

三元体系 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 25 °C 相关系研究

秀萍¹, 毕玉敬^{1,2}, 时历杰^{1,2}, 宋彭生¹, 孙 柏¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要: 采用等温溶解平衡法, 研究了三元体系 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 25 °C 时的溶解度, 确定了该体系共饱点的组成, 共饱点液相组成是 NaCl 0.75%, CaCl_2 44.99%, H_2O 54.26%。对应的平衡固相为 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaCl 。两种原始组分未形成复盐或固溶体, 体系属于简单共饱型。

关键词: 相平衡; 溶解度; 氯化钙; 氯化钠

中图分类号: O642.42

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2009)03-0040-04

0 引 言

我国拥有较丰富的液体矿床资源, 如盐湖卤水、地下卤水及油气田卤水, 这些液体矿床构成了我国天然无机盐资源的宝库。油气田卤水多数为氯化物型, 卤水的主要成份是钙、锶、锂的氯化物。研究 Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} // $\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 这一复杂体系的相平衡关系和溶液物化性质, 对于认识该类型卤水在蒸发浓缩过程中的行为及提高卤水综合利用工艺水平有重要意义。为此, 我们研究了作为该复杂体系一个组成部分的三元体系 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 。

对于三元体系 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 25 °C 时的溶解度, 前人进行过较多的研究, 但距今时间较远, 主要集中在 20 世纪 50 年代以前, 在众多的研究工作中, 对于水合氯化钙 25 °C 时在体系里的结晶水数, 有着结论不一致的报道。已有文献^[1-2]中给出的氯化钙平衡固相是 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 而 1956 年的研究发现^[3], 体系的平衡固相中除含有 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 外, 还有 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

更多的研究工作未对体系的氯化钙所对应的平衡固相进行描述, 也未给出体系的共饱点组成^[4-5]。因此, 需要对 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系做进一步研究, 以确定其共饱点液相组成和平衡固相的种类。

1 实 验

1.1 实验试剂和水

水为经离子交换和二次蒸馏过的纯水, $\text{pH} = 6.60$ 电导率 $< 1.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 实验中配制平衡料液均用此水; 氯化钠为 NaCl 试剂 (AR, 合肥市永青医药化工厂产品) 经一次重结晶; 六水合氯化钙为无水 CaCl_2 试剂 (GR, 华北地区特种试剂开发中心产品) 经二次重结晶, 控制结晶析出和干燥温度小于 28 °C, 经 X-射线粉晶衍射鉴定为化合物 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

1.2 实验方法

体系采用等温溶解平衡法进行研究, 所有

收稿日期: 2009-02-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20773152) 资助

作者简介: 丁秀萍 (1982-), 女, 硕士, 从事相化学研究。

通讯作者: 孙柏, E-mail: sunb@isl.ac.cn

实验装置和操作方法类同于先前的工作^[6]。文中的液相组成均是 2 次以上取样确认组成不变时的浓度值, 平衡时间为 5 ~ 7 d。溶解度及液相物化性质都是在 (25 ± 0.03) °C 恒温下进行测定。

1.3 化学分析方法

化学分析方法的准确性, 直接影响体系液固相组成的测定结果。为了在容量分析法中获得准确的化学分析结果, 必须具有熟练的分析

化学操作技能。本研究工作的液固相化学组成, 采用重量滴定法进行测定, 化学分析的相对误差均小于 0.3%。氯用汞量法测定, 钙用 EDTA 络合法测定, 钠由差减法计算求得。

2 实验结果

三元体系 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 25 °C 相平衡数据列于表 1, 图 1 为该体系溶解度相图, 图 2 为

表 1 三元体系 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 在 25 °C 的溶解度
Table 1 Solubility for $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ ternary system at 25 °C

编号	液相 /%			湿固相 /%			固相
	CaCl_2	NaCl	H_2O	CaCl_2	NaCl	H_2O	
1	44.83	0	55.17	—	—	—	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
2	44.86	0.23	54.91	47.05	1.01	51.94	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3	44.28	0.46	55.26	47.70	0.06	52.24	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4 E	44.99	0.75	54.26	41.69	14.15	44.16	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
	45.00	0.75	54.25	—	—	—	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
5	40.31	0.94	58.75	—	—	—	NaCl
6	37.01	1.28	61.71	—	—	—	NaCl
7	33.51	1.70	64.79	—	—	—	NaCl
8	27.96	3.66	68.38	—	—	—	NaCl
9	21.26	8.41	70.33	—	—	—	NaCl
10	16.00	12.25	71.75	—	—	—	NaCl
11	9.39	17.57	73.04	—	—	—	NaCl
12	5.84	20.85	73.31	—	—	—	NaCl
13	5.05	21.27	73.68	—	—	—	NaCl
14	0	26.37	73.63	—	—	—	NaCl

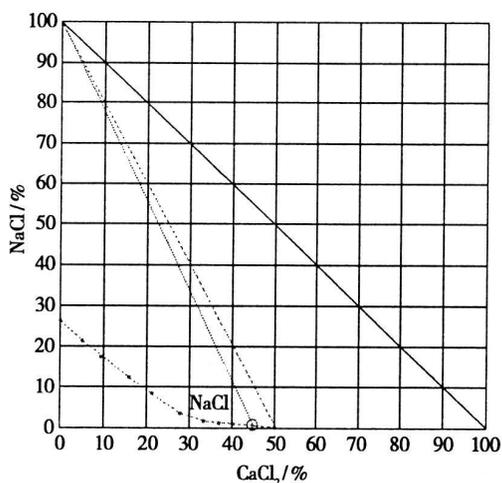


图 1 三元体系 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 25 °C 相图

Fig 1 Phase diagram of $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ ternary system at 25 °C

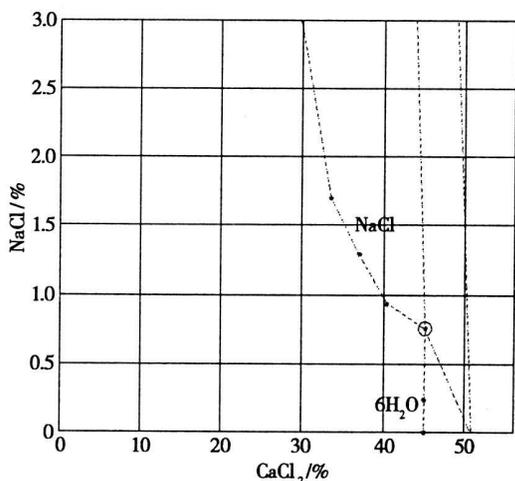


图 2 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 结晶区局部放大图

Fig 2 Partial enlarged diagram of $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystallization area

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 单盐饱和区的局部放大图。实验测定溶解度数据与文献数据较吻合。由图可知 25°C 时溶解度等温线有两条分支, 分别对应于 NaCl 和 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 两个结晶区。由于氯化钙在水中的溶解度是氯化钠的 2.5 倍, 在三元体系中 CaCl_2 表现出对 NaCl 有强烈的盐析作用, 因而 NaCl 结晶区有较大的面积, 而 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的则很小, 两种原始组分未形成复盐或固溶体, 体系属于简单共饱型。图 2 为 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 结晶区局部放大图。

3 讨论

3.1 体系溶解度与平衡固相

由实验结果可知, $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系在 25°C 达到平衡时, 对应的固相为 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。体系中加入的钙盐严格控制为 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。如果该体系平衡固相对应的为 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 湿渣线的交点应介于 50.66% 与 60.64% 之间。在本实验中, 湿渣线交点均小于 50.66%, 故认为体系没有出现 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

对于文献中出现 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的原因, 笔

者认为可能是原始物料氯化钙中就存在 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。由于得到纯度较高的 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 重结晶条件要求比较高, 导致在重结晶或干燥过程中出现 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

文献中共饱点的组成差异较大, 由于 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区非常小, 氯化钙和氯化钠的含量相差比较大, 在钙离子和氯离子的含量测定中, 它们很小的误差经过差减后会使得 NaCl 含量发生较大变化, 本实验对钙离子的分析方法做了进一步探索, 采用改进后的重量滴定方法, 误差在 0.3% 以内, 符合分析要求。

3.2 溶液中盐析效应

从表 1 可以看出, 随着体系中加入 CaCl_2 含量的增加, NaCl 的溶解度逐渐减小。由于 Cl^- 一般不与金属离子形成离子对, 在 $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系中, CaCl_2 对 NaCl 的盐析作用主要来自高度水化的 Ca^{2+} 离子对水的争夺。当 CaCl_2 浓度为 1.000 g/时, 每个 Ca^{2+} 离子能结合 22.8 个水分子^[7], 使溶液中自由水的量减少, 从而表现出一种与 CaCl_2 浓度成正比的盐析关系。

表 2 25°C $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系计算的密度和折光率

Table 2 Calculated density and refractive index for $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ ternary system at 25°C

No.	$\text{NaCl}/\%$	密度计算值 $/10^3 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	实验测定值 $/10^3 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	偏差	折光率 计算值	实验 测定值	偏差
1	0.00	1.444 8	1.445 6	-0.000 8	1.455 0	1.455 0	0.000 0
2	0.23	1.448 3	—	—	1.455 7	—	—
3	0.46	1.443 7	—	—	1.454 5	—	—
4	0.67	1.454 2	1.448 6	0.005 6	1.456 9	1.455 8	0.001 1
5	0.94	1.401 6	—	—	1.444 3	—	—
6	1.28	1.367 1	—	—	1.435 7	—	—
7	1.70	1.331 9	—	—	1.426 8	—	—
8	3.66	1.289 5	—	—	1.415 1	—	—
9	8.41	1.260 9	—	—	1.405 6	—	—
10	12.25	1.239 9	1.238 6	0.001 3	1.398 3	1.397 0	0.001 3
11	17.57	1.218 2	—	—	1.390 1	—	—
12	20.85	1.210 2	—	—	1.386 5	—	—
13	21.27	1.205 8	—	—	1.385 2	—	—
14	26.37	1.198 3	1.198 3	0.000 0	1.380 9	1.380 9	0.000 0

3.3 体系溶液物化性质的计算

应用先前工作提出的密度和折光率方程^[9]

$$\ln(d_{25}/d) = \sum A_i \times W_i \quad (1)$$

$$\ln(D_{25}/D_0) = \sum B_i \times W_i \quad (2)$$

对溶液的密度和折光率加以计算。公式 (1) 和 (2) 中, d_{25} 、 d 和 D_{25} 、 D_0 分为 25 °C 时溶液和纯水的密度和折光率; 25 °C 时, $d = 997.04 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $D_0 = 1.33389$ 。 W_i 为溶液中第 i 种溶质的质量百分数, A_i 为对于该盐密度的特征系数, 对于 NaCl 和 CaCl_2 分别为 0.00697 和 0.008287。根据这两个系数和溶液的组成, 计算出三元体系各点溶液的密度, 结果列在表 2 中。表 2 中 $N^{\circ}4$ 密度实验测定值是 $1448.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 计算值与实验值相比较, 相对偏差为 0.39%。 B_i 为对于该盐折光率的特征系数, 对于 NaCl 和 CaCl_2 其值为 0.001316 和 0.001942。根据这两个系数和溶液的组成, 计算出三元体系各点溶液的折光率 (见表 2)。对应于 $N^{\circ}10$ 折光率实验测定值是 1.3970 计算值与实验值相比较, 相对偏差是 0.093%。

参考文献:

- [1] Здановский А.Б., и, тд. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных солевых систем [К], Изд. ХИМИЯ, Ленинград, 1973 Т.1-1: 310
- [2] Здановский А.Б., и, тд. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных солевых систем [К], Изд. ХИМИЯ, Ленинград, 1973 Т.1-1: 306
- [3] Здановский А.Б., и, тд. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных солевых систем [К], Изд. ХИМИЯ, Ленинград, 1973 Т.1-1: 308
- [4] Здановский А.Б., и, тд. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных солевых систем [К], Изд. ХИМИЯ, Ленинград, 1973 Т.1-1: 307
- [5] Здановский А.Б., и, тд. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных солевых систем [К], Изд. ХИМИЯ, Ленинград, 1973 Т.1-1: 309
- [6] 宋彭生, 杜宪惠, 许恒存. 三元体系 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 25 °C 相关系和溶液物化性质研究 [J]. 科学通报, 1983 28(2): 106
- [7] 伊兹加雷歇夫 Н.А. 高尔巴切夫 С.В. 理论电化学教程 (上册) [M]. 徐学楷, 等译. 北京: 高等教育出版社, 1955 26

Solubility in the Ternary System $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ at 25 °C

DING Xiuping¹, BI Yujing², SHILijie², SONG Pengsheng¹, SUN Bai

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The solubility in the ternary system $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ at 25 °C was studied by isothermal method and invariant point was obtained. Its composition was NaCl , CaCl_2 and H_2O of which content was 0.75%, 44.90% and 54.26%. The system consisted of two branches corresponding to crystallization zone of $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and NaCl . No double salt and solid solution, and neither of the two original salts dehydration were found in the system. The ternary system $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ at 25 °C was a simple type.

Key words: Phase equilibrium; Solubility; Calcium Chloride; Sodium Chloride