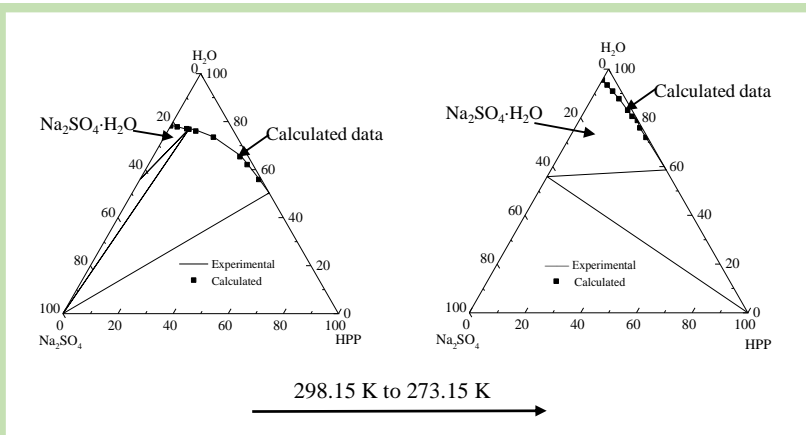


Determination and calculation of phase equilibrium for N,N'-bis-(2-hydroxypropyl)-piperazine–sodium sulphate–water ternary system

Yating LIU, Peng CUI*, Shaojun JIA

School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Anhui Key Laboratory of Controllable Chemistry Reaction and Material Chemical Engineering, Hefei, Anhui 230009, China

Abstract: The solid–liquid equilibrium data of N,N'-bis-(2-hydroxypropyl)-piperazine (HPP)–sodium sulphate–water ternary system were determined by isothermal method at 273.15 and 298.15 K under ambient pressure by wet-residue method. The components of invariant points were determined by XRD and FT-IR analysis. Two isothermal phase diagrams were plotted according to the equilibrium data. There were four crystalline regions in



the course of crystallization (pure Na₂SO₄·10H₂O, pure Na₂SO₄, mixed Na₂SO₄·10H₂O and Na₂SO₄, mixed Na₂SO₄ and HPP, respectively) at 298.15 K. Meanwhile, there were three crystallization regions (pure Na₂SO₄·10H₂O, mixed Na₂SO₄·10H₂O and HPP, mixed Na₂SO₄·10H₂O, Na₂SO₄, HPP, respectively) at 273.15 K. With the decrease of temperature, the crystallization regions of pure Na₂SO₄·10H₂O increased and the solubility of sodium sulfate decreased obviously. The presence of HPP decreased the phase transition temperature between Na₂SO₄ and Na₂SO₄·10H₂O, resulting in the existence of pure Na₂SO₄ crystalline region at 298.15 K. But there was not crystallization zone of pure Na₂SO₄·10H₂O at 273.15 K. Moreover, the existence of pure HPP crystalline region had not been found at 273.15 and 298.15 K, that meant if the concentration of HPP was lower than the solubility of HPP in water, HPP would not crystallize in the frozen crystallization process. Furthermore, the modified Pitzer model of single component electrolyte was used to correlate the phase equilibrium data of the system. By means of the solubility data, the Pitzer parameters and solution equilibrium constants of Na₂SO₄ and Na₂SO₄·10H₂O in the system were calculated by multiple linear regression. Using the Pitzer model to calculate the theoretical data of phase equilibrium, the relative root mean square deviation between the calculated data and the experimental data was no more than 0.0290, which proved that the modified single component electrolyte Pitzer equation can be applied to the calculation of this system.

Key words: N,N'-bis-(2-hydroxypropyl)-piperazine; sodium sulfate; solid–liquid phase equilibria; Pitzer model

收稿: 2019-04-11, 修回: 2019-05-27, 网络发表: 2019-06-14, Received: 2019-04-11, Revised: 2019-05-27, Published online: 2019-06-14

基金项目: 安徽省重点科技攻关项目(编号: 08010202124)

作者简介: 刘雅婷(1993-), 女, 江西省南昌县人, 硕士研究生, 化学工程专业, Tel: 18395354820, E-mail: Yatingli2015@126.com; 崔鹏, 通讯联系人, E-mail: cuipeng@hfut.edu.cn.

引用格式: 刘雅婷, 崔鹏, 贾邵竣. N,N'-二(2-羟丙基)哌嗪–硫酸钠–水三元体系相平衡测定与计算. 过程工程学报, 2020, 20(2): 141–147.

Liu Y T, Cui P, Jia S J. Determination and calculation of phase equilibrium for N,N'-bis-(2-hydroxypropyl)-piperazine–sodium sulphate–water ternary system (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(2): 141–147, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219183.

N,N'-二(2-羟丙基)哌嗪-硫酸钠-水三元体系相平衡测定与计算

刘雅婷, 崔鹏*, 贾邵竣

合肥工业大学化学与化工学院, 可控化学与材料化工安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230009

摘要: 采用等温溶解平衡法测定 N,N'-二(2-羟丙基)哌嗪(HPP)-Na₂SO₄-H₂O 三元体系在 273.15 和 298.15 K 下的相平衡数据, 采用湿渣法测定其平衡固相数据, 绘制等温相图。用改进的单组分电解质 Pitzer 方程计算该体系中 Na₂SO₄ 和 Na₂SO₄·10H₂O 的溶解平衡常数, 并对相平衡数据进行理论计算。结果表明, 273.15 K 时存在 3 个结晶区, 298.15 K 时存在 4 个结晶区。HPP 的存在降低了 Na₂SO₄ 和 Na₂SO₄·10H₂O 的相转变温度, 使 298.15 K 下的相图中存在 Na₂SO₄ 的结晶区域, 且 273.15 和 298.15 K 的相图中不存在纯 HPP 的结晶区域。理论计算与实验数据的均方根偏差并不高于 0.0290, 表明相平衡数据计算值与实验值较吻合, 证实了改进的单组分电解质 Pitzer 方程适用于该体系计算。

关键词: N,N'-二(2-羟丙基)哌嗪; 硫酸钠; 固液相平衡; Pitzer 模型

中图分类号: TQ013.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)02-0141-07

1 前言

N,N'-二(2-羟丙基)哌嗪(HPP)作为一种固体可再生有机胺脱硫剂^[1], 已应用于年产 120 万吨的铁球团烧烟气有机胺法脱硫系统, 脱硫率稳定在 99% 以上^[2]。HPP 脱硫剂在循环使用中, 由于 Na⁺富集产生 Na₂SO₄ 结晶, 可考虑采用冷冻结晶法分离 Na₂SO₄ 以保障脱硫系统稳定运行。研究 HPP-Na₂SO₄-H₂O 有机物-无机盐体系固液相平衡, 测定 Na₂SO₄ 在 HPP 溶液中的相平衡数据, 可为冷冻结晶法分离 Na₂SO₄ 提供重要的数据支撑。

近年来, 国内外对有机物-无机盐体系相平衡开展了诸多研究。Lu 等^[3]采用等温溶解平衡法研究了 Na₂SO₄-H₂NCH₂SO₃H-H₂O 体系固液相平衡, 得到体系溶解度及相应的三元相图; Zhong 等^[4]采用等温溶解平衡法研究 2-丙醇-KCl-NH₄Cl-H₂O 体系相平衡, 得到了相平衡数据及相图; Frangieh 等^[5]采用等温溶解平衡法研究了 NaOH-吡咯烷-H₂O 体系固液相平衡。等温溶解平衡法是研究有机物-无机盐体系相平衡的主要方法。

对相平衡数据的模拟与关联已有许多报道。有机物体系一般采用 NRTL 模型模拟。Gao 等^[6]研究了 2-萘甲醛-4-甲基邻苯二甲酸酐-乙酸乙酯有机物体系固液相平衡, 采用非随机(局部)双液体 NRTL 模型与 Wilson 模型进行理论计算, 证实了 NRTL 模型对实验数据的关联性优于 Wilson 模型; Zhang 等^[7]研究了 2-甲基-1,4-萘醌-邻苯二甲酸酐-丙酮体系固液相平衡数据, 用 NRTL 模型关联相平衡数据, 计算值与实验值较吻合。无机盐体系一般采用 Pitzer 模型模拟。翁延博^[8]采用 Pitzer 模型计算 NaBr-KBr-H₂O 三元体系固液相平衡, 计算结果与实验数据吻合较好; 桑世华等^[9]测定了 KCl-KBr-H₂O 三

元体系相平衡数据, 采用 Pitzer 方程计算其溶解度, 与实验值吻合度较高。Pitzer 模型对有机物-无机盐体系的固液相平衡适用性更好: Boukhalfa 等^[10]采用 Pitzer 模型研究 KCl-乙醇-水混合溶剂中热力学相平衡, Pitzer 模型对电解质活度系数模拟结果很好; 任颖倩^[11]采用 Pitzer 电解质溶液模型分别对 NaCl-1-甲基-3-丁基咪唑氯化盐水溶液体系及 NaBr-1-甲基-3-丁基咪唑溴化盐水溶液体系的溶解度进行关联, 关联性较好。

目前, 尚未见 HPP-Na₂SO₄-H₂O 三元体系固液相平衡的相关报道。本工作采用等温溶解平衡法测定该体系在 273.15 和 298.15 K 下的固液相平衡数据, 绘制平衡相图, 采用改进的 Pitzer 模型进行数据关联, 依据固液相平衡数据得单组分电解质 Pitzer 模型参数与 Na₂SO₄ 溶解平衡常数, 并计算三元体系的溶解度, 为采用冷冻结晶法从三元体系中分离 Na₂SO₄ 提供了重要的基础数据支撑。

2 实验

2.1 材料与试剂

HPP 按文献^[12]方法自制(纯度>99%), Na₂SO₄, H₂SO₄, BaCl₂·2H₂O, NaOH 和 HCl 均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司), 去离子水自制。

2.2 实验设备与分析仪器

ICC control pro 9C 型循环恒温水浴槽(温度精度 ±0.1 K, 德国艾卡仪器设备有限公司), FE20 型数显 pH 计[梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司], AL104 型电子分析天平[精度 0.1 mg, 梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司], 玻璃夹套釜(自制), 78-1 型磁力搅拌器(城国盛实验仪器厂), 10 mL 一次性针头注射器(浙江康

德莱医疗器械股份有限公司)。X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD, 荷兰帕纳科分析仪器公司), LR64912C 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR, 英国珀金埃尔默公司), 303D 激光器(北京惠特佳仪公司)。

2.3 实验方法

相平衡数据采用等温溶解平衡法^[13]测定: 按表 1 和 2 分别准确称取一定质量的 HPP, Na₂SO₄ 和 H₂O 置于玻璃夹套釜中, 控制温度分别为 273.15±0.1 和 298.15±0.1 K, 用磁力搅拌器搅拌至溶解平衡, 恒温静置。用激光器检测液固相分离情况, 确定静置时间为 2 h。体系达平衡后用注射器分别取上层清液和下层固相分析各组分及含量。

平衡时间通过预实验确定: 配制一系列相同样品, 按照上述过程进行实验, 分别搅拌不同时间, 测定液相 Na₂SO₄ 含量, 当 2 次搅拌时间液相组成变化小于 0.20% 时达相平衡, 结果如图 1 所示。可以看出, 搅拌 3~5 h 时, 体系达到相平衡, 因此取平衡时间为 5 h。

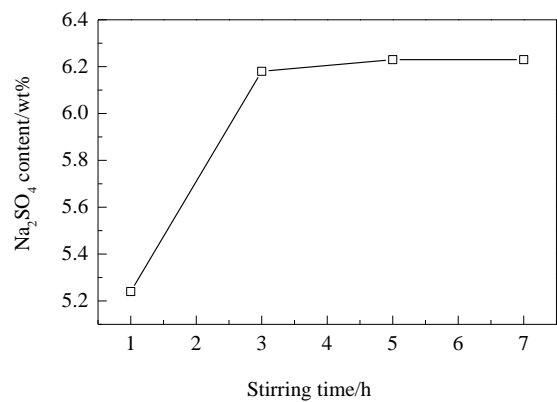


图1 平衡时间测定结果
Fig.1 Measurement result of equilibrium time

下层固相的组成和含量采用湿渣法^[14]测定: 准确称取 2 g 湿固相置于恒重取样瓶中, 加入去离子水使其全部溶解, 分析溶液的组成和含量, 根据加入的去离子水质量与湿固体质量换算得湿固体各组分含量。

采用电位滴定法^[15]测定 HPP 含量, 采用重量法^[16]测定 Na₂SO₄ 含量。

根据文献^[14,17]方法检测共饱和液相点的固相组成: 对等温溶解平衡法所制得悬浊液抽滤得样品, 密封保存, 进行 XRD 分析, Cu 靶, 管压管流 40 kV/电流 200 mA, 扫描范围 2θ=10°~80°, 扫描速度 8°/min, 步长 0.02°。样品在 50℃ 及 0.1 MPa 真空条件下干燥至恒重, 进行红外检测(抽滤过程中用饱和 Na₂SO₄ 溶液洗涤)。

所有数据均测量 3 组平行样, 取平均值, 测量数据误差 <2%。

3 结果与讨论

3.1 相平衡基础数据与相图

采用等温溶解平衡法测定 273.15 K 时 HPP-Na₂SO₄-H₂O 体系固液相平衡数据, 见表 1, 平衡相图如图 2 所示, 点 A₁, B₁, E₁ 分别表示 Na₂SO₄, HPP 和 Na₂SO₄·10H₂O 的纯固相, C₁ 和 D₁ 分别为 273.15 K 下 HPP-H₂O 和 Na₂SO₄-H₂O 二元体系的饱和溶解度点, 饱和溶解度分别为 0.4138 和 0.0451。C₁D₁ 连线为 Na₂SO₄·10H₂O 的饱和溶解度曲线, C₁D₁E₁ 区域为 Na₂SO₄·10H₂O 结晶区, B₁C₁E₁ 区域为 Na₂SO₄·10H₂O 与 HPP 两固一液三相的结晶区, 未发现 HPP 单固相结晶区, 表明加入 Na₂SO₄ 不会析出 HPP。由图 2 可知, HPP 浓度升高, Na₂SO₄ 溶解度下降, 表明 HPP 对 Na₂SO₄ 有盐析作用。

表 1 273.15 K 下 HPP-Na₂SO₄-H₂O 三元体系的固液相平衡数据
Table 1 Experimental solid-liquid phase equilibrium data of HPP-Na₂SO₄-H₂O ternary system at 273.15 K

No.	Composition, <i>m/g</i>			Composition of liquid phase,			Composition of wet residue,			Equilibrium solid phase
	HPP	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	<i>ω_L</i> /wt%			<i>ω_R</i> /wt%			
				HPP	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	HPP	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	
1 (Point D ₁ in Fig.2)	0.0000	15.0000	85.0000	0.00	4.51	95.49	0.00	20.98	79.02	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
2	2.0000	15.0000	83.0000	2.76	3.82	93.41	2.49	19.17	78.34	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
3	5.5000	6.0000	88.5000	5.98	3.19	90.83	5.55	7.49	86.96	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
4	9.0000	5.0000	86.0000	9.80	2.28	87.92	8.90	6.56	84.54	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
5	14.0000	4.0000	82.0000	15.31	1.63	83.06	13.61	5.38	81.02	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
6	17.0000	3.0000	80.0000	18.11	1.31	80.58	15.79	6.82	77.39	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
7	19.5000	3.0000	77.5000	20.91	0.17	78.92	18.89	5.60	75.51	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
8	22.0000	3.0000	75.0000	23.28	0.82	75.90	21.15	5.48	73.37	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
9	26.0000	2.5000	71.5000	27.45	0.57	71.98	25.47	3.95	70.58	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
10 (Point C ₁ in Fig.2)	43.0000	10.0000	47.0000	41.40	0.00	58.60	45.32	21.78	32.90	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O+HPP
11	45.0000	0.0000	55.0000	41.38	0.00	58.62	ND	ND	ND	HPP

Note: ND means not be determined

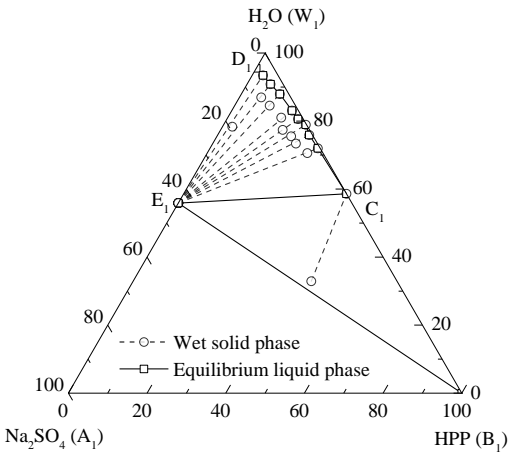


图 2 273.15 K 下 HPP-Na₂SO₄-H₂O 三元体系固液平衡相图
Fig.2 Solid-liquid equilibrium phase diagram of HPP-Na₂SO₄-H₂O ternary system at 273.15 K

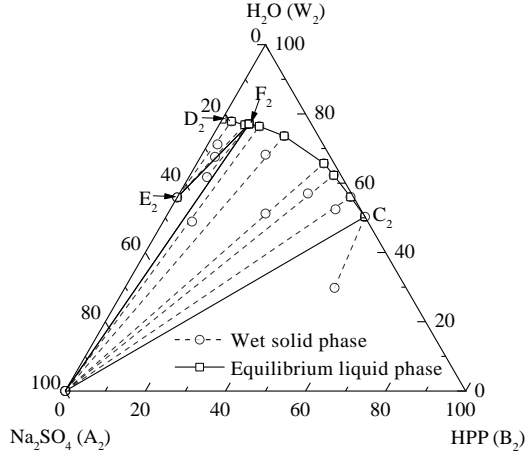


图 3 298.15 K 下 HPP-Na₂SO₄-H₂O 三元体系固液平衡相图
Fig.3 Solid-liquid equilibrium phase diagram of HPP-Na₂SO₄-H₂O ternary system at 298.15 K

表 2 298.15 K 下 HPP-Na₂SO₄-H₂O 三元体系的固液相平衡数据
Table 2 Experimental solid-liquid phase equilibrium data of HPP-Na₂SO₄-H₂O ternary system at 298.15 K

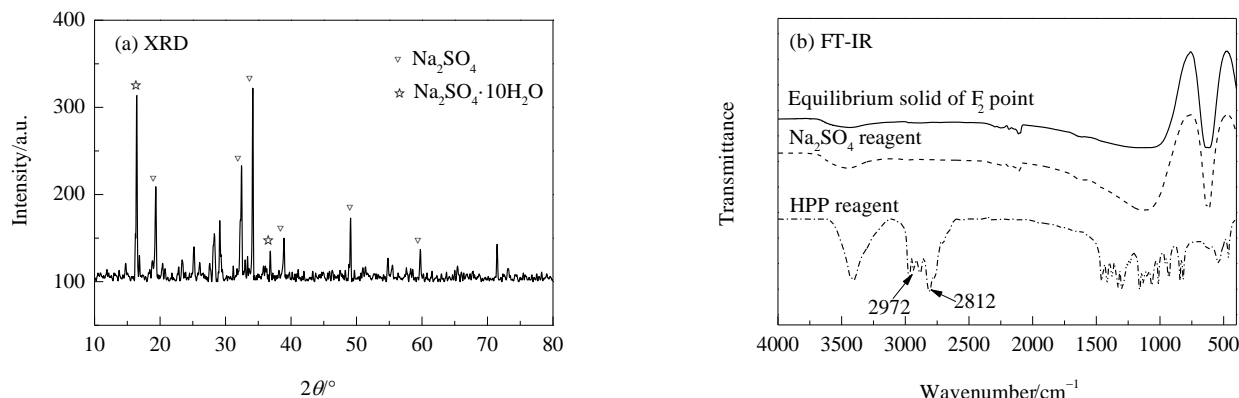
No.	Composition, m/g			Composition of liquid phase, $\omega_L/\text{wt}\%$			Composition of wet residue, $\omega_R/\text{wt}\%$			Equilibrium solid phase
	HPP	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	HPP	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	HPP	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	
1 (Point D ₂ in Fig.3)	0.0000	30.0000	70.0000	0.00	21.56	78.44	0.00	33.41	66.59	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
2	2.0000	24.0000	74.0000	2.58	19.56	77.86	2.44	26.35	71.21	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
3	5.0000	22.0000	73.0000	6.41	16.72	76.87	3.59	28.80	67.61	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
4 (Point F ₂ in Fig.3)	6.0000	22.0000	72.0000	7.35	15.56	77.09	4.51	33.74	61.75	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O+Na ₂ SO ₄
5	10.0000	22.0000	68.0000	10.23	13.34	76.43	7.22	43.87	48.90	Na ₂ SO ₄
6	17.0000	14.0000	69.0000	17.87	8.50	73.63	15.90	15.85	68.25	Na ₂ SO ₄
7	29.0000	10.0000	61.0000	31.74	2.53	65.73	24.43	24.34	51.23	Na ₂ SO ₄
8	34.0000	7.50000	58.5000	35.92	1.81	62.27	32.08	10.87	57.05	Na ₂ SO ₄
9	42.0000	4.0000	54.0000	43.25	0.72	56.03	41.28	6.28	52.44	Na ₂ SO ₄
10 (Point C ₂ in Fig.3)	52.0000	14.5000	33.5000	49.73	0.00	50.27	52.38	17.83	29.79	Na ₂ SO ₄ +HPP
11	52.0000	0.0000	48.0000	49.70	0.00	50.30	ND	ND	ND	HPP

298.15 K 下 HPP-Na₂SO₄-H₂O 三元体系的固液相平衡数据见表 2, 相图如图 3 所示, C₂ 和 D₂ 分别为 298.15K 下 HPP-H₂O 和 Na₂SO₄-H₂O 二元体系的饱和溶解度点, 饱和溶解度分别为 0.4973 和 0.2156。E₂ 为 Na₂SO₄·10H₂O 纯固相, F₂ 为 Na₂SO₄ 和 Na₂SO₄·10H₂O 的共结晶液相点。连线 C₂F₂ 和 D₂F₂ 分别为 Na₂SO₄ 和 Na₂SO₄·10H₂O 的饱和溶解度曲线。A₂C₂F₂ 和 E₂D₂F₂ 分别为 Na₂SO₄ 和 Na₂SO₄·10H₂O 的单固相结晶区, A₂E₂F₂ 为 Na₂SO₄ 与 Na₂SO₄·10H₂O 的共结晶区, 共饱和液相组成为 F₂ 点。根据 Na₂SO₄-H₂O 二元固液相平衡数据^[18] 可知, 温度低于 305.33 K 时, Na₂SO₄ 水溶液平衡固相由 Na₂SO₄ 转变为 Na₂SO₄·10H₂O。由图 3 可知, 298.15 K 时同时存在 Na₂SO₄ 和 Na₂SO₄·10H₂O 的结晶区, 且 Na₂SO₄ 结晶区处于 HPP 浓度较高区域, 温度降至 273.15 K 时, Na₂SO₄ 结晶区消失(图 2), 表明加入 HPP 使

Na₂SO₄·10H₂O 转化为 Na₂SO₄ 的转变温度降低。对比图 2 与 3 可知, 随温度由 298.15 K 降至 273.15 K, Na₂SO₄ 结晶区消失, Na₂SO₄·10H₂O 结晶区增大, 未饱和溶液中 Na₂SO₄ 浓度减小, 且随 HPP 浓度增大 Na₂SO₄ 溶解度逐渐减小。未发现 HPP 单固相结晶区, 有利于采用冷冻结晶法从三元体系中分离 Na₂SO₄。

用 XRD 分析共饱和点 F₂ 的平衡固相结晶物成分, 用 FT-IR 分析其中是否存在 HPP, 结果见图 4。由图 4(a) 可知, F₂ 点平衡固相组成为 Na₂SO₄ 和 Na₂SO₄·10H₂O。固相红外光谱[图 4(b)]与 Na₂SO₄ 的红外光谱出峰位置一致, 在 2972 和 2812 cm⁻¹ 处未出现 HPP 中的 C-H 伸缩振动峰, 表明固相中不存在 HPP。

郑争志^[19]对相平衡中常见的折光率与密度等物性参数进行了研究, 本工作仅对其规律进行讨论。在 HPP-Na₂SO₄-H₂O 体系中, 随 HPP 含量减小, Na₂SO₄

图4 零变量点 F_2 平衡固相的 XRD 谱和 FT-IR 光谱Fig.4 XRD pattern and FT-IR spectra of equilibrium solid at invariant point F_2

含量增大, 溶液折光率逐渐减小, 密度逐渐增大; 随温度升高, 溶液折光率逐渐减小, 密度逐渐增大。同时可通过测定折光率与密度等物性参数判断体系的稳定性。

3.2 HPP- Na_2SO_4 - H_2O 体系 Pitzer 模型计算

Pitzer 电解质模型是基于 Debye-Hückel 理论的半经验模型, 适用于高浓度酸、碱、盐溶液。HPP 是一种中性有机物, 采用单电解质 Pitzer 模型进行计算, 同时根据 Pitzer 模型混合电解质中性分子的结果, 在单组分电解质的 Pitzer 计算公式中加入 HPP 中性分子相互作用系数。依据单组分电解质计算公式得 HPP- Na_2SO_4 - H_2O 体系 Pitzer 模型:

$$\ln \gamma_{\pm \text{Na}_2\text{SO}_4} = \left| z_{\text{Na}^+} + z_{\text{SO}_4^{2-}} \right| f^{\gamma} + m \frac{2v_{\text{Na}^+} v_{\text{SO}_4^{2-}}}{v} B_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\gamma} + m^2 \frac{2(v_{\text{Na}^+} v_{\text{SO}_4^{2-}})^{3/2}}{v} C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\gamma} + (\lambda_{\text{HPP}-\text{Na}_2\text{SO}_4} + \lambda_{\text{HPP}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}) m_{\text{HPP}} \quad (1)$$

$$\phi - 1 = \left| z_{\text{Na}^+} + z_{\text{SO}_4^{2-}} \right| f^{\phi} + m \frac{2v_{\text{Na}^+} v_{\text{SO}_4^{2-}}}{v} B_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\phi} + m^2 \frac{2(v_{\text{Na}^+} v_{\text{SO}_4^{2-}})^{3/2}}{v} C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\phi} + (\lambda_{\text{HPP}-\text{Na}_2\text{SO}_4} + \lambda_{\text{HPP}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}) m_{\text{HPP}} \quad (2)$$

$$B_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\gamma} = 2\beta_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{(0)} + \beta_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{(1)} g(a_1 I^{1/2}) \quad (3)$$

$$B_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\phi} = \beta_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{(0)} + \beta_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{(1)} e^{-a_1 I^{1/2}} \quad (4)$$

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\gamma} = \frac{2}{3} C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\phi} \quad (5)$$

式中, λ 为中性分子相互作用系数, $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, C^{\phi}$ 为电解质 Pitzer 参数, 其它相关参数的含义与邓天龙等^[20]研究中的单组分电解质计算公式相同, 还给出了 298.15 K 标准状态下 Na_2SO_4 电解质 Pitzer 参数。

Spencer 等^[21]借助大量基础数据拟合出适用于大部分电解质的 Pitzer 参数与温度的关联方程:

$$P(T) = a_1 + a_2 T + a_6 T^2 + a_9 T^3 + a_3/T + a_4 \ln T \quad (6)$$

式中, $P(T)$ 为不同温度下的 Pitzer 参数, a_1, a_2, a_6, a_9, a_3 和 a_4 为拟合系数, T 为温度(K)。Spencer 等^[21]给出了 Na_2SO_4 的拟合系数, 见表 3。

根据式(3)与 Spencer 等^[21]的研究可得 273.15 和 298.15 K 下的 Pitzer 参数 $\beta_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{(0)}, \beta_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{(1)}$ 和 $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\phi}$, 见表 4。

利用各温度下 Na_2SO_4 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶解度数据, 采用最小二乘法线性回归计算 λ 与平衡常数。不同温度下 Na_2SO_4 溶液的 Pitzer 参数拟合结果与平衡常数列于表 5。

对 HPP- Na_2SO_4 - H_2O 体系溶解度计算值, 利用溶解平衡常数与 Pitzer 方程建立目标函数, 得 Na_2SO_4 与 HPP

表 3 公式(3)中系数 a 的数值^[21]
Table 3 Values of coefficient a in Eq.(3)^[21]

Pitzer parameter	a_1	a_2	a_6	a_9	a_3	a_4
$\beta_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{(0)}$	-3.32×10^3	-2.93×10^0	2.80×10^{-3}	-1.32×10^{-6}	5.54×10^4	6.67×10^2
$\beta_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{(1)}$	-3.57×10^3	-3.00×10^0	2.74×10^{-3}	-1.22×10^{-6}	6.10×10^4	7.12×10^2
$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}^{\phi}$	3.69×10^2	3.16×10^1	-2.95×10^{-4}	1.35×10^{-7}	-6.23×10^3	-7.36×10^1

表 4 HPP-Na₂SO₄-H₂O 三元体系的 Pitzer 参数计算结果
Table 4 Calculated results of Pitzer parameters of HPP-Na₂SO₄-H₂O ternary system

Temperature/K	$\beta^{(0)}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$	$\beta^{(1)}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$	$C^{\phi}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$
273.15	0.0127	1.0930	0.0063
298.15	0.0460	0.9335	-0.0048

的质量摩尔浓度($m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ 和 m_{HPP})的非线性方程。计算某

一点的溶解度时,先确定 m_{HPP} ,再通过 Matlab 软件采用牛顿迭代法计算 $m_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ 。将计算的质量摩尔浓度转换为质量分数与实验值进行比较。该体系 273.15 和 298.15 K 下的溶解度计算值见表 6。可以看出,采用 Pitzer 方程计算的溶解度与实验值基本吻合,计算得其均方根偏差(RMSD)分别为 0.0060 和 0.0290,实验值与计算值误差较小。

表 5 HPP-Na₂SO₄-H₂O 三元体系的溶解平衡常数(K)
Table 5 Solution equilibrium constant (K) of HPP-Na₂SO₄-H₂O ternary system

Temperature/K	$\lambda_{\text{HPP-Na}_2\text{SO}_4}$	$\lambda_{\text{HPP-Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}$	$\ln K_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$	$\ln K_{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}$	R^2
273.15	—	0.6646	—	-5.5457	0.9986
298.15	0.5284	0.3853	-1.9262	-2.7430	0.9959

表 6 HPP-Na₂SO₄-H₂O 三元体系的溶解度实验值与计算值对比
Table 6 Comparison of experimental and calculation solubility of HPP-Na₂SO₄-H₂O ternary system

No.	273.15 K				298.15 K			
	Experimental data		Calculated data		Experimental data		Calculated data	
	$\omega_{\text{Na}_2\text{SO}_4}/\text{wt}\%$	$\omega_{\text{HPP}}/\text{wt}\%$	$\omega_{\text{Na}_2\text{SO}_4}/\text{wt}\%$	$\omega_{\text{HPP}}/\text{wt}\%$	$\omega_{\text{Na}_2\text{SO}_4}/\text{wt}\%$	$\omega_{\text{HPP}}/\text{wt}\%$	$\omega_{\text{Na}_2\text{SO}_4}/\text{wt}\%$	$\omega_{\text{HPP}}/\text{wt}\%$
1	4.51	0.00	4.47	0.00	21.56	0.00	21.77	0.00
2	3.82	2.76	3.77	2.76	19.56	2.58	19.63	2.58
3	3.19	5.98	3.06	5.99	16.72	6.41	16.55	6.42
4	2.28	9.80	2.36	9.79	15.56	7.35	15.85	7.32
5	1.63	15.31	1.58	15.32	13.34	10.23	13.74	10.18
6	1.31	18.11	1.27	18.12	8.50	17.87	8.63	17.84
7	0.17	20.91	0.18	20.91	2.53	31.74	3.07	31.56
8	0.82	23.28	0.83	23.28	1.81	35.92	2.08	35.82
9	0.57	27.45	0.56	27.45	0.72	43.25	0.96	43.15

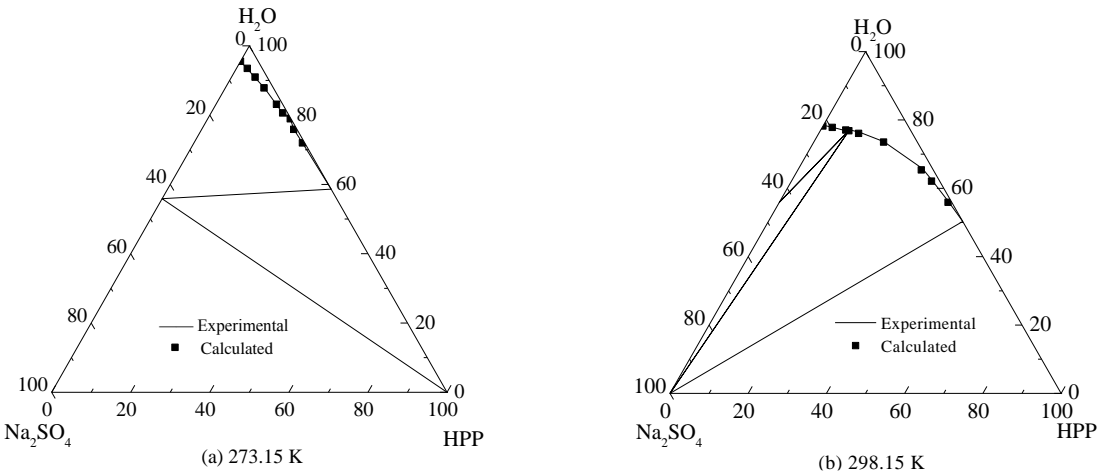


图 5 273.15 和 298.15 K 下 HPP-Na₂SO₄-H₂O 三元体系的相图
Fig.5 The phase diagram of HPP-Na₂SO₄-H₂O ternary system at 273.15 and 298.15 K

根据表 6 的实验数据与计算数据,分别绘制 273.15 和 298.15 K 下的三元等温相图,如图 5 所示。可以看出,计算所得溶解度数据与实验所得饱和溶解度曲线吻合度较好,表示改进的 Pitzer 方程能较好地求解

HPP-Na₂SO₄-H₂O 三元体系的溶解度。

4 结 论

采用等温溶解平衡法测定了温度 273.15 和 298.15

K 下 N,N'-二(2-羟丙基)哌嗪(HPP)-Na₂SO₄-H₂O 三元体系的溶解度, 绘制了三元体系等温相图。采用改进的单组分电解质 Pitzer 模型计算 Pitzer 参数与溶解平衡常数, 采用牛顿迭代法计算该三元体系的理论平衡数据, 得到以下结论:

(1) 三元体系等温相图在温度 273.15 和 298.15 K 下出现 Na₂SO₄ 和 Na₂SO₄·10H₂O 结晶区, 未发现 HPP 单固相结晶区。

(2) 273.15 和 298.15 K 下 Pitzer 模型计算结果与实验数据的均方根偏差分别为 0.0060 和 0.0290, 证实了改进的单组分电解质 Pitzer 模型可用于预测 HPP-Na₂SO₄-H₂O 体系固液相平衡。

参考文献

- [1] Wei F Y, He Y, Xue P, et al. Mass transfer performance for low SO₂ absorption into aqueous N,N'-bis(2-hydroxypropyl) piperazine solution in a θ -ring packed column [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53: 4462-4468.
- [2] 崔鹏, 魏凤玉, 史成武, 等. 可再生有机胺脱硫剂 HPP 研究与应用 [C]//中国环境科学协会. 第二十届 SO₂, NO_x, PM_{2.5}, Hg 污染控制技术研讨会论文集. 2016: 30-34.
Cui P, Wei F Y, Shi C W, et al. Research and application of renewable organic amine desulfurizer HPP [C]//Chinese Society for Environmental Sciences. Paper Collection of the 20th SO₂, NO_x, PM_{2.5}, Hg Pollution Control Technology Seminar. 2016: 30-34.
- [3] Lu J, Zhou X, Chen L W, et al. Solid-liquid equilibria of the Na₂SO₄+H₂NCH₂CH₂SO₃H+H₂O system from (288.15 to 328.15) K [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 59(6): 2115-2119.
- [4] Zhong Y L, Chen J X, Han J, et al. The influence of temperature on liquid-liquid-solid equilibria for (water+2-propanol+KCl+NH₄Cl) quaternary system [J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 425: 158-168.
- [5] Frangieh M R, Bougrine A J, Tenu R, et al. Experimental solid-liquid-liquid equilibrium data for the H₂O+NaOH+pyrrolidine ternary system. application to the extraction of N-aminopyrrolidine [J]. Fluid Phase Equilibria, 2014, 380: 132-139.
- [6] Gao X Q, Zhang F, Yu Y, et al. Solid-liquid phase equilibria of the ternary system (2-naphthaldehyde+4-methylphthalic anhydride+ethyl acetate) at (288.15, 298.15, and 308.15) K [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2018, 63(8): 2848-2855.
- [7] Zhang F, Wang L, Tang Y C, et al. Measurement and correlation of ternary solid-liquid equilibrium of 2-methyl-1,4-naphthoquinone+phthalicanhydride+acetone system [J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 409: 98-104.
- [8] 翁延博. 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: 1-70.
Weng Y B. Study on phase equilibria of the quinary system Na⁺, K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, Br⁻-H₂O at 313 K [D]. Tianjin: Tianjin University, 2008: 1-70.
- [9] 桑世华, 崔瑞芝, 刘乾, 等. 三元体系 KCl-KBr-H₂O 323 K 相平衡理论计算 [J]. 高校化学工程学报, 2016, 30(2): 472-476.
Sang S H, Cui R Z, Liu Q, et al. Phase equilibrium of a KCl-KBr-H₂O ternary system at 323 K [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2016, 30(2): 472-476.
- [10] Boukhalfa N, Méniat A H. Use of the Pitzer model for correlating thermodynamic phase behavior of salts in water-ethanol mixed solvent solutions [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41: 10316-10321.
- [11] 任颖倩. 离子液体调控介质的溶解性能及相关性质的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2012: 58-61.
Ren Y Q. Study on solubility and related properties of ionic liquids regulating medium [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012: 58-61.
- [12] 史成武, 刘清安, 崔鹏, 等. 可再生的烟气脱硫剂及制备方法: CN200910117195.7 [P]. 2009-11-25.
Shi C W, Liu Q A, Cui P, et al. Renewable flue gas desulfurization agent and the preparation method: CN200910117195.7 [P]. 2009-11-25.
- [13] Meng L, Xu J, Du C B, et al. Determination and correlation of solid-liquid phase equilibrium and phase diagram for multicomponent system of mixed dibasic acids. (I) ternary system of adipic acid+glutaric acid+ethanol system [J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 409: 256-263.
- [14] Yin C C, Liu M T, Yang J, et al. (Solid+liquid) phase equilibrium for the ternary system (K₂CO₃-Na₂CO₃-H₂O) at T=(323.15, 343.15, and 363.15) K [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2017, 108: 1-6.
- [15] 程浩. 无机离子对 HPP-SO₂ 吸收体系的影响与分离研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2016: 15.
Cheng H. Effect and separation of inorganic ions on HPP-SO₂ adsorption system [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2016: 15.
- [16] 佟云琨, 徐素玲, 于秀玲, 等. 制盐工业通用试验方法硫酸根的测定: GB/T13025.8-2012 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012: 1-8.
Tong Y K, Xu S L, Yu X L, et al. General test method in salt industry—determination of sulfate: GB/T13025.8-2012 [S]. Beijing: China Standards Press, 2012: 1-8.
- [17] Chen S Q, Wang M X, Hu J Y, et al. Phase equilibria in the aqueous ternary systems (NaCl+NaBO₂+H₂O) and (Na₂SO₄+NaBO₂+H₂O) at 298.15 K and 0.1 MPa [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2018, 63(12): 4662-4668.
- [18] 天津化工研究院. 无机盐工业手册(上册) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 175-177.
Tianjin Chemical Research Institute. Handbook of inorganic salt industry (Volume I) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 175-177.
- [19] 郑争志. N,N'-二(2-羟丙基)哌嗪-Na⁺双水相体系相平衡与物性参数的测定及分析 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018: 47-51.
Zheng Z Z. Determination and analysis of phase equilibrium and physical parameters for 1,4-bis-(2-hydroxypropyl)-piperazine-Na⁺-aqueous two-phase system [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2018: 47-51.
- [20] 邓天龙, 周桓, 陈侠. 水盐体系相图及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 235-238.
Deng T L, Zhou H, Chen X. Salt-water system phase diagrams and applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013: 235-238.
- [21] Spencer R J, Møller N, Weare J H. The prediction of mineral solubilities in natural waters: a chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-H₂O system at temperatures below 25°C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54(3): 575-590.