

LUNWENJI 论文集

81.17083

229(6)

=1991

论文集

第六届化学工程学校际学术报告会
中国化工学会化学工程学会1991年年会

成都科技大学化学工程系编



中国·成都

1991.11

成都科技大学出版社

(川)新登字015

内容简介

本论文集收入 1991 年 11 月在成都召开的“第六届化学工程学校际学术报告会、中国化工学会化学工程学会 1991 年年会”上宣读的论文共 146 篇,其内容涉及化工热力学、化学反应工程、化工传递过程、传质与分离、化工系统工程、能源化工、生物化工、食品化工等各个学科;它在一定程度上反映了近年来我国在化学工程学科研究方面所取得的成绩和进展,可供化工、石油炼制、轻工、热能工程、医药等领域的工程技术人员、高校师生和管理干部参考。

本论文集由作者提供印稿,由成都科技大学化学工程系编,参加工作的有石炎福、党洁修、卢生元、付超、温才文、罗培强等。

第六届化学工程学校际学术报告会 中国化工学会化学工程学会 1991 年年会 论文集

成都科技大学化学工程系 编

成都科技大学出版社出版发行

成都科技大学印刷厂印刷

开本:787×1092毫米 1/16 印张:62.5

1991 年 10 月第 1 版 1991 年 10 月第 1 次印刷

字数:1432千字 印数:1~500 册

ISBN 7-5616-0996-5/O·73

定价:50.00 元(软精装)

60.00 元(精装)

序 言

31222/103

化学工程学是研究化学工业和其它过程工业(process industry)包括石油炼制、冶金、建筑材料、食品、造纸等工业生产中所进行的化学、物理过程共同规律的一门工程学科,它以物理学、化学、数学的基本原理为基础,广泛应用各种实验技术和计算机,与化学工艺相配合,揭示和阐明其规律性,查明工程因素对过程和装置的效应,特别是在放大中的效应,以解决关于过程和装置开发、设计、操作的理论和方法问题。如果从1901年出版的G·E·戴维斯所著世界第一本化学工程手册《Handbook of Chemical Engineering》算起,化学工程学的发展正好有90年的历史。在此期间,化学工程学从单元操作的提出,到“三传一反”概念的形成以及化工系统工程的建立,形成了比较完整的学科体系,而且其分支学科不断综合、深化。当前,化学工程学正进一步向着纵深方向发展和与新兴、交叉领域渗透,促进生物工程、材料工程等高新技术的发展,发挥着日益重要的作用。可以毫不夸张地说,在科学技术高度发展的今天,在化工生产领域之外,凡是存在化学反应过程和传递过程(动量传递、热量传递和质量传递)而且对其应该加以重视的领域,化学工程都有用武之地。工业的发展,只有建立在科技发展的基础上。现代化学工业的出现,正是由于有了化学工程学的新成就。化学工程学的进一步发展对于化学工业和其它各种过程工业的技术进步必将发挥更大的作用。

新中国成立以来,随着国民经济和化学工业的发展,

我国化学工程学的科学研究事业迅速成长、壮大，在科研队伍、科研领域、科研装备和科研水平等各方面，都发生了巨大的变化，涌现出了许多高质量的研究成果。本届校际学术报告会和学会年会，是我国化学工程学研究成果的又一次检阅，在我国化学工程学发展史上具有重要的意义。这本论文集集中的论文，是经专家审阅，从《第六届化学工程学校际学术报告会、中国化工学会化学工程学会1991年年会》应征的 350 多篇稿件中评选出来的。入选的论文，内容涉及化学工程学各分支，选题具有学术价值和应用价值，学术思想新颖，研究方法可靠、先进，成果具有首创性和独创性。显然，由于会议容量和论文集篇幅的限制，还有些质量比较高的论文未能入选。因此，这本论文集，既可看作是近年来我国化学工程学研究成果的精品，也可认为是一个缩影和代表。从本论文集的作者，我高兴地看到，一批理论基础扎实、科研工作训练有素的中青年正在迅速成长。我国化学工程学的发展，是后继有人的，今后必将取得更大的成就。

本论文集的出版，旨在向学术界、技术界和从事化工生产、管理和教育工作的广大科技工作者推荐和交流成果，以期扩大影响，让其发挥更大作用。

谨向对本论文集的出版付出辛勤劳动和给予支持的同志与单位，表示深深的谢意。

张洪沅

1991年11月
于成都科技大学

目 录

化工热力学

1. 含有机溶剂电解质水溶液的热力学模型及溶解度的关联..... 吕亚平 吕秉玲(1)
2. 用DDLC-EOS统一模型关联高压液液平衡..... 张乃文 董学 郑桂花 武广文 郑锡胤(9)
3. 用官能团法估算沸点下的蒸发焓..... 马沛生 许文(23)
4. 液体过热亚稳态极限的研究 I. 纯液体的过热亚稳态极限...史宇文 宋世谟 余国琮(31)
5. 液相扩散系数的测定和无限稀释液相扩散系数的新关联方程..... 陈锦文 张建侯(38)
6. 多孔电极系统非稳态模型数值解..... 孙彦平 王森(45)
7. 高压稠密流体粘度的自由体积模型.....刘洪勤 汪文川 卢焕章(53)
8. 超临界流体相平衡中夹带剂作用的研究..... 张建君 朱美文 于恩平 张泽廷(60)
9. 一个用于计算缔合性和极性流体含依赖温度参数的vdW方程
..... 金彰礼 杨勇 刘昆元 卢焕章(68)
10. 用于极性-非极性和极性-极性体系的修正FLORY模型
.....赵传钧 张常群 迟成友 陆志禹(73)
11. Ar/CH₄体系气液平衡的Monte Carlo模拟.....郭明学 汪文川 卢焕章(77)
12. 醋酸-醋酸乙烯-水缔合物系的相平衡和三相精馏..... 李青松 陈振新 张吉瑞(82)
13. C₄体系气液相平衡研究..... 胡隆胜 童安淦 苏裕光(91)
14. 苯-水体系气液相平衡数据和磷酸-苯-水体系互溶度的测定
..... 涂敏端 赖国长 费德君(98)
15. 维里系数的预测.....蒋登高 张秋红(104)
16. 流体混合物的分子热力学..... 王仁远 时钧(109)
17. UNIFAC模型推算含一元醇-水体系的液体混合物表面张力
.....李志宝 沈式泉 史美仁 时钧(114)
18. 似化学局部组成模型及其应用.....吴雄武 时钧(120)
19. 苯-四氯化碳-正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷三元体系过量焓
.....周旅 张雅明 王延儒 时钧(127)
20. 立方型状态方程用于平衡物性计算的研究..... 徐南平 王延儒 时钧(131)
21. 新的 $(\ln \gamma_1/dx_1)_{x_1 \rightarrow 0}$ 关联式和汽液平衡的预测.....黄德荣 汪绍昆(136)
22. 正构烷烃在5A分子筛上的吸附平衡..... 丁同富 苏云 吴平东(142)
23. Soave状态方程的研究.....王琦 陈庚华 韩世均 Kwong-Chu Chao(148)
24. 加压下气体在液体中的溶解度及固体在超临界流体中的溶解度
..... 何潮洪 侯虞钧 吴兆立(153)
25. 马丁-侯(MH)状态方程使用DDLC混合规则计算高压相平衡... 胡望明 郭锡平 侯虞钧(163)
26. 气提法测定无限稀释活度系数的新扩展.....鲍坚斌 韩世钧(168)
27. 用定标粒子理论建立TBP-稀释剂体系的分子热力学模型
.....李以圭 尚宇星 丛威 陆九芳(172)
28. Soave方程新的混合规则和非对称烃类体系高压汽液平衡的预测.....高光华(176)
29. 应用分子聚集理论计算含盐水溶液的渗透系数和活度系数.....童景山 王少禹(184)

化学反应工程

1. 间异丙基甲苯氧化动力学的研究.....胡德生 仲俭初 冯凯 杜国浩(190)
2. 用磁天平和XRD研究Co/Mo/ γ - Al_2O_3 催化剂中Co的性质
.....王大祥 王嘉福 张继炎 张璠(196)
3. 在铂催化剂上一氧化碳氧化反应多定态特性的研究.....朱建华 廖晖 李绍芬(201)
4. T305氧化锌脱硫剂脱除COS宏观动力学研究.....郭汉贤 王恩过 梁生兆(210)
5. 化学反应工程学的研究现状与发展趋势.....李成岳(221)
6. 乙烯环氧化反应的动态特性与反应器的动态操作
(II)反应器强制动态操作的时间平均特性.....李成岳 苏德新 王静 蒋其友 艾大刚(231)
7. 合成低碳醇催化剂的化学性能与孔结构间相互关系的研究
.....师锦刚 艾大刚 李成岳 柴国璠(237)
8. 氯化钙/甲醇化学热泵体系中反应动力学的研究.....赖海明 孙烈刚 郑丹星 李成岳(242)
9. 硝基苯电解还原反应工程模型.....许文林 刘河洲 丁平 袁渭康(247)
10. 二氧化硫转化的非稳态操作实验研究.....肖文德 袁渭康(254)
11. 自吸式涡轮搅拌桨的性能研究.....李阳 顾戚威 许志美(262)
12. 瞬变应答法研究苯催化氧化的反应机理.....沈瀛坪 吴奕 王霞(268)
13. 苯氧化制顺酐管式反应器浓度震荡效应.....路慧玲 戴迎春 张廉 袁渭康(275)
14. 还原气周期操作制氢工作介质的研究.....梁斌 张璠(281)
15. 气液固搅拌槽的工业放大方法研究.....李定或 吴元欣 丁一刚(286)
16. 滴流床中持液量的研究.....刘继泉 周学林 李建隆(291)
17. 三氯化磷氧化反应的宏观动力学研究.....崔咪芬 乔旭(295)
18. CO气相催化制草酸二乙酯模试研究.....骆有寿 阮慧 潘声云 王庆智 许文松(301)

化工传递过程·分离工程

1. 等离子聚合物表面上实现滴状冷凝的研究.....马学虎 宋永吉 徐敦顺(305)
2. 气液两相界面汽化热阱增强传热的原理及其应用
.....沈自求 徐维勤 相宁生 丁洁 于志加(310)
3. 水平管束沸腾传热增强的机理.....沈自求 贾岫庄 匡国柱 张金昌(319)
4. 反应蒸馏法处理高浓度有机废液.....陈毓琛 周集体 刘敬宾 林载祁(329)
5. 用蒸汽喷嘴实现的短管内的升膜蒸发.....郭雪岩 林载祁 林纪方(338)
6. 利用双镜干涉仪测量对流传热边界层的二维温度分布.....陈海韬 夏生杰(344)
7. 高效填料塔放大新技术的研究.....王树德 兰仁水 张鹏飞 余国琮(348)
8. 新型高效多管塔的研究.....王树德 张鹏飞(360)
9. 填料塔中精馏过程的设计型计算.....许锡恩 国秀梅(364)
10. 多组元多级绝热闪蒸过程的研究及应用.....杜英生 李鑫刚 赵汝文 郑陵 余国琮(377)
11. 精馏塔板上液体流型及传递效率的研究(I).....余国琮 张敏卿 黄洁(382)
12. 非理想多元物系精馏点效率的预测.....宋海华 王忠诚 杨文泉 韩志群 黄洁(387)
13. 固液悬浮搅拌槽的放大及搅拌液体流场的速度分布.....陈树章 何姗姗 张建中(393)

14. 运动气泡近界面的微观动力学及微观传质特性的实验研究... 苗容生 王树檀 余国琮(402)
15. 气液两相逆流状态下金属板波纹填料塔内液体流动分布的研究.....袁孝竟 高瑞昶(408)
16. 汽-液-液三相精馏筛型塔板流体力学性能..... 史季芬 王可安 傅举孚(416)
17. 幂律流体在几种非圆形截面通道中充分发展流动的数值模拟及阻力公式
.....张政 杨晓洪(425)
18. 粗颗粒流化床内气泡特性的测定..... 周游 郭奋 郑冲(431)
19. 三相流化床内质量传递规律和流动域划分.....陈祖茂 郑冲 冯元鼎 张清军(435)
20. 蒸发器中结垢机理研究..... 杨祖荣 Woon-Young Yoon W.J.Frederick(441)
21. 气液鼓泡塔中的液体流动..... 姚柏平 郑冲 傅举孚 张政 Hans Hofmann(450)
22. 碳八芳烃混合物吸附平衡特性的研究.....谷明星 余国琮(456)
23. 吸入式气浮油水分离的动力学模型.....郑远扬 赵朝成(461)
24. 双磁力驱动微分搅拌反应器传质特性的研究.....邓修 朱小韵 王大为 施亚均(469)
25. TBP从氯介质中萃取分离铀的研究..... 江涛 苏元复(477)
26. 溶析结晶法分离对二氯苯的研究..... 乐清华 苏继新 涂晋林(485)
27. 逆流液液萃取过程的前混返混组合模型——液滴尺寸分布的影响
.....朱家文 章寿华 周晓葵 王大为 范先国 苏元复(489)
28. 垂直管道浸取液的连续相流动模型.....李宽宏 谢峰春 涂江宁 黄世钊(496)
29. 支撑液膜浓集金属 Y^{3+} 的研究.....罗贵华 马新胜 施亚钧(503)
30. 酸性溶液中甲醛萃取平衡研究.....陆强 高浩其 冯琴 苏元复(507)
31. 纯气体在非晶态高分子膜内的渗透机理..... 曾作祥 薛为岚 王绍亭(514)
32. 泡沫塔内蛋白质提浓过程的传质研究..... 褚家瑛 柳淑党 马学明 刘义雄 赵艳丽(518)
33. 雾沫夹带对蒸馏塔板效率的影响——汽体完全混合及液体部分混合
.....路秀林 赵培 李玉安(525)
34. 空分精馏系统中最佳氩馏份位置的确定.....刘芙蓉 奚西峰(534)
35. 微粉射流分级运动规律的研究.....张统潮 方苍舟 陈碧英 张皖榕(541)
36. 含不凝性气体冷凝传热总传热速率关联方法..... 马军 邓颂九 王世平(545)
37. 磁性树脂的研究及磁性流化床吸附分离(I).....王忠民 叶振华(553)
38. 沸石-水吸附制冷循环操作参数的研究..... 朱冬生 谭盈科 崔乃瑛(557)
39. 吸附分离葡萄糖果糖相平衡常数总传质系数的测定及数学模型.....李忠 叶振华(563)
40. 连续环状色谱分离技术..... 张会平 黄培泉 叶振华(570)
41. 食用菌远红外冷冻干燥过程的研究.....程江 杨卓如 梅兹云 陈焕钦(581)
42. 胶体毛细管多孔薄层物料干燥静力学研究..... 刘代俊 马克承 石炎福(589)
43. 混合颗粒气-液-固三相半流化床的流体力学特性..... 余华瑞 马亮 石炎福(595)
44. 烃-水系统中分离煤中灰份的研究..... 陈书鑫 夏素兰 曹丽淑 杨雪峰 王煤(602)
45. 气固流化床中物体所受作用力的研究.....张辉 石炎福(612)
46. 下喷式环流反应器气含率及传质系数的研究..... 徐太平 洪大章 黄荣绩(620)
47. 大孔磺酸树脂的表面非均匀性与其含水量的关系..... 戴晓雁 陈静德 王槐三(631)
48. 萃淋树脂法吸附回收山梨酸平衡行为的研究.....杨生俊 苏元复(635)
49. 滴流床中气液传质的研究..... 丁联 李建隆 魏德孚(643)
50. 滴流床中液体流动的随机模型..... 张启波 李建隆 魏德孚(647)
51. 不加支持电解质条件下传递现象电化学测试方法理论研究.....王德耕 朱土亮(653)

52. 甲醇、水二组分动态吸附性能的研究.....刘晓勤 姚虎卿 (661)
53. 计算并流分离塔中轴向分散影响的简捷方法.....吕效平 肖人卓 丁亚军 (667)
54. 液-液-固三相萃取分离菜籽油和脱毒饼粕的研究.....沈式泉 史美仁 (672)
55. 颗粒悬浮态干燥特性数据的测试.....赵崇德 (679)
56. 吸附法脱除液体丙烯中硫的化合物的研究.....董惟平 姚虎卿 (686)
57. NaY分子筛与氯化稀土溶液加压连续交换的研究.....管国锋 姚虎卿 (694)
58. 工业废料浆液在双搅拌釜内吸收低浓SO₂的传质研究.....施耀 谭天恩 (701)
59. 大型MD筛板的模拟研究和板结构的改良.....王维德 俞晓梅 徐崇嗣 (706)
60. 隔膜等电聚焦分离技术及其在高纯度蛋白质制备中的应用
.....丁富新 朱德权 刘铮 袁乃驹 (712)
61. 膜蒸馏热效率的研究.....刘茂林 余立新 蒋维钧 (718)
62. 生物反应器溶氧传质过程的强化.....李琳 丁富新 袁乃驹 (725)
63. 间歇精馏研究(II)——有内部部分冷凝的减压精馏.....金泽俭 段占庭 (732)
64. 超临界CO₂萃取L-脯氨酸的研究.....施立华 赵也平 刘崇义 杨基础 沈忠耀 (738)
65. 传质分离过程统一化研究(I)传质推动力.....段占庭 (744)
66. QH-1新型填料萃取塔轴向混合和传质性能研究.....费维扬 温晓明 房诗宏 (748)
67. 用凝聚函数分析法确定喷动床的基本流体力学参数.....蔡平 董欣然 金涌 俞芷青 (755)
68. 醋酸稀溶液的络合萃取研究.....嫡丽巴哈 杨义燕 戴猷元 (758)

化工系统工程·能源化工

1. 化工操作过程稳态检验及测量数据校正.....李华生 董文葆 袁一 (764)
2. 大型氨厂转化系统的模拟分析与操作条件优化的研究.....张述伟 曾象桢 俞裕国 (771)
3. 气液相平衡数据处理专家系统VLE-EXPT的开发.....俞飞白 高展 荣本光 王静 (776)
4. 换热器网络系统综合与调优.....姚平经 刘传栋 李红艳 许志强 张克铮 袁一 (780)
5. 苯菲尔脱碳系统流程模拟及模糊规划的应用.....都健 俞裕国 (785)
6. 精馏塔开车专家系统的研究.....王保国 许锡恩 (790)
7. 半连续脂肪酸甲酯化过程的操作优化.....周朋 许春建 余国琮 (796)
8. 大型乙烯工厂总能系统的评价与优化.....陈元鹏 郑丹星 蒋楚生 (800)
9. 催化裂化反应一再系统动态模型和模拟.....郑远扬 许国虎 (807)
10. 石油产品设计的导出式类比学习系统模型.....周涵 徐亦方 沈复 李宝东 史忠植 (815)
11. 通用微机流程模拟的主控及资源共享系统.....陈劲松 倪进方 金一弘 (819)
12. LiBr-ZnCl₂-CaBr₂/H₂O体系吸收热泵操作性能的热力学分析.....党洁修 杨景昌 (828)
13. 两液相法净化煤的研究.....寇承平 刘栋昌 饶增科 吴锡芬 (837)
14. 临氢降凝反应器的模拟计算.....杨建利 李建隆 (845)
15. MMA萃取反应过程数学模型的研究.....吕中林 曾崇余 张有衡 (849)
16. 神经网络的功能及其在化工系统中的应用.....沈静珠 陆文平 (854)
17. 新型氨合成塔优化基础上的仿真研究.....金顺星 房德中 (863)
18. 一轴-径向氨反应器及其热回收网络系统程序结构.....房德中 宋青 (868)
19. 工艺过程与换热网络的联合优化.....聂秀荣 李有润 朱建业 (879)

生物化工·食品化工·环境化工

1. 大型气升环流式反应器加置内件的氧传递规律的研究..... 吴捷 胡维兵 冯朴荪 (891)
2. 云芝菌丝体悬浮液的流变特性及在培养过程中的变化..... 贾凌云 冯朴荪 谢健 赵岩 (899)
3. 中空纤维膜光合生物反应器固定藻细胞产生氨气的研究... 王世昌 金曼蓉 D.O.Hall (906)
4. 凝胶萃取分离生化制品——理论和应用研究..... 王宇新 绍文策 王世昌 余国琮 (913)
5. 超滤过程中膜面浓度变化规律的研究..... 王志 黄翠玲 王世昌 (917)
6. 聚丙烯酰胺凝胶及其固定化细胞扩散性能的研究..... 李清彪 陈洪钊 (923)
7. 从发酵液中提取苹果酸的研究..... 王大为 范先国 朱家文 苏元复 (930)
8. 萃取发酵生产乳酸的研究..... 范先国 李友荣 朱家文 王大为 苏元复 (937)
9. 凝胶萃取浓缩分离大分子物质..... 陈先法 施亚钧 (945)
10. 气升式反应器生产 α -淀粉酶的研究..... 晏小平 钟姬玲 王建华 (950)
11. PEG/ K_2PO_4 双水相体系萃取 γ -干扰素的研究..... 丛梅 杨基础 沈忠耀 (956)
12. 草浆造纸黑液制硫酸钠及其 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 分批冷却结晶动力学研究
 —草浆造纸黑液综合利用研究(2)..... 周书天 杨润昌 (962)

附录:书面交流论文目录..... (970)

含有机溶剂电解质水溶液的热力学模型及溶解度的关联

吕亚平 吕秉玲

(大连理工大学化工学院, 大连 116012)

本文在 Pitzer 电解质溶液理论的基础上, 通过对 Pitzer 模型中离子作用参数的修正, 得到了含有机溶剂的电解质水溶液的热力学模型。根据修正模型, 对电解质在混合溶剂中的溶解度进行了关联, 关联结果与实验值非常吻合。

一、模型的建立

根据 Pitzer 模型, 电解质水溶液中某一电解质的活度系数 γ_{MX} 和溶液的渗透系数 ϕ 可以表示为^[1]:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{MX} = & |z_M z_X| f^\gamma + (2v_M/v) \sum_i m_i [B_{Mi} + (\sum_j m_j) C_{Mi} + (v_X/v_M) \theta_{Xi}] \\ & + (2v_X/v) \sum_i m_i [B_{Xi} + (\sum_j m_j) C_{Xi} + (v_M/v_X) \theta_{Mi}] \\ & + \sum_i \sum_j m_i m_j \{ |z_M z_X| B_{ij}^\gamma + v^{-1} [2v_M z_M C_{ij} + v_M \psi_{Mij} + v_X \psi_{Xij}] \} \\ & + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j m_i m_j [(v_X/v) \psi_{Xij} + |z_M z_X| \theta_{ij}^\gamma] \\ & + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j m_i m_j [(v_M/v) \psi_{Mij} + |z_M z_X| \theta_{ij}^\gamma] \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \phi - 1 = & (\sum_i m_i)^{-1} \{ 2If^\gamma + 2 \sum_i \sum_j m_i m_j [B_{ij}^\gamma + \frac{(\sum_k m_k)}{(z_+ z_-)^{1/2}} C_{ij}^\gamma] \\ & + \sum_i \sum_j m_i m_j [\theta_{ij}^\gamma + I \theta_{ij}^\gamma + \sum_k m_k \psi_{kij}] \\ & + \sum_i \sum_j m_i m_j [\theta_{ij}^\gamma + I \theta_{ij}^\gamma + \sum_k m_k \psi_{kij}] \} \end{aligned} \quad (2)$$

式中:

$$f^\gamma = -A^\gamma [I^{1/2}/(1 + bI^{1/2})] \quad (3)$$

$$f^\gamma = -A^\gamma [I^{1/2}/(1 + bI^{1/2}) + (\frac{2}{b}) \ln(1 + bI^{1/2})] \quad (4)$$

$$B_{MX}^0 = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{MX}^{(2)} \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \quad (5)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + (2\beta_{MX}^{(1)}/\alpha_1^2 I)[1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2})\exp(-\alpha_1 I^{1/2})] \\ + (2\beta_{MX}^{(2)}/\alpha_2^2 I)[1 - (1 + \alpha_2 I^{1/2})\exp(-\alpha_2 I^{1/2})] \quad (6)$$

$$B'_{MX} = (2\beta_{MX}^{(1)}/\alpha_1^2 I^2)[-1 + (1 + \alpha_1 I^{1/2} + \frac{1}{2}\alpha_1^2 I)\exp(-\alpha_1 I^{1/2})] \\ + (2\beta_{MX}^{(2)}/\alpha_2^2 I^2)[-1 + (1 + \alpha_2 I^{1/2} + \frac{1}{2}\alpha_2^2 I)\exp(-\alpha_2 I^{1/2})] \quad (7)$$

$$C_{MX} = C_{MX}^0/(2|z_M z_X|^{1/2}) \quad (8)$$

$$A^\circ = \frac{1}{3}(2\pi N_0 d_w/1000)^{1/2}(e^2/DkT)^{3/2} \quad (9)$$

$$\sum_i m_i z_i = \sum_i m_i z_{i0} = \sum_i m_i |z_i| \quad (10)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (11)$$

如果知道了 $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, \beta^{(2)}, C^\circ, \theta, \theta'$ 和 ψ 这些最基本的离子作用参数, 就可以根据这些公式求得电解质溶液的热力学性质。对于含有有机溶剂的电解质水溶液, 我们仍然采用 Pitzer 模型原有的形式, 只对这些离子作用参数进行修正。设 p 为某一离子作用参数, 则修正公式为:

$$p_m = \delta p_w \quad (12)$$

式中 p_m 和 p_w 分别为在混合溶剂中和在水中的离子作用参数; δ 为校正因子, 其表达式为:

$$\delta = 1 + \delta_0 n_m/n_w \quad (13)$$

(13) 式中 n_m 和 n_w 分别为溶液中有有机溶剂和水的 kg 数; δ_0 是与温度和有机溶剂的本性有关的常数。

我们知道, 在电解质水溶液中, 由于水的介电常数很大并且含有氢键, 同时水分子中的氧原子具有孤电子对, 使得水对于离子表现出较强的水化能力, 从而削弱了溶液中离子之间的作用力。在电解质水溶液中加入了解剂化能力较弱的有机溶剂之后离子之间的作用比在水溶液中有所增强, 假定增强的幅度与有机溶剂的量成正比且比例系数为 δ_0 , 就会得式(13)这样的校正因子。

二、溶解度关联原理

为了验证所提出的模型的正确性, 我们采用此模型对电解质在混合溶剂(水+有机溶剂)中的溶解度进行了关联。

设在混合溶剂中某一电解质达到了溶解平衡, 平衡固相为 $M_{v(m)}X_{v(x)}$, 根据相平衡原理, $M_{v(m)}X_{v(x)}$ 在这种溶液中的化学位 $\mu^{(l),m}$ 应该等于纯 $M_{v(m)}X_{v(x)}$ 固体的化学位 $\mu^{(s)}$, 即

$$\mu^{(l),m} = \mu^{(s)} \quad (14)$$

同理在同温同压下为该电解质饱和的水溶液中电解质的化学位 $\mu^{(l),w}$ 也应该等于其固相的化学位, 即

$$\mu^{(l),w} = \mu^{(e)} \quad (15)$$

由(14)、(15)两式可知:

$$\mu^{(l),m} = \mu^{(l),w} \quad (16)$$

上式中的 $\mu^{(l),m}$ 和 $\mu^{(l),w}$ 可分别表示为溶液中电解质活度的函数:

$$\mu^{(l),m} = \mu^{0(l)} + RT \ln a^{(l),m} \quad (17)$$

$$\mu^{(l),w} = \mu^{0(l)} + RT \ln a^{(l),w} \quad (18)$$

根据式(16)~(18)可知,电解质在含有有机溶剂的饱和水溶液中的活度 $a^{(l),m}$ 等于同温同压下在饱和水溶液中的活度 $a^{(l),w}$,即:

$$a^{(l),m} = a^{(l),w} \quad (19)$$

溶液中电解质的活度 $a^{(l)}$ 与其活度系数 γ 的关系为:

$$a^{(l)} = v_M^{m_M} v_X^{m_X} (\gamma m)^{\nu} \quad (20)$$

m 为电解质的质量摩尔浓度。

这样混合溶剂中电解质的溶解度可由下式求出:

$$m_m = \gamma_w m_w / \gamma_m \quad (21)$$

式中 m_w, γ_w 和 m_m, γ_m 分别表示电解质在水和混合溶剂中的溶解度和活度系数。按照 Pitzer 模型^[2]和我们提出的修正模型 γ_w 和 γ_m 可分别由式(22)和(23)计算:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_w = & - |z_M z_X| A^{\phi} [I^{1/2} / (1 + bI^{1/2}) + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2})] \\ & + m_w (2v_M v_X / v) \{ 2\beta_w^{(0)} + (2\beta_w^{(1)} / \alpha_1^2 I) [1 - \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \\ & (1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_1^2 I)] + (2\beta_w^{(2)} / \alpha_2^2 I) [1 - \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \\ & (1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_2^2 I)] \} + m_w^2 \frac{2(v_M v_X)^{3/2}}{v} \cdot \frac{3}{2} C_w^{\phi} \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_m = & - |z_M z_X| A^{\phi} [I^{1/2} / (1 + bI^{1/2}) + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2})] \\ & + m_m (2v_M v_X / v) \{ 2\beta_m^{(0)} + (2\beta_m^{(1)} / \alpha_1^2 I) [1 - \exp(-\alpha_1 I^{1/2}) \\ & (1 + \alpha_1 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_1^2 I)] + (2\beta_m^{(2)} / \alpha_2^2 I) [1 - \exp(-\alpha_2 I^{1/2}) \\ & (1 + \alpha_2 I^{1/2} - \frac{1}{2} \alpha_2^2 I)] \} + m_m^2 \frac{2(v_M v_X)^{3/2}}{v} \cdot \frac{3}{2} C_m^{\phi} \end{aligned} \quad (23)$$

三、结果与讨论

用前述的模型我们对许多混合溶剂—电解质三元体系的溶解度数据进行了关联,得到了比较满意的结果。这里仅列出 $\text{KCl}-\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系和 $\text{KCl}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的关联结果(见表1~表13)。

表 1 0℃下 KCl—CH₃OH—H₂O 体系 ($\delta_0=4.5$)

N ₀		1	2	3	4	5
gCH ₃ OH/100g 溶剂		0	0.79	1.57	3.1	8.76
gKCl/100g 溶液	实验值	22.06	21.74	21.39	20.61	17.84
	计算值	22.06	21.66	21.28	20.54	17.94

表 2 20℃下 KCl—CH₃OH—H₂O 体系 ($\delta_0=3.5$)

N ₀		1	2	3	4	5	6	7
gCH ₃ OH/100g 溶剂		0	9.5	18.7	27.5	37	47	61.5
gKCl/100g 溶液	实验值	25.50	20.93	16.72	13.63	10.05	6.3	3.91
	计算值	25.50	20.93	16.90	13.40	10.07	7.055	3.626

表 3 25℃下 KCl—CH₃OH—H₂O 体系 ($\delta_0=2.5$)

N ₀		1	2	3	4	5	6
gCH ₃ OH/100g 溶剂		0	0.79	1.57	3.1	8.76	10.6
gKCl/100g 溶液	实验值	26.69	26.42	26.01	25.25	22.82	21.8
	计算值	26.69	26.35	26.01	25.35	22.95	22.18

7	8	9	10	11	12	13
11.1	20.11	29.87	30.8	39.93	47.1	50.65
21.4	17.4	13.4	13.2	10	7.85	6.65
21.97	18.30	14.54	14.20	10.98	8.658	7.591

14	15	16	17	18	19	20
59.28	64	69.74	78.1	78.98	80.45	90.04
4.63	3.8	2.74	1.79	1.61	1.48	0.84
5.241	4.119	2.919	1.524	1.403	1.212	0.3089

表 4 0℃下 KCl—C₂H₅OH—H₂O 体系 ($\delta_0=9$)

N ₀		1	2	3	4	5	6	7	8
gC ₂ H ₅ OH/100g 溶剂		0	1	2	4	5	8	10	13
gKCl/100g 溶液	实验值	28.4	27.7	26.7	24.7	23.7	21.2	19.5	16.8
	计算值	28.40	27.07	25.82	23.54	22.50	19.70	18.06	15.89

9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
15	18	20	30	40	50	60	70	80	85
15	12.2	10.9	6.7	4.3	2.8	1.7	1	0.5	0.2
14.60	12.88	11.84	7.758	4.978	3.065	1.761	0.9000	0.3693	0.2011

表 5 5℃下 KCl—C₂H₅OH—H₂O 体系 ($\delta_0=7$)

N ₀		1	2	3	4	5	6
gC ₂ H ₅ OH/100g 溶剂		0	5	8	10	13	15
gKCl/100g 溶剂	实验值	30.05	25.5	22.1	20.1	17.4	15.8
	计算值	30.05	24.61	21.90	20.28	18.08	16.75

7	8	9	10	11	12	13	14	15
18	20	30	40	50	60	70	80	85
13.6	12.4	7.6	4.7	3.3	2.2	1.3	0.6	0.3
14.93	13.82	9.325	6.122	3.836	2.233	1.152	0.4739	0.2583

表 6 10℃下 KCl—C₂H₅OH—H₂O 体系 ($\delta_0=6.8$)

N ₀		1	2	3	4	5	6
gC ₂ H ₅ OH/100g 溶剂		0	5	8	10	13	15
gKCl/100g 溶剂	实验值	31.6	27	23.4	21.4	18.6	16.9
	计算值	31.60	25.89	23.04	21.34	19.30	17.63

7	8	9	10	11	12	13	14	15
18	20	30	40	50	60	70	80	85
14.6	13.4	8.9	5.9	4	2.5	1.5	0.6	0.3
15.72	14.55	9.821	6.447	4.037	2.348	1.209	0.4966	0.2700

表 7 15℃下 KCl—C₂H₅OH—H₂O 体系 ($\delta_0=6.9$)

N ₀		1	2	3	4	5	6	7
gC ₂ H ₅ OH/100g 溶剂		0	2	5	8	10	13	15
gKCl/100g 溶剂	实验值	33.18	30.8	28.5	24	21.9	19.3	17.9
	计算值	33.18	30.53	27.04	24.00	22.19	19.74	18.26

8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
18	20	30	40	50	60	70	80	85	90
16	14.8	10.1	6.9	4.5	2.7	1.3	0.5	0.2	0.1
16.25	15.03	10.08	6.586	4.108	2.380	1.220	0.4988	0.2708	0.1174

表 8 20℃下 KCl—C₂H₅OH—H₂O 体系 (δ₀=5.7)

N ₀		1	2	3	4	5	6	7
gC ₂ H ₅ OH/100g 溶剂		0	5	8	10	13	15	18
gKCl/100g 溶剂	实验值	34.63	30	25.8	23.7	20.8	19.1	16.9
	计算值	34.63	28.85	25.90	24.10	21.65	20.14	18.07

8	9	10	11	12	13	14	15	16
20	30	40	50	60	70	80	85	90
15.5	10.6	7.4	5.3	3.6	2.2	1.1	0.6	0.2
16.80	11.53	7.670	4.855	2.847	1.472	0.6046	0.3285	0.1420

表 9 25℃下 KCl—C₂H₅OH—H₂O 体系 (δ₀=4.2)

N ₀		1	2	3	4	5	6	7	8
gC ₂ H ₅ OH/100g 溶剂		0	1	2	3	4	5	6	7
gKCl/100g 溶剂	实验值	36	34.9	33.9	31.8	31	27.9	26.2	23.8
	计算值	36.00	34.93	33.88	31.89	30.97	28.22	26.53	24.17

9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
15	18	20	30	40	50	60	70	80	85	90	95
22.1	19.8	18.5	13.3	9.4	6.4	3.9	2.2	0.9	0.5	0.2	0.07
22.69	20.61	19.32	13.74	9.441	6.146	3.692	1.949	0.8124	0.4430	0.1917	0.04742

表 10 30℃下 KCl—C₂H₅OH—H₂O 体系 (δ₀=3.6)

N ₀		1	2	3	4	5	6	7
gC ₂ H ₅ OH/100g 溶剂		0	2	5	10	15	20	30
gKCl/100g 溶剂	实验值	38.7	36.4	33.4	29	25.1	21.4	15.6
	计算值	38.70	36.59	33.61	29.10	25.10	21.55	15.55

8	9	10	11	12	13	14
40	50	60	70	80	85	90
11.1	7.5	4.7	2.5	1	0.4	0.1
10.82	7.129	4.328	2.304	0.9656	0.5266	0.2275

表 11 40℃下 KCl—C₂H₅OH—H₂O 体系 ($\delta_0=3.3$)

N _o		1	2	3	4	5	6
gC ₂ H ₅ OH/100g 溶剂		0	2	5	10	15	20
gKCl/100g 溶剂	实验值	42	39.6	35.9	30.8	26.6	23.2
	计算值	42.00	39.77	36.62	31.82	27.53	23.70

7	8	9	10	11	12	13	14	15
30	40	50	60	70	80	85	90	95
17	12.5	8.6	5.4	3	1.3	0.7	0.2	0.1
17.20	12.02	7.956	4.850	2.588	1.085	0.5911	0.2548	0.06239

表 12 50℃下 KCl—C₂H₅OH—H₂O 体系 ($\delta_0=3.8$)

N _o		1	2	3	4	5
gC ₂ H ₅ OH/100g 溶剂		0	5	10	15	20
gKCl/100g 溶剂	实验值	43.01	38.3	30.2	25.3	21.3
	计算值	43.01	36.97	31.74	27.16	23.14

6	7	8	9	10	11	12	13
30	40	50	60	70	80	85	90
15.3	10.7	7.6	5.2	3.4	1.7	1	0.3
16.48	11.33	7.372	4.423	2.325	0.9626	0.5217	0.2237

表 13 60℃下 KCl—C₂H₅OH—H₂O 体系 ($\delta_0=3.4$)

N _o		1	2	3	4	5	6	7	8	9
gC ₂ H ₅ OH/100g 溶剂		0	30	40	50	60	70	80	85	90
gKCl/100g 溶剂	实验值	45.94	16.9	11.7	8.1	5.6	3.6	1.9	1.1	0.4
	计算值	45.94	18.20	12.61	8.280	5.001	2.646	1.098	0.9546	0.2548

从表中的数据可以看出:采用所提出的修正模型关联电解质在混合溶剂中的溶解度是可行的