

HCl—H₂O二元体系沸点下汽液平衡*

剧鹁莲 姚 燕 李秀芝

一、前 言

我国青海省察尔汉盐湖蕴藏着极其丰富的钾镁盐资源。为开发利用盐湖资源,国内外已进行过多方面的科研工作,近十多年来我国先后开展的氯化氢气氛下的氯化镁脱水制无水氯化镁和水氯镁石直接热解制取氧化镁的工艺研究工作取得了可喜的进展,但存在大量的稀酸和废氯化氢气体的回收利用问题。为从理论上更好地指导工艺研究的进行,我们进行了氯化氢和水二元体系 580 毫米汞柱气压下的沸点及沸点下的汽液平衡数据的测定。

有关 HCl—H₂O 二元体系常压下的汽液平衡数据国外已有较多的报导。^[1,2,3,4]但沸点下的汽液平衡数据报导较少,数据差别也较大。对于接近察尔汉地区低气压下直接测定的沸点下的汽液平衡数据国内外还未见报导。因此我们选用“RoSe”釜和“静态法”测定了氯化氢含量从 0~36% 浓度范围的盐酸在 580 毫米汞柱下的沸点及沸点下的汽液平衡数据。

二、实 验 部 分

(一)平衡釜的选择和可靠性的验证

在进行汽液平衡的研究工作中,要获得

能正确代表达到平衡的汽相和液相的样品以及能测得真正代表汽液两相平衡的温度,平衡釜的选择是获得可靠的汽液平衡数据的关键之一。为此,我们对几种平衡釜进行了选择比较。认为对于 HCl—H₂O 体系,沸点时氯化氢易挥发,而当氯化氢浓度较高时不易全部冷凝等特点,许多汽液平衡釜不能满足该体系要求。如流通法因不能使其汽液相在沸点下达到稳定的平衡,也就不能准确地求取沸点下的汽液平衡数据。循环法中的“RoSe”釜在浓度较低时能获得满意的结果,而在汽相中氯化氢浓度较高时,因氯化氢不易完全冷凝,高于恒沸酸的盐酸该釜已不适用。“静态法”对于氯化氢浓度较低时误差较大,而氯化氢浓度较高时能获得满意的结果。因此,当浓度低于恒沸酸的 HCl—H₂O 体系我们选用了汽相,液相都进行循环的汽液平衡釜即“RoSe”釜。关于“RoSe”的性能及其可靠性进行过不少的研究,^[5,6]均获得满意结果。对于 HCl—H₂O 体系我们对恒沸酸进行了测定。测定结果:在 580 毫米汞柱气压下沸点为 101.11℃,汽液相组成均为 20.68%(重量)与文献值沸点 110.1℃、组成 20.68%(重量)相一致。测得纯水沸点为 92.17℃与文献值^[7]92.60℃相一致。因此认为此设备是可靠的。对于高于恒沸酸的浓盐酸我们采用“静态法”测定装置其可靠性的验证见下表 1。

所采用的平衡釜装置见图 1、图 2。

*周玉秀同志参加过部分工作。

表1

实验值与文献图解值比较

编号	液(HCl)相组成(克分子%)	沸 点 温 度 $^{\circ}\text{C}$			(汽相(HCl)组成克分子%)		
		实 验 值	文 献 值	差 值	实 验 值	文 献 值	相对误差%
1	11.41	100.7	101.1	-0.4	11.42	11.41	0.09
2	19.14	72.6	73.3	-0.7	89.27	89.0	0.30
3	19.97	65.7	65.8	-0.1	90.59	92.2	-1.75

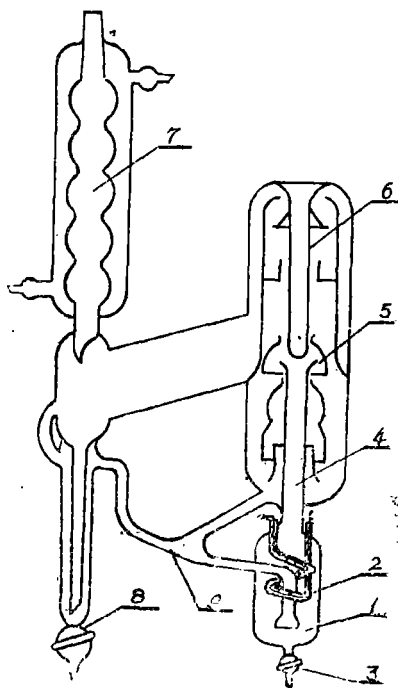


图1 常压汽液循环汽液平衡釜

1. 沸腾器 2. 内加热器 3. 液相取样口 4. 汽液提升管 5. 汽液分离器
6. 温度计套管 7. 汽相冷凝器 8. 汽相取样口 9. 混合器

(二) 采样及分析方法

有了好的平衡釜后要获得可靠数据还必须要有正确可靠采样方法和分析方法。对于“RoSe”釜我们用称量瓶分别从汽液相取样口取样，以酚酞为指示剂用氢氧化钠容量法测定氯化氢含量，汽相冷凝液组成即为汽相组成。

静态法取样，液样是用耐腐蚀的注射器从反应平衡后的平衡瓶中抽取一定量的试样用氢氧化钠容量法测定氯化氢含量。汽相样

品是通过已知体积的气体取样瓶，它和系统一起同时抽真空，待汽液平衡后取下，密闭注入一定体积的已知浓度的标准氢氧化钠溶液吸收，再用已知浓度的标准盐酸溶液反滴过量的砒求得氯化氢克分子数，利用低气压下的气体状态方程式 $PV = nRT$ 求出气相中氯化氢分压。

(三) 试 样

用优级纯的试剂盐酸分别配制不同浓度的盐酸溶液，所用蒸馏水的比电导率为 $2.4 \times$

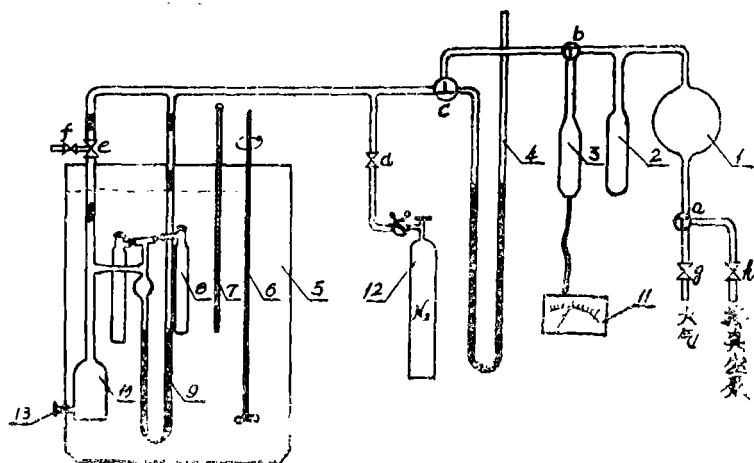


图2 静态法测试装置

A真空系统 B测试系统 C氮气系统

1.缓冲瓶 2.冷井 3.热偶管 4.外测压管 5.恒温槽 6.搅拌器 7.温度计 8.气体取样瓶 9.U形管水银压力计 10.平衡瓶 11.复合式真空计 12.氮气钢瓶 13.液体进样口

表2

HCl-H₂O体系汽—液平衡数据

编号	液相组成		汽相组成		沸点 (℃)	气压 (毫米汞柱)
	HCl(重量%)	HCl(克分子%)	HCl(重量%)	HCl(克分子%)		
1	0.00	0.00	0.0000	0.0000	92.17	581.1
2	2.55	1.27	0.0096	0.00475	93.15	585.6
3	2.63	1.32	0.0080	0.00394	93.10	584.2
4	4.93	2.49	0.0421	0.0207	93.68	582.9
5	5.14	2.60	0.0314	0.0155	93.51	580.1
6	7.53	3.86	0.139	0.0686	94.70	582.9
7	7.57	3.89	0.134	0.0662	94.45	580.1
8	9.66	5.01	0.466	0.230	96.00	587.3
9	10.04	5.22	0.455	0.225	95.82	583.7
10	11.87	6.23	1.060	0.527	97.00	585.8
11	12.15	6.39	0.967	0.471	97.01	585.7
12	13.79	7.32	2.66	1.33	98.25	582.9
13	13.84	7.35	2.69	1.35	98.15	580.7
14	15.69	8.41	4.30	2.17	99.23	581.9
15	15.70	8.42	4.45	2.25	99.15	579.8
16	17.29	9.35	8.94	4.62	100.27	581.9
17	17.39	9.41	8.62	4.45	99.90	581.3
18	18.77	10.24	12.80	6.76	100.90	583.7
19	18.88	10.31	13.18	6.97	100.71	578.8
20	18.93	10.34	12.85	6.78	100.63	577.7
21	20.23	11.13	18.67	10.10	101.15	581.5
22	20.67	11.40	20.67	11.40	101.02	580.5
23	20.69	11.41	20.69	11.41	101.10	581.5

10⁻⁶ Ω⁻¹。

三、HCl—H₂O二元体系的
汽液平衡数据

用“RoSe”釜测定了氯化氢含量从0至
11.41%(克分子)浓度范围的盐酸溶液在580

± 5毫米汞柱气压下的沸点及沸点下的汽液
平衡数据列于表 2。

用静态法测定了氯化氢含量由11.41%
至22.12%(克分子%)浓度范围的盐酸溶液
在580± 5毫米汞柱气压下的沸点及沸点下
的汽液平衡数据列于表 3。

根据表 2 和表 3 的数据分别作出氯化氢

表 3 HCl-H₂O体系汽—液平衡数据

编 号	液相组成(HCl%)		汽相组成(HCl%)		沸 点 (℃)	气 压 (毫米汞柱)
	HCl (重量%)	HCl (克分子%)	HCl 分 压 (毫米汞柱)	HCl (克分子%)		
24	20.68	11.41	66.47	11.42	100.7	582
26	25.00	14.13	180.96	31.15	97.4	581
27	26.78	15.29	266.49	45.95	93.33	580
28	28.63	16.53	373.78	62.98	87.6	581
29	30.97	18.13	505.83	87.36	79.5	579
30	32.41	19.14	520.47	89.27	72.6	583
31	33.58	19.97	530.87	90.59	65.7	586
32	36.53	22.12	563.63	96.51	50.8	584

和水二元体系的汽液平衡曲线和沸点组成曲
线见图 3 和图 4。

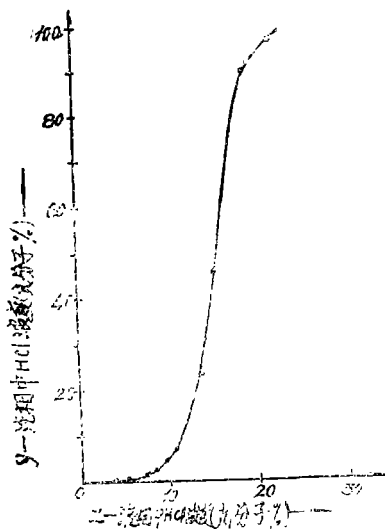


图 3 汽液平衡曲线

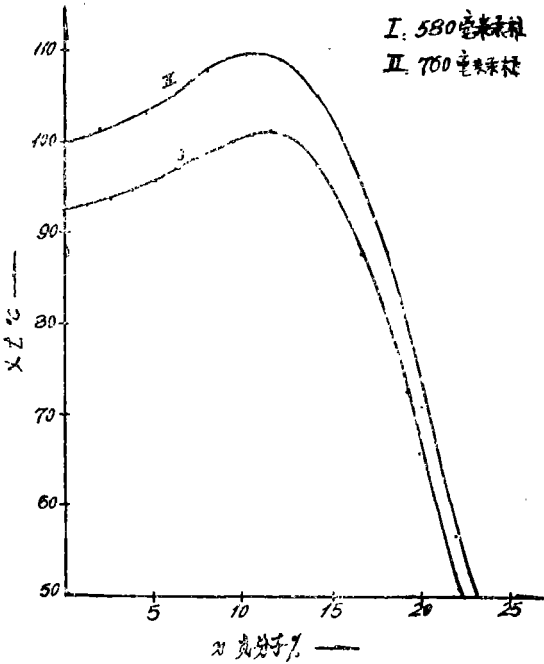


图 4 沸点—组成图

表 4 低浓度 x—y 曲线方程计算结果及验证

液相HCl浓度 (克分子%) x	y—汽 相 HCl 浓 度 (克 分 子 %)				
	实 验 数 据	不 同 次 方 多 项 式 计 算 值			
		四 次 方	误 差	五 次 方	误 差
1.27	0.00475	0.00915	0.0044	0.0015386	-0.00321
2.60	0.0155	0.00663	-0.0089	0.028486	0.0130
3.89	0.0662	0.0630	-0.0032	0.0541	-0.0121
5.22	0.2250	0.2176	-0.0074	0.1997	-0.0253
6.39	0.4710	0.5738	0.1023	0.5723	0.1013
7.32	1.330	1.150	-0.180	1.163	-0.167
8.41	2.170	2.369	0.199	2.384	0.214
9.41	4.45	4.249	0.201	4.246	-0.204
10.34	6.78	6.902	0.122	6.881	0.10
11.41	11.41	11.38	0.03	11.39	-0.02
	均方根误差		0.118		0.117
平衡汽液组成关系式	$y = 0.1662 - 0.23314x + 0.11184x^2 - 0.022668x^3 + 0.0019463x^4$ $y = -0.117 + 0.155x - 0.06x^2 + 0.01x^3 - 0.00085x^4 + 0.000088x^5$				

表 5 高浓度 x—y 汽液平衡曲线关联式计算结果及验证

液相(HCl)组 成(克分子%) x	y—汽 相 (HCl) 浓 度 (克 分 子 %)				
	实 验 值	四 次 方 多 项 式		五 次 方 多 项 式	
		计 算 值	误 差	计 算 值	误 差
11.41	11.41	11.47	0.06	11.40	-0.01
14.13	31.15	30.63	-0.52	31.36	0.21
15.29	45.95	46.52	0.57	45.49	-0.46
16.53	62.98	63.24	0.24	63.33	0.35
19.14	89.27	87.84	-1.43	89.08	-0.19
19.97	90.59	91.81	1.22	90.70	0.11
22.12	96.51	96.38	-0.13	96.51	0
均方根误差			0.78		0.25
汽—液相平衡组成关联式	$y = 1951.08 - 479.6x + 42.37x^2 - 1.5789x^3 + 0.021348x^4$ $y = -8548.37 + 2815.99x - 365.57x^2 + 23.33x^3 - 0.7291x^4 + 0.008931x^5$				

四、数据处理及讨论

(一)汽液平衡数据的关联

从图 3 看出盐酸溶液上汽相氯化氢平衡

分压随着液相中氯化氢含量的增加而提高。当液相中氯化氢浓度较低时汽相中氯化氢分压提高的比较慢，当液相氯化氢浓度大于恒沸酸组成后，汽相中氯化氢分压迅速提高。

为了应用方便通过DGS—6 电子计算机求取汽液平衡曲线的关联式。在处理过程

中设液相中氯化氢含量为自变量X，汽相中氯化氢含量为因变量Y（均为克分子%）。因全浓度范围的汽液平衡曲线拟合的多项式方程方次较高，因此分别求取高低浓度范围的X—Y 关联式。多项式计算结果的验证分别见表4、表5。

为了便于比较，对于低浓度范围的盐酸在760毫米汞柱气压下的汽液平衡数据的文献值也进行了关联求得的多项式及验证结果列于表6。

从表6所列结果看出文献给出的数据并非实际的实验数据而是经处理而得的数据。

表 6 760毫米汞柱低浓度文献数据
x—Y 汽液组成关联式计算结果及验证

x 液相HCl浓度 (克分子%)	y—汽相HCl浓度(克分子%)		
	文献数据	拟合多项式计算值	
		4次多项式	差 值
1.0	0.01	0.01	0.00
3.0	0.08	0.08	0.00
5.0	0.31	0.31	0.00
10.0	4.78	4.78	0.00
11.13	11.13	11.13	0.00

汽液相组成关系式：
$$Y = 0.93400 - 1.5286x + 0.72058x^2 - 0.12300x^3 + 0.00701x^4$$

表 7 沸点—组成关联式计算结果及验证

液 相 HCl 浓 度 (克分子%)	t 沸 点 沸 点 ℃						
	实 验 值	三次方多项式		四次方多项式		五次方多项式	
		计 算 值	误 差	计 算 值	误 差	计 算 值	误 差
1.27	93.15	92.23	-0.92	93.75	0.60	93.08	-0.07
2.60	93.51	93.50	-0.01	93.08	-0.43	93.67	0.16
3.89	94.45	94.95	0.50	98.80	0.35	94.48	0.03
5.22	95.82	96.52	0.70	95.40	-0.42	95.67	-0.15
6.39	97.01	97.81	0.80	97.11	0.10	96.97	-0.04
7.32	98.25	98.71	0.46	98.45	0.20	98.07	-0.18
8.41	99.23	99.52	0.29	99.80	0.57	99.31	0.08
9.41	99.90	99.96	0.06	100.65	0.75	100.24	0.34
10.34	100.63	100.05	-0.58	101.02	0.39	100.77	0.14
11.41	101.11	99.68	-1.43	100.79	-0.32	100.83	-0.28
14.13	97.40	95.88	-1.52	96.45	-0.95	97.10	-0.30
15.29	93.33	92.74	-0.59	92.78	-0.55	93.41	0.08
16.53	87.60	88.20	0.60	87.60	0	87.97	0.37
19.14	72.60	74.00	1.40	72.68	0.08	72.03	-0.57
19.97	65.70	68.01	2.31	66.91	1.21	66.09	0.39
22.12	50.80	48.72	-2.08	50.20	-0.6	50.77	0.03
均方根误差			1.11		0.56		0.25
沸点组成 关 联 式	$t = 91.41 + 0.4639x + 0.6125x^2 - 0.01224x^3$ $t = 96.342 - 2.948x + 0.7828x^2 - 0.05291x^3 + 0.00087x^4$ $t = 92.422 + 0.6735x - 0.1856x^2 + 0.0531x^3 - 0.00417x^4 + 0.0000866x^5$						

(二)沸点组成的关联

从图4看出盐酸溶液存在一最高恒沸点,在580毫米汞柱气压下为101.11℃, HCl—H₂O存在有最高恒沸点混合物,组成为20.68%(重量),在恒沸点之前,随着液相中氯化氢浓度的增加沸点提高。在恒沸点以后随着液相中氯化氢含量的增加沸点迅速降低。

沸点一组成曲线关联式由DGS—6电子计算机求得。设液相氯化氢含量为自变量X,溶液的沸点为因变量t。求得的多项式方程及验证结果列于表7。

另外又将高浓度部分沸点一组成关联式及其验证结果列于表8。从下述结果看出在要求不太严格的情况下为便于计算四次方多项式即可达到要求。

表 8 沸点组成关联式(高浓度部分)计算结果验证

液 相 HCl 浓 度 (克分子%)	t 沸 点 温 度 ℃						
	实 验 值	三次方多项式		四次方多项式		五次方多项式	
		计 算 值	误 差	计 算 值	误 差	计 算 值	误 差
11.41	101.11	101.09	-0.02	101.13	0.02	101.10	-0.01
14.13	97.40	97.45	0.05	97.27	-0.13	97.53	0.13
15.29	93.33	93.36	0.03	93.39	0.06	93.03	0.30
16.53	87.60	87.62	0.02	87.80	0.20	87.85	0.25
19.14	72.6	72.01	-0.59	72.01	-0.59	72.44	-0.16
19.97	65.7	66.32	0.62	66.19	0.49	65.80	0.10
22.12	50.8	50.70	0.10	50.75	0.05	50.79	-0.01
均方根误差			0.33		0.31		0.17
沸点组成 关 联 式	$t = -26.43 + 24.66x - 1.422x^2 + 0.02099x^3$ $t = 103.49 - 7.957x + 1.584x^2 - 0.09963x^3 + 0.001782x^4$ $t = -3569.8 + 1145.03x - 141.14x^2 + 8.6146x^3 - 0.2608x^4 + 0.003125x^5$						

(三)沸点温度与大气压的关系

溶液的沸点与大气压有关。根据文献^[1]给出的760毫米汞柱气压下的盐酸溶液的沸点及我们在580毫米汞柱气压下测定的盐酸溶液的沸点数据作图4的曲线I和曲线II。从沸点组成曲线看出,盐酸溶液的沸点随气压的升高而升高而两条曲线形状基本相同,仅其截距不同。根据图4列出对应的沸点组成数据于表9。

表9中 $A = t_{580} / t_{760}$ 的比值近于一个常数,我们设校正系数为A求得的平均值。

$$A = \frac{\sum a}{n} = 0.9163$$

可以认为盐酸溶液760毫米汞柱气压下

的沸点与580毫米汞柱气压下的沸点存在下述简单关系式

$$t_{580} = 0.9163 t_{760}$$

五、结 果

(一)氯化氢—水二元体系沸点下的汽液平衡数据在760毫米汞柱气压时国外已有报导,但580毫米汞柱气压时国内外均无报导,因此我们测定了氯化氢含量从0至36.5%(重量)浓度范围在580±5毫米汞柱气压下的盐酸溶液的沸点及沸点下的汽液平衡数据。实验结果与文献值和文献图解值相吻合。证明所选用的实验设备和分析方法是适合的,数据是可靠的。

表 9 不同气压下盐酸溶液的沸点

液相组成 (克分子%)	气压 毫米汞柱											
	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
580	92.05	93.13	94.87	95.61	98.75	100.75	100.75	97.25	89.25	79.25	65.70	50.80
760	100	101.5	103.12	105.25	108.0	109.57	109.0	105.13	97.75	87.25	71.50	56.75
A = t580/t760	0.9205	0.9155	0.9200	0.9084	0.9144	0.9195	0.9243	0.9250	0.9130	0.9083	0.9189	0.8952

(二)较好地解决了含氯化氢体系沸点下的汽液平衡的测试手段。盐酸溶液沸点下的汽液平衡数据的测定工作国内未见有人进行。针对盐酸溶液的性质及实验要求,我们选用“Rose”釜和改进后的静态法装置。为使通常的“静态法”汽液平衡装置适用于盐酸溶液,我们对装置结构、实验操作、取样方法、防腐等方面均进行了改进。图 2 给出的装置图不仅满足了氯化氢—水体系 580 毫米汞柱气压下沸点及沸点下的汽液平衡数据的测定要求,而且还能满足不同压力和温度下汽液平衡数据的测定。

(三)给出了氯化氢—水二元体系 580 毫米汞柱气压下的沸点组成曲线,汽液平衡组成曲线,并由 CGS—6 电子计算机求得了汽液平衡组成关联式、沸点组成关联式、不同气压下的沸点之间的关系式。这些关联式准确度较高,使用方便。

六、讨 论

(一)溶液沸点时的蒸汽压即等于溶液上的总汽压。对于 HCl—H₂O 二元体系,汽相中仅含有氯化氢和水两种汽体。因此,我们只分析了汽相中的氯化氢含量,未进行水的测定,因不影响汽相中氯化氢分压的求取。

(二)在计算氯化氢分压时使用了低气压下的气体状态方程式 $PV = nRT$ 。对于氯化氢气体我们认为也是适用的。以恒沸酸为例:静态法测定的结果用该方程式计算得到的汽相氯化氢含量与我们用“RoSe”釜测定结果相同,与文献值也相一致均为 20.68% (重量)。证明该方程适用于氯化氢—水二元体系。

参 考 文 献

- [1] 苏联化学手册, III, 263—299, (1963年出版)。
- [2] VAPOR—LIQUID EQUILIBRIUM DATA SYSTEM, 272A, (下转第123页)

的1/3以下(ppm)的水样(软水和盐水),则不需除 Ca^{2+} 。

参 考 文 献

- [1] D. Ammann, et al, Anal. Lett, 7(1), 23 (1974).
- [2] U. Fiedler, Anal. Chim. Acta, 89, 101 (1977).
- [3] M. Guggi, et al., Helv. Chim. Acta, 58, 2417 (1976).
- [4] R. A. Steiner, et al., Anal. Chem, 51, 351 (1979).
- [5] O. Doherty, et al., Science, 203, 1349 (1979).
- [6] 中国科学院兰州化学物理研究所资

料“几种三甘双酰胺的合成”,“王冠化合物学术讨论会,”论文集,1980,(兰州.)

- [7] W. Simon, et al., Pure & Appl. Chem. 44, 613 (1975).
- [8] W. E. Morf, et al., “Ion-Selective Electrodes Based on Neutral Carriers”, H. Freiser Ed. “Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry I”, p.211, Plenum, 1978.
- [9] 邵子厚, 化学通报, 2, 6 (1980).
- [10] 中国科学院青海盐湖研究所三室、青海医学院附属医院检验科, 离子选择电极通讯, 2(1), 48[1982].

(上接第159页)

B, C, D, E, (1956年出版).

- [3] 气液平衡データブック, 207—209, 平田光穂 译, 昭和49年5月10日.
- [4] J. Hawliczek und J. Synowiec, «Chemia Stosow», 1962, № 3, 369.
- [5] «石油化工设计参考资料》(内部资

料), 上海化学工业设计情报组 77—4.

- [6] 上海吴淞化工厂, 浙江大学化工系 «化学工程», 1976, № 6, 1977, № 1.
- [7] «化工过程及设备例题习题集》226页, 天津大学等编, 1962年10月出版.