

KI/LiCl/LiBr-水-乙醇三元体系电导率特性研究

徐士鸣^{*1,2}, 刘欢¹, 吴曦¹, 吴德兵¹, 张红军¹, 陈顺全², 陈静²

(1. 大连理工大学 能源与动力学院 海洋能源利用与节能教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024;
2. 广州中国科学院先进技术研究所 广东省膜材料与膜分离重点实验室, 广东 广州 511458)

摘要: 基于逆向电渗析原理的热-电转换循环要求工作溶液有较强的导电性和尽可能低的热分离能耗. 因此利用低汽化热的乙醇部分替代高汽化热的水来降低电解质溶液热分离过程的能耗. 为了了解不同电解质在电解质+乙醇+水三元体系中的电导率特性, 应用电导率仪在 20~40 °C 测定了 KI、LiCl 与 LiBr 分别在水与乙醇质量比为 2:8 和 3:7 的溶剂中不同浓度下的电导率, 讨论了温度、浓度、溶剂组成对电解质溶液电导率的影响. 结果表明: 在测试范围内, 电解质溶液的电导率随浓度、温度的升高而增加, 而且溶液浓度越高, 温度对其电导率的影响越大; 不同温度条件下同一溶液体系的电导率随浓度变化趋势相同; 增加溶剂中水的比例会显著地提高电解质溶液电导率.

关键词: 电导率; 乙醇; 水; 温度; 浓度

中图分类号: TQ150.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.7511/dllgxb201701004

0 引言

对低品位热能最直接并高效的利用方式是将其转换为电能. 当前, 国内外广泛研究并取得一定应用的低品位热-电转换技术是有机朗肯循环发电技术^[1], 其能量转换路径为热能—机械能—电能. 但该技术还存在诸多问题而难以推广应用. 为此本课题组提出一种基于逆向电渗析原理的, 通过溶液浓差变化实现的热能—化学势能—电能转换的新方法^[2], 该热-电转换循环由溶液热分离部分与逆向电渗析电池(reverse electro-dialysis cells, 简称 REDCs)部分组成, 分别实现热能—化学势能与化学势能—电能的转换. NaCl 水溶液因其良好的导电性能已作为工作溶液广泛应用于 REDCs 研究中^[3-5], 但在热-电转换循环系统中, 水的高汽化热性质会增加热分离过程的能耗, 直接降低热-电转换效率. 因此, 需要寻找能同时满足热分离过程热力学特性与 REDCs 电转换过程电化学特性的工作溶液替代 NaCl 水溶液, 实现热-电转换循环的高效运行.

乙醇作为溶剂, 与水相比, 具有沸点低、汽化

热小的特点, 溶解与离解电解质能力弱于水但优于其他有机溶剂. 在综合考虑汽化热、溶剂溶质互溶能力、导电性能、沸点与黏度等因素并经过大量筛选实验后, 初步选定质量比为 2:8 和 3:7 的水/乙醇溶液与 KI、LiCl 与 LiBr 3 种电解质分别作为组成工作溶液的溶剂与溶质, 并在实验范围内分析浓度、温度以及溶剂组成对电解质溶液电导率的影响. 考虑到 REDCs 内部离子交换膜的稳定性和耐受性, 在第一阶段, 仅对 20~40 °C 的溶液电导率特性进行研究.

有关溶液电导率的研究成果已有很多. Chen 等^[6]在 25~50 °C 测定了 LiBr、LiCl 与 LiNO₃ 在乙醇等醇类中浓度小于 0.08 mol/L 时的电导率, 讨论了稀溶液电导率与浓度、温度的关系并推算各溶液体系的极限摩尔电导率. 近些年来, 离子液体溶液电导率的研究受到重视. Duan 等^[7]测定了 3 种离子液体在不同溶剂体系中的电导率并分析了溶剂(水与乙醇)、温度以及浓度等因素对溶液电导率的影响. Cao 等^[8]通过实验在 20~50 °C 获得了离子液体[(OH)²C₂pi][C₂CO₂]在水和乙醇

收稿日期: 2016-05-26; 修回日期: 2016-11-11.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51606024); 中国博士后科学基金资助项目(2016M591427); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(DUT15RC(3)054); 广东省膜材料与膜分离重点实验室开放课题资助项目(GIAT2016061404).

作者简介: 徐士鸣^{*}(1957-), 男, 教授, E-mail: xsming@dlut.edu.cn.

中浓度从 0.05 mol/kg 至 3 mol/kg 的较为密集的电导率数据。

不同于离子液体可以与溶剂以任意比例混合,固体电解质在溶剂中的溶解度是有限的,因此,对高浓度体系的电解质溶液电导率研究较少。Maeda 等^[9]在 0.1~400 MPa 范围内测量了 NH_4Cl 与 NH_4NO_3 在不同比例的乙醇/水二元溶剂中溶解后较高浓度下的电导率,但由于测量的浓度点较少,无法系统分析各种因素对溶液电导率的影响。综上可知,目前电解质-水-乙醇体系的电导率研究以分析低浓度溶液电导率规律及推算极限摩尔电导率为主,对于高浓度溶液电导率及其影响因素研究则少见报道。

本文基于所建立的溶液电导率综合测试系统,在 20~40 °C 对 KI 、 LiCl 与 LiBr 分别在水与乙醇质量比为 2:8 和 3:7 的二元溶剂中的溶液电导率进行测量,得到 6 个溶液体系从低浓度至高浓度的电导率数据,为热-电转换循环系统内工作介质选取研究提供基础数据与理论参考。

1 实验部分

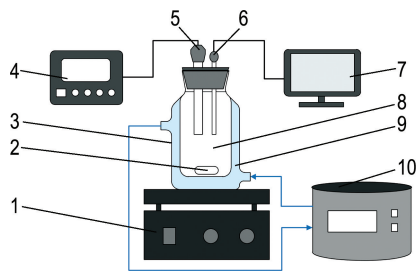
1.1 试剂与仪器

KI (分析纯,天津大茂化学); LiCl (分析纯,天津大茂化学); LiBr (分析纯,天津大茂化学);无水乙醇(分析纯,天津光复科技);去离子水(大连化学物理研究所)。 KI 、 LiCl 与 LiBr 使用前在干燥箱中进行 2 h/150 °C 干燥处理,去离子水与无水乙醇直接使用。

电导率仪及耐腐蚀电极(梅特勒-托利多);磁力搅拌器(天津欧诺仪);电子分析天平(奥豪斯);精密热电偶(天津中环仪表);自制隔层溶解釜;自制精密恒温槽。

1.2 实验过程

溶液电导率测量装置如图 1 所示。使用电子分析天平称量电解质、乙醇和水,配制已知质量摩尔浓度的待测溶液。将自制精密恒温槽与自制隔层溶解釜相连,恒温槽中的恒温水通过保温良好的软管通入溶解釜隔层,确保溶解釜中溶液在设定温度保持恒温。溶解釜置于磁力搅拌器上,通过磁转子的转动加速溶质的溶解并使得溶液均匀。电导率仪在使用前经标准溶液校准,待溶解釜内溶质完全溶解并静置后,测量溶解釜内电解质溶液的电导率,连续 3 次测量电导率数值不变则认为数据有效,记录数据。



1 磁力搅拌器;2 磁转子;3 溶解釜;4 电导率仪;5 电极;6 热电偶;7 温度采集系统;8 电解质溶液;9 恒温水;10 恒温槽

图 1 溶液电导率测量装置

Fig. 1 The apparatus for solution conductivity measurement

1.3 误差及不确定度分析^[10-11]

1.3.1 电导率误差分析 测量误差数学模型为

$$\Delta X = X_e + X_t + X_c$$

式中: ΔX 为电导率误差; X_e 为电导率仪重复测量误差; X_t 为体系温度误差; X_c 为标准溶液标定误差。

1.3.2 标准不确定度评定 电导率测量过程中的不确定度由以下 3 个分量决定。

(1) 重复测量引入的不确定度分量

$$u(X_e) = S_{\max} / \sqrt{3}$$

实验标准差:

$$S_j = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / (n-1)}$$

式中: $S_{\max}$ 为实验标准差最大值; S_j 为单次标定实验标准差; X_i 为第 i 次测量电导率值; $\bar{X}$ 为 n 次测量电导率平均值; n 为测量次数。

每天实验前取标准溶液在实验温度条件下连续测量电导率 10 次,计算实验标准差,取最大值计算标准不确定度。

(2) 温度引入的不确定度分量

$$u(X_t) = x_r \times \alpha \times \Delta t / \sqrt{3}$$

温度系数:

$$\alpha = \frac{x - x_r}{x_r(t - t_r)} \times 100\%$$

式中: x 为温度 t 时的电导率; x_r 为参考温度 t_r 时的电导率,本文选用参考温度为 25 °C,标准溶液标定电导率 12.88 mS/cm; Δt 为体系温度的准确度,综合考虑恒温槽温度波动与传感器的精确性,本实验体系的温度准确度高于 0.3 °C。

(3) 标准溶液标定所引入的不确定度分量

$$u(X_c) = x_r \times u / \sqrt{3}$$

其中 u 为标准溶液相对误差,取±0.33%.

1.3.3 合成标准不确定度 $u(X_e)$ 、 $u(X_t)$ 与 $u(X_c)$ 彼此独立,合成不确定度计算公式为

$$u(\Delta X) = \left[\left(\frac{\partial \Delta X}{\partial X_e} \right)^2 \cdot u^2(X_e) + \left(\frac{\partial \Delta X}{\partial X_t} \right)^2 \cdot u^2(X_t) + \left(\frac{\partial \Delta X}{\partial X_c} \right)^2 \cdot u^2(X_c) \right]^{1/2}$$

1.3.4 不确定度计算 各实验温度对应不确定度分量及合成不确定度数值见表 1.

表 1 不同温度下的标准不确定度

Tab.1 Standard uncertainty at different temperatures				
温度/℃	$u(X_e)/$ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$u(X_t)/$ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$u(X_c)/$ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$u(\Delta X)/$ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
20	3.2	−38.1	22.2	44.2
30	2.4	−38.9	26.9	47.3
40	2.8	−39.8	31.8	51.0

1.4 方法验证

正式实验前,对 18℃ 的 NaCl 水溶液电导率^[12]进行测量并与兰氏化学手册数据^[13]比较,测量值与文献值如图 2 所示,平均相对误差为 2.32%,证明本文实验获得的电导率数据可用于工程计算.

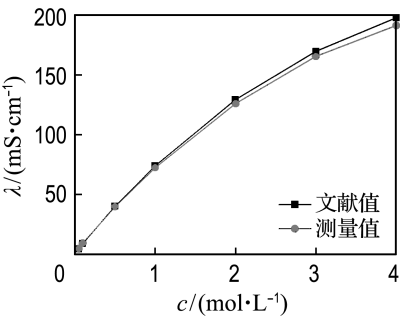


图 2 18℃ 时 NaCl 水溶液电导率测量值与文献值对比

Fig.2 Comparison of literature conductivity and measured conductivity of NaCl aqueous solution at 18℃

2 结果与分析

2.1 电解质溶液电导率随浓度变化关系

图 3 给出 20℃ 时 3 种电解质分别在水/乙醇(2:8)体系中不同浓度下的电导率,以此为例分析溶液电导率随浓度变化规律.由图 3 可见,在测量浓度范围内,KI、LiCl 与 LiBr 溶液电导率均随浓度升高而增加.

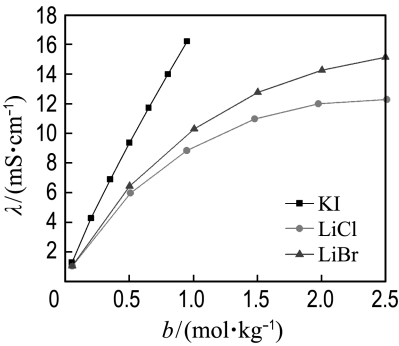


图 3 20℃ 时 KI/LiCl/LiBr-水/乙醇(2:8)溶液体系的电导率

Fig.3 The conductivity of KI/LiCl/LiBr-water / ethanol (2:8) solutions at 20℃

在溶液中,溶剂的作用是充当连续介质,为自由离子提供运动空间.自由离子迁移率由溶液中自由离子数量与迁移速度共同决定,自由离子迁移率的高低直接关系到溶液导电能力的强弱.而离子缔合与离子溶剂化是影响溶液中自由离子数量的重要因素.卜耶隆在其提出的离子缔合理论中指出,两个带不同电荷的离子彼此接近到某一临界距离使它们之间的库仑吸引力大于热运动能时,它们就形成缔合的新单元.离子溶剂化是指溶剂中的极化分子附着在溶质分子或离子周围的过程,这一方面减少了溶液中溶剂分子的数目,使离子运动介质减少;另一方面增大了离子体积,使自由离子的运动空间变小,异电荷间距减小,缔合离子对增加^[14].

当电解质浓度较低时,溶剂分子数量多,溶质离子间距离较大,离子间库仑吸引力较弱,离子缔合倾向小,且离子溶剂化的影响也可以忽略,所以溶液电导率随浓度升高显著增加.但随着溶液中电解质浓度的持续升高,离子溶剂化开始产生影响.此时溶质离解度(非缔合离子对占溶质分子总数的比例)虽然减小,但由于溶质较多,溶液中自由离子数目仍在增加,故溶液电导率随电解质浓度升高会继续增加.但不同溶液的电导率增加趋势不同, KI 溶液电导率随浓度的升高线性增加, LiCl 溶液与 LiBr 溶液的电导率增加速度随着溶液浓度的升高持续放缓^[15].

由图 3 还可看出,在同种溶剂中,相同温度、浓度下,3 种电解质溶液电导率由高到低的顺序为 KI 溶液、LiBr 溶液、LiCl 溶液.随着电解质浓度升高,KI 在溶液中很快就达到饱和,电导率不再增加.而 LiCl 与 LiBr 还可在溶液中继续溶解并电离,但 LiBr 溶液的电导率始终高于 LiCl 溶

液的电导率.

2.2 电解质溶液电导率随温度变化关系

由图 4~6 可知,对于同一溶液体系,不同温度条件下混合溶液电导率随浓度变化的趋势相同;任意浓度溶液的电导率均随温度升高而增加,且溶液浓度越高,电导率受温度影响越大.

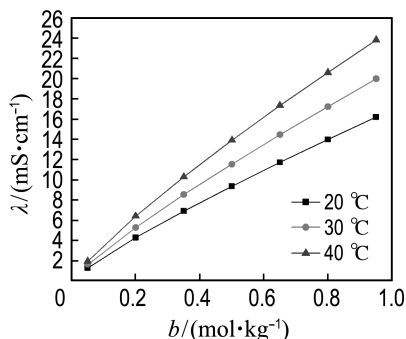


图 4 不同温度下 KI-水/乙醇(2:8)溶液体系的电导率

Fig. 4 The conductivity of KI-water / ethanol (2:8) solution at different temperatures

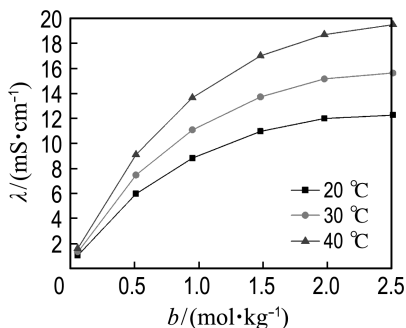


图 5 不同温度下 LiCl-水/乙醇(2:8)溶液体系的电导率

Fig. 5 The conductivity of LiCl-water / ethanol (2:8) solution at different temperatures

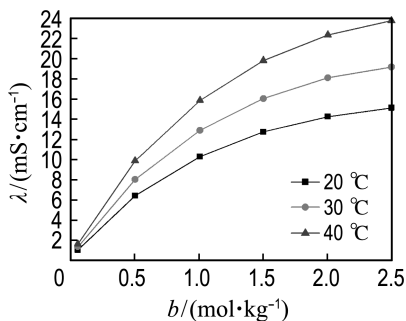


图 6 不同温度下 LiBr-水/乙醇(2:8)溶液体系的电导率

Fig. 6 The conductivity of LiBr-water / ethanol (2:8) solution at different temperatures

温度从两个方面影响着溶液的导电能力.随着温度升高,溶液中自由离子热运动加剧,热运动的加剧不仅使缔合离子对的热运动能大于静电吸引力,促进了缔合离子对解聚,增加了溶液中的自由离子数目,还增大了自由离子的迁移速度,这大大增加了溶液中自由离子迁移率,因而溶液电导率表现为随温度升高而增加.

当溶液中电解质浓度较低时,电导率随温度升高增加不明显.随着溶液中电解质浓度升高,电导率随温度升高的增加幅度增大.原因在于在浓度较低的溶液中,即使温度的升高会加快溶液中自由离子的运动,但是因为其数目增加有限,溶液导电能力也无法大幅度提升^[16];随着溶液中电解质浓度增大,自由离子数目与缔合离子对增多,温度升高会较大程度地增加溶液中自由离子的数目并加快其迁移速度^[17].所以,在电解质浓度较高的溶液中,电导率随温度升高增幅较大.

2.3 水对电解质电离的促进作用

图 7 给出了 KI、LiCl 和 LiBr 3 种电解质在不同配比的水/乙醇(2:8 与 3:7)体系中的电导率随电解质浓度的变化情况.分析图 7 可知,溶质种类与浓度相同时,以质量比为 3:7 的水/乙醇混合液为溶剂的三元溶液体系的电导率要高于以质量比为 2:8 的水/乙醇混合液为溶剂的三元溶液体系的电导率.这是因为高介电常数的溶剂能大大降低离子晶体中正负离子间的静电吸引力^[18],使其更容易溶解并离解.由于离子间的静电吸引力与溶剂的介电常数成反比,对于溶质种类与浓度一定的体系,溶剂介电常数越高,溶质溶解度越大,溶液中自由离子数目越多,溶液电导率

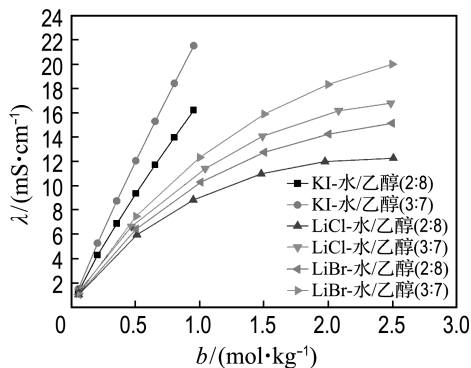


图 7 20 °C 时 KI/LiCl/LiBr 在不同配比水/乙醇(2:8 与 3:7)溶液体系中的电导率

Fig. 7 The conductivity of KI/LiCl/LiBr-water / ethanol (2:8 and 3:7) solutions at 20 °C

越高. 在本文实验温度范围(20~40 ℃)内,水的介电常数(80.18~73.15)远大于乙醇(25.67~22.05),且溶剂介电常数随水的比例增大而升高^[19]. 因此,溶质种类与浓度相同时,以质量比为3:7的水/乙醇混合液为溶剂的溶液体系电导率较高.

3 结 论

(1)KI 溶液电导率随其浓度的升高呈线性增加趋势,LiCl 溶液与 LiBr 溶液电导率亦随浓度的升高而增加,但电导率增加速率随着溶液中电解质浓度的升高而逐渐趋缓.

(2)同一溶液体系中,不同温度条件下的电导率随电解质浓度的变化趋势相同. 电导率随温度升高而增加,且溶液中电解质浓度越高,电导率增加的幅度越大.

(3)在水/乙醇混合溶剂体系中增加水的比例会促进电解质在溶剂中的电离程度,溶液电导率会有显著提高.

参考文献:

- [1] SINGH D V, PEDERSEN E. A review of waste heat recovery technologies for maritime applications [J]. **Energy Conversion and Management**, 2016, **111**(1):315-328.
- [2] 徐士鸣,吴 曦,吴德兵. 一种新型低品位热能发电方法及装置:201510694726.4[P]. 2015-10-21. XU Shiming, WU Xi, WU Debing. A novel method and device of low grade thermal energy power generation: 201510694726.4 [P]. 2015-10-21. (in Chinese)
- [3] VERMAAS D A, GULER E, SAAKES M, *et al.* Theoretical power density from salinity gradients using reverse electrodialysis [J]. **Energy Procedia**, 2012, **20**:170-184.
- [4] DANIILIDIS A, VERMAAS D A, HERBER R A. Experimentally obtainable energy from mixing river water, seawater or brines with reverse electrodialysis [J]. **Renewable Energy**, 2014, **64**(2):123-131.
- [5] TEDESCO M, CIPOLLINA A, TAMBURINI A, *et al.* A simulation tool for analysis and design of reverse electrodialysis using concentrated brines [J]. **Chemical Engineering Research and Design**, 2015, **93**(1):441-456.
- [6] CHEN Hong, WANG Lisheng, JIANG Bo, *et al.*

Measurements of conductivity for low concentration strong-electrolytes in organic solvents (I) LiBr, LiCl, and LiNO₃ in alcohols [J]. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2012, **20**(5):1024-1033.

- [7] DUAN Erhong, GUAN Yanan, GUO Bin, *et al.* Effects of water and ethanol on the electrical conductivity of caprolactam tetrabutyl ammonium halide ionic liquids [J]. **Journal of Molecular Liquids**, 2013, **178**(2):1-4.
- [8] CAO Qi, LU Xiaoxing, WU Xi, *et al.* Density, viscosity, and conductivity of binary mixtures of the ionic liquid N-(2-hydroxyethyl) piperazinium propionate with water, methanol, or ethanol [J]. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 2015, **60**(3):455-463.
- [9] MAEDA K, MAENO K, FUKUI K, *et al.* Electrical conductivity of aqueous ethanol solutions containing ammonium salts under high pressure at 298 K [J]. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 2013, **58**(2):264-270.
- [10] 郑宗寅,吴惠英. 电导率仪检定装置测量结果的不确定度评定[J]. 科技创新导报, 2009, **78**(32):56-57. ZHENG Zongyin, WU Huiying. Evaluation of uncertainty in measurement for fiducial error of indication of conductivity meter verification device [J]. **Science and Technology Innovation Herald**, 2009, **78**(32):56-57. (in Chinese)
- [11] 吴石林,张 玘. 误差分析与数据处理[M]. 北京:清华大学出版社, 2010. WU Shilin, ZHANG Qi. **Error Analysis and Data Processing** [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2010. (in Chinese)
- [12] NAYAR K G, SHARQAWY M H, BANCHIK L D, *et al.* Thermophysical properties of seawater: A review and new correlations that include pressure dependence [J]. **Desalination**, 2016, **390**(15):1-24.
- [13] DEAN J A. **Lange's Handbook of Chemistry** [M]. New York: McGraw-Hill, 1998.
- [14] 黄子卿. 电解质溶液理论导论[M]. 北京:科学出版社, 1983. HUANG Ziqing. **An Introduction to the Theory of Electrolyte Solutions** [M]. Beijing: Science Press, 1983. (in Chinese)
- [15] 李以圭,陆九芳. 电解质溶液理论[M]. 北京:清华大学出版社, 2005. LI Yigui, LU Jiufang. **The Theory of Electrolyte**

- Solutions** [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2005. (in Chinese)
- [16] 陈丽梅, 程敏熙, 肖晓芳, 等. 盐溶液电导率与浓度和温度的关系测量[J]. 实验室研究与探索, 2010, **29**(5):39-42.
CHEN Limei, CHENG Minxi, XIAO Xiaofang, *et al.* Measurement of the relationship between conductivity of salt solution and concentration and temperature [J]. **Research and Exploration in Laboratory**, 2010, **29**(5):39-42. (in Chinese)
- [17] 刘卫国. 电导率测定中的离子束缚[J]. 工业安全与环保, 2009, **35**(10):15-17.
LIU Weiguo. Ionic binding in the measurment of electrical conductivity [J]. **Industrial Safety and Environmental Protection**, 2009, **35**(10):15-17. (in Chinese)
- [18] 沈 青. 分子酸碱化学[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 2012.
SHEN Qing. **Molecular Acid-Base Chemistry** [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Literature Publishing House, 2012. (in Chinese)
- [19] 姜 波, 王利生, 李弥昇. NaBr, NaCl 和 KBr 在几种有机溶剂中活度系数的测定[J]. 化学工业与工程, 2011, **28**(3):25-32.
JIANG Bo, WANG Lisheng, LI Miyi. Activity coefficient measurement of NaBr, NaCl and KBr in selected organic solvents [J]. **Chemical Industry and Engineering**, 2011, **28**(3):25-32. (in Chinese)

Study of conductivity characteristics of ternary solutions KI/LiCl/LiBr-water-ethanol

XU Shiming^{*1,2}, LIU Huan¹, WU Xi¹, WU Debing¹, ZHANG Hongjun¹,
CHEN Shunquan², CHEN Jing²

(1. Key Laboratory of Ocean Energy Utilization and Energy Conservation of Ministry of Education, School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2. Guangdong Key Laboratory of Membrane Material and Membrane Separation, Guangzhou Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 511458, China)

Abstract: Both strong electrical conductivity and low heat separation energy consumption are required for the working solution of thermoelectric conversion cycle based on reverse electrodialysis theory. Ethanol with low heat of vaporization is partially substituted for water with high heat of vaporization to reduce the energy consumption during heat separation of electrolyte solution. In order to understand the conductivity characteristics of different electrolytes in electrolyte-ethanol-water ternary solutions, at temperature range of 20-40 °C, a conductivity meter is applied to determine the conductivities of KI, LiCl and LiBr in mixed water/ethanol solvents with mass ratio of 2 : 8 and 3 : 7 at different concentrations. The effects of concentration, temperature and solvent composition on conductivity are discussed. It is shown that in the measured range, the conductivity of electrolyte solution increases with increasing temperature and concentration, and the higher the concentration is, the greater the effect of temperature on conductivity is. For the same solution, the variation tendency of conductivity with concentration is similar at different temperatures, and the increased mass ratio of water in solvent significantly enhances the conductivity of electrolyte solution.

Key words: conductivity; ethanol; water; temperature; concentration