

45 °C Na₂SO₄-MgSO₄-H₂O 三元水盐体系相平衡研究

刘宝树^{1,2}, 何岩^{1,2}, 孙华^{1,2}, 宋梦燕^{1,2}, 史轩轩^{1,2}

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018; 2. 河北省药物化工工程技术研究中心, 河北石家庄 050018)

摘要:利用湿固相法研究了 Na₂SO₄-MgSO₄-H₂O 三元水盐体系在 45 °C 时的固液相平衡关系。采用等温法测定了该体系的溶解度数据, 并绘制了相图。结果表明, 该体系在 45 °C 时的相图存在 5 个区域, 即纯 Na₂SO₄ 的结晶区、Na₂SO₄ 和复盐 Na₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O 的结晶区、复盐 Na₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O 的结晶区、复盐 Na₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O 和 MgSO₄ · 7H₂O 的结晶区、MgSO₄ · 7H₂O 的结晶区。

关键词:硫酸钠; 硫酸镁; 相图; 三元体系

中图分类号: TQ441.11 文献标志码: A

Study on phase equilibrium of Na₂SO₄-MgSO₄-H₂O ternary system at 45 °C

LIU Baoshu^{1,2}, HE Yan^{1,2}, SUN Hua^{1,2}, SONG Mengyan^{1,2}, SHI Xuanxuan^{1,2}

(1. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. Pharmaceutical Chemical Engineering Technology Research Center in Hebei Province, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: By means of wet solid phase method, the phase equilibrium relations of Na₂SO₄-MgSO₄-H₂O ternary system at 45 °C was studied. The dissolution data of ternary system was measured by isothermal solution equilibrium method, and the phase diagram of the ternary system was drawn. The results show that, the ternary system at 45 °C phase diagram has five regions. The regions were sodium sulfate pure crystallization region, sodium sulfate and complex salt of bloedite crystallization region, complex salt of bloedite crystallization region, complex salt of bloedite and heptahydrate magnesium sulfate crystallization region, heptahydrate magnesium sulfate crystallization region.

Key words: sodium sulfate; magnesium sulfate; phase diagram; ternary system

近年来随着社会经济的快速发展, 人类对矿产资源的需求量日益增长。湿法冶金过程中的废液产生的环境问题日趋严重, 其污染已成为全球性问题日益引起人们的重视^[1-4]。中国作为镍矿资源大国, 冶镍产业发展迅猛。2010年, 中国原生镍产量为 33 万 t, 约占世界镍产量的 1/4。但随着镍矿业的发展, 其废液的处理也越来越受关注。红土镍矿湿法冶炼技术中, 常温、常压酸浸全湿法提镍工艺产生的废液中含有大量的

收稿日期: 2012-11-15; 修回日期: 2012-12-05; 责任编辑: 张士莹

基金项目: 河北省科技支撑计划项目(10215679); 河北省高校科研青年基金资助项目(2010242)

作者简介: 刘宝树(1973-), 男, 河北文安人, 副教授, 博士, 主要从事工业结晶方面的研究。

E-mail: lbszm@yahoo.com.cn

Na⁺, Mg²⁺ 和 SO₄²⁻, 这种废液如果直接排放或者不深度处理而排放会对环境产生相当大的破坏^[5]。对这一资源进行合理、充分的利用, 回收处理此废液中大量的 Na⁺, Mg²⁺ 和 SO₄²⁻, 是十分必要和紧迫的工作。因此, 需要有可靠的 Na₂SO₄-MgSO₄-H₂O 三元水盐体系的平衡数据, 作为分离回收这些物质的理论依据。

文献^[6]已经报道 0, 10, 25, 30, 35, 50, 75, 100 °C 时该体系的溶解度数据, 尚未见报道 45 °C 时该体系的溶解度数据。因此, 笔者利用湿固相法^[7], 测定了 Na₂SO₄-MgSO₄-H₂O 三元水盐体系在 45 °C 时的固液相平衡关系, 测出该体系的溶解度数据, 并绘制了相图, 为系统研究提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂: 七水硫酸镁, 硫酸钠, 三乙醇胺, 氨-氯化铵缓冲溶液(pH 值约为 10), 铬黑 T, 甲基红指示液, EDTA 标准溶液(0.0213 8 mol/L), 2 mol/L 的盐酸, 氯化钡, 以上试剂均为分析纯。

仪器: SHZ-82A 水浴恒温振荡器, 金坛市恒丰仪器厂提供; FA2004B 型分析天平, 岛津仪器有限公司提供; 101-2AB 型电热鼓风干燥箱, 天津市泰斯特仪器有限公司提供; SHB-III 型循环水式多用真空泵, 郑州长城科工贸有限公司提供; YP1201N 型电子天平, 上海精密科学仪器有限公司提供。

1.2 实验过程

1.2.1 确定体系达到相平衡所需要的时间^[8]

每隔 1 天, 取液相分析其中的 Mg²⁺ 含量组成, 当前后连续 2 次的含量相差不大于 0.5% 时即认为体系达到了平衡^[9]。该体系达到平衡的时间是 7 d。

1.2.2 配样

用分析天平精确称量硫酸钠、七水硫酸镁和水, 按不同的比例配制不同组成的硫酸钠、七水硫酸镁和水的混合物, 放入各个试剂瓶中, 然后将其放入恒温水浴振荡器中振荡以达平衡^[5]。恒温水浴振荡器温度波动小于 ±0.1 °C。

1.2.3 取样^[10-13]

将配好的不同组成的溶液放入 45 °C 恒温水浴中。每天取液相溶液分析其 Mg²⁺ 含量组成, 当其前后连续 2 次的含量相差不大于 0.5% 时, 即认为该体系达到了平衡。取样时液相温度的变化以及是否会析出固相是影响实验操作的关键步骤。因此, 取样前应先将取液管预热, 取液相时操作要快, 取样量 4.5~7.0 g, 取得太少误差会大。然后放入已称重的 250 mL 容量瓶中, 称重后定容, 分析其液相中 Mg²⁺ 和 SO₄²⁻ 含量组成。将取完液相后管内剩余的溶液尽量倒干净, 然后再用预热的药匙快速取其中的湿固相, 称重后定容至 250 mL 容量瓶中, 待分析湿固相中 Mg²⁺ 和 SO₄²⁻ 含量组成。

1.3 分析方法

1.3.1 Mg²⁺ 测定方法: EDTA 滴定法^[14]

原理: 用 NH₃-NH₄Cl 的缓冲溶液调节 pH 值, 使溶液呈碱性, 加入铬黑 T, 铬黑 T 能与 Mg²⁺ 形成配位化合物并溶解在溶液中。滴加 EDTA 时, EDTA 也能和 Mg²⁺ 形成化合物, 且稳定性大于铬黑 T 和 Mg²⁺ 形成的化合物。因此, EDTA 能抢夺铬黑 T 络合的 Mg²⁺, 使铬黑 T 离子游离出来, 溶液由酒红色变为蓝色。

1.3.2 SO₄²⁻ 测定方法: 重量法^[15]

原理: 将溶液调至弱酸性后加入氯化钡溶液, 生成硫酸钡沉淀。将沉淀经过滤、洗涤、烘干、称重、计算得到 SO₄²⁻ 含量。

1.3.3 Na⁺ 测定方法: 差减法

溶液中只含有 Mg²⁺, Na⁺ 和 SO₄²⁻, 根据质量守恒理论, 用测得的 SO₄²⁻ 物质的量减去 Mg²⁺ 物质的量就可以得到 Na⁺ 物质的量, 再由其他数据可计算出质量分数。

2 结果与讨论

2.1 Na₂SO₄-MgSO₄-H₂O 三元水盐体系的固液平衡数据

利用等温法测定 45 °C 时 Na₂SO₄-MgSO₄-H₂O 三元水盐体系的溶解度, 应用湿固相法确定固相的组成, 结果见表 1。

表1 三元体系 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 45 °C 时固液平衡数据
Tab.1 Phase equilibrium data of $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ternary system at 45 °C

温度	编号	液相组成		固相组成		平衡固相
		$w(\text{MgSO}_4)/\%$	$w(\text{Na}_2\text{SO}_4)/\%$	$w(\text{MgSO}_4)/\%$	$w(\text{Na}_2\text{SO}_4)/\%$	
45 °C	1	0	32.45	0	76.57	Na_2SO_4
	2	5.45	28.32	2.62	73.95	Na_2SO_4
	3	8.39	26.48	3.43	74.80	Na_2SO_4
	4	10.81	24.63	5.24	69.26	Na_2SO_4
	5	12.88	22.48	19.11	42.80	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ast}$
	6	13.15	21.96	23.69	31.27	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ast}$
	7	16.68	17.95	25.55	29.58	Ast
	8	25.36	9.78	30.77	24.20	Ast
	9	28.24	7.07	31.85	23.27	$\text{Ast} + \text{M}_7$
	10	28.45	7.15	33.20	22.41	$\text{Ast} + \text{M}_7$
	11	28.73	7.36	39.29	9.90	$\text{Ast} + \text{M}_7$
	12	29.75	5.96	40.26	2.97	M_7
	13	31.66	0	41.78	0	M_7

注: M_7 为 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; Ast 为 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

2.2 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 三元水盐体系相图的绘制与分析

根据固液平衡数据,利用直角等腰三角形表示法,绘制 45 °C 时 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 三元水盐体系相图,见图 1。

由图 1 可知,45 °C 时该三元体系 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 属于复杂体系,溶解度等温图中含有复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,属于生成同成分复盐相图;存在纯 Na_2SO_4 的结晶,还存在 Na_2SO_4 和复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的混晶、复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的结晶、复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的混晶以及 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的结晶。其等温图中,由 3 条饱和和溶解度曲线组成,分别是曲线 AB 为 Na_2SO_4 的饱和溶解度曲线,曲线 BC 为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的饱和溶解度曲线,曲线 CD 为 MgSO_4 的饱和溶解度曲线。所对应的 3 个结晶区分别为 Na_2SO_4 结晶区、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 结晶区和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 结晶区。

该体系的相图中有 2 个共饱和点, B 点为相称共饱和点,其液相组成中 MgSO_4 的质量分数为 13.15%, Na_2SO_4 的质量分数为 21.96%, 所对应的平衡固相为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$; C 点亦为相称共饱和点,其液相组成中 MgSO_4 的质量分数为 28.24%, Na_2SO_4 质量分数为 7.07%, 所对应的平衡固相为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。相图中, Na_2SO_4 对 MgSO_4 有明显的盐析作用。D 点 MgSO_4 的浓度(质量分数)为 31.66%, 而共饱和点 B 处 MgSO_4 的浓度(质量分数)为 13.15%。

从图 1 可以看出,相图分为 5 个区域, ABG 为纯 Na_2SO_4 的结晶区, BFG 为 Na_2SO_4 和复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

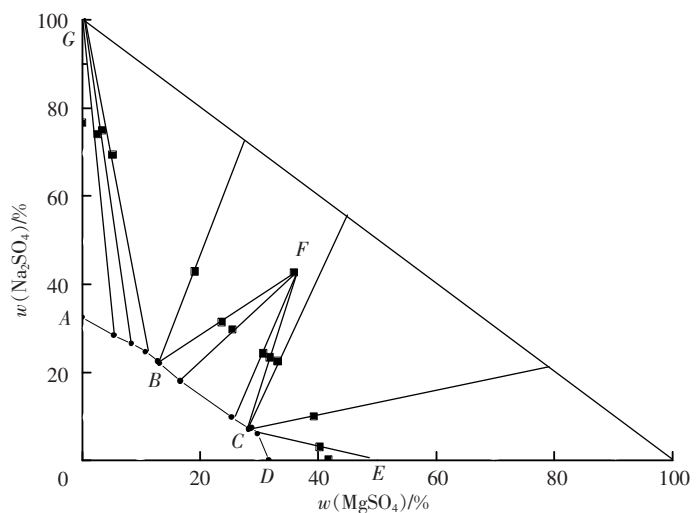


图 1 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 三元水盐体系相图
Fig.1 Phase diagram of $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ternary system

SO₄ · 4H₂O 的结晶区,BCF 为复盐 Na₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O 的结晶区,CEF 为复盐 Na₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O 和 MgSO₄ · 7H₂O 的结晶区,CDE 为 MgSO₄ · 7H₂O 的结晶区。

3 结 语

1)利用等温法测定了 45 °C 时 Na₂SO₄-MgSO₄-H₂O 三元水盐体系的溶解度数据,应用湿固相法确定固相的组成,此三元水盐体系属于复杂体系相平衡,既存在纯物质的结晶,又有复盐 Na₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O 产生。

2)根据溶解度数据绘制了相图,相图分为 5 个结晶区域,包括纯 Na₂SO₄ 的结晶区、Na₂SO₄ 和复盐 Na₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O 的结晶区、复盐 Na₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O 的结晶区、复盐 Na₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O 和 MgSO₄ · 7H₂O 的结晶区以及 MgSO₄ · 7H₂O 的结晶区。

参考文献/References:

- [1] 狄平宽,单忠健. 煤矿废水的环境污染及其控制方法[J]. 环境工程,1989,7(1):14-17.
DI Pingkuan, SHAN Zhongjian. Environmental pollution and its control method of coal mine waste water[J]. Environmental Engineering, 1989, 7(1):14-17.
- [2] 刘志勇,陈建中. 酸性矿山废水的处理研究[J]. 云南环境科学,2004,23(sup):152-156.
LIU Zhiyong, CHEN Jianzhong. The processing research of acid mine drainage [J]. Yunnan of Environmental Sciences, 2004, 23(sup): 152-156.
- [3] 邹知华. 加强矿山环境保护 促进矿山持续发展[J]. 中国矿业,1994(2):9-13.
ZOU Zhihua. Promote the continued development of the mines to strengthen environmental protection in mining[J]. China Mining, 1994(2):9-13.
- [4] 赫佐格·D J. 如何评价矿山废弃物对地下水和地表水的潜在影响[J]. 国外金属矿山,1997(2):57-60.
HEZUOGE D J. How to evaluate the potential impact of the mine waste to groundwater and surface water[J]. Metal Mines Abroad, 1997(2):57-60.
- [5] 金 涌,董丽华,赵凤云. 循环经济与科学技术[J]. 河北科技大学学报,2004,25(4):1-6.
JIN Yong, DONG Lihua, ZHAO Fengyun. Science and technology in circular economy[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2004, 25(4):1-6.
- [6] 牛自得,程芳琴,李宝存. 水盐体系相图及其应用[M]. 天津:天津大学出版社,2002.
NIU Zide, CHENG Fangqin, LI Baocun. The Salt-Water System Phase Diagram and Its Application[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2002.
- [7] 王 伟,赵焕祺. 苛化联产草酸生产中有关系溶解度数据的研究[J]. 河北轻化工学院学报,1991,12(1):74-76.
WANG Wei, ZHAO Huanqi. The system solubility data causticizing associated oxalic acid production[J]. Journal of Hebei University of Light Chemical Engineering, 1991,12(1):74-76.
- [8] 王卫东,左 芳. 298 K 时 NaCl-(NH₄)₂SO₄-H₂O 三元水盐体系相平衡研究[J]. 无机盐工业,2009,41(1):15-17.
WANG Weidong, ZUO Fang. Study on phase equilibrium of NaCl-(NH₄)₂SO₄-H₂O ternary system at 298 K[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2009, 41(1):15-17.
- [9] 翁延博,王静康. 五元体系 Na⁺, K⁺, Mg²⁺// Cl⁻, Br⁻-H₂O 313 K 相平衡研究[D]. 天津:天津大学,2008.
WENG Yanbo, WANG Jingkang. Study on phase equilibria of the quinary system Na⁺, K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, Br⁻-H₂O at 313 K[D]. Tianjin: Tianjin University, 2008.
- [10] 任宝山,李志广. 25 °C KCl-NH₄Cl-H₂O 三元体系相平衡的研究[J]. 河北工业大学学报,2000,29(6):1-3.
REN Baoshan, LI Zhiguang. The study on ternary system phase equilibrium of KCl-NH₄Cl-H₂O 25 °C[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2000, 29(6):1-3.
- [11] 吕早生,丁芳芳,唐 佳,等. 50 °C 时(NH₄)₂SO₄-NH₄NO₃-H₂O 三元体系相图研究[J]. 化学与生物工程,2010,27(1):41-43.
LUV Zaosheng, DING Fangfang, Tang Jia, et al. Study of phase diagram of ternary system (NH₄)₂SO₄-NH₄NO₃-H₂O at 50 °C[J]. Chemistry and Bioengineering, 2010, 27(1):41-43.
- [12] 李入林,叶红勇. 25 °C NaNO₃-H₃BO₃-H₂O 三元体系相平衡研究[J]. 无机盐工业,2012,44(6):31-33.
LI Rulin, YE Hongyong. Phase equilibrium of NaNO₃-H₃BO₃-H₂O ternary system at 25 °C[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2012, 44(6):31-33.
- [13] 桑世华,殷辉安,唐明林. K₂CO₃-Na₂CO₃-H₂O 三元体系 288 K 相平衡研究[J]. 无机盐工业,2003,35(1):23-25.
SANG Shihua, YIN Huian, TANG Minglin. Experimental study on the phase equilibrium of the ternary system K₂CO₃-Na₂CO₃-H₂O at 288 K[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2003, 35(1):23-25.
- [14] HG/T 2573—94. 工业氧化镁[S].
HG/T 2573—94. Industrial Magnesia[S].
- [15] GB/T 13025. 8-91. 制盐工业通用试验方法硫酸根离子的测定[S].
GB/T 13025. 8-91. Common Test Methods Determination of Sulfate Ions in the Salt Industry[S].