

NaCl-NaHCO₃-NH₄Cl-NH₄HCO₃-H₂O 体系溶解度的理论计算*

闫延平 任保增 赵天源 曾之平

(郑州工学院化学工程系)

摘 要: 本文应用 *Pitzer* 电解质溶液理论, 计算了 15℃, 35℃ 氨盐水碳酸化体系 NaCl-NaHCO₃-NH₄Cl-NH₄HCO₃-H₂O 的相平衡数据。计算结果与文献实验数据较为吻合。

关键词: 溶解度计算, *Pitzer* 理论

中图分类号: TQ114.161

七十年代, *Pitzer* 提出了一个电解质溶液理论, 建立了计算电解质溶液平均活度系数的方程^[1]。之后, *Pitzer* 理论得到了扩展和广泛的应用。八十年代, *Harvie* 和 *Weare* 重新整理了 *Pitzer* 公式, 并用于海水体系各组分的计算, 得到了满意的结果^[2]。

国内吕秉玲^[3], 宋彭生^[4] 等也应用 *Pitzer* 理论对某些水盐体系组成的计算进行了研究。

本文应用 *Pitzer* 理论对纯碱生产中的氨盐水碳酸化过程的 NaCl-NaHCO₃-NH₄Cl-NH₄HCO₃-H₂O 体系相平衡的计算进行了探讨。

1 理论基础

本文以盐的活度积作为平衡判据, 进行溶解度的计算。计算活度时, 首先要计算出活度系数。*Harvie* 和 *Weare* 重新整理的计算活度系数的 *Pitzer* 公式为^[2]:

$$\ln r_M = Z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_a M_a \Psi_{Mca}) \\ + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \Psi_{aa'M} + |Z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca}$$

* 收稿日期: 1994-10-05

$$\ln r_x = Z_x^2 F + \sum_c m_c (2B_{cx} + ZC_{cx}) + \sum_a m_a (2\Phi_{xa} + \sum_c m_c \Psi_{xac}) \\ + \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \Psi_{cc'x} + |Z_x| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca}$$

式中:

$$F = -A^\Phi \left(\frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + 1.2I^{\frac{1}{2}}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2I^{\frac{1}{2}}) \right) + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} \\ + \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \Phi_{cc'} + \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \\ C_{MX} = c_{MX}^\Phi / 2|Z_M Z_X|^{\frac{1}{2}}, \quad Z = \sum_i |Z_i| m_i \\ B_{MX}^\Phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} e^{-\alpha_{MX} \sqrt{I}} + \beta_{MX}^{(2)} e^{-12\sqrt{I}} \\ B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_{MX} \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} g(12\sqrt{I}) \\ B'_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} g'(\alpha_{MX} \sqrt{I}) / I + \beta_{MX}^{(2)} g(12\sqrt{I}) / I \\ g(x) = 2(1 - (1+x)e^{-x}) / x^2 \\ g'(x) = -2(1 - (1+x+x^2/2)e^{-x}) / x^2 \\ \Phi_{ij}^\Phi = \theta_{ij} + E_{\theta_{ij}(I)} + IE_{\theta'_{ij}(I)} \\ \Phi_{ij} = \theta_{ij} + E_{\theta_{ij}(I)} \\ \Phi'_{ij} = E_{\theta'_{ij}(I)}$$

方程中下标 M 和 C 表示阳离子, x 和 a 表示阴离子。 r 、 z 、 m 分别代表相应离子的单独离子活度系数, 离子的价数和质量摩尔浓度。 I 是离子强度。 \sum_a 和 \sum_c 表示对所有该离子求和。 $\sum \sum$ 则表示对相应离子的所有搭配求和。 A^Φ 为德拜·休克尔系数, $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$, c^Φ 是电解质的 Pitzer 参数, θ_{ij} , Ψ_{ijk} 是两离子和三离子的相互作用参数。 $E_{\theta_{ij}(I)}$ 和 $E_{\theta'_{ij}(I)}$ 为非对称高阶作用项, 由于本文所涉及体系的四种盐类均为 1: 1 型电解质, 此项不予考虑。

根据热力学原理, 盐类在溶解平衡时, 该盐的液相活度等于其固相活度。所以, 对于三元水盐体系 $MX-NX-H_2O$ 在 MX 盐饱和时有:

$$a_{MX}^\circ = a_{MX}$$

a_{MX}° 为单纯 MX 盐饱和溶液中 MX 盐的活度, 它为一常数 (在温度一定时), 由溶液的组成, 利用 Pitzer 公式求出活度系数即可求得。

a_{MX} 为 MX , NX 盐共存的溶液中盐的活度。对于 1: 1 型电解质有:

$$a = r_+ \cdot m_+ \cdot r_- \cdot m_-$$

这里对于 MX 盐有: $m_+ = m_{MX}$; $m_- = m_{MX} + m_{NX}$ 所以:
 $a_{MX}^0 = m_{MX}(m_{MX} + m_{NX}) \cdot r_M \cdot r_X$
该式与计算活度系数 r_M 、 r_X 的 Pitzer 方程联立即可求得在 m_{NX} 浓度下, MX 盐的饱和浓度 m_{MX} 。具体计算时, 由于 Pitzer 方程十分复杂, 直接求解比较困难, 本文采用了迭代寻优法进行计算。

同理, 也可计算 MX-NX-H₂O 体系的 NX 盐的饱和浓度 m_{NX} 。
在 MX 盐和 NX 盐的共饱点有:

$$a_{MX}^0 = a_{MX}; \quad a_{NX}^0 = a_{NX}$$

同时成立。它们与 Pitzer 方程联立即可求得共饱点的组成。
上述方法也可推广到多元体系组成的计算。本文利用此原理计算了 NaCl-NaHCO₃-NH₄Cl-NH₄HCO₃-H₂O 四元体系的相平衡组成。

使用 Pitzer 公式时, 需求得电解质的 Pitzer 参数和离子间相互作用参数。对于三离子作用参数 $\Psi_{NaNH_4HCO_3}$ 、 $\Psi_{NH_4ClHCO_3}$; 由于未见文献报导, 作者分别以 $NaHCO_3 - NH_4HCO_3 - H_2O$ 和 $NH_4Cl - NH_4HCO_3 - H_2O$ 两个三元体系中盐类溶解度计算误差最小为目标函数, 对溶解度数据进行了回归^[9], 得到相互作用参数为:

$$\Psi_{NaNH_4HCO_3} = -0.0118$$
$$\Psi_{NH_4ClHCO_3} = -0.043$$

其它参数均取自有关文献^{[5], [6], [7], [8]}。见表 1-3。

表 1 电解质的 Pitzer 参数

| | $\beta^{(0)}$ | $\beta^{(1)}$ | C^ϕ |
|---|---------------|---------------|----------|
| NaCl ^[5] | 0.0765 | 0.2664 | 0.00127 |
| NaHCO ₃ ^[6] | 0.028±0.003 | 0.044±0.009 | — |
| NH ₄ Cl ^[5] | 0.0522 | 0.1918 | -0.00301 |
| NH ₄ NCO ₃ ^[7] | 0.038±0.019 | 0.049 | — |

表 2 Pitzer 参数随温度的变化率

| | $\frac{\partial \beta^{(0)}}{\partial T} \times 10^3$ | $\frac{\partial \beta^{(1)}}{\partial T} \times 10^3$ | $\frac{\partial C^\phi}{\partial T} \times 10^3$ | $\frac{\partial^2 \beta^{(1)}}{\partial T^2} \times 10^5$ | $\frac{\partial^2 \beta^{(1)}}{\partial T^2} \times 10^5$ | $\frac{\partial^2 C^\phi}{\partial T^2} \times 10^5$ |
|---|---|---|--|---|---|--|
| NaCl ^[8] | 0.1759 | 0.7005 | -0.1054 | — | — | — |
| NaHCO ₃ ^[6] | 1.00±0.03 | 1.10±0.06 | — | -2.6±0.2 | -4.3±0.8 | — |
| NH ₄ Cl ^[8] | 0.0779 | 1.258 | 0.021 | — | — | — |
| NH ₄ HCO ₃ ^[7] | -12.6 | -1.75 | — | — | — | — |

表 3 离子间作用参数

| i | j | k | θ_{ij} | Ψ_{ijk} |
|-----------------|-------------------------------|---------------------|---------------|--------------|
| Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | Cl ⁻ (3) | -0.021 | -0.0011 |
| Cl ⁻ | HCO ₃ ⁻ | Na ⁺ (2) | 0.0359 | -0.0143 |

Pitzer 参数的准确性决定了活度系数计算结果的准确性,也就决定了溶解度计算的准确性。由于 NH₄HCO₃ 的 Pitzer 参数测定值误差较大,本文以 $\beta^{(0)}$ 的下限值 0.019 作为其参数值计算合适,并且因 Pitzer 参数随温度变化不大,忽略了 NH₄HCO₃ 的 Pitzer 参数 $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ 随温度的变化率。

2 计算结果

根据上述原理,本文分别计算了 15℃, 35℃ NaCl-NaHCO₃-NH₄Cl-NH₄HCO₃-H₂O 体系的相平衡组成,计算结果见表 4。表中该体系相平衡数据的实验值分别取自文献^{〔10〕,〔11〕},其单位是 mol/kgH₂O

表 4 溶解度计算结果总表

| | Na ⁺ | | | NH ₄ ⁺ | | | Cl ⁻ | | | HCO ₃ ⁻ | | | 固 相 |
|-----|-----------------|------|-------|------------------------------|------|-------|-----------------|------|-------|-------------------------------|------|-------|---|
| | 实验值 | 计算值 | 相对误差 | 实验值 | 计算值 | 相对误差 | 实验值 | 计算值 | 相对误差 | 实验值 | 计算值 | 相对误差 | |
| 15℃ | 4.62 | 4.74 | 2.6 | 3.73 | 3.90 | 4.56 | 8.17 | 8.44 | 3.30 | 0.18 | 0.20 | 11.11 | NaCl+NaHCO ₃ +NH ₄ Cl |
| | 3.39 | 3.40 | 0.29 | 4.52 | 4.69 | 3.76 | 7.61 | 7.78 | 2.23 | 0.30 | 0.31 | 3.33 | NaHCO ₃ +NH ₄ Cl |
| | 2.19 | 2.20 | 0.46 | 5.45 | 5.53 | 1.47 | 7.13 | 7.21 | 1.12 | 0.51 | 0.52 | 1.96 | NaHCO ₃ +NH ₄ Cl |
| | 1.44 | 1.39 | -3.47 | 6.28 | 6.27 | -0.16 | 6.79 | 6.74 | -0.74 | 0.93 | 0.92 | -1.08 | NaHCO ₃ +NH ₄ Cl +NH ₄ HCO ₃ |
| | 1.34 | 1.33 | -0.75 | 5.65 | 5.71 | 1.06 | 6.00 | 6.06 | 1.00 | 0.99 | 0.98 | -1.01 | NaHCO ₃ +NH ₄ HCO ₃ |
| | 1.27 | 1.25 | -1.57 | 5.21 | 5.22 | 0.19 | 5.41 | 5.42 | 0.18 | 1.07 | 1.05 | -1.87 | NaHCO ₃ +NH ₄ HCO ₃ |
| | 1.18 | 1.08 | -6.90 | 4.14 | 4.22 | 1.93 | 4.00 | 4.00 | 0 | 1.30 | 1.30 | 0 | NaHCO ₃ +NH ₄ HCO ₃ |
| 35℃ | 4.23 | 4.53 | 7.09 | 5.14 | 5.54 | 7.78 | 9.12 | 9.67 | 6.03 | 0.42 | 0.40 | -4.76 | NaCl+NaHCO ₃ +NH ₄ Cl |
| | 1.36 | 1.35 | -0.74 | 8.31 | 8.49 | 2.17 | 8.68 | 7.94 | -8.53 | 1.90 | 1.90 | 0 | NaHCO ₃ +NH ₄ Cl +NH ₄ HCO ₃ |

3 结论

应用 Pitzer 电解质溶液理论,对纯碱生产中的氨盐水碳酸化体系(即 NaCl-NaHCO₃-NH₄Cl-NH₄HCO₃-H₂O)的溶解度(相平衡)进行了计算。就 15℃, 35℃ 的数据而言,计算结果与实验值基本一致。计算值与实验值的平均相对误差 2.64%,最大相对误差为 11.11%,但其绝对误差也仅为 0.02。

主要符号说明:

| | |
|--|---|
| A^Φ : 德拜·休克尔系数 | α : Pitzer 公式中参数 |
| I : 离子强度 | $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, \beta^{(2)}, C^\Phi$: 电解质的 Pitzer |
| M : 代表阳离子 | 参数 |
| X : 代表阴离子 | β_{ij} : 二离子相互作用参数 |
| a : 代表阴离子活度; | Ψ_{ijk} : 三离子相互作用参数 |
| c : 代表阳离子活度 | $E_{\beta ij}$: 非对称高阶作用项 |
| m : 质量摩尔浓度(mol / kgH ₂ O) | r : 活度系数 |
| z : 离子价数 | |
| 运算符号: | |
| \sum_i ; \sum_j : 表示对所有该种离子求和; | $\sum_i \sum_j$: 表示对相应离子的所有搭配求和 |

参 考 文 献

1 Pitzer, K. S., J. Phys. Chem. 77, 268(1973)
2 Harvie, C. E., Weare, J. H., Geochim. Cosmochin. Acta, 48, 723(1984)
3 吕秉玲. 化学学报. 6,761(1986)
4 宋彭生. 化学通报. 12, 13(1983)
5 Pitzer, K. S. J. Phys. Chem., 77, 2300(1973)
6 Peiper, J.a., J. Chem. Thermodynamics, 14, 613(1982)
7 Rabindra, R. N., J. Chem. Thermodynamics, 20, 63(1988)
8 Pitzer, K. S., J. Solution Chem., 7, 327(1978)
9 闫延平. Pitzer理论在制碱中的应用. 郑州工学院硕士学位论文. (1990)
10 陈五平. 无机化工工艺学(四):纯碱与烧碱. (1989)
11 Stephen, H., Stephen. T., Solubities of Inorganic and organic Compounds, Vol. 3(1956)

Solubilities Calculation of
NaCl–NaHCO₃–NH₄Cl–NH₄HCO₃–H₂O System

Yan Yanping Ren Baozeng Zhao Tianyuan Zeng Zhiping
(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: The Phase equilibrium data have been calculated for the process of aqueous ammonia and sodium chloride carbonated system NaCl–NaHCO₃–NH₄Cl–NH₄HCO₃–H₂O at 15℃, 35℃ by means of the Pitzer’s equation. The results is in accordance with the experimental data.

Keywords: Solubilities Calculation; Pitzer’s theory