



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20230100

NaF–Na₃PO₄–H₂O 体系相图与热力学模型

常静宇¹, 周 桓^{1,2}, 杨 洁¹, 郝 晴², 赵 璠², 李 杰²

(1. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要: NaF–Na₃PO₄–H₂O 体系是稀土矿物加工的典型盐水体系, 开发氟、磷回收工艺需要该体系的相图和热力学模型支持。利用等温溶解平衡法测定了 273.15 K、298.15 K、323.15 K 和 348.15 K 的固液相平衡数据, 并基于 eNRTL 模型框架构建了该体系从最低共熔点到 348.15 K 的热力学模型。实验结果表明: NaF–Na₃PO₄–H₂O 体系存在 NaF、Na₃PO₄·12H₂O、Na₃PO₄·8H₂O 和复盐 NaF·2Na₃PO₄·19H₂O 4 个固相物种; 其中复盐在各温度均占据三元体系的主要相区, 磷酸钠水合物的相区极窄, 很难单独成盐, NaF 相区相对较大并随温度升高而增大。热力学模型研究较好地表达了 NaF–H₂O、Na₃PO₄–H₂O 体系的多温离子活度系数、溶液渗透系数、二元体系相图, 获得了盐水作用参数和 6 个固相的热力学数据; 通过对三元体系多温相图数据的有效表达, 获得了盐–盐作用参数和复盐的热力学数据, 在此基础上推测了 NaF–Na₃PO₄–H₂O 体系相图结构, 获得了难以实验测定的 9 个零变量点和 9 条单变量共饱和线, 从而得到了全部固相的平衡相区, 并给出了 NaF–Na₃PO₄–H₂O 体系完整相图, 为更复杂体系的热力学表达以及工业应用提供了参考依据。

关键词: 相平衡; 相图; 热力学模型; NaF–Na₃PO₄–H₂O

中图分类号: O642; X703

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2024)01-0030-12

Phase Diagram and Thermodynamic Model of NaF–Na₃PO₄–H₂O System

CHANG Jingyu¹, ZHOU Huan^{1,2}, YANG Jie¹, HAO Qing², ZHAO Yun², LI Jie²

(1. College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The NaF–Na₃PO₄–H₂O system is a typical brine system for processing rare earth minerals. The phase diagram and thermodynamic model of the system support the development of a fluorine and phosphorus recovery process. In this study, the solid-liquid phase equilibrium data at 273.15 K, 298.15 K, 323.15 K and 348.15 K were determined with the use of the isothermal dissolution equilibrium method, and a thermodynamic model of the system from the lowest cointegration point to 348.15 K was constructed based on the eNRTL model framework. The experimental results showed that the NaF–Na₃PO₄–H₂O system had four solid species, NaF, Na₃PO₄·12H₂O, Na₃PO₄·8H₂O and the double salt NaF·2Na₃PO₄·19H₂O; the double salt occupied the main phase zone of the ternary system at each temperature, the sodium phosphate hydrate had an extremely narrow phase zone which was difficult to salt alone, and the NaF phase zone was relatively large and increased with the increase of temperature. The thermodynamic model study better expressed the multi-temperature ionic activity coefficients, solution permeability coefficients and phase diagrams of the NaF–H₂O and Na₃PO₄–H₂O systems for the binary system, and obtained the brine interaction parameters and thermodynamic data for the six solid phases. It also expressed the multi-temperature phase diagram data for the ternary system, and obtained the brine-salt interaction parameters and thermodynamic data for the complex salts. On this basis, the structure of the phase diagram of the NaF–Na₃PO₄–H₂O system was predicted, and nine zero variation points and nine univariate co-saturation lines, which were difficult to determine experi-

收稿日期: 2023-04-23; 修回日期: 2023-09-08

基金项目: 国家自然科学基金联合基金资助项目(U1707602, U1407204)

作者简介: 常静宇(1998—), 女, 安徽亳州人, 硕士研究生; 通信作者: 周 桓, 教授, zhouhuan@tust.edu.cn

mentally, were also obtained, thus leading to a complete phase diagram of the NaF-Na₃PO₄-H₂O system, which has provided a basis for the thermodynamic expression of more complex systems, as well as industrial applications.

Key words: phase equilibrium; phase diagram; thermodynamic model; NaF-Na₃PO₄-H₂O

引文格式:

常静宇,周桓,杨洁,等. NaF-Na₃PO₄-H₂O体系相图与热力学模型[J]. 天津科技大学学报, 2024, 39(1): 30-41.

CHANG J Y, ZHOU H, YANG J, et al. Phase diagram and thermodynamic model of NaF-Na₃PO₄-H₂O system[J]. Journal of Tianjin university of science & technology, 2024, 39(1): 30-41.

稀土(RE)具有独特的物化性质,在催化剂、陶瓷、玻璃、合金和冶金过程中有着广泛的应用^[1]。稀土元素富含于氟碳铈矿、独居石和磷灰石等矿物中,而阴离子主要有 F⁻、PO₄³⁻和 CO₃²⁻等。稀土矿的加工通常采用酸浸碱溶、碱焙烧和硫酸焙烧等方法^[2-3],经处理后稀土元素转化为 RE₂O₃和 RECl₃。加工过程产生含有 Na⁺、F⁻、PO₄³⁻、OH⁻、CO₃²⁻等组分的卤水^[4]。该卤水的盐类分离,尤其是氟、磷的分离和产品化需要固液相平衡数据和相关热力学模型的支持。本研究收集 Na⁺/F⁻、PO₄³⁻、OH⁻、CO₃²⁻-H₂O体系与氟、磷相关的相平衡数据,汇总在表1中。由表1知:Na₃PO₄-H₂O、NaF-H₂O二元体系的数据^[5-6]较完整,NaF-Na₃PO₄-H₂O^[7-9]三元体系和 NaF-Na₂CO₃-Na₃PO₄-H₂O^[10-11]四元体系有文献报道,但是相平衡数据不完整,且不同文献数据一致性差,有必要结合电解质溶液热力学模型进行溶解度数据一致性评估,构建可靠的相图。

表1 稀土加工卤水体系 Na⁺/F⁻、PO₄³⁻、OH⁻、CO₃²⁻-H₂O及其子体系相图文献汇总

Tab.1 Summary of the phase diagrams of Na⁺/F⁻、PO₄³⁻、OH⁻、CO₃²⁻-H₂O brine system and its subsystems for rare earth processing

体系	温度/℃	来源
NaF-H ₂ O	0,20,25,30,35,40,50,60,80,100	文献[5]
Na ₃ PO ₄ -H ₂ O	0,10,20,25,30,40,50,55,60,65,70,75,80,90,100,110,121,130,140,150,160,180,200,215,216,218,220,230,240,250,300,350	文献[5]、文献[6]
NaF-Na ₃ PO ₄ -H ₂ O	20,25,35,40,45,50,60,75	文献[7]、文献[8]、文献[9]
NaF-Na ₃ PO ₄ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	25,40	文献[10]、文献[11]

应用比较广泛的水盐体系的热力学模型有 Pitzer 类模型^[12-13]、Pitzer-Simonson-Clegg 模型^[14]、eUNIQUAC 模型^[15]、eNRTL 模型^[16-17]和 OLI-MSE 模型^[18-19]等,其中 eNRTL 模型在过程机理和多温表

达方面具有明显的优势^[20]。近年来,一些学者^[20-25]将其拓展并应用于含有 Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、SO₃²⁻、NO₃⁻的多元多温盐湖卤水体系的热力学研究,获得了氯化物型、硫酸镁亚型两类六元体系盐湖卤水相平衡与相图的完整表达。

改进的电解质体系综合热力学模型及其使用已在前期^[23-25]进行了比较详细的研究。本研究以稀土矿加工过程中氟、磷回收工艺的关键体系 NaF-Na₃PO₄-H₂O 为研究对象,通过等温溶解平衡法测定其在 273.15~348.15 K 的相平衡数据;基于改进的 eNRTL 模型构建 NaF-Na₃PO₄-H₂O 体系物性与相平衡的热力学模型,通过二元体系物性数据和二元、三元体系相图数据,获得液相特征参数和固相物种的特征参数,从而建立了 NaF-Na₃PO₄-H₂O 体系模型,并进行了实验数据评估和完整相图结构的预测。

1 热力学模型

1.1 液相的非理想性与液相特征参数

eNRTL 模型^[16]对溶液非理想性的表达考虑了局部构成和长程静电贡献的过剩吉布斯自由能 G^{ex} ,并由此获得摩尔分数活度系数 $\ln \gamma_i$ 方程,即

$$G^{\text{ex}} = G^{\text{ex,lc}} + G^{\text{ex,PDH}} \quad (1)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{lc}} + \ln \gamma_i^{\text{PDH}} \quad (i = w, a, c) \quad (2)$$

式中: $G^{\text{ex,PDH}}$ 为长程静电贡献,通过扩展的 Pitzer-Deby-Hückel (PDH) 方程^[16]进行表达; $G^{\text{ex,lc}}$ 为局部构成贡献,通过 eNRTL 模型中局部组成的离子对之间、离子对与分子之间、分子与分子之间的作用能 G_{ij} 和作用力 τ_{ij} 进行表达^[17]; γ_i 是物种 i 基于摩尔分数的活度系数; w、c、a 分别表示水、阳离子和阴离子。

$$\frac{G^{\text{ex,lc}}}{nRT} = \sum_w n_w \left(\frac{\sum_j X_j G_{jw} \tau_{jw}}{\sum_i X_w G_{iw}} \right) + \sum_c z_c n_c \left(\frac{\sum_{j \neq c} X_j G_{jc} \tau_{jc}}{\sum_{i \neq c} X_c G_{ic}} \right) + \sum_a z_a n_a \left(\frac{\sum_{j \neq a} X_j G_{ja} \tau_{ja}}{\sum_{i \neq a} X_a G_{ia}} \right) \quad (3)$$

$$X_i = |z_i| x_i = |z_i| \left(\frac{n_i}{\sum_j n_j} \right) \quad (i, j = w, a, c) \quad (4)$$

式中: X_i 为有效局部摩尔分数, n_i 和 x_i 分别为组分 i 的物质的量和摩尔分数, z_a 、 z_c 分别为阴、阳离子的电荷数, R 为摩尔气体常数, T 为热力学温度。

式(3)中基于离子组成的组分 i 和 j 的作用能 G_{ij} 与作用力 τ_{ij} 的关系为

$$\tau_{ij} = -\frac{\ln G_{ij}}{\alpha_{ij}} \quad (i, j = w, a, c) \quad (5)$$

式中: α_{ij} 为随机常数, 通常取值为 0.2。

基于离子组分的 G_{ij} 、 τ_{ij} 可利用基于盐对 (I, J) 的 G_{IJ} 、 τ_{IJ} , 通过混合规则 Y_l 转换得到, 即

$$G_{ij} = \sum_l Y_l G_{IJ} \quad (I = w, J = ac, l = a'c', I \neq J; l \neq J \text{ or } l \neq I) \quad (6)$$

$$Y_i = \frac{X_i}{\sum_j X_j} \quad (i, j = a \text{ or } c) \quad (7)$$

基于盐对的 G_{IJ} 和 τ_{IJ} 的关系同样满足方程(5), 并转化为方程(8), 即

$$G_{IJ} = \exp(-\alpha_{IJ} \tau_{IJ}) \quad (8)$$

τ_{IJ} 是盐-水、盐-盐作用参数, 其与温度的关系可通过类 Gibbs-Hemholtz 方程进行表达:

$$\tau_{IJ} = \Delta g_{IJ} - \Delta h_{IJ} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) + \Delta c_{p,IJ} \left(\frac{T_{ref} - T}{T} - \ln \frac{T}{T_{ref}} \right) \quad (9)$$

式中: 表达多温条件下二元相互作用的三参数 Δg_{IJ} 、 Δh_{IJ} 、 $\Delta c_{p,IJ}$ 分别表示吉布斯自由能增量、焓增量和等压摩尔热容增量对组分间交互作用力的贡献, 它们是反映液相特征的液相参数; T_{ref} 是参考热力学温度, 298.15 K。 τ_{IJ} 、 Δg_{IJ} 和 $\Delta c_{p,IJ}$ 无量纲, Δh_{IJ} 单位是 K^{-1} 。

本研究获得的 NaF-Na₃PO₄-H₂O 体系的液相参数见表 2, 其中盐对与水之间的相互作用参数、盐对之间的相互作用参数的获得, 分别详见本文 3.2.1 节和 3.2.2 节。

表 2 NaF-Na₃PO₄-H₂O 体系的液相参数

Tab. 2 Liquid parameters for NaF-Na₃PO₄-H₂O system

组分 i	组分 j	Δg_{IJ}	$\Delta h_{IJ}/K^{-1}$	$\Delta c_{p,IJ}$
(Na ⁺ F ⁻)	H ₂ O	-3.812	-690.3	6.843
(Na ⁺ F ⁻)	(Na ⁺ PO ₄ ³⁻)	2.500	-1 000.0	0.000
(Na ⁺ PO ₄ ³⁻)	H ₂ O	-2.717	-472.8	0.000
(Na ⁺ PO ₄ ³⁻)	(Na ⁺ F ⁻)	0.540	-2 000.0	0.000
H ₂ O	(Na ⁺ F ⁻)	7.558	-492.8	3.752
H ₂ O	(Na ⁺ PO ₄ ³⁻)	5.189	1 541.4	0.000

1.2 固液相平衡与固相特征参数

固液相平衡的准则是固相物种 k 的活度积 $A_{sp,k}$ 等于溶度积 $K_{sp,k}$, 即

$$A_{sp,k} = K_{sp,k} \quad (10)$$

$$A_{sp,k} = \prod_i (x_i^{sat} \gamma_i)^i \quad (i = w, a, c) \quad (11)$$

$$\ln K_{sp,k}(T) = -\frac{\Delta G_k^\ominus(T)}{RT} \quad (12)$$

式中: $A_{sp,k}$ 和 $K_{sp,k}$ 为物种 k 的活度积和溶度积常数; γ_i 为根据式(2)计算的组分 i 的活度系数; $\Delta G_k^\ominus(T)$ 是固相物种 k 溶解为液相物种的吉布斯自由能增量, $\Delta G_k^\ominus(T)$ 的温度依赖性由式(13)的 Gibbs-Hemholtz 方程表达。

$$-\frac{\Delta G_k^\ominus(T)}{RT} = -\frac{\Delta G_k^\ominus(T_{ref})}{RT_{ref}} + \frac{\Delta H_k^\ominus(T_{ref})}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) + \frac{\Delta c_{p,k}^\ominus(T_{ref})}{R} \left(\frac{T_{ref} - T}{T} + \ln \frac{T}{T_{ref}} \right) \quad (13)$$

式中: ΔG_k^\ominus 、 ΔH_k^\ominus 和 $\Delta c_{p,k}^\ominus$ 为标准状态下固相物种 k 溶解时的标准吉布斯自由能增量、焓增量和标准状态比定压热容增量。即

$$\Delta G_k^\ominus(T_{ref}) = \sum_i [v_{i,k} \cdot \Delta_f G_i^\ominus(T_{ref})] - \Delta_f G_k^\ominus(T_{ref}) \quad (i = c, a, w) \quad (14)$$

$$\Delta H_k^\ominus(T_{ref}) = \sum_i [v_{i,k} \cdot \Delta_f H_i^\ominus(T_{ref})] - \Delta_f H_k^\ominus(T_{ref}) \quad (i = c, a, w) \quad (15)$$

$$\Delta c_{p,k}^\ominus(T_{ref}) = \sum_i [v_{i,k} \cdot c_{p,i}^\ominus(T_{ref})] - c_{p,k}^\ominus(T_{ref}) \quad (i = c, a, w) \quad (16)$$

式中: $\Delta_f G_i^\ominus$ 、 $\Delta_f G_k^\ominus$ 、 $\Delta_f H_i^\ominus$ 、 $\Delta_f H_k^\ominus$ 分别为标准状态下液相物种 i 和固相物种 k 的生成吉布斯能和生成焓; $c_{p,i}^\ominus$ 、 $c_{p,k}^\ominus$ 分别为物种 i 和物种 k 的标准态比定压热容; $v_{i,k}$ 为化学计量数。

表 3 和表 4 分别列出了本研究获得的 NaF-Na₃PO₄-H₂O 体系的液相和固相物种的热力学参数。其中液相物种数据详见本文 3.2.1 节, 二元体系固相物种数据详见 3.2.1 节, 三元体系固相物种数据详见 3.2.2 节。

本研究用相对平均偏差表示实验数据与计算数据的不同程度。计算公式为

$$\bar{d}_r = \frac{1}{t} \sum_{i=1}^t \left| \frac{x_{c,i} - x_{exp,i}}{x_{exp,i}} \right| \quad (17)$$

式中: \bar{d}_r 为相对平均偏差, t 为数据点的个数, $x_{c,i}$ 为数据的计算值, $x_{exp,i}$ 为数据的实验值。

表3 Na⁺//F⁻, PO₄³⁻-H₂O体系液相物种参数Tab. 3 Liquid phase parameters for Na⁺//F⁻, PO₄³⁻-H₂O system

编号	液相物种	$\Delta_f G^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)	$c_p(298.15\text{ K}) /$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
1	Na ⁺ [25]	-261.91 ^①	-240.12 ^①	50.03 ^[25]	95.62 ^[25]	-233.41 ^[25]	173.63 ^[25]	98.20 ^[25]	0.53 ^[25]
2	F ⁻	-278.79 ^①	-332.63 ^①	-65.45 ^②	106.70 ^③	106.70 ^③	0.00 ^③	0.00 ^③	0.00 ^③
3	PO ₄ ³⁻	-1 018.70 ^①	-1 277.40 ^①	-527.56 ^②	113 355 ^③	-597 351 ^③	1 179 470 ^③	-833 616 ^③	-1 647.7 ^③
4	H ₂ O ^[23]	-237.13 ^[23]	-285.83 ^[23]	75.37 ^[23]	-203.61 ^[23]	1 523.29 ^[23]	-3 196.41 ^[23]	2 474.46 ^[23]	3.86 ^[23]

注:①离子的热力学常数取自 NBS 表^[26];②本研究中采用的离子和水的 c_p 为 $c_p(T) = c_1 + c_2 t + c_3 t^2 + c_4 t^3 + c_5 t^4$, $t = -T \times 10^{-3}$;③本研究确定的参数。

表4 Na⁺//F⁻, PO₄³⁻-H₂O体系固相物种参数Tab. 4 Solid phase parameters for Na⁺//F⁻, PO₄³⁻-H₂O system

编号	固相物种	$\Delta_f G^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_f H^\ominus /$ (kJ·mol ⁻¹)	$c_p(298.15\text{ K}) /$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	c_1	c_2	c_3
1	NaF	-543.17, -543.49 ^①	-587.67, -573.65 ^①	46.80 ^②	46.26 ^③	9.87 ^③	-2.13 ^③
2	Na ₃ PO ₄	-1 844.29, -1 804.50 ^①	-2 038.81, -1 997.90 ^①	153.47 ^②	153.47 ^③	0.00 ^③	0.00 ^③
3	Na ₃ PO ₄ ·H ₂ O	181.96	-2 056.89	-2 278.03 ^②	424.71 ^③	382.82 ^③	140.50 ^③
4	Na ₃ PO ₄ ·8H ₂ O	308.06	-3 716.47	-4 265.12 ^②	743.44 ^③	408.32 ^③	1 124.00 ^③
5	Na ₃ PO ₄ ·10H ₂ O	344.09	-4 191.56	-4 840.27 ^②	868.90 ^③	450.00 ^③	1 405.00 ^③
6	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	380.12	-4 668.19	-5 445.41 ^②	1 804.73 ^③	1 302.05 ^③	1 686.00 ^③
7	NaF·2Na ₃ PO ₄ ·19H ₂ O	-8 703.25	-10 060.28	1 724.12 ^②	925.46 ^③	2 679.37 ^③	-2.13 ^③
8	冰	181.96	-2 056.89	-2 278.03 ^②	424.71 ^③	382.82 ^③	140.50 ^③

注:①固相物种的热力学数据取自 NBS 表^[26];②固相的 c_p 为 $c_p(T) = c_1 + c_2 T + c_3 T^2 \times 10^5$ ^[24];③最初的数据来自手册,在本研究中根据溶解度数据重新确定。

2 实验

2.1 实验药品与仪器

NaF、Na₃PO₄·12H₂O,分析纯,上海阿拉丁试剂公司。经检测 NaF 和 Na₃PO₄·12H₂O 药品纯度可以直接使用不需要进一步提纯。制备固液混合物和进行化学分析时使用电导率低于 1×10^{-4} S/m、pH 为 6.60 的双去离子水。

固液相平衡实验在 HNY-302 型带恒温水浴的摇床(天津欧诺有限公司,控温精度 ± 0.5 K)上进行,固液平衡容器为 250 mL 耐氟化物腐蚀的聚乙烯塑料瓶。测定中用到的仪器:ICS1100 型离子色谱仪,美国戴安公司;UV2700 型分光光度计、XD-3 型粉末 X 射线衍射仪,日本岛津公司;AL204 型分析天平、InPro 4800i 型 pH 计,瑞士梅特勒-托利多公司。

2.2 实验方法

固液相平衡采用等温溶解平衡法。将 NaF、Na₃PO₄·12H₂O 和水按照预先设计的比例在塑料瓶中混合,制备一系列固液混合物;将塑料瓶置于恒温摇床中,连续摇动至少 7 d,直到固液达到相平衡,液相浓度不再变化为止。达到平衡后停止振荡,恒温静置固液相平衡容器,直到液相完全澄清。用移液管取上清液约 5 mL,用角匙取湿固体样品约 2 g,均用分析天平(精度 0.000 1 g)精确称量,用于定量分析;用角

匙取湿固体样品并用滤纸吸干,用于固相鉴定。

2.3 分析方法

离子组分浓度通过定量化学分析确定。将精确称量的固相、液相样品分别转移并定容到 250 mL 容量瓶中。F⁻ 浓度参照 GB/T 39305—2020《再生水水质 氟、氯、亚硝酸根、硝酸根、硫酸根的测定 离子色谱法》进行测定;PO₄³⁻ 浓度参照 GB/T 11893—1989《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》进行测定。固体物种鉴定采用湿渣法结合粉末 X 射线衍射确定。液相 pH 采用在线 pH 计测定,液体密度用密度瓶法测定。

3 结果与分析

3.1 实验结果

用 NaF 和 Na₃PO₄·12H₂O 配制 4 个系列的固液混合物,分别在 273.15、298.15、323.15、348.15 K 的温度下进行固液相平衡实验,当达到相平衡时,测定相平衡基础数据,包括固相物种、湿固相和液相组成、液体密度和 pH。利用文献[27]中的方法评估各个物理量的不确定度(u),分别为: $u(T) = 0.05$ K, $u(p) = 0.3$ kPa, $u\{w(\text{Na}_3\text{PO}_4)\} = 0.5\%$, $u\{w(\text{NaF})\} = 0.2\%$, $u(\rho) = 0.001$ g/cm³, $u(\text{pH}) = 0.01$ 。各个温度下的相平衡基础数据列在表 5—表 8 中。绘图得到 4 个温度的相图,如图 1—图 4 所示。

表 5 NaF-Na₃PO₄-H₂O 三元体系在 273.15 K 和 101.3 kPa 时的固液相平衡数据

Tab. 5 Solid-liquid phase equilibrium data of NaF-Na₃PO₄-H₂O ternary system at 273.15 K and 101.3 kPa

编号	液相物种质量分数/%			$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	pH	湿固相物种质量分数/%			固相
	NaF	H ₂ O	Na ₃ PO ₄			NaF	H ₂ O	Na ₃ PO ₄	
1 (E ₁)	3.54	96.47	0.00	1.16	7.86	81.20	18.80	0.00	S ₁
2	3.08	96.65	0.27	1.10	9.74	76.23	23.62	0.15	S ₁
3 (A ₁)	2.63	96.83	0.54	1.04	11.61	71.26	20.81	7.93	S ₁ +S ₇
4 (A ₁)	2.53	97.00	0.48	1.04	11.61	54.21	34.24	11.55	S ₁ +S ₇
5 (A ₁)	2.57	96.86	0.56	1.04	11.61	34.74	48.53	16.73	S ₁ +S ₇
6 (A ₁)	2.63	96.91	0.46	1.04	11.61	34.87	59.51	5.61	S ₁ +S ₇
7 (A ₁)	2.63	96.80	0.57	1.04	11.61	28.41	50.37	21.22	S ₁ +S ₇
8 (A ₁)	2.70	96.75	0.55	1.04	11.61	20.01	56.88	23.12	S ₁ +S ₇
9 (A ₁)	2.64	96.80	0.56	1.04	11.61	14.55	57.47	27.98	S ₁ +S ₇
10	2.23	96.84	0.93	1.04	11.67	4.65	65.60	29.76	S ₇
11	1.83	96.88	1.29	1.04	11.72	4.35	66.78	28.87	S ₇
12	1.14	96.33	2.53	1.06	11.92	4.22	63.40	32.38	S ₇
13 (B ₁)	0.45	95.79	3.76	1.07	12.11	2.29	62.70	35.01	S ₆ +S ₇
14 (F ₁)	0.00	95.72	4.28	1.08	12.18	0.00	75.44	24.56	S ₆

注: S₁ 为 NaF, S₆ 为 Na₃PO₄·12H₂O, S₇ 为 NaF·2Na₃PO₄·19H₂O。

表 6 NaF-Na₃PO₄-H₂O 三元体系在 298.15 K 和 101.3 kPa 时的固液相平衡数据

Tab. 6 Solid-liquid phase equilibrium data of NaF-Na₃PO₄-H₂O ternary system at 298.15 K and 101.3 kPa

编号	液相物种质量分数/%			$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	pH	湿固相物种质量分数/%			固相
	NaF	H ₂ O	Na ₃ PO ₄			NaF	H ₂ O	Na ₃ PO ₄	
1 (E ₂)	3.91	96.09	0.00	1.04	7.95	90.17	9.83	0.00	S ₁
2	3.59	95.58	0.82	1.04	9.77	85.17	14.60	0.24	S ₁
3	3.08	95.38	1.54	1.05	11.58	80.16	19.47	0.37	S ₁
4 (A ₂)	2.74	95.24	2.02	1.05	11.58	69.09	22.53	8.39	S ₁ +S ₇
5 (A ₂)	2.75	95.24	2.01	1.05	11.58	58.02	26.88	15.10	S ₁ +S ₇
6 (A ₂)	2.72	95.25	2.03	1.05	12.03	32.15	42.78	25.07	S ₁ +S ₇
7	2.21	95.48	2.30	1.05	12.47	5.28	59.68	35.04	S ₇
8	1.76	95.11	3.13	1.05	12.51	5.21	59.71	35.09	S ₇
9	1.30	94.75	3.95	1.05	12.54	5.13	59.73	35.14	S ₇
10	1.00	94.14	4.85	1.06	12.56	5.20	59.62	35.19	S ₇
11	0.70	93.55	5.75	1.06	12.57	5.27	59.50	35.23	S ₇
12	0.48	92.97	6.55	1.07	12.58	5.53	59.06	35.42	S ₇
13	0.26	92.39	7.35	1.07	12.59	4.79	59.61	35.60	S ₇
14	0.16	91.11	8.73	1.08	12.56	4.27	60.91	34.82	S ₇
15 (B ₂)	0.06	89.87	10.07	1.09	12.53	3.75	62.21	34.04	S ₆ +S ₇
16 (B ₂)	0.06	89.87	10.07	1.11	12.51	1.88	64.86	33.27	S ₆ +S ₇
17 (F ₂)	0.00	87.70	12.33	1.12	12.49	0.00	67.50	32.50	S ₆

注: S₁ 为 NaF, S₆ 为 Na₃PO₄·12H₂O, S₇ 为 NaF·2Na₃PO₄·19H₂O。

表 7 NaF-Na₃PO₄-H₂O 三元体系在 323.15 K 和 101.3 kPa 时的固液相平衡数据

Tab. 7 Solid-liquid phase equilibrium data of NaF-Na₃PO₄-H₂O ternary system at 323.15 K and 101.3 kPa

编号	液相物种质量分数/%			$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	pH	湿固相物种质量分数/%			固相
	NaF	H ₂ O	Na ₃ PO ₄			NaF	H ₂ O	Na ₃ PO ₄	
1 (E ₃)	4.33	95.67	0.00	1.03	7.89	94.23	5.77	0.00	S ₁
2	3.90	95.09	1.01	1.05	9.91	94.46	5.53	0.01	S ₁
3	3.45	94.52	2.02	1.06	11.92	94.69	5.28	0.03	S ₁
4	3.29	94.27	2.43	1.07	12.00	85.69	14.17	0.14	S ₁
5 (A ₃)	3.14	94.03	2.84	1.08	12.08	76.69	13.04	10.27	S ₁ +S ₇
6 (A ₃)	3.14	94.03	2.84	1.08	12.32	60.07	21.76	18.17	S ₁ +S ₇
7 (A ₃)	3.14	94.02	2.84	1.07	12.56	43.45	30.29	26.26	S ₁ +S ₇
8 (A ₃)	3.14	93.96	2.89	1.07	12.58	30.21	38.58	31.21	S ₁ +S ₇
9 (A ₃)	3.15	93.90	2.95	1.07	12.59	18.97	41.88	39.15	S ₁ +S ₇
10	2.71	93.53	3.76	1.07	12.62	5.17	57.62	37.21	S ₇

续表

编号	液相物种质量分数/%			$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	pH	湿固相物种质量分数/%			固相
	NaF	H ₂ O	Na ₃ PO ₄			NaF	H ₂ O	Na ₃ PO ₄	
11	2.27	93.16	4.56	1.07	12.65	5.57	53.15	41.28	S ₇
12	1.83	92.80	5.37	1.08	12.67	5.38	54.29	40.34	S ₇
13	1.39	92.43	6.18	1.08	12.70	5.38	54.62	40.00	S ₇
14	1.17	91.84	7.00	1.08	12.72	5.80	50.65	43.55	S ₇
15	0.94	91.24	7.82	1.09	12.74	5.43	52.88	41.69	S ₇
16	0.67	89.57	9.76	1.10	12.76	5.13	52.61	42.25	S ₇
17	0.40	87.90	11.70	1.11	12.78	4.84	53.04	42.11	S ₇
18	0.27	86.91	12.83	1.15	13.00	5.05	51.77	43.18	S ₇
19	0.14	83.31	16.54	1.19	12.70	4.31	55.23	40.46	S ₇
20(B ₃)	0.02	79.22	20.76	1.23	12.40	2.97	58.28	38.75	S ₇ +S ₆
21(B ₃)	0.03	79.03	20.94	1.25	11.98	2.21	57.82	39.97	S ₇ +S ₆
22(B ₃)	0.02	79.16	20.82	1.26	11.91	1.10	58.24	40.65	S ₇ +S ₆
23(F ₃)	0.00	77.20	22.90	1.28	11.83	0.00	56.67	43.33	S ₆

注: S₁ 为 NaF, S₆ 为 Na₃PO₄·12H₂O, S₇ 为 NaF·2Na₃PO₄·19H₂O。

表 8 NaF-Na₃PO₄-H₂O 三元体系在 348.15 K 和 101.3 kPa 时的固液相平衡数据Tab. 8 Solid-liquid phase equilibrium data of NaF-Na₃PO₄-H₂O ternary system at 348.15 K and 101.3 kPa

编号	液相物种质量分数/%			$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	pH	湿固相物种质量分数/%			固相
	NaF	H ₂ O	Na ₃ PO ₄			NaF	H ₂ O	Na ₃ PO ₄	
1(E ₄)	4.50	95.50	0.00	1.03	7.27	90.30	9.70	0.00	S ₁
2	3.42	93.51	3.07	1.05	11.58	94.47	5.48	0.05	S ₁
3	3.31	93.14	3.56	1.08	11.35	90.22	9.37	0.41	S ₁
4	2.87	91.62	5.52	1.10	11.31	92.06	7.20	0.74	S ₁
5(A ₄)	2.51	90.60	6.89	1.14	11.42	13.76	45.92	40.32	S ₁ +S ₇
6(A ₄)	2.48	90.40	7.12	1.20	11.52	31.44	41.99	26.57	S ₁ +S ₇
7(A ₄)	2.48	90.64	6.89	1.12	11.30	86.36	11.22	2.42	S ₁ +S ₇
8(A ₄)	2.46	90.40	7.14	1.20	11.43	19.45	46.38	34.16	S ₁ +S ₇
9(A ₄)	2.45	90.42	7.13	1.21	11.54	48.42	30.78	20.79	S ₁ +S ₇
10(A ₄)	2.43	90.95	6.62	1.16	11.51	84.70	8.72	6.58	S ₁ +S ₇
11(A ₄)	2.43	90.63	6.95	1.14	11.34	9.40	47.02	43.58	S ₁ +S ₇
12	2.21	89.95	7.83	1.15	11.52	5.38	53.67	40.95	S ₇
13	2.06	89.45	8.49	1.22	11.42	4.60	62.29	33.11	S ₇
14	1.41	86.54	12.05	1.17	11.44	5.17	54.65	40.18	S ₇
15	1.20	85.24	13.57	1.17	11.40	5.31	52.09	42.59	S ₇
16	1.15	84.74	14.11	1.29	11.76	4.63	57.05	38.33	S ₇
17	0.82	82.87	16.30	1.34	11.89	4.50	56.11	39.38	S ₇
18	0.81	82.48	16.71	1.20	11.23	5.30	50.41	44.29	S ₇
19	0.62	79.02	20.36	1.40	11.62	4.14	57.38	38.48	S ₇
20	0.51	78.65	20.83	1.23	11.27	4.42	55.01	40.57	S ₇
21	0.46	76.21	23.33	1.44	11.51	4.14	55.63	40.24	S ₇
22(B ₄)	0.15	71.60	28.25	1.28	11.72	1.20	52.13	46.67	S ₇ +S ₄
23(B ₄)	0.15	71.51	28.34	1.47	11.67	1.85	64.06	34.08	S ₇ +S ₄
24(B ₄)	0.15	71.61	28.25	1.59	11.24	1.15	48.49	50.36	S ₇ +S ₄
25(B ₄)	0.15	71.61	28.25	1.28	11.72	2.27	49.11	48.62	S ₇ +S ₄
26(F ₄)	0.00	64.49	35.51	1.44	11.55	0.00	51.45	48.55	S ₄

注: S₁ 为 NaF, S₄ 为 Na₃PO₄·8H₂O, S₇ 为 NaF·2Na₃PO₄·19H₂O。

在温度较低的 273.15 K、298.15 K 和 323.15 K, 平衡固相为 NaF(S₁)、Na₃PO₄·12H₂O(S₆) 和复盐 NaF·2Na₃PO₄·19H₂O(S₇) 3 种物种。当温度上升到 348.15 K 时, 水合物 Na₃PO₄·12H₂O(S₆) 脱水为 Na₃PO₄·8H₂O(S₄), 而复盐 NaF·2Na₃PO₄·19H₂O(S₇)

没有变化。通过 XRD 图谱的固相鉴定, 判定液相点 A₁₋₃ 和 B₁₋₃、A₄ 和 B₄ 是各温度下的共饱和点。因此, 相图由 E₁₋₄A₁₋₄、A₁₋₄B₁₋₄ 和 B₁₋₄F₁₋₄ 3 条溶解度曲线, E₁₋₄A₁₋₄S₁、A₁₋₄S₂B₁₋₄、B₁₋₄F₁₋₄S₆ 3 个单盐结晶区, 以及 S₁A₁₋₄S₇ 和 S₂B₁₋₄S₆(S₂B₁₋₄S₄) 2 个复盐结晶区构

成,其中高温时 $B_{1-4}F_{1-4}S_6$ 转变为 $B_{1-4}F_{1-4}S_4$ 。

从图 1 可以看出, $\text{NaF} \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ 占据了一个主要相区。 S_6 和 S_7 的共饱和点 B_1 非常接近

$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 饱和的二元点 E_1 , 这意味着 NaF 倾向于与 Na_3PO_4 结合, 形成 $\text{NaF} \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ 。

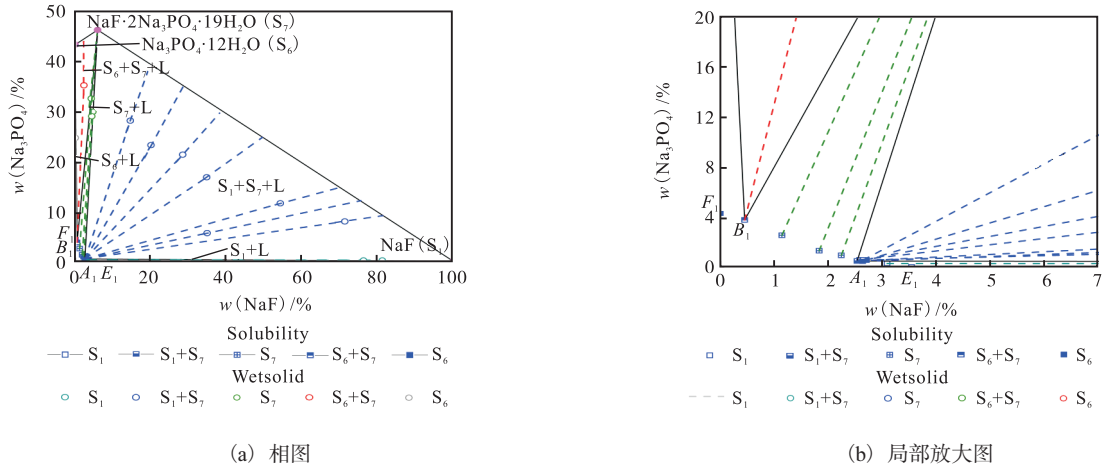


图 1 273.15 K 下 $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系的相图和局部放大图

Fig. 1 Phase diagram and local enlargement of $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ternary system at 273.15 K

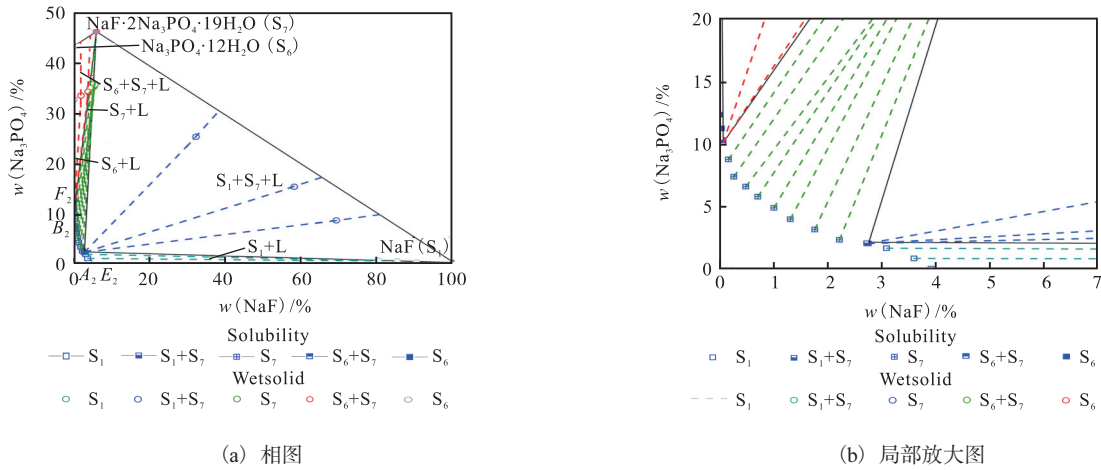


图 2 298.15 K 下 $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系的相图和局部放大图

Fig. 2 Phase diagram and local enlargement of $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ternary system at 298.15 K

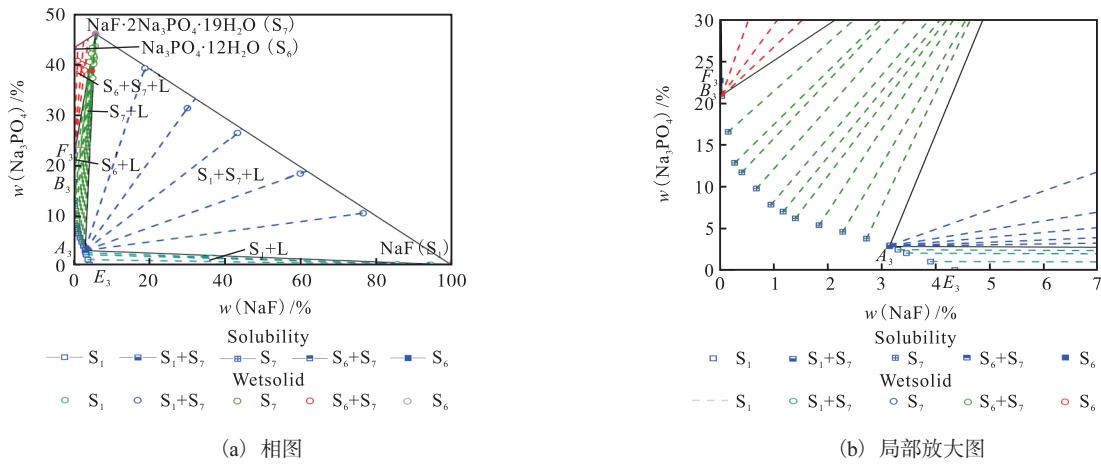


图 3 $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系在 323.15 K 下的相图和局部放大图

Fig. 3 Phase diagram and local enlargement of $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ternary system at 323.15 K

对比图 1—图 4 的相图, 可以发现: (1) Na₃PO₄ 的溶解度很大, 并随温度升高而明显增加, 导致 Na₃PO₄、Na₃PO₄·8H₂O、Na₃PO₄·12H₂O 盐的相区很小, 而 NaF 的溶解度随温度变化不大; (2) 很难通过实验准确测定 Na₃PO₄ 水合物在 NaF 溶液中的转变

温度, Na₃PO₄·12H₂O 在 348.15 K 已脱水转化为 Na₃PO₄·8H₂O, 本研究用模型预测得到了这些水合物脱水的温度; (3) NaF·2Na₃PO₄·19H₂O 始终占据总相区的主要部分, 但其区域会随着温度的升高而减少, 并导致 NaF 相区在高温下的扩大。

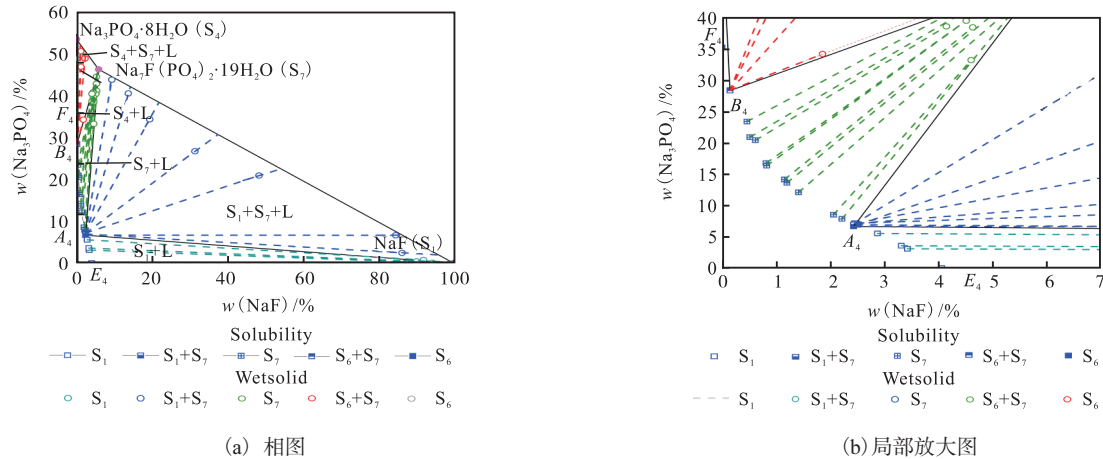


图 4 NaF-Na₃PO₄-H₂O 三元体系在 348.15 K 下的相图和局部放大图

Fig. 4 Phase diagram and local enlargement of NaF-Na₃PO₄-H₂O ternary system at 348.15 K

3.2 模型结果

3.2.1 NaF-H₂O、Na₃PO₄-H₂O 体系

NaF-H₂O、Na₃PO₄-H₂O 体系液相的基础物种参数汇总在表 3 和表 4 中, 这些热力学常数包括标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G^\ominus$ 、标准生成焓 $\Delta_f H^\ominus$ 和等压摩尔热容 c_p , 其中离子的 $\Delta_f G^\ominus$ 和 $\Delta_f H^\ominus$ 采用 NBS 手册数据^[26]。离子热容的温度系数参考了文献[28-29], 并在本研究中进一步优化。

液相特征参数, 即盐对作用参数的温度系数 (Δg_{LJ} 、 Δh_{LJ} 和 $\Delta c_{p,LJ}$) 用液相物性数据 (如活性系数、渗透系数、饱和蒸气压或等压摩尔热容) 得到。对于 NaF-H₂O 和 Na₃PO₄-H₂O 体系, 物性数据见表 9, 液相特征参数 Δg_{LJ} 用 298.15 K 时的离子平均活度系数和溶液渗透系数拟合, Δh_{LJ} 和 $\Delta c_{p,LJ}$ 用多温度的平均活度系数和溶液渗透系数等物性数据拟合。

表 9 NaF-H₂O 和 Na₃PO₄-H₂O 体系的液相物性数据

Tab. 9 Liquid properties of NaF-H₂O and Na₃PO₄-H₂O system

体系	性质	T/K	p/MPa	质量摩尔浓度/(mol·kg ⁻¹)	数据点数目/个	数据来源	\bar{d}_r /%
NaF-H ₂ O	平均活度系数	298.15	0.1	0.1 ~ 1.0	6	文献[28]	0.23
NaF-H ₂ O	平均活度系数	308.15	0.1	0.01 ~ 0.98	10	文献[29]	0.46
Na ₃ PO ₄ -H ₂ O	平均活度系数	298.15 ~ 353.15	0.1	0.3 ~ 27.0	80	文献[30]	4.68
NaF-H ₂ O	渗透系数	298.15	0.1	0.1 ~ 1.0	6	文献[28]	0.08
NaF-H ₂ O	溶解度	298.15 ~ 398.15	—	—	10	文献[5]	0.19
Na ₃ PO ₄ -H ₂ O	溶解度	273.15 ~ 348.15	—	—	12	文献[5]	4.23
Na ₃ PO ₄ -H ₂ O	溶解度	353.15 ~ 623.15	—	—	21	文献[6]	3.98

对 Robinson^[28] 和 Ivett 等^[29] 的 298.15 K、308.15 K 的离子平均活度系数和渗透系数进行拟合的效果如图 5 和图 6 所示, 其平均相对偏差分别为 0.23% 和 0.46%; 对文献[30]的温度为 298.15 ~ 353.15 K、浓度从 0 到饱和的平均活度系数进行拟合的效果如图 7 所示, 计算精度满足要求。由此得到的二元体系的液体特征参数 (Δg_{LJ} 、 Δh_{LJ} 和 $\Delta c_{p,LJ}$) 见表 1。

在获得二元液相特征参数的基础上, 利用式

(6) 一式 (16), 对二元体系溶解度数据 (表 9) 进行分段拟合, 且将 NBS 手册中固相物种热力学数据作为计算初值, 从而重新确定了 NaF-H₂O 体系 1 个固相物种以及 Na₃PO₄-H₂O 体系 5 个固相物种的热力学参数 $\Delta_f G_k^\ominus(T_{ref})$ 、 $\Delta_f H_k^\ominus(T_{ref})$ 和 $\Delta c_{p,k}^\ominus(T)$, 结果列于表 4。NaF 是 NaF-H₂O 体系的唯一固相, 拟合的溶解度曲线与文献[5]的数据非常吻合, 如图 8 所示, 其相对平均偏差仅为 0.19%。

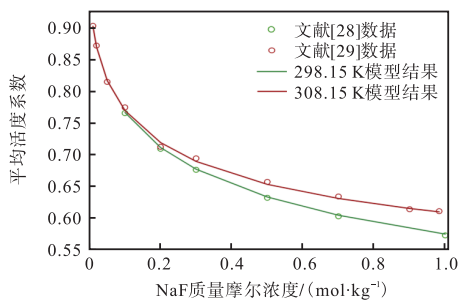


图5 298.15 ~ 308.15 K时 NaF(aq)的平均离子活度系数的文献数据(点)和模型计算结果(曲线)的比较
Fig. 5 Comparison of the literature data (points) and model calculated results (curve) for average ionic activity coefficients of NaF(aq) at 298.15-308.15 K

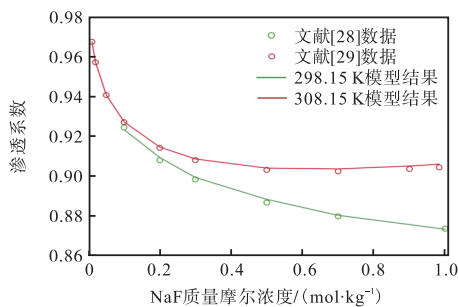


图6 NaF(aq)在 298.15 ~ 308.15 K的实验数据和模型计算结果之间的渗透系数的比较
Fig. 6 Comparison osmotic coefficients between experimental data and model calculated results of NaF(aq) at 298.15-308.15 K

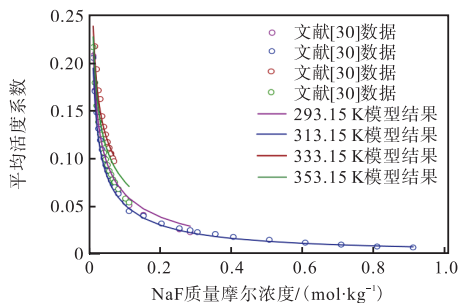


图7 298.15 ~ 353.15 K时 Na₃PO₄(aq)的平均离子活度系数的文献数据(点)和模型计算结果(曲线)的比较
Fig. 7 Comparison of the literature data (points) and model calculated results (curve) for average ionic activity coefficients of Na₃PO₄(aq) at 298.15-353.15 K

Na₃PO₄-H₂O 体系相图数据有文献[5]和文献[6]的 2 组溶解度数据, 涉及 Na₃PO₄、Na₃PO₄·H₂O、Na₃PO₄·8H₂O、Na₃PO₄·10H₂O 和 Na₃PO₄·12H₂O 5 个固相物种。分别对这 5 个固相物种进行拟合, 结果如图 9 所示, P₁—P₅ 依次为冰、Na₃PO₄·12H₂O、Na₃PO₄·10H₂O、Na₃PO₄·8H₂O、Na₃PO₄·H₂O、Na₃PO₄ 之间的共饱和点, 5 个盐溶解度的平均相对误差依次

为 4.93%、2.01%、1.14%、2.57%和 5.77%, 所得液相和固相参数(见表 2、表 4)比较好地表达了磷酸钠 271.68 ~ 623.15 K 全温度区间的溶解度。由此估算了 Na₃PO₄-H₂O 体系的 5 个零变量点温度, 包括最低熔点和不同水合物的转变点, 结果列于表 10。

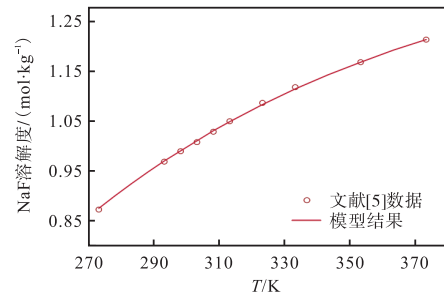


图8 NaF-H₂O 二元体系在 273.15 ~ 373.15 K 温度范围内的溶解度模拟曲线
Fig. 8 Solubility simulation curve and local enlarged diagram of NaF-H₂O binary system at the temperature range from 273.15 to 373.15 K

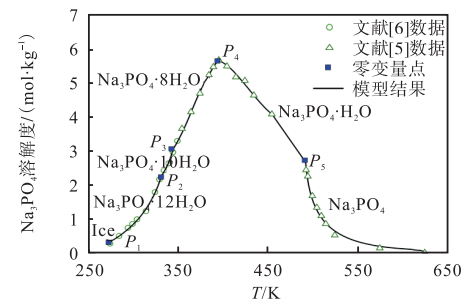


图9 Na₃PO₄-H₂O 二元体系在 273.15 ~ 623.15 K 温度范围内的溶解度模拟曲线
Fig. 9 Solubility simulation curve and local enlarged diagram of Na₃PO₄-H₂O binary system at the temperature range from 273.15 to 623.15 K

表 10 NaF-H₂O, Na₃PO₄-H₂O 二元体系和 NaF-Na₃PO₄-H₂O 三元体系的零变量点
Tab. 10 Invariant points of NaF-H₂O, Na₃PO₄-H₂O binary and NaF-Na₃PO₄-H₂O ternary system

数据点	共饱和和固相	零变量点液相组成/(mol·kg ⁻¹)		
		点温度/K	NaF	Na ₃ PO ₄
P ₁	冰+Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	271.68	0.00	0.31
P ₂	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O+Na ₃ PO ₄ ·10H ₂ O	329.94	0.00	2.27
P ₃	Na ₃ PO ₄ ·10H ₂ O+Na ₃ PO ₄ ·8H ₂ O	341.46	0.00	3.05
P ₄	Na ₃ PO ₄ ·8H ₂ O+Na ₃ PO ₄ ·H ₂ O	392.68	0.00	5.65
P ₅	Na ₃ PO ₄ ·H ₂ O+Na ₃ PO ₄	489.81	0.00	2.67
P ₆	冰+NaF+NaF·2Na ₃ PO ₄ ·19H ₂ O	270.67	0.83	0.01
P ₇	冰+Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O+NaF·2Na ₃ PO ₄ ·19H ₂ O	271.67	0.00	0.31
P ₈	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O+Na ₃ PO ₄ ·10H ₂ O+NaF·2Na ₃ PO ₄ ·19H ₂ O	330.03	0.03	2.30
P ₉	Na ₃ PO ₄ ·10H ₂ O+Na ₃ PO ₄ ·8H ₂ O+NaF·2Na ₃ PO ₄ ·19H ₂ O	342.04	0.04	3.18

3.2.2 NaF-Na₃PO₄-H₂O 体系

通常采用拟合已知二元体系固相在三元体系的溶解度获得三元体系的盐对间相互作用参数 τ_{ij} 。在 NaF-Na₃PO₄-H₂O 体系中, 复盐 NaF·2Na₃PO₄·19H₂O 在实验温度范围内占据了主要的相区, Na₃PO₄ 水合物的相区非常小, NaF 或 Na₃PO₄ 水合物单独饱和的实验点非常少。溶解度数据少会导致液相特征参数的误差大。因此, 本研究将三元体系盐对作用参数与复盐的物种参数同时进行拟合, 具体如下:

(1) 赋初值: 复盐 NaF·2Na₃PO₄·19H₂O 的热力学数据 $\Delta_f G_k^\ominus(T_{\text{ref}})$ 、 $\Delta_f H_k^\ominus(T_{\text{ref}})$ 和 $\Delta c_{p,k}(T)$ 用二元体系固相 NaF(S₁)、Na₃PO₄·8H₂O(S₄) 和 Na₃PO₄·12H₂O(S₆) 的热力学数据估算, 即 $S_1+S_4+S_6+(S_6-S_4)/2$; 液相盐对 [Na⁺Cl⁻] 和 [Na⁺SO₄²⁻] 相互作用参数 Δg_{ij} 和 Δg_{ji} 的初值只为 0。(2) 用 298.15 K 三元体系实验测定共饱和点数据, 拟合 Δg_{ij} 和 Δg_{ji} 。(3) 利用三元体系复盐溶解度数据拟合复盐的 $\Delta_f G^\ominus$ 。(4) 以相对误差最小为目标, 重复(2)(3)计算, 得到 Δg_{ij} 、 Δg_{ji} 和复盐的 $\Delta_f G^\ominus$, 并得到共饱和点的计算值。(5) 利用本研究得到的 273.15、323.15、348.15 K 所有溶解度数据, 盐对相互作用参数的温度系数 (Δh_{ij} 、 Δh_{ji} 、 $\Delta c_{p,ij}$ 、 $\Delta c_{p,ji}$) 和复盐生成焓 $\Delta_f H^\ominus$, 同时对(4)确定的 Δg_{ij} 和 $\Delta_f G^\ominus$ 进一步优化。优化所得盐对作用参数和复盐 NaF·2Na₃PO₄·19H₂O 的物种参数分别列入表 1 和表 3。298.15 K 和 348.15 K 的数据拟合效果如图 10 所示 [图 10(a) 的 A₂、B₂、E₂、F₂ 和图 10(b) 的 A₄、B₄、E₄、F₄ 分别为表 6、表 8 中共饱和点和边界点的计算值], 全部 4 个温度的模拟效果如图 11 所示。

研究发现, 本文模型很好地表达了 NaF-Na₃PO₄-H₂O 体系在温度 273.15~348.15 K 范围的固液相平衡规律。计算结果与本文实验结果相吻合, 在全温度范围内 3 个盐 (NaF、Na₃PO₄·12H₂O 和 NaF·2Na₃PO₄·19H₂O) 溶解度计算值与实验值的平均相对偏差分别为 3.84%、3.63% 和 2.32%, 说明本实验测定数据具有热力学一致性。使用文献[8]中 298.15 K 的溶解度数据 [图 10(a)], 无法与多温溶解度数据进行热力学一致性表达。文献[9]在 348.15 K NaF-Na₃PO₄-H₂O 溶解度数据与本文的趋势大体一致, 但在 NaF 高浓度区域, 文献[9]出现了明显偏差, 其在 348.15 K 溶解度数据报告为 1.2561 mol/kg, 远远偏离了图 8 给出的 NaF 溶解度随温度变化趋势线, 由此判定文献[9]的数据存在误差较大。

3.2.3 NaF-Na₃PO₄-H₂O 体系完整相图预测

鉴于模型和参数, 基本表达了 NaF-Na₃PO₄-H₂O 体系溶解平衡规律, 由此: (1) 计算等温共饱和点, 列入实验数据表中; (2) 预测 NaF-Na₃PO₄-H₂O 体系有 9 个零变量点, 结果列入表 10; (3) 推演 NaF-Na₃PO₄-H₂O 体系从最低共熔点 348.15 K 的完整三维相图, 见图 11; (4) 给出 NaF-Na₃PO₄-H₂O 体系多温相图见图 12。

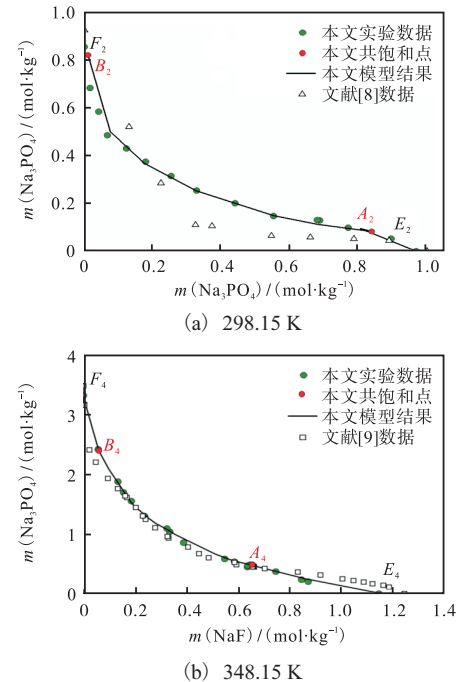


图 10 Na⁺//F⁻, PO₄³⁻-H₂O 三元体系在 298.15 K 和 348.15 K 的溶解度曲线与文献数据的比较

Fig. 10 Comparison of solubility curves of Na⁺//F⁻, PO₄³⁻-H₂O ternary system at 298.15 K and 348.15 K with literature data

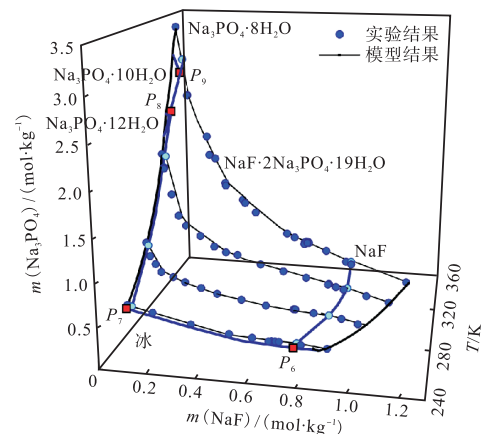


图 11 Na⁺//F⁻, PO₄³⁻-H₂O 体系在最低共熔点至 348.15 K 温度范围内的完整相图

Fig. 11 Complete phase diagram of Na⁺//F⁻, PO₄³⁻-H₂O system at temperature range from the lowest cointegration point to 348.15 K

完整相图涉及 6 个固相物种的双变量曲面、9 条单变量共饱和线 (S_1 +冰、 S_1 + S_7 、 S_7 +冰、 S_6 +冰、 S_6 + S_5 、 S_5 + S_4 、 S_6 + S_7 、 S_5 + S_7 、 S_4 + S_7)，以及二元、三元体系共 9 个零变量点。复盐相区在全部温度下占据主要相区，磷酸钠水合物相区很窄，也就是不容易单独分离，NaF 有较大的单盐相区并随温度升高而扩大，有利于 NaF 的单盐分离。

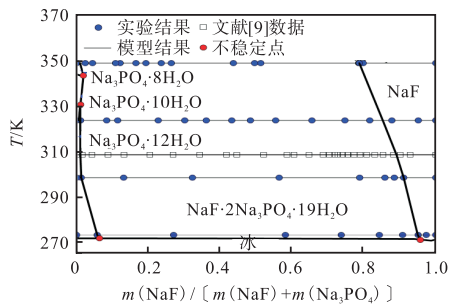


图 12 Na^+/F^- 、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系多温相图

Fig. 12 Polythermal phase diagram of Na^+/F^- 、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{H}_2\text{O}$ system

4 结 论

$\text{NaF}-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 是稀土矿物加工过程涉及的重要体系。为给稀土加工过程卤水的氟、磷资源回收工艺开发提供基础数据和热力学模型，本研究测定了 $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系在 273.15 K、298.15 K、323.15 K 和 348.15 K 的相图数据，并以 eNRTL 模型为基础建立从最低共熔点到 348.15 K 温度范围的综合热力学模型，构建了三元体系的完整结构相图。

实验研究发现 $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系中存在 NaF、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和复盐 $\text{NaF} \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ 4 个固相物种。其中 Na_3PO_4 易于结合 NaF 形成复盐 $\text{NaF} \cdot 2\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ ，复盐在三元体系中占据主要的相区，磷酸盐水合物的相区很小，不容易分离，而 NaF 相区随温度升高而增大。

热力学研究确定了 2 个二元体系和 1 个三元体系的溶液特性参数和 7 个固相物种的热力学参数，获得了多温综合热力学模型。该模型合理地表达了 $\text{NaF}-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 二元体系、 $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系的溶解度数据；获得了二元体系的 5 个零变量点和三元体系的 4 个零变量点等关键数据；预测了 $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系相图的完整结构；获得了这个三元体系固相物种在实验所及温度范围内固液平衡的完整相区，为更复杂体系的热力学表达以及工业应用提供了参考依据。

参考文献:

- [1] SCHULZ K J, DEYOUNG J H, SEAL R R, et al. Critical mineral resources of the United States: economic and environmental geology and prospects for future supply[M]. Virginia: U. S. Geological Survey, 2017.
- [2] DUTTA T, KIM K H, UCHIMIYA M, et al. Global demand for rare earth resources and strategies for green mining[J]. Environmental research, 2016, 150(1): 182-190.
- [3] 李良才. 稀土提取及分离[M]. 赤峰: 内蒙古科学技术出版社, 2011: 205-231.
- [4] 闫余俊, 李梅, 张栋梁, 等. 钠碱焙烧分解混合型稀土精矿工艺中稀土与氟磷的强化分离研究[J]. 中国稀土学报, 2017, 35(4): 494-500.
- [5] SILCOCK H L, STEPHEN H, STEPHEN T. Solubilities of inorganic and organic compounds vol. 1: binary systems[M]. London: Pergamon Press, 1963: 107-121.
- [6] SCHROEDER W C, BERK A A, GABRIEL A. Solubility equilibria of sodium sulfate at temperatures from 150 to 350°. III. Effect of sodium hydroxide and sodium phosphate[J]. Journal of the American chemical society, 1937, 59(10): 1783-1790.
- [7] 黄兰, 李梅, 刘兴宇, 等. $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系在 293.1 K 和 323.15 K 的相平衡研究[J]. 盐科学与化工, 2019, 48(11): 20-23.
- [8] 卢子钰, 柳召刚, 吴锦绣, 等. 298.15、318.15 和 333.15 K 下 $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡[J]. 化学工程, 2022, 50(10): 30-35.
- [9] LI H X, GUO L J, LUO L, et al. Solid-liquid phase diagram of the ternary system $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ at 308.15, 323.15 and 348.15 K[J]. Journal of chemical & engineering data, 2023, 68(3): 757-768.
- [10] HAO Q, ZHOU H, ZHANG M L, et al. Phase equilibria and phase diagrams of Na^+/F^- , CO_3^{2-} , $\text{PO}_4^{3-}-\text{H}_2\text{O}$ quaternary and subsystems at 313.15 K[J]. Journal of chemical & engineering data, 2021, 66(10): 3706-3712.
- [11] 卢子钰, 刘永刚, 马瑞峰, 等. 四元体系 Na^+/F^- , CO_3^{2-} , $\text{PO}_4^{3-}-\text{H}_2\text{O}$ 的相平衡研究[J]. 中国稀土学报, 2022, 40(6): 1098-1106.
- [12] PITZER K S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations[J]. The journal of physical chemistry, 1973, 77(2): 268-277.
- [13] CLEGG S L, PITZER K S. Thermodynamics of multi-component, miscible, ionic solutions: generalized equa-

- tions for symmetrical electrolytes[J]. The journal of physical chemistry, 1992, 96(8): 3513-3520.
- [14] LI D D, ZENG D W, YIN X, et al. Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. IV. Thermodynamic framework and program implementation for multicomponent systems[J]. Calphad, 2020, 71: 101806.
- [15] THOMSEN K. Modeling electrolyte solutions with the extended universal quasichemical (UNIQUAC) model [J]. Pure and applied chemistry, 2005, 77(3): 531-542.
- [16] CHEN C C, BRITT H I, BOSTON J F, et al. Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems[J]. AIChE Journal, 1982, 28(4): 588-596.
- [17] CHEN C C, EVANS L B. A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems[J]. AIChE Journal, 1986, 32(3): 444-454.
- [18] WANG P, SPRINGER R D, ANDERKO A, et al. Modeling phase equilibria and speciation in mixed-solvent electrolyte systems[J]. Fluid phase equilibria, 2004, 222: 11-17.
- [19] WANG P, ANDERKO A, SPRINGER R D, et al. Modeling phase equilibria and speciation in mixed-solvent electrolyte systems: II. Liquid-liquid equilibria and properties of associating electrolyte solutions[J]. Journal of molecular liquids, 2006, 125(1): 37-44.
- [20] TANVEER S, CHEN C C. Molecular thermodynamic modeling of aqueous Na⁺-K⁺-Mg²⁺-Ca²⁺-SO₄²⁻ quinary system[J]. Fluid phase equilibria, 2019, 491: 77-87.
- [21] CHEN T Y, HONARPARVAR S, REIBLE D, et al. Thermodynamic modeling of calcium carbonate scale precipitation: aqueous Na⁺-Ca²⁺-Cl⁻-HCO₃⁻-CO₃²⁻-CO₂ system[J]. Fluid phase equilibria, 2022, 552: 113263.
- [22] HONARPARVAR S, SARAVI S H, REIBLE D, et al. Comprehensive thermodynamic modeling of saline water with electrolyte NRTL model: a study of aqueous Sr²⁺-Na⁺-Cl⁻-SO₄²⁻ quaternary system[J]. Fluid phase equilibria, 2018, 470: 221-231.
- [23] ZHOU H, GU X, DAI Y, et al. Thermodynamic modeling and phase diagram prediction of salt lake brine systems. I. Aqueous Mg²⁺-Ca²⁺-Cl⁻ binary and ternary systems[J]. Chinese journal of chemical engineering, 2020, 28(9): 2391-2408.
- [24] ZHOU H, WU P, LI W X, et al. Thermodynamic modeling and phase diagram prediction of salt lake brine systems II. Aqueous Li⁺-Na⁺-K⁺-SO₄²⁻ and its subsystems [J]. Chinese journal of chemical engineering, 2021, 34: 134-149.
- [25] 王星帆, 周桓, 周阔, 等. 硝酸盐型卤水体系的综合热力学模型与多温相图预测[J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(10): 3175-3186.
- [26] WAGMAN D D, EVANS W H, PARKER V B, et al. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units[J]. Journal of physical and chemical reference data, 1982, 11(2): 371.
- [27] 吴阿富. 化学定量分析[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2002.
- [28] ROBINSON R A. The activity coefficients of sodium and potassium fluorides at 25° from isopiestic vapor pressure measurements[J]. Journal of the American chemical society, 1941, 63(2): 628-629.
- [29] IVETT R W, VRIES T D. The lead amalgam-lead fluoride electrode and thermodynamic properties of aqueous sodium fluoride solutions[J]. Journal of the American chemical society, 1941, 63(10): 2821-2825.
- [30] EL GUENDOUI M, ABOUFARIS M. Comparative study of sodium phosphate and sodium sulfate in aqueous solutions at (298.15 to 353.15) K[J]. Journal of chemical & engineering data, 2015, 60(8): 2308-2319.

责任编辑: 周建军