29.14	0.48	29.14	0.46	29.17	0.36		
13	30.48	0.29	30.49	0.26	30.46	0.37	30.46	0.36	30.49	0.27		
14	35.61	0.12	35.62	0.09	35.6	0.15	35.60	0.15	35.62	0.09		
15	38.03	0.085	38.04	0.06	38.02	0.10	38.02	0.11	38.04	0.06		

Cont. Table 2

No.	HCl	NaCl	HCl	NaCl	HCl	NaCl	HCl	NaCl	HCl	NaCl
	Experimental		$\theta(+)$	$\Psi(+)$	$\theta(+)$	$\Psi(-)$	$\theta(-)$	$\Psi(+)$	$\theta(-)$	$\Psi(-)$
1	0.00	26.43	0.00	26.27	0.00	26.27	0.00	26.27	0.00	26.27
2	0.59	25.57	0.59	25.36	0.59	25.33	0.59	25.40	0.59	25.37
3	2.51	22.55	2.51	22.43	2.52	22.31	2.51	22.58	2.51	22.46
4	5.56	18.04	5.57	17.87	5.59	17.63	5.55	18.21	5.57	17.91
5	10.11	11.93	10.15	11.56	10.19	11.22	10.09	12.14	10.13	11.71
6	15.49	6.13	15.58	5.64	15.64	5.30	15.47	6.29	15.54	5.92
7	15.80	5.80	15.87	5.39	15.92	5.06	15.76	6.04	15.82	5.66
8	19.82	2.87	19.86	2.68	19.91	2.42	19.76	3.18	19.82	2.88
9	20.08	2.76	20.12	2.55	20.18	2.29	20.02	3.04	20.09	2.74
10	27.88	0.50	27.88	0.52	27.91	0.41	27.83	0.69	27.87	0.55
11	28.68	0.42	28.68	0.44	28.70	0.34	28.63	0.60	28.67	0.46
12	29.16	0.39	29.16	0.40	29.19	0.30	29.12	0.54	29.15	0.42
13	30.48	0.29	30.48	0.30	30.50	0.23	30.44	0.43	30.47	0.32
14	35.61	0.12	35.61	0.12	35.63	0.07	35.59	0.19	35.61	0.12
15	38.03	0.085	38.03	0.08	38.04	0.05	38.01	0.14	38.03	0.08

Note: $\theta(+)$ $\Psi(0)$ means θ_{HNa} increasing 10% and Ψ_{HNaCl} is not changed. $\theta(0)$ $\Psi(-)$ means θ_{HNa} is not changed and Ψ_{HNaCl} decreasing 10%. $\theta(-)$ $\Psi(-)$ means both θ_{HNa} and Ψ_{HNaCl} are decreased 10%.

时, NaCl 的溶解度计算值比实验值要小, 相对误差最大为 -29% (实验值: HCl = 38.03, NaCl = 0.085; 计算值: HCl = 38.04, NaCl = 0.06); 当 θ_{HNa} 值减少 10%, Ψ_{HNaCl} 值保持不变时, NaCl 的溶解度计算值比实验值要大, 相对误差最大为 +25% (实验值: HCl = 38.03, NaCl = 0.085; 计算值: HCl = 38.04, NaCl = 0.10). 即 HCl-NaCl-H₂O 体系中的两离子作用与 NaCl 的溶解度成反比关系.

(2) 当 Ψ_{HNaCl} 值增加 10%, θ_{HNa} 值保持不变时, NaCl 的溶解度计算值比实验值要大, 相对误差最大为 +25% (实验值: HCl = 38.03, NaCl = 0.085; 计算值: HCl = 38.02, NaCl = 0.11); 当 Ψ_{HNaCl} 值减少 10%, θ_{HNa} 值保持不变时, NaCl 的溶解度计算值比实验值要小, 相对误差最大为 -29% (实验值: HCl = 38.03, NaCl = 0.085; 计算值: HCl = 38.04, NaCl = 0.60). 即 HCl-NaCl-H₂O 体系中的三离子作用与 NaCl 的溶解度成正比关系.

(3) 当 θ_{HNa} 值增加 10%, Ψ_{HNaCl} 值减少 10%, 或 θ_{HNa} 值减少 10%, Ψ_{HNaCl} 值增加 10% 时, 相对误差都急速增大, 分别为 -41% 和 +64%.

(4) 当 θ_{HNa} 和 Ψ_{HNaCl} 同时增加或减少 10% 时, NaCl 的溶解度计算值比实验值符合得很好. 说明

两种近乎相等的相互作用互相抵消, 体系的表现性质并未发生改变.

由此可以看出, 在 HCl-NaCl-H₂O 体系中, 两离子混合作用和三离子混合作用这两种相互作用同时增加或同时减小时, 体系的溶解度不发生变化; 但当一种作用增加, 另一种作用减小时, 体系的溶解度会发生根本变化. 即这两种相互作用的正叠加和负叠加不引起体系表现性质的变化, 但是, 两种作用在不同方向的变化却能引起体系性质的根本变化.

References

- 1 Pitzer K S. *J. Phys. Chem.*, **1973**, **77**: 268
- 2 Harvie C E, Moller N, *et al. Geochemical et Cosmochimica Acta.* **1984**, **48**: 723
- 3 Balarew C. *Pure & Appl. Chem.*, **1993**, **65**(2): 213
- 4 Song PS, Luo ZN. *Chemistry*, **1983**, **12**: 13
[宋彭生, 罗志农. 化学通报 (*Huaxue Tongbao*), **1983**, **12**: 13]
- 5 Li YH. Doctoral Dissertation of Lanzhou University, **1999**, 6
[李亚红. 兰州大学博士学位论文, **1999**, 6]
- 6 Li YH, Song PS, Gao SY, *et al. Journal of Salt Lake Science*, **1998**, **6**(1): 28

- [李亚红, 宋彭生, 高世扬等. 盐湖研究 (*Yanhu Yanjiu*), **1998**, **6**(1): 28]
- 7 Li YH, Song PS, Gao SY, *et al.* *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **1999**, **15**(4): 467
[李亚红, 宋彭生, 高世扬等. 无机化学学报 (*Wuji Huaxue Xuebao*), **1999**, **15**(4): 467]
- 8 Gao SY, Cheng JQ, Liu ZT, *et al.* *Information of Salt Lake Science and Technology*, **1978**, **3-4**: 21
[高世扬, 陈敬清, 刘铸唐等. 盐湖科技资料 (*Yanhu Keji Ziliao*), **1978**, **3-4**: 21]
- 9 Wood J R. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1975**, **39**: 1147
- 10 Volz-Fladrich H. *Freiberger Forsch.*, **1962**, **C134**: 75
- 11 Pitzer K S. Activity Coefficient of Electrolyte Solution. 2nd. CRC Press, **1992**, Chapt. 3, 116p

Effects of Pitzer Mixing Parameters on the Solubility Prediction of the Phase System HCl-NaCl-H₂O*

Li Ya-Hong¹ Gao Shi-Yang² Song Peng-Sheng² Xia Shu-Ping²

(¹Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069; ²Qinai Institute of Salt Lake, Chinese Academy of Science, Xining 810008)

Abstract This paper reports the results of solubility calculation of the phase system HCl-NaCl-H₂O at 25 °C when θ_{HNa} (interactions of two species with the same charge) and Ψ_{HNaCl} (interactions of three species) were changed by +10% and -10%. The results indicated that the effects of the two kinds of interactions on the calculated solubility of the system were regular. The calculated solubilities of the system did not vary while the two interactions were increased and decreased simultaneously. The solubility data of the system changed greatly as one interaction was increased and the other decreased. This study is significant for the chemical technology of salting out salts from the water-salt system.

Keywords: Pitzer mixing parameters, Activity coefficient, Solubility prediction