

三元体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 25℃ 相关系 及溶液物化性质的研究

李 冰 房春晖 王庆忠 李 军 宋彭生

(中国科学院盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 研究了三元体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 在 25℃ 时的相关系和平衡液相的密度、粘度、折光率、电导等物化性质。该体系为简单共饱型, 两段溶解度曲线对应于体系的两种原始组份 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区, 无复盐和固溶体形成, 亦无脱水作用发生。应用电解质溶液 Pitzer 模型检测该体系 25℃ 的溶解度, 并用经验或半经验公式对平衡液相的密度和折光率进行了理论计算, 计算值与实验值非常接近。

关键词 水盐体系 溶解度 相平衡 Pitzer 模型

我国青藏高原盐湖资源丰富, 尤其是硼、锂含量之高举世闻名。这些含锂盐湖卤水可以近似地用 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系进行描述。开展含锂水盐体系相平衡和溶液物化性质的研究, 对于研究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都具有重要的指导意义, 是必不可少的基础性研究工作。

本文报导我们对三元体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 25℃ 相关系及溶液物化性质的研究结果, 该体系是上述复杂体系的次级体系。1959 和 1960 年 И. Н. Лепешков^[1,2] 分别研究了该体系 25℃ 和 75℃ 的溶解平衡相图, 指出 25℃ 时其共饱点平衡固相为: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 液相组成 Li_2SO_4 : 14.83%, MgSO_4 : 17.82%; 75℃ 时为: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 均无复盐或固溶体形成。1961 年 В. Г. Шевчук^[3] 进行了该体系 35℃ 的溶解平衡实验, 表明该体系为一简单三元体系, 两条结晶曲线分别对应 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。1962 年 G. Aravamudan^[4] 又进行了该三元体系 30℃ 的相平衡实验, 结果表明其共饱点平衡固相与 25℃、35℃ 相同, 还发现该温度下介稳平衡析出的固相为 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。在以上各作者的实验中, 对 Mg^{2+} 的分析采用的是草酸重量法; 大量 Li^+ 存在下 Mg^{2+} 的测定采用两次沉淀后用 EDTA 络合滴定的方法, 该方法操作繁琐费时, 准确性亦较差。此外, 各位作者均未进行平衡液相物化性质的研究。我们精确测定了该体系的盐类溶解度和平衡液相的密度、粘度、折光率及电导等物化性质, 用现代电解质溶液理论—Pitzer 模型从理论上复证该体系的相图, 用经验或半经验公式描述溶液物化性质随浓度的变化规律。

实 验

试剂 分析纯 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 进行重结晶, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 70℃ 左右烘干,

MgSO₄·7H₂O 在实验室中风干备用. 实验用水均系自来水经电渗析脱盐,再经混合床离子交换树脂处理,最后经二次蒸馏,其电导率小于1.2×10⁻⁴S/m.

2. 实验方法 体系相平衡的研究方法采用等温溶解平衡法. 实验装置前文有过详细描述^[5],恒温水浴温度波动小于±0.03℃. 以液相化学组成不变作为达到溶解平衡的标志. 一般达到平衡的时间约为3~5天左右. 固相化学组成由湿渣法确定. 采用偏光显微镜观测、X—射线粉末衍射、红外光谱等手段鉴定固相.

3. 性质测定 溶液密度采用密度瓶法测定,并对结果作相对真空校正;粘度采用乌氏玻璃粘度计测定,秒表计时到±0.02秒;WZS—I 阿贝折射仪测定折光率;美国产YSI—Model 35电导仪测定电导率,电导池常数由三个 KCl 标准溶液确定. 所有物化性质的测定均在恒温水浴中进行.

4. 分析方法 SO₄²⁻ 采用 BaSO₄ 重量法(130℃烘干);由于大量 Li⁺ 的存在对 Mg²⁺ 的络合滴定有干扰,翟宗玺等人提出了 Li⁺ 浓度与 Mg²⁺ 浓度之比小于 2.0 时消除干扰的改进办法^[6];当 Li 浓度与 Mg²⁺ 浓度之比大于 2.0 时,我们采用 2M NaOH 溶液从试液中沉淀出 Mg(OH)₂,分离洗涤后溶于 2M HCl 溶液中,用 EDTA 络合滴定的方法测定 Mg²⁺ 的含量;Li⁺ 含量用差减法求得.

结 果

三元体系 Li⁺,Mg²⁺//SO₄²⁻—H₂O 25℃溶解度和液相物化性质的测定结果列在表 1 中. 图 1 为该体系 25℃的相图. 从图 1 可以看出该体系为简单共饱型,无复盐或固溶体出现,两条溶解度曲线对应于体系两种原始组份 Li₂SO₄·H₂O 和 MgSO₄·7H₂O,其共饱点液相组成为 Li₂SO₄:14.12%,MgSO₄:18.90%,与文献值基本一致^[1].

表 1 三元体系 Li₂SO₄—MgSO₄—H₂O 25℃溶解度和溶液物化性质

编号	液相组成(Wt%)		湿渣组成(Wt%)		物化性质				平衡固相
	Li ₂ SO ₄	MgSO ₄	Li ₂ SO ₄	MgSO ₄	密度	折光率	粘度	电导率	
1	25.76	0.00	—	—	1230.9	1.3759	4.542	7.830	LiS
2	24.17	2.70	67.47	0.81	1247.0	1.3785	4.769	7.164	LiS
3	20.96	8.09	67.80	2.14	1278.6	1.3842	6.176	6.156	LiS
4	20.15	9.45	65.07	2.96	1266.7	1.3852	6.794	5.915	LiS
5	18.52	12.00	61.48	4.15	1302.8	1.3878	7.794	5.456	LiS
6	16.29	15.28	58.86	6.02	1324.1	1.3914	9.566	4.698	LiS
7	—	—	41.38	20.00	—	1.3949	12.107	4.086	LiS+Eps
8	14.12	18.90	20.87	27.22	1347.7	1.3950	12.146	4.057	LiS+Eps
9	11.29	20.44	6.19	34.05	1334.7	1.3934	10.309	4.240	Eps
10	8.61	21.85	3.61	38.85	1325.0	1.3914	9.210	4.432	Eps
11	7.50	22.49	—	44.33	1320.9	1.3913	8.664	4.444	Eps
12	4.89	24.04	1.96	40.15	1312.3	1.3903	7.901	4.544	Eps
13	2.27	25.46	0.69	44.96	1307.2	1.3887	7.469	4.598	Eps
14	0.87	26.26	0.35	46.49	1302.6	1.3882	7.019	4.569	Eps
15	0.00	26.89	—	—	1302.2	1.3883	6.875	4.557	Eps

密度—Kg·m⁻³; 粘度—Pa·s×10⁻³; 电导率—S·m⁻¹; LiS—Li₂SO₄·H₂O; Eps—MgSO₄·7H₂O

在性质—组成图上(图 2),密度、粘度、折光率、电导率等物化性质随组份浓度的变化出现有规律的变化,在体系共饱点出现奇异点.

讨 论

1 Li₂SO₄·H₂O 和 MgSO₄·7H₂O 水中溶解度随温度的变化

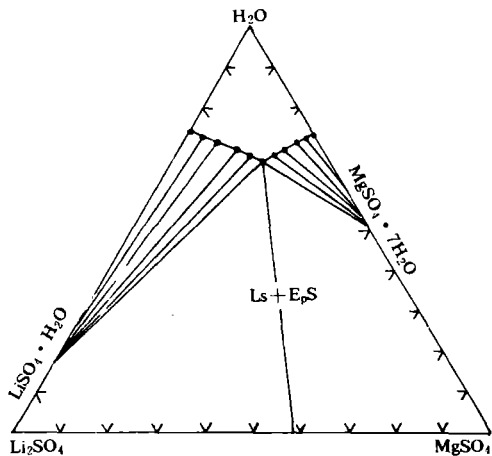


图1 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系 25℃溶解度图

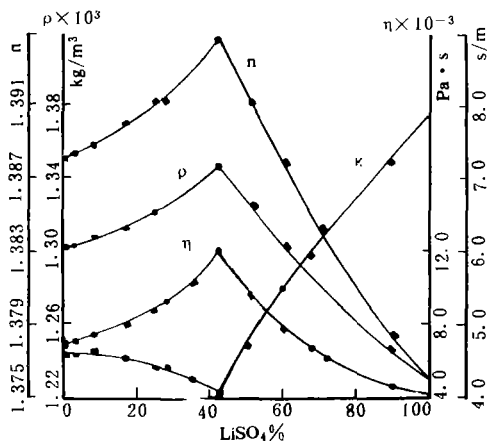


图2 该体系 25℃饱和溶液的性质-组成图

$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在水中的溶解度随着温度的改变而变化,这一点亦为我们的工作所证明.表2给出了三元体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 在不同温度下共饱点的组成.由表2所列数据可知:随着温度升高,液相中 MgSO_4 的含量增大,说明相图上 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区变小, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的结晶区变大,正好与 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在水中溶解度随温度升高而略有下降, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在水中溶解度随温度升高而增加的趋势一致.

表2 三元体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 在不同温度下共饱点液相组成(Wt%)

温度	Li_2SO_4	MgSO_4	平衡固相	文献
25℃	14.37	19.06	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	本文
25℃	14.83	17.82	同上	[1]
30℃	13.18	20.39	同上	[4]
35℃	14.93	22.18	同上	[3]
75℃	11.75	27.03	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	[2]

2 三元体系 25℃的溶解度理论检测

为了检测该三元体系溶解度测定的合理性,我们按照盐类溶解平衡的基本热力学原理,对体系溶解度进行了理论复证.和以往一样^[7-9],仍然采用 Pitzer 电解质溶液理论计算溶液中各组份的活度系数(本计算也是对溶液理论的一个检验).采用体系自由能最小化方法计算溶解平衡时的液相组成,电解质的 Pitzer 参数对 Li_2SO_4 和 MgSO_4 分别是:

$$\beta^{(0)}=0.14026; \quad \beta^{(1)}=1.3449; \quad \beta^{(2)}=0.0; \quad C^{\infty}=-0.00461$$

$$\beta^{(0)}=0.2210; \quad \beta^{(1)}=3.343; \quad \beta^{(2)}=-37.23 \quad C^{\infty}=0.025$$

$$\Theta_{\text{Li,Mg}}=0.0339; \quad \Psi_{\text{Li,Mg,SO}_4^{2-}}=-0.00599$$

图.1 中圆点即根据计算结果所绘制,计算值与实验值非常接近.

3 物化性质的计算

(a)密度 仍用我们经常使用并提出理论根据的方程^[10]:

$$\text{Ln} \frac{d_{25}}{d_0} = \sum A_i \times W_i$$

加以计算.式中 d_{25} 和 d_0 分别是同一温度下溶液和纯水的密度;25℃时 d_0 为:0.99707. W_i 为溶液中

第*i*种溶质的质量百分浓度, A_i 为对于该盐的特征系数. 对 Li_2SO_4 和 MgSO_4 其特征系数分别为 0.00824 和 0.00997^[11,12]. 根据这两个系数和溶液的组成, 我们计算了两个三元体系各点溶液的密度, 结果列在表 3 中, 其中最大偏差的绝对值为 6.9, 相对偏差只有 0.6%, 结果是令人满意的.

表 3 三元体系 25℃液相密度和折光率计算值与实测值的对比

编号	密 度 d_{25} kg/m^3			折光率 D_{25}		
	实测值	计算值	偏 差	实测值	计算值	偏 差
1	1230.9	1232.8	1.9	1.3759	1.3762	0.0003
2	1247.0	1250.0	3.0	1.3785	1.3791	0.0006
3	1278.6	1284.6	6.0	1.3842	1.3848	0.0006
4	—	—	—	1.3852	1.3863	0.0011
5	1203.2	1309.1	6.3	1.3878	1.3888	0.0010
6	1324.1	1328.0	3.9	1.3914	1.3918	0.0004
7	—	—	—	1.3949	1.3972	0.0023
8	1347.7	1352.4	4.7	1.3950	1.3957	0.0007
9	1334.7	1341.6	6.9	1.3934	1.3941	0.0007
10	1325.0	1330.9	5.9	1.3914	1.3925	0.0011
11	1320.9	1327.2	6.3	1.3913	1.3920	0.0007
12	1312.3	1319.2	6.9	1.3903	1.3908	0.0005
13	1307.2	1309.4	2.2	1.3887	1.3893	0.0006
14	1302.6	1304.8	2.2	1.3882	1.3886	0.0004
15	1302.2	1303.6	1.4	1.3883	1.3884	0.0001

(b)折光率 按我们提出的方程^[5]

$$\ln \frac{D_{25}}{D_0} = \sum B_i \times W_i$$

进行计算. 式中 D_{25} 是该温度下溶液的折光率, D_0 是一个常数, 其值为 1.33389; W_i 为溶液中第*i*种溶质的质量百分浓度. B_i 为对于该盐的特征系数, 可以由二元溶液的折光率数据求得. 这一方程已多次为我们的工作所证明, 计算结果准确度很高. Li_2SO_4 的 $B_i=0.001213$, MgSO_4 的 $B_i=0.001496$ ^[11,12]. 使用这两个系数和溶液的组成计算了体系各点溶液的折光率, 结果亦列在表 3 中. 其中最大偏差的绝对值为 0.0023, 相对偏差只有 0.15%, 结果相当令人满意.

致谢 感谢杨波、许开芬、黄继芬等同志在 X—射线粉晶衍射、红外吸收光谱、热分析测定中给予的帮助.

参 考 文 献

1 П. Н. Лепешков, Н. Н. Романова, Ж. Неорг. Хим., 1959, 4(12): 2812-2815
2 П. Н. Лепешков, Н. Н. Романова, Ж. Неорг. Хим., 1960, 5(11): 25127-2517
3 В. Г. Шевчук, Ж. Неорг. Хим. 1961, 6(8): 1955-1958
4 G. Aravamudan, Can. J. Chem. 1962, 40(5): 1035
5 宋彭生, 杜宪惠, 许恒存, 科学通报, 1983, (2): 106-110
6 翟宗玺, 王建中, 盐湖科技资料, 1977, (1-2): 13
7 宋彭生, 罗志农, 化学通报, 1983, (12): 13-18
8 宋彭生, Abstracts of papers, VIII International Conference on Computers in Chem. Research and Education, 1987, D-25
9 宋彭生, 化工学报, 1989, (1): 104-112
10 房春晖, 盐湖研究, 1990, (2): 15-20
11 宋彭生, 杜宪惠, 科学通报, 1987, (19): 1492-1495
12 宋彭生, 付宏安, 无机化学学报, 1991, 7(3): 344-347

A Study on the Phase Diagram and Solution Properties of Ternary System Li^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 25 °C

Li Bing, Fang Chunhui, Wang Qingzhong, Li Jun and Song Pengsheng

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

ABSTRACT

Solubilities of ternary system Li^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ were investigated by isothermal method at 25 °C. Physico-chemical properties of solutions, such as density, refractive index, viscosity and conductivity were determined. The system is a simple eutonic type. Phase diagram consists of two solubility branches and two crystallization fields corresponding to LiS and EpS. No double salt or solid solution was found in the system. Pitzer model of electrolyte solution was used to check the obtained solubilities. Two equations were used to correlate density and refractive index with the composition. Data comparison gives good agreement. Differences between measured and calculated values are less than 0.6% for the former, 0.15% for the later.

Keyword Salt-water system, Solubility, Phase equilibrium, Pitzer model