

青海一里平盐湖卤水 Li-Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O 体系 25 °C 时渗透系数、活度系数和饱和度的预测*

姚 燕 宋彭生 张 契

(中国科学院盐湖研究所西安二部 西安 710043)

提要 将 Pitzer 离子作用模型的应用扩展到中国富含锂的一里平盐湖卤水 Li-Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O 体系,综合 1990—1997 年作者对该体系的含锂三元次级体系 25 °C 时的活度系数和渗透系数的研究结果和文献数据,给出了该体系的 Pitzer 离子作用模型参数;计算了溶解平衡常数;预测了青海一里平盐湖晶间卤水中离子和盐的活度系数、卤水的渗透系数、水活度、蒸汽压以及盐类的饱和度;揭示了卤水在蒸发和稀释过程中上述热力学性质随离子强度变化的规律,用离子强度与盐类饱和度的关联图 ($I-\ln(K'/K)$ 图)分析了该卤水的析盐顺序。计算结果表明,一里平盐湖晶间卤水在 25 °C 时只有石盐饱和,与野外观测结果相一致;用参数化的 Pitzer 离子作用模型预测该卤水多组分体系的热力学性质和溶解平衡是可行的。

关键词 盐湖卤水 Pitzer 离子作用参数 饱和度 预测

学科分类号 P734.3

Pitzer 离子作用模型已成功的应用于海水体系的热力学性质和溶解度的预测 (Pitzer, 1991; Harvie *et al.*, 1984), 在国内已应用于盐湖含锂多组分体系的溶解度关系理论计算 (Song, 1987), 预测盐湖不含锂的多组分体系中石盐的饱和度¹⁾, 而应用该模型对富含锂的多组分天然盐湖卤水体系的热力学性质及其在蒸发和稀释过程中变化规律的预测研究国内外均未有报道。本文将 Pitzer 离子作用模型的应用扩展到盐湖卤水 Li-Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O 体系, 并对 25 °C 时卤水的渗透系数、活度系数和盐类的饱和度进行了预测。这一研究对建立我国盐湖化学模型及其应用具有重要意义。

1 预测的理论基础

1.1 Pitzer 离子作用模型

采用 Pitzer 离子作用模型的单独离子活度系数和溶液渗透系数方程 (Pitzer, 1991;

* 国家自然科学基金资助项目, 29471031 号。姚燕, 女, 出生于 1945 年 8 月, 研究员, E-mail: yanyao@pub.xa-onlin.sn.cn

1) 王庆忠, 宋彭生, 1995. 察尔汗盐湖首采区晶间卤水石盐饱和度的研究. 中国海洋湖沼和海洋化学学会学术研讨会论文集, 18—19

收稿日期: 1996-10-28, 收修改稿日期: 1998-08-15

Harvie *et al.*, 1984) 预测盐湖卤水的渗透系数和组分的活度系数。模型中电解质的 Pitzer 参数和混合作用参数通常是由拟合二元和含同离子三元体系的电动势、等压和溶解度实验数据获得的。对于 Li-Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O 体系的 Pitzer 作用模型混合参数, 除含锂离子的参数外, 在文献 Harvie 等 (1984) 中均可得到。作者曾用电动势法和等压法测定了 25℃ 时 LiCl-MgCl₂-H₂O (姚燕等, 1992; 王瑞陵等, 1993a)、Li₂SO₄-MgSO₄-H₂O (张忠等, 1993)、LiCl-Li₂SO₄-H₂O (王瑞陵等, 1993b; Yao *et al.*, 1995) 和 LiCl-KCl-H₂O (姚燕等, 1992) 等体系电解质的活度系数或溶液渗透系数, 通过数学处理获得了含锂离子的 Pitzer 混合作用参数。本文所用的参数, 拟和的标准偏差在离子强度 $I < 10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围内均小于 0.01。计算中使用的参数见文献¹⁾Pitzer, 1991; 张忠等, 1993; 王瑞陵等, 1993a, b; Yao *et al.*, 1995。

1.2 计算公式

本文采用的其它计算公式如下:

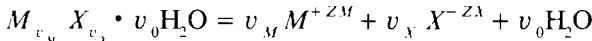
$$\text{水活度} \quad \ln \alpha_{\text{H}_2\text{O}} = -M_{\text{H}_2\text{O}} \Phi \Sigma v_i m_i / 1000 \quad (1)$$

$$\text{水蒸汽压} \quad \ln \alpha_{\text{H}_2\text{O}} = \ln(p/p^\circ) + B_2(T)(p - p^\circ) / RT \quad (2)$$

其中 p° 为纯水的饱和蒸汽压, $B_2(T)$ 为第二维里系数, 它是温度的函数, 可由公式直接计算, 也可由一系列已知的与温度对应的 $B_2(T)$ 数据拟合的方程得到 (Pitzer, 1991)。

1.3 溶解平衡判据

根据溶解平衡计算的基本原理, 盐类在溶液中的溶解度可由已知的溶解平衡常数计算得到, 也可由此来判断水溶液中哪种组分达到饱和。对于有固定组成的水合固相 $M_{v_M} X_{v_X} \cdot v_0 \text{H}_2\text{O}$, 溶解反应式为:



在一定温度压力下, 对于上述溶解反应的平衡常数 K 可由下式给出:

$$\ln K = \mu_s^0 / RT - (v_M \mu_M^0 + v_X \mu_X^0 + v_0 \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0) / RT \quad (3)$$

这里 μ_s^0 、 μ_M^0 、 μ_X^0 、 $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0$ 分别为标准状态时固相、水溶液中阳、阴离子团和水的化学势, 对于水溶液中的离子和电解质取任意温度压力下假设的 1 m 理想溶液为标准态, 对固相和溶剂取一定温度压力下的纯相作为标准态。若以活度或摩尔浓度表示, 溶解反应的平衡常数 K 可以表示为:

$$\begin{aligned} \ln K &= v_M \ln \alpha_M + v_X \ln \alpha_X + v_0 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= v_M \ln(m_M \gamma_M) + v_X \ln(m_X \gamma_X) + v_0 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned} \quad (4)$$

这里 α_M 、 α_X 、 m_M 、 m_X 、 γ_M 、 γ_X 分别表示阳离子和阴离子在水溶液中的活度、质量摩尔浓度和活度系数, $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ 是溶剂水的活度。按式 (5) 计算天然盐湖卤水的实际活度积的自然对数 $\ln K'$:

$$\ln K' = v_M \ln(m_M \gamma_M) + v_X \ln(m_X \gamma_X) + v_0 \ln \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5)$$

其中 α_M 、 α_X 、 m_M 、 m_X 、 γ_M 、 γ_X 、 $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ 可由上述给定的离子相互作用参数, 用 Pitzer 方程和公式 (1) 计算。 K' 、 K 为水溶液中盐类的饱和度, 本文以它的自然对数 $\ln(K'/K)$ 表示饱和度。若某组分的饱和度 $\ln(K'/K) = 0$, 则溶液中该组分达到溶解平衡, 即达到饱和, $\ln(K'/K) > 0$

1) 姚 燕, 孙 柏, 张 忠等, 1992. 中国化学会第六届溶液化学·热力学·热化学·热分析论文报告会摘要集. 232

表示过饱和, $\ln(K'/K) < 0$ 表示未达到饱和。

2 预测结果和讨论

2.1 一里平盐湖卤水的组成和离子活度系数

一里平盐湖化学类型为硫酸盐型硫酸镁亚型, 主要组分见表 1。由于其它组分的含量更低, 在该预测中未予考虑。在表 1 中还列出了一里平卤水组分的离子强度分数 I_i / I 、总离子浓度 m 和离子浓度分数 m_i / m 。卤水样品于 1992 年 5 月底采得, 水样温度 25°C , 相对密度为 1.219 6, pH 为值 6.9。该卤水的总离子浓度 $m = 12.177 8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 总离子强度 $I = 8.044 41 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。用 Pitzer 离子作用模型计算获得的离子活度系数也列于表 1。

表 1 25°C 时一里平盐湖卤水的主要离子组成和离子活度系数

Tab.1 Major ion composition and ion activity coefficients of the Yiliping Salt Lake brine at 25°C

组分	质量 (%) ¹⁾	m (mol/kgH ₂ O)	m_i / m	I_i / I	γ_i
Li ⁺	0.024 7	0.049 1	0.004 0	0.003 1	2.653 0
Na ⁺	6.91	4.153 1	0.341 0	0.258 1	0.897 7
K ⁺	0.92	0.324 6	0.026 7	0.020 2	0.373 3
Mg ²⁺	1.95	1.106 9	0.090 9	0.275 2	1.726 2
Cl ⁻	16.31	6.347 2	0.521 2	0.394 5	1.645 8
SO ₄ ²⁻	1.37	0.196 8	0.016 2	0.048 9	0.027 8
其它	0.0352				

1) 刘铸唐, 符廷进, 张宝全等, 1993. 锂矿盐湖卤水滩晒工艺基础研究——东台吉乃尔、一里平盐湖卤水蒸发试验报告. 3

2.2 渗透系数、水活度和水蒸汽压

用 Pitzer 作用模型中的渗透系数方程, 式 (1) 和 (2) 计算了一里平晶间卤水体系的渗

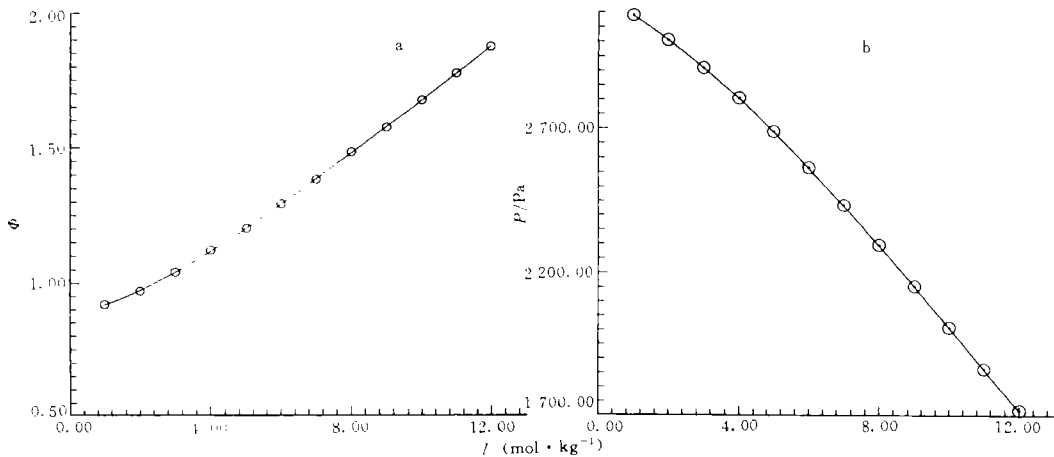


图 1 25°C 下一里平晶间卤水体系的渗透系数 (Φ) 与离子强度 (I) 的关系 (a) 及水蒸汽压 P 与离子强度 (I) 的关系 (b)

Fig.1 Relationships between osmotic coefficients (Φ) and ionic strengths (I) (a), and relationships between vapor pressures (P) and ionic strengths (I) (b), for the Yiliping Salt Lake brine at 25°C

表2 一里平卤水体系25℃时的渗透系数、水活度和蒸汽压

Tab.2 Osmotic coefficients, activities of water and vapor pressures of the Yiliping Salt Lake brine system at 25℃

离子强度 (mol/kgH ₂ O)	渗透系数 (mol/kgH ₂ O)	水活度	P_{H_2O} (Pa)
1.0	0.919 4	0.975 2	3 090.2
2.0	0.974 0	0.948 3	3 004.7
3.0	1.042 5	0.918 3	2 909.8
4.0	1.119 7	0.885 0	2 804.5
5.0	1.203 0	0.848 7	2 688.9
6.0	1.290 9	0.809 6	2 565.4
7.0	1.382 2	0.768 1	2 434.0
8.0	1.476 2	0.724 7	2 296.3
8.04	1.480 4	0.722 7	2 289.9
9.0	1.572 4	0.679 8	2 153.8
10.0	1.670 5	0.634 1	2 008.9
11.0	1.770 2	0.588 0	1 863.3
12.0	1.871 4	0.542 0	1 717.6

透系数,水活度和饱和水蒸汽压,结果列于表2。从图1a、b和表2中可以看出,随着离子强度 I 的增加渗透系数增大,水活度 α_{H_2O} 减小,卤水上的水蒸汽压降低,蒸发速度减慢。

2.3 活度积和饱和度

表3中列出了25℃时水溶液中离子、离子团和固相的标准化学势 μ_i^0 / RT (μ_i^0 以 RT 除后变成无量纲数值)。本文用式(4)计算的盐类溶解反应的平衡常数 $\ln K$ 也列于表3。

用Pitzer作用模型和公式(5)计算了25℃时一里平天然卤水中可能形成的盐类的活度积 $\ln K'$ 和饱和度 $\ln(K' / K)$,其结果列于表4。从表4中可看出,25℃时一里平天然卤水中NaCl活度积的对数 $\ln K' = 3.662 2$,与平衡常数 $\ln K = 3.616 0$ 相差无几, $\ln(K' / K) = 0.046 2$,这表明NaCl已达到饱和;其它盐类的饱和度均小于0,未饱和。这与文献(张彭熹,1987)报道的实际情况相一致,说明该模型能准确地预测25℃时一里平天然晶间卤水的溶解平衡。

为了认识卤水在稀释和蒸发过程中盐类饱和度的变化规律,本文用Pitzer离子作用模型计算了从1.0到14.0mol/kgH₂O总离子强度时的盐类矿物的饱和度,并绘出了总离子强度与组分饱和度的关系曲线,见图2。在计算中将NaCl饱和后继续浓缩的卤水作为NaCl的过饱和溶液处理。从图2中可看出:1)除NaCl外,在所计算的离子强度范围内其它盐类的饱和度线都在饱和线($\ln(K' / K)=0.0$)以下,未达到饱和;2)在同一离子强度下不同的盐类接近饱和线的程度不同,在 $I = 14.0\text{mol/kgH}_2\text{O}$ 时,接近饱和线的盐类按由近到远的排列顺序为:KCl、KCl·MgSO₄·3H₂O、KMgCl₃·6H₂O、MgSO₄·6H₂O、MgCl₂·6H₂O,锂盐饱和线较远,这与一里平盐湖卤水蒸发实验¹⁾中的析盐顺序基本一致;3)随着离子强度从小

1) 刘铸唐,符廷进,张宝全等,1993.锂矿盐湖卤水滩晒工艺基础研究——东台吉乃尔、一里平盐湖卤水蒸发试验研究报告.16

表3 25℃时水相和固相各种物质的标准化学势¹⁾和平衡常数

Tab.3 Standard-state chemical potentials of aqueous species and solid phases and equilibrium constants at 25℃

化学式	标准化学势 《 $-\mu_i^0 / RT$ 》	溶解平衡常数 [$-\Delta G^0 / RT(\ln K)$]
H ₂ O	95.663 5	
Cl ⁻	52.955	
SO ₄ ²⁻	300.386	
Na ⁺	105.651	
Li ⁺	118.044 ²⁾	
K ⁺	113.957	
Mg ²⁺	183.468	
NaCl	154.99	3.616
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	1471.15	-2.827
KCl	164.840	2.072
K ₂ SO ₄	532.39	-4.09
MgCl ₂ · 6H ₂ O	853.10	10.259
MgSO ₄ · 7H ₂ O	1 157.83	-4.331 5
MgSO ₄ · 6H ₂ O	1 061.60	-3.765
K ₂ Mg(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	1 596.10	-9.965
KMgCl ₃ · 6H ₂ O	1 020.30	9.971
KCl · MgSO ₄ · 3H ₂ O	938.20	-0.443 5
LiCl · H ₂ O	255.2 ³⁾	11.462 5
Li ₂ SO ₄ · H ₂ O	631.914 6 ⁴⁾	0.222 9
Li ₂ SO ₄ · K ₂ SO ₄	1 071.818 ⁴⁾	-7.044

1) Harvie *et al*, 1984; Pabalan *et al*, 1991; 2) Pabalan *et al*, 1991; 3) Robert 1981; 4) Li *et al*, 1995

表4 天然一里平卤水 Li-Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O 体系 25℃时
盐类的活度积和饱和度 ($I = 8.044$ 4mol / kgH₂O)Tab.4 Activity products and saturation degrees of the salts from the natural Yiliping Salt Lake brine system, characterised by a Li-Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O composition, at 25℃ ($I = 8.044$ 4mol / kgH₂O)

盐类	$\ln K'$	$\ln(K' / K)$
LiCl · H ₂ O	0.016 82	-11.479 3
Li ₂ SO ₄ · H ₂ O	-9.611 24	-9.834 2
NaCl	3.662 21	0.046 2
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	-5.825 82	-2.998 8
KCl	0.235 83	-1.836 2
K ₂ SO ₄	-9.430 72	-5.340 7
MgCl ₂ · 6H ₂ O	3.391 22	-6.867 8
MgSO ₄ · 6H ₂ O	-6.511 16	-2.746 2
MgSO ₄ · 7H ₂ O	-6.835 95	-2.504 5
Li ₂ SO ₄ · K ₂ SO ₄	-18.717 18	-11.673 2
K ₂ Mg(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	-15.941 88	-5.976 9
KMgCl ₃ · 6H ₂ O	3.627 05	-6.344 0
KCl · MgSO ₄ · 3H ₂ O	-5.300 98	-4.857 5

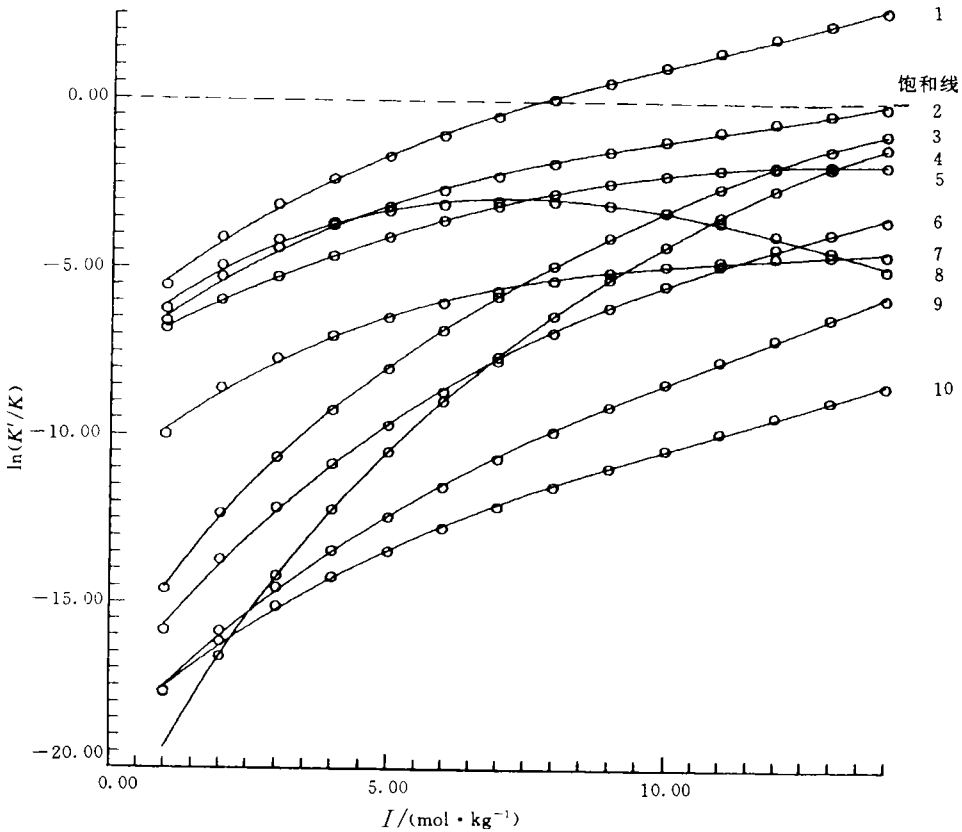


图2 25℃下一里平晶间卤水体系盐类饱和度 $\ln(K'/K)$ 与离子强度 (I) 的关系
 Fig.2 Relationships between saturation degrees of the salts $\ln(K'/K)$ and ionic strengths (I) for the Yiliping Salt Lake brine systems at 25°C

到大变化,盐类接近饱和线的排列顺序会发生变化,这与不同的盐类的饱和度,随离子强度的变化率大小不同有关,如: $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ 的饱和度线 3 随离子强度的增加以较大的幅度趋近饱和线,超过了线 7、8 和 5, $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ 线超过了线 10、9、6、7、8 和 5,从离饱和线最远越居第 4 位, K_2SO_4 的饱和度(见线 7)随离子强度的增加变化的幅度越来越小,这可能是它在蒸发过程中难于析出的原因; 4) 盐类饱和度随离子强度的增加,变化的趋向可以是不同的,如 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 的饱和度从 $I = 8.0 \text{ mol / kgH}_2\text{O}$ 开始向远离饱和线的方向变化,由此解释了在一里平卤水蒸发实验的整个过程中没有发现有 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 晶体析出的原因。这些变化规律是由盐类的平衡常数、该体系的活度系数和渗透系数等热力学性质以及特有的组成所决定的。

3 结语

本文揭示了一里平盐湖卤水在蒸发或稀释过程中热力学性质随离子强度变化的规律,说明用参数化的 Pitzer 离子作用模型预测天然盐湖一里平晶间卤水多组分体系的热力学性质和盐类的溶解平衡是可行的; 作者利用 $I-\ln(K'/K)$ 图,从不同盐类的饱和度随总离子强度变化的大小、方向和离饱和线的位置等方面综和分析可以得到天然盐湖卤水在

蒸发或稀释过程中不同盐类饱和度的变化规律,从而推测析盐顺序并可对野外观测和蒸发实验结果给予理论解释。该项研究为建立中国盐湖化学计算机模型奠定基础,对于盐湖区域地球化学的研究,盐湖资源的综合利用研究具有指导意义。有关本模型在卤水蒸发析盐过程中的进一步应用问题,将在下文继续研究。

致谢 “锂矿盐湖卤水滩晒工艺基础研究——东台吉乃尔、一里平盐湖卤水蒸发试验研究报告”由刘铸唐研究员提供,谨致谢忱。

参 考 文 献

- 王瑞陵,姚 燕,吴国良,1993a. 电动势法对 $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的研究. 物理化学学报, 9(3): 358—365
- 王瑞陵,姚 燕,张 忠等,1993b. 电动势法对 $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系热力学性质研究. 化学学报, 51(1): 534—542
- 张 忠,姚 燕,宋彭生等,1993. 等压法测定 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系渗透和活度系数. 物理化学学报, 9(3): 366—373
- 张彭熹,1987. 柴达木盆地盐湖. 北京: 科学出版社, 209—211
- 姚 燕,孙 柏,宋彭生等,1992. 含锂水盐体系热力学性质研究—— $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系渗透系数和活度系数的等压测定. 化学学报, 50(9): 839—848
- Harvie C E, Moller N, Weare J H. 1984. The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃⁻-CO₃⁻-CO₂-H₂O system to high ion strengths at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 723—751
- Li Bing, Li Jun, Fang Chunhui *et al.* 1995. Study on phase diagram and properties of solution in ternary systems Li, K, (Mg) / SO₄-H₂O at 25°C. *Chinese J. of Chem*, 13(2): 112—117
- Pabalan R T, Pitzer K S, 1991. *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions* (2nd ed.). Florida: CRC Press, 435—490
- Pitzer K S, 1991. *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions* (2nd ed.). Florida: CRC Press, 75—153
- Robert C W, 1981. *Handbook of Chemistry and Physics* (61st ed.). Florida: CRC Press, D-72
- Song P, 1987. Theoretical calculation of solubilities in multicomponent salt-water system. Abstracts of papers, VIII. International Conference on Computers in Chemical Research and Education. Beijing: Science Press, D-25
- Yao Y, Wang R L, Ma X C *et al.* 1995. Thermodynamic properties of aqueous mixtures of LiCl and Li₂SO₄ at different temperatures. *J Thermal Analysis*, 45: 117—130

PREDICTION OF OSMOTIC AND ACTIVITY COEFFICIENTS AND SATURATION DEGREES OF A SALT LAKE BRINE YILIPING, QINGHAI Li-Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O SYSTEM AT 25°C

YAO Yan, SONG Peng-sheng, ZHANG Xie

(*Institute of Salt Lakes, the Chinese Academy of Sciences, Xi'an, 710043*)

Abstract The Pitzer ion interaction model is extended for a natural salt lake brine with high Li concentrations: a Li-Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O system at 25°C. The model parameters, resulting from our previous studies on the osmotic and activity coefficients for a number of subsystems containing lithium at 25°C in 1990—1997, together with those in literatures, were obtained. The dissolution equilibrium constants were evaluated. The activity coefficients of ions and salts, osmotic coefficients, activities of water, vapor pressures and saturation degrees in the interstitial brine of the Qinghai Yiliping salt lake were calculated using the model, relationships between these thermodynamic properties and the change in ionic strengths were established. The crystallization sequences of salts from the brine during the brine evaporation was analyzed on the basis of the correlation of total ionic strengths with saturation degrees of different salts ($- \ln(K' / K)$). The results indicate that the mineral which precipitates out naturally from the Yiliping brine is halite at 25°C, which is in agreement with the observation on the field. The prediction of the thermodynamic properties of the brine using the parameterized Pitzer model is satisfactory. These studies are important in the establishment of chemical models for salt lakes, the development of solution chemistry and geochemistry, and the comprehensive utilization of salt lake resources.

Key words Salt Lake brine Pitzer ion-interaction parameter Saturation Prediction

Subject classification number P734.3