

四元交互体系 Li^+ , $\text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} — H_2O 25℃相平衡及物化性质研究

任开武 宋彭生*

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

本文采用等温溶解平衡法研究了四元交互体系 Li^+ , $\text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} — H_2O 25℃的相关系和平衡液相的物化性质(密度、粘度、电导率、折光率和 pH)。该体系 25℃有七个相区 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 十一条单变量线, 五个共饱点。其中 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为一致零变点。与文献中的研究结果比较, 我们得到两个新相区 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。用经验和半经验公式计算了平衡液相的密度、折光率。由实验测定的溶解度数据求得了高锂浓度下的 Pitzer 参数。对该体系 25℃溶解度进行了理论计算复证。

关键词: 含锂水盐体系 相关系 计算相图

我国青藏高原盐湖资源丰富, 尤其是卤水中硼、锂的含量之高闻名于世。这些卤水在蒸发浓缩后期, 其组成可以归结为 Li^+ , $\text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , borate— H_2O 体系。这种复杂水盐体系相关系和溶液物化性质变化规律的研究, 对于阐明含锂盐湖的形成和演化规律, 制定从天然卤水中提取锂盐的工艺过程, 是必不可少的基础性研究工作。

四元交互体系 Li^+ , $\text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} — H_2O 早在 60 年代前苏联学者就对 0、25、35、50、75℃溶解度进行过研究^[1,2]。他们的工作由于平衡时间不足(7~8 小时), 分析物料组成时未考虑 Li^+ 对 Mg^{2+} 配位滴定的影响, 所得结果不理想, 不能用于指导实际工作。为此我们重新研究了四元交互体系 Li^+ , $\text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} — H_2O 25℃相关系和平衡溶液物化性质。得到该体系 25℃的完整相图, 由实验测得的溶解度数据, 拟合出了该四元体系离子间相互作用 Pitzer 参数 $\theta_{(\text{Li}, \text{Mg})}$, $\psi_{(\text{Li}, \text{Mg}, \text{Cl})}$, $\psi_{(\text{Li}, \text{Mg}, \text{SO}_4)}$, $\theta_{(\text{Cl}, \text{SO}_4)}$, $\psi_{(\text{Cl}, \text{SO}_4, \text{Li})}$, $\psi_{(\text{Cl}, \text{SO}_4, \text{Mg})}$ 。

实 验 部 分

一. 试剂和仪器

分析纯 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 进行二次重结晶后, 在适当温度下烘干或风干备用。

H_2O : 自来水经电渗析和混合床离子交换处理, 再进行二次蒸馏, pH=6 左右, 电导率小于 $0.6 \times 10^{-4} \text{S/m}$ 。实验过程中, 试剂重结晶、配制平衡料液和分析用标准溶液均用此水。

本文于1993年1月14日收到。

国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

等温溶解平衡测定装置与前报所述相同^[3,4]。

二. 实验方法

四元交互体系 Li^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 溶解度的研究, 从三元体系共饱点开始, 逐渐加入第三种盐, 不断搅拌以达溶解平衡。恒温水浴温度波动小于 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 。定期取液相样品进行分析, 以其化学组成不变作为达到平衡的标志, 一般平衡时间为 5~6 天, 共饱点处稍长一些, 达 8~10 天。平衡后取液相和湿渣样进行化学分析。用偏光显微镜观察, X 射线衍射等手段鉴定固相。

三. 溶液物化性质测定方法

溶液密度采用比重瓶法测定, 对空气浮力进行校正。溶液粘度采用乌氏玻璃粘度计测定, 秒表计时精度为 ± 0.02 秒。采用 YSI—Model 35 电导仪(美国 YSI 公司产)测定电导率。采用 PHS—3C 型酸度计测定溶液的 pH 值, 用双参考溶液进行校正: 以 $\text{pH}=6.864$ 的磷酸盐缓冲溶液定位, 以 $\text{pH}=4.003$ 的邻苯二钾酸氢钾溶液调节斜率。液相的折光率用 WZS—1 型阿贝折射仪测定。以上液相性质的测定都是在 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 恒温水浴中进行的。

四. 化学分析方法^[5]

Mg^{2+} 采用 EDTA 配位滴定法测定。当大量 Li^+ 存在时对 Mg^{2+} 的测定有明显的干扰。采用文献^[6,7]所述的方法消除干扰。 Cl^- 采用汞量法测定。 SO_4^{2-} 采用 BaSO_4 重量法(130 $^\circ\text{C}$ 烘至恒重)测定。当 SO_4^{2-} 浓度太小时, 采用浊度法测定。 Li^+ 采用差减法计算。

实验结果

四元交互体系 Li^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 25 $^\circ\text{C}$ 溶解度和湿渣组成列在表 1 中, 平衡溶液物化性质的测定结果列于表 2 中。图 1 为体系 25 $^\circ\text{C}$ 的溶解度等温图(Janeck 投影图)。由图 1 可见, 25 $^\circ\text{C}$ 等温图有七个相区: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。十一条单变量线和五个共饱点。其中 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为一致零变量点。由于 LiCl 和复盐的强烈盐析作用, 使 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 结晶区增大, 而自身 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区很小, 无法在图 1 上勾画出, 只能以放大图示意。与文献[2]的结果相比, 我们发现了两个新相区: $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 相区。这与该体系 25 $^\circ\text{C}$ 介稳相图的研究结果^[8]是一致的。

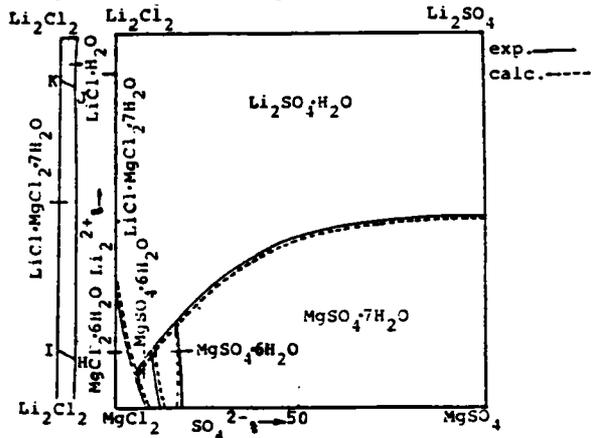


图 1 四元交互体系 Li^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 25 $^\circ\text{C}$ 溶解度图

Fig.1 Solubility isotherm of the reciprocal system at 25 $^\circ\text{C}$

表1 四元交互体系 Li^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 25℃ 溶解度

Table 1 Solubility in the Reciprocal System at 25℃

No.	compos. of solution (mass%)				compos. of wet residue(mass%)				Janeck index			solid phase
	MgCl_2	MgSO_4	Li_2SO_4	LiCl	MgCl_2	MgSO_4	Li_2SO_4	LiCl	Mg	2Cl	H_2O	
1	5.26	10.07	15.28	0.0	0.96	39.36	6.34	0.0	49.98	19.88	1386	Ep+Ls
2	7.21	7.76	14.78	0.0	2.07	2.35	65.35	0.0	51.05	27.57	1420	Ep+Ls
3	11.94	2.50	13.95	0.0	4.17	27.74	11.53	0.0	53.52	45.92	1456	Ep+Ls
4	14.74	0.0	11.94	0.70	6.42	23.83	15.43	0.0	56.99	60.01	1400	Ep+Ls
5	19.04	0.0	8.65	1.84	5.96	29.01	9.63	0.0	66.58	73.80	1303	Ep+Ls
6	17.40	6.85	0.0	7.31	8.65	19.45	12.52	0.0	73.36	83.11	1179	Ep+Ls
7	18.96	6.10	0.0	6.58	9.41	28.17	8.66	0.0	76.30	84.52	1159	Ep+Ls+Hx
8	26.49	0.65	6.12	0.0	9.78	34.61	2.26	0.0	83.59	81.99	1092	Ep+Hx
9	24.59	5.11	2.04	0.0	11.43	33.96	0.86	0.0	94.26	81.11	1167	Ep+Hx
10	27.15	0.0	5.02	2.17	9.83	29.25	9.25	0.0	80.01	87.19	1023	Ls+Hx
11	27.47	4.22	0.0	3.24	15.60	0.31	44.11	0.0	89.44	90.31	999	Ls+Hx+Pt
12	30.57	1.13	3.33	0.0	8.52	42.28	1.19	0.0	91.60	89.00	1000	Hx+Pt
13	29.90	4.15	0.0	0.0	13.46	31.87	0.0	0.0	100.0	90.11	1051	Hx+Pt
14	32.31	2.30	0.0	2.82	19.14	23.84	13.76	0.0	91.51	95.12	887	Bi+Ls+Pt
15	33.43	0.39	2.11	0.0	11.40	38.50	0.66	0.0	94.86	93.99	952	Bi+Pt
16	33.43	3.28	0.0	0.0	13.87	37.42	0.0	0.0	100.0	92.80	929	Bi+Pt
17	31.93	0.0	1.17	5.32	36.27	0.0	20.16	2.09	82.05	97.40	837	Bi+Ls
18	29.75	0.0	0.50	5.63	12.41	0.0	14.30	0.03	81.50	98.81	929	Bi+Ls
19	23.53	0.0	0.18	14.99	21.88	0.0	20.09	3.76	58.07	99.62	800	Bi+Ls
20	13.83	0.0	0.09	28.45	21.84	0.0	10.73	22.32	30.16	99.83	664	Bi+Ls+LiC
21	12.70	0.0	0.14	27.49	9.27	0.0	9.16	18.97	29.07	99.72	722	LiC+Ls
22	5.95	0.0	0.16	37.22	13.54	0.0	8.85	25.11	12.43	99.71	626	LiC+Ls+Lc
23	4.32	0.0	0.21	40.54	2.03	0.0	5.29	50.89	8.64	99.64	580	Lc+Ls

abbreviations:

Ep: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; Ls: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Hx: $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Bi: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Pt: $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; LiC: $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; Lc: $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

表 2 四元交互体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 25℃ 平衡溶液物化性质

Table 2 Properties of Solutions in the Reciprocal System at 25℃

No.	density	visco- sity	elect. cond.	refra. index	pH	No.	density	visco- sity	elect. cond.	refra. index	pH
1	1302.1	7.66	6.08	1.3930	5.95	13	1314.9	9.02	9.42	1.4204	5.41
2	1290.2	6.75	7.25	1.3933	5.87	14	1342.3	14.92	7.42	1.4315	6.02
3	1263.4	4.97	8.75	1.3934	5.35	15	1328.7	11.31	8.59	1.4271	5.92
4	1275.6	5.14	9.18	1.4010	5.21	16	1344.7	13.09	7.92	1.4298	5.92
5	1282.2	5.16	9.59	1.4099	5.11	17	1329.8	12.64	7.71	1.4302	5.05
6	1283.1	5.51	10.17	1.4109	5.03	18	1326.8	10.80	8.92	1.4268	4.85
7	1290.8	6.59	9.92	1.4131	5.06	19	1309.2	11.96	8.09	1.4295	4.67
8	1317.7	8.66	9.34	1.4208	5.16	20	1309.3	15.97	6.84	1.4342	4.51
9	1345.6	10.81	10.34	1.4113	5.25	21	1293.8	12.04	7.92	1.4298	4.61
10	1306.5	8.38	9.42	1.4189	5.06	22	1308.9	16.53	6.77	1.4360	4.56
11	1316.7	9.85	8.92	1.4209	5.05	23	1313.6	19.23	6.42	1.4388	4.35
12	1322.1	15.18	9.17	1.4298	5.27						

density— kg / m^3 ; viscosity— $10^{-3} \times \text{Pa} \cdot \text{s}$; electrical conductivity— S / m

理论计算

一. 平衡溶液密度 d 和折光率 D 计算

我们以前曾提出过计算溶液密度和折光率的经验公式^[9]:

$$\text{Ln}(d / d_0) = \sum A_i \times W_i$$

和

$$\text{Ln}(D / D_0) = \sum B_i \times W_i$$

式中 W_i 为溶液中 i 种盐的质量百分数, A_i 为 i 种盐计算密度用的系数, d 与 d_0 为该温度下溶液和纯水的密度. D 和 D_0 分别为溶液和纯水的折光率. B_i 为 i 种盐计算折光率用的系数. 25℃ 时 $d_0 = 0.99707$, $D_0 = 1.33389$. 通常 A_i 和 B_i 可由该盐的二元饱和水溶液的组成和 d 或 D 数据求得. 然后用于高组分体系溶液性质的预测. 计算溶液密度和折光率所用的系数列在表 3 中. 利用这些系数和溶液组成, 计算本体系溶液的密度和折光率, 结果与实测值比较, 相对偏差小于 0.3%.

表 3 25℃ 时计算溶液密度和折光率所用的参数

Table 3 Parameters for Calculation of Density and Refractive Index of Solution

salt	LiCl	Li_2SO_4	MgCl_2	MgSO_4
A_i	0.00590	0.00807	0.00813	0.01010
B_i	0.00165	0.00123	0.00194	0.00140

二. Pitzer 参数、溶液饱和蒸汽压、盐的活度积的计算

电解质溶液的 Pitzer 模型是近年发展起来的半经验统计力学理论, 已被广泛应用于有关研究中^[10~12]。对于一种电解质有三个(对 2-2 电解质需四个)特定的参数即可准确地描述该电解质溶液的热力学性质, 而对于多组分体系, 只需再增加两同号离子、两同号一异号三离子作用参数即可。本文我们由测得的溶解度数据, 经处理获得了有关的 Pitzer 参数, 其原理是溶解度理论计算的逆运算, 用多元线性回归方法求得。本体系中四种电解质在 25℃ 时的 Pitzer 参数, 取自文献^[13]。

求得的 25℃ 时离子相互作用参数如下:

$$\theta_{(\text{Li}, \text{Mg})} = -0.0544; \psi_{(\text{Li}, \text{Mg}, \text{Cl})} = -0.02581; \psi_{(\text{Li}, \text{Mg}, \text{SO}_4)} = -0.09136$$

$$\theta_{(\text{Cl}, \text{SO}_4)} = 0.1879; \psi_{(\text{Cl}, \text{SO}_4, \text{Li})} = -0.08912; \psi_{(\text{Cl}, \text{SO}_4, \text{Mg})} = -0.000552$$

我们曾采用等压法研究过 $\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系 25℃ 的渗透系数和活度系数, 获得过上述前三个参数^[14~15]。从基本热力学数据和溶解度计算的需要考虑, 应该将等压法测得的渗透系数或活度系数与各次级体系的溶解度数据^[16~17]一起拟合, 获得最终的离子相互作用参数。我们在文献^[18]中就是这样做的。用各电解质的 Pitzer 参数和上面求得的离子相互作用参数, 我们可以计算各平衡溶液中盐的活度和水的活度, 进而得到盐的活度积和溶液的饱和蒸汽压。限于篇幅, 计算结果从略。

三. 溶解度计算

我们采用体系自由能最小化方法, 利用各有关参数计算了四元交互体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 25℃ 溶解度和它的含锂次级三元体系共饱点的组成, 结果列在表 4 中。图 1 中的虚线即按计算结果所绘制。

表 4 某些三元体系 25℃ 共饱点计算结果对比

Table 4 Calculated Solubilities in Ternary Systems at 25℃

	exp. data (molality)				calc. data (molality)				solid phase
	MgCl_2	MgSO_4	Li_2SO_4	LiCl	MgCl_2	MgSO_4	Li_2SO_4	LiCl	
1	-	2.21	2.01	-	-	2.24	2.04	-	Ls+Ep
2	-	-	0.012	19.89	-	-	0.014	19.36	Lc+Ls
3	1.11	-	-	17.47	1.03	-	-	17.08	Lc+LiC
4	2.62	-	-	11.61	2.29	-	-	12.26	LiC+Bis

结 论

1. 本文获得了四元交互体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 25℃ 平衡溶解度和溶液物化性质(密度、粘度、折光率、电导和 pH)。与文献数据相比, 发现了两个新相区: $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。并且 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相区扩大。

2. 对平衡溶液密度、折光率进行了理论计算。求得了高锂浓度下的 Pitzer 参数。然后计算了平衡溶液的饱和蒸汽压、盐的活度积。并对体系 25℃ 的溶解度进行了理论计算复证。结果令人满意。

参 考 文 献

- [1] Ш с в ч у х В. Г., В а й с ф е д ъ л, М. И., *Ж. Неорг. Хим.*, 9(12), 2769~2774(1964); 12(6),

- 1688~1692(1967); 13(2), 600~603(1968).
- [2] Кыдынов, М., Мусуралиев, Н., Иманакун, В., *Ж. Прикл. Хим.*, 39(9), 2114~2117(1966).
- [3] 宋彭生、杜先惠, 科学通报, 31(3), 209~213(1986).
- [4] 宋彭生、杜先惠、孙 柏, 科学通报, 33(19), 1491~1495(1988).
- [5] 中国科学院盐湖研究所分析室, 卤水和盐的分析方法(第二版), 科学出版社, 北京, 469页(1988).
- [6] 瞿宗玺、王建忠, 盐湖研究, (1-2), 13~17(1977).
- [7] 宋彭生、傅宏安, 无机化学学报, 7(3), 344~348(1991).
- [8] 郭智忠、陈敬清、刘子琴, 化学学报, 49, 937~943(1991).
- [9] 宋彭生、杜先惠、许恒存, 科学学报, 28(2), 106~110(1983).
- [10] 宋彭生, Abstracts of papers, VIII International Conference on Computers in Chemical Research and Education, Beijing, D-25, 1987.
- [11] 宋彭生, 化工学报, 40(1), 103~112(1989).
- [12] Harvie, C.E., Weare, J.H., *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 44, 981~997(1980).
- [13] 宋彭生, 盐湖研究, (1), 15~22(1989).
- [14] 姚 燕、孙 柏、宋彭生等, 化学学报, 50(9), 839~848(1992).
- [15] 张 忠、姚 燕、宋彭生等, 物理化学学报, 9(3), 366(1993).
- [16] 李 冰、王庆忠、李 军、房春晖、宋彭生, 物理化学学报, (1994).
- [17] 房春晖、李 冰、李 军、王庆忠、宋彭生, 化学学报, (1994).
- [18] Yao, Yan, Song, Pengsheng et al., Abstracts of Papers, 5th International Symposium on Solubility Phenomena, Moscow, Russia, Session 5, 189, 1992.

SOLUBILITIES AND PROPERTIES OF SOLUTION IN THE SYSTEM Li^+ , $\text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} — H_2O AT 25°C

Ren Kaiwu Song Pengsheng

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

In this paper solubilities and properties (density, refractive index, viscosity, conductivity and pH) of solution were studied in the quaternary reciprocal system Li^+ , $\text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} — H_2O at 25°C by isothermal method. The isotherm of solubility in the system consists of eleven branches and seven crystallization fields: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. The largest of which belongs to $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The system has five invariant points. One of them is the congruent point, the others are the incongruent points. Difference between the experimental and the literature for the phase diagram of the system at 25°C is the appearance of two new crystallization fields: $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Density, refractive index of the equilibrium liquid phase have been calculated. Pitzer's parameters of ion interaction in quaternary reciprocal system at 25°C were obtained from the solubility data of the titled system. The results are satisfactory.

Keywords: lithium salt system solubility calculation phase diagram