

$\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元体系 25℃介稳相图的理论计算*

房春晖 宋彭生 陈敬清

(中国科学院盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 本文建立在 Pitzer 电解质溶液理论的基础上, 分别由 Gibbs 生成自由能和平均溶度积计算了 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元体系介稳相图。计算结果表明, 前者偏离实验值, 而后者与实验测定的介稳相图相吻合。由直线规则计算了内蒙古哈同察汗淖碱湖卤水的等温蒸发路线, 结果令人满意。

关键词 相图计算 介稳相平衡 碳酸盐体系 Pitzer 理论

介稳现象普遍地存在于自然界中。尤其是在卤水蒸发结晶过程中, 程度不同地存在介稳平衡现象。对于介稳现象的研究, 能够客观地反映和再现发生在开放体系的自发的卤水蒸发结晶过程, 以及固液相的相互作用和数量关系。针对我国内蒙和西藏碱湖资源特点, 开展对碳酸盐体系的介稳相图研究, 不仅对于解释碱湖的演化具有学术意义, 而且对于指导碱湖资源的合理开发利用具有实际意义。我们先前用等温蒸发的方法, 对 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元体系 25℃介稳相图进行了实验研究^[1]。关于介稳相平衡的理论计算, Harvie 和 Weare^[2] 在用 Pitzer 理论计算 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{H}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{OH}^-, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 次级体系的矿物溶解度时, 已经涉及到一个介稳点的计算。宋彭生系统地研究了海水体系的介稳相图^[3]。本文的目的是用 Pitzer^[4] 电解质溶液理论, 计算该体系介稳相图和哈同察汗淖碱湖卤水的蒸发结晶路线, 从热力学的角度描述或预测介稳相图。

理论部分

Pitzer 从 1972 年起发表数十篇有关电解质溶液的研究报告, 提出了一套半经验的统计力学理论。Harvie 和 Weare 对 Pitzer 方程重新整理, 给出混合电解质溶液中离子活度系数(γ)和渗透系数(Φ)的简洁表达式如下:

$$\Sigma m_i(\Phi - 1) = 2 \left[-A^{\Phi} I^{3/2} / (1 + 1.2 I^{1/2}) \right] + \Sigma \Sigma m_c m_a (B_{ca}^{\Phi} + Z C_{ca})$$

* 本课题系中国科学院自然科学基金资助项目。

$$\left. \begin{aligned} & + \sum \sum m_c m_{c'} (\Phi_{cc'}^0 + \sum m_a \psi_{cc'a}) \\ & + \sum \sum m_a m_{a'} (\Phi_{aa'}^0 + \sum m_c \psi_{aa'c}) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_M &= z_M^2 F + \sum m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) \\ & + \sum m_c (2\Phi_{Mc} + \sum m_a \psi_{Mca}) \\ & + \sum \sum m_a m_{a'} \psi_{aa'M} \\ & + |z_M| \sum \sum m_c m_a C_{ca} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_X &= z_X^2 F + \sum m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) \\ & + \sum m_a (2\Phi_{Xa} + \sum m_c \psi_{Xac}) \\ & + \sum \sum m_c m_{c'} \psi_{cc'X} \\ & + |z_X| \sum \sum m_c m_a C_{ca} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

方程(1—3)用于计算多组分电解质溶液的渗透系数和单个离子的活度系数。 A^ϕ 为Debye-Huckel 极限斜率的 $1/3$, m 为质量摩尔浓度, z 为离子电荷。下脚注 c, M 表示阳离子, a, X 表示阴离子。式中 F 和 Z 的定义分别是

$$\left. \begin{aligned} F &= -A^\phi [I^{1/2}/(1 + 1.2I^{1/2}) + 2/1.2 \ln(1 + 1.2I^{1/2})] \\ & + \sum \sum m_c m_a B'_{ca} + \sum \sum m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} \\ & + \sum \sum m_a m_{a'} \Phi'_{aa'} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

$$Z = \sum |z_i| m_i \quad (5)$$

单个电解质的第二维里系数 B 是离子强度 I 的函数

$$B_{MX}^0 = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} e^{-\alpha_{MX} \sqrt{I}} + \beta_{MX}^{(2)} e^{-12\sqrt{I}} \quad (6)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_{MX} \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} g(12\sqrt{I}) \quad (7)$$

$$B'_{MX} = \beta_{MX}^{(1)} g'(\alpha \sqrt{I})/I + \beta_{MX}^{(2)} g'(12\sqrt{I})/I \quad (8)$$

对本文所计算的体系, $\beta^{(2)}$ 为 0. g 和 g' 函数的定义为

$$g(x) = 2[1 - (1+x)e^{-x}]/x^2 \quad (9)$$

$$g'(x) = -2[1 - (1+x+x^2/2)e^{-x}]/x^2 \quad (10)$$

$$x = \alpha_{MX} \sqrt{I} \quad (11)$$

混合电解质的第二维里系数 Φ 与离子强度有关

$$\Phi_{ij}^0 = \theta_{ij} + {}^E \theta_{ij}(I) + I {}^E \theta'_{ij}(I) \quad (12)$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E \theta_{ij}(I) \quad (13)$$

$$\Phi'_{ij} = {}^E \theta'_{ij}(I) \quad (14)$$

θ_{ij} 为常数, ${}^E \theta_{ij}(I)$ 和 ${}^E \theta'_{ij}(I)$ 是离子强度和电解质电价类型有关^[5]. C_{MX} 与单个电解质溶液的第三维里系数 C_{MX}^0 关系为

$$C_{MX} = C_{MX}^0 |z_M z_X|^{1/2}/2 \quad (15)$$

ψ_{ijk} 是混合溶液中不相同的三个离子的相互作用参数.

这里,应该强调指出,介稳态下各相的相互作用关系,是十分复杂的. 介稳程度小的相(如晶体对称性高的 NaCl 和 KCl)先析出,而介稳程度较大的相(如晶体对称性较低的碳钠矾)呈现过饱和状态而不结晶或暂时不结晶. 根据连续原理,当决定体系处于介稳状态的那些参数连续变化时(如水分的大量的自发的连续蒸失而造成某些盐远远超过平衡溶解度),在新相不出,旧相不消失的前提下,体系中各相的性质和整个体系的性质也是连续变化的. 尤其是液相的

离子活度系数和水活度等热力学性质同样是连续的. 同时假定 Pitzer 方程可外推到过饱和溶液的水活度和离子活度系数的计算. 因此, 盐的溶度积可用如下公式计算

$$a_w = \exp(-0.0180153\Phi\Sigma m_i)$$
 (16)

$$K_{sp}(\text{NaCl}) = (m_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{Na}^+})(m_{\text{Cl}^-} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-})$$
 (17)

$$K_{sp}(\text{KCl}) = (m_{\text{K}^+} \cdot \gamma_{\text{K}^+})(m_{\text{Cl}^-} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-})$$
 (18)

$$K_{sp}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = (m_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{Na}^+})^2(m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}})$$
 (19)

$$K_{sp}(\text{C1}) = (m_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{Na}^+})^2(m_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}) \cdot a_w$$
 (20)

$$K_{sp}(\text{A}) = (m_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{Na}^+})(m_{\text{K}^+} \cdot \gamma_{\text{K}^+})^3(m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}})^2$$
 (21)

$$K_{sp}(\text{B}) = (m_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{Na}^+})^6(m_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}})^2(m_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}})$$
 (22)

$$K_{sp}(\text{C7}) = (m_{\text{Na}^+} \cdot \gamma_{\text{Na}^+})^2(m_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}) \cdot a_w^7$$
 (23)

表 1 计算的五元体系 Na⁺,K⁺//Cl⁻,SO₄²⁻,CO₃²⁻-H₂O 25℃介稳相图

	组 成					Janacke 指数				固 相
	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	2K ⁺	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	H ₂ O	
1	7.4644	0	5.0204	0.6629	0.559	0	54.25	45.75	4542.8	H+T+B
2	6.5241	1.1098	5.8572	0.8884	0	38.45	61.55	0	3845.9	H+T+A
3	6.9929	1.0607	5.3927	0.8228	0.5076	28.50	44.22	27.28	2983.1	H+T+A+B
4	8.9874	0	3.6997	0.2228	2.421	0	8.43	91.57	2099.6	H+C7+B
5	7.6911	1.8896	4.4641	0.1932	2.3651	26.97	5.52	67.51	1584.6	H+S+C1+A
6	8.0793	1.4774	4.2022	0.2746	2.4026	21.63	8.04	70.34	1625	H+C1+A+B
7	8.6006	0.774	3.8768	0.2392	2.5097	12.34	7.63	80.03	1770.1	H+C1+C7+B
8	7.5485	1.8256	4.5717	0	2.4012	27.54	0	72.46	1675.0	H+S+C1
9	8.2036	0.9697	4.1383	0	2.5175	16.15	0	83.85	1848.8	H+C1+C7
10	5.324	2.24	6.984	0.29	0	79.43	20.57	0	3936.8	H+S+A

H—NaCl; T—Na₂SO₄; B—2Na₂SO₄·Na₂CO₃; A—Na₂SO₄·3K₂SO₄; Cl—Na₂CO₃·H₂O; C7—Na₂CO₃·7H₂O;
S—KCl; Tr—Na₂CO₃·NaHCO₃·2H₂O.

表 3 计算的哈同察汗淖碱湖卤水 25℃等温蒸发路线

组 成					密 度	固 相
NaCl	KCl	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄		
12.75	3.00	0.09	14.15	5.72	64.29	H+T+B
13.45	3.04	0.17	13.80	4.42	65.13	H+T+B
12.63	3.38	0.15	15.03	4.08	64.74	H+T+B
11.51	3.83	0.13	16.68	3.67	64.18	H+T+B
10.49	4.22	0.11	18.14	3.36	63.67	H+T+B+C7
10.18	4.74	0	18.17	3.38	63.53	H+B+C7
9.85	5.20	0	18.20	3.40	63.35	H+B+C7
9.53	5.65	0	18.25	3.41	63.16	H+B+C7
9.40	5.74	0.11	18.29	3.41	63.06	H+B+C7+A
9.35	6.12	0	18.33	3.07	63.13	H+C7+A
9.17	6.59	0	18.41	2.73	63.09	H+C7+A
8.97	7.05	0	18.49	2.45	63.03	H+C7+A
8.75	7.51	0	18.58	2.21	62.95	H+C7+A
8.51	7.97	0	18.66	2.02	62.85	H+C7+A
8.11	8.66	0	18.80	1.76	62.67	H+C7+A+S

计算方法

本文采用两种方法, 计算该体系介稳相图, 以便比较. 第一, 采用 Pitzer 理论, 参数和所有盐的溶度积取自于文献^[2], 求解非线性联立方程组; 第二, 采用介稳条件下实验数据^[1], 计算的介稳溶度积的算术平均值, 解非线性联立方程组. 用可变多面体方法^[6]求解非线性联立方程

组. 该方法是求解多元函数 $f(x)$ 的极小值点. 目标函数选取 $F = \sum [f(x) - C]^2$, 即 $F = \sum [K_{sp}(m) - K_{sp}]^2$. 其中 x 为 n 维向量. 在 n 维空间 E^n 中构造具有 $n+1$ 个顶点的多面体. 其中任意 n 个顶点均不在 E^n 的一个 $n-1$ 维子空间中. 计算每个顶点的目标函数 F 的值, 选取其中 F 最大的顶点, 通过其它顶点的重心进行映射, 希望得到具有较小目标函数的顶点, 来构造新的多面体. 这样逐次改变, 反复改进. 如果通过映射得不到较好的顶点, 可将原多面体进行压缩, 得到新的多面体, 重新进行映射来改进多面体的顶点. 通过这些步骤可使多面体的顶点收敛到 F 的局部极小值, 计算程序和框图从略. 在计算 25°C 等温蒸发路线时, 具体做法是:

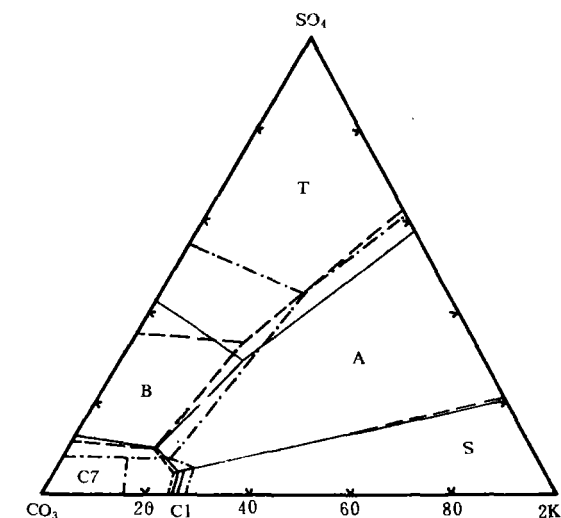


图1 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 25°C 计算介稳相图

A—钾芒硝; B—碳钠矾; S—钾石盐; T—无水芒硝;
H—石盐; C1—水碱; C7—七水碳酸钠.

1 采用平均溶度积, 解非线性联立方程组;

2 根据直线规则, 求出碳钠矾的固相点与实验测定的碳钠矾析出点(12点)数据^[7]之间的直线方程

$$\text{CO}_3^{2-} = -0.773589\text{SO}_4^{2-} + 84.90518 \quad (24)$$

$$\text{方程变形} \quad \text{CO}_3^{2-} + 0.773589\text{SO}_4^{2-} - 84.90518 = 0 \quad (25)$$

放进目标函数中, 求解联立方程组. CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 分别表示 Janecke 指数.

3 由于体系中各组分的浓度总是大于零, 相图的投影数之和为 100, 用 $m_i > 0$ 和 $\text{CO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{K}^+ = 100$ 作为约束条件, 改进了多面体算法, 提高了收敛的速度.

计算结果及讨论

由 Harvie 的全部参数和实验计算出来的溶度积的算术平均值, 获得了 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元体系介稳溶解度关系和部分含 HCO_3^- 六元体系介稳溶解度关系. 根据我们推导出的计算卤水密度的理论公式^[8], 计算了液相的密度. 表 1 和表 2 分别列出由 Harvie 给出的 $\Delta\mu^\circ/RT$ 数据和平均溶度积计算的介稳溶解度. 计算表明, 在天然碱存在下, NaHCO_3 的含量不超过 4%.

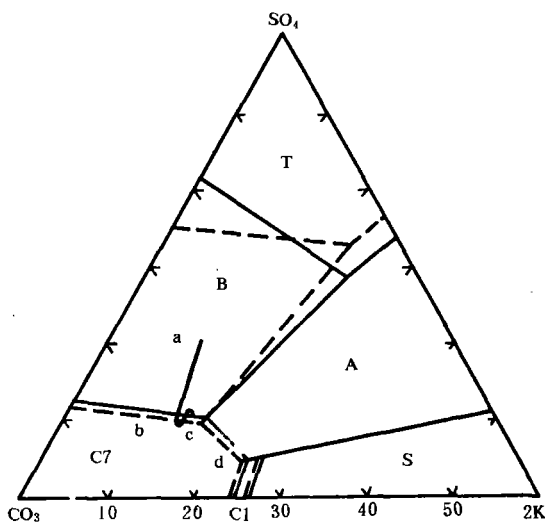
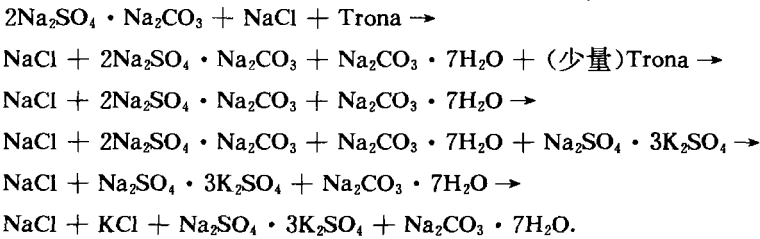


图2 计算的哈同察汗漳碱湖卤水 25°C 等温蒸发路线

表 2 由平均溶度积计算的元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 25℃ 介稳相图

No	组 成					Janacke 指数				密 度	固 相
	NaCl	KCl	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	2K ⁺	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻		
1	8.65	8.84	0	17.76	1.81	62.94	24.75	5.31	69.94	1458.2	H+A+Cl
2	14.69	5.11	0	7.56	7.49	65.16	21.65	33.30	45.05	2285.7	H+T+A+B
3	9.47	5.73	0	18.26	3.42	63.13	16.37	10.24	73.39	1492.8	H+C7+A+B
4	18.66	11.52	0	0	2.98	66.85	78.64	21.36	0	3777.8	H+S+A
6	14.61	10.61	0	6.94	2.41	65.44	46.33	11.05	42.62	2365.5	H+S+A
8	10.89	9.56	0	13.56	2.02	63.97	31.09	6.89	62.02	1721.2	H+S+A
9	9.04	8.51	0	18.94	0	63.51	24.22	0	75.78	1495.3	H+S+C7
10	9.40	8.63	0	18.27	0	63.70	25.15	0	74.85	1535.4	H+S+C1
11	11.51	2.88	0	18.01	3.32	64.29	9.07	10.98	79.94	1678.6	H+B+C7
13	11.17	3.35	0	18.05	3.34	64.10	10.38	10.86	78.76	1645.7	H+B+C7
17	12.84	0.97	0	17.91	3.24	65.04	3.28	11.50	85.22	1820.5	H+B+C7
18	10.49	4.22	0.11	18.14	3.36	63.67	12.70	10.59	76.71	1584.2	H+T+B+C7
19	10.18	4.74	0	18.17	3.38	63.53	14.00	10.49	75.52	1553.9	H+B+C7
20	9.85	5.20	0	18.20	3.40	63.35	15.12	10.38	74.51	1525.5	H+B+C7
21	9.53	5.65	0	18.25	3.41	63.16	16.19	10.26	73.56	1497.5	H+B+C7
22	9.40	5.74	0.11	18.29	3.41	63.06	16.37	10.20	73.43	1489.3	H+B+C7+A
23	9.35	6.12	0	18.33	3.07	63.13	17.42	9.19	73.40	1487.4	H+C7+A
25	8.97	7.05	0	18.49	2.45	63.03	19.78	7.23	72.99	1463.8	H+C7+A
27	8.51	7.97	0	18.66	2.02	62.85	21.93	5.82	72.25	1431.8	H+C7+A
28	8.11	8.66	0	18.80	1.76	62.67	23.44	4.99	71.57	1403.9	H+C7+A+S
29	8.03	8.65	0.11	18.85	1.76	62.60	23.38	4.99	71.63	1399.7	H+A+S+C7+Tr
30	8.60	8.84	0.13	17.76	1.81	62.86	24.75	5.31	69.93	1456.4	H+S+Cl+A+Tr
31	8.76	7.83	0.09	18.20	2.14	62.98	21.94	6.29	71.78	1460.9	H+A+C7+Cl+Tr
32	9.40	5.74	0.11	18.29	3.41	63.06	16.37	10.20	73.43	1489.3	H+B+A+C7+Tr
33	14.57	5.13	0.35	7.51	7.49	64.95	21.77	33.39	44.84	2281.9	H+T+B+A+Tr
34	17.77	0	0	8.61	6.24	67.38	0	35.09	64.91	2987.5	H+T+B
36	16.59	1.98	0	8.19	6.70	66.54	9.66	34.24	56.10	2681.8	H+T+B
38	15.42	3.92	0	7.80	7.18	65.70	17.48	33.61	48.91	2425.7	H+T+B
39	18.51	5.81	0	0	8.97	66.71	38.16	61.84	0	3626.6	H+T+A
41	17.10	5.55	0	2.81	8.37	66.16	30.37	48.06	21.57	2994.0	H+T+A
43	15.71	5.30	0	5.56	7.84	65.59	24.81	38.55	36.64	2542.5	H+T+A
44	15.01	5.17	0	6.92	7.60	65.30	22.59	34.86	42.55	2362.0	H+T+A

在图 1 中,实线表示实验测定的介稳相图,点划线表示由 Harvie 溶度积计算的相图,而虚线表示由平均溶度积计算的介稳相图.总的看来,三者没有相区的差别;相图的 2K 角相差极小,左上边($\text{CO}_3^{2-}-\text{SO}_4^{2-}$ 边)相差较大,表明碳酸盐和硫酸盐的介稳程度比较大.由平均溶度积计算的介稳相图,更接近实验结果.在图 2 中,计算的哈同察汗淖卤水的结晶顺序为:



这与实验相吻合.仅当 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 析出时的滞后现象,计算结果则不能描述这种现象.计算的数据见表 3.

在恒温恒压下,对开放体系的自发过程,Gibbs 自由能 $dG < 0, \mu_1 > \mu_s$.这个热力学判据仅仅规定了过程变化的方向.它与平衡条件下的相平衡判据 $\Delta G = 0, \mu_1 = \mu_s$ 截然不同.就 $\mu_1 > \mu_s$ 来说,到底 μ_1 比 μ_s 大多少,目前的理论还不能给出确定的数值.而只能定性解释,介稳程度的大小,取决于蒸发速度,成核离子的聚集速度和定向速度以及表面等因素的影响.

参 考 文 献

1 房春晖、牛自得、刘子琴、陈敬清,化学学报,1991,49:1062-70
2 Harvie C. E., Moller N., Weare J. H., Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, 49:723-51
3 宋彭生,盐湖科技资料,1984,(1-2):20-37
4 Pitzer K. S., in "Activity Coefficients in Electrolyte Solutions", Ed. by Pytkowicz, CRC Press Inc., Florida, 1979, Vol. I, 157-208
5 Pitzer K. S., J. Soln. Chem., 1975, 4:249-65
6 刘德贵、费景高、于永江、李广元, FORTRAN 算法汇编,第二分册,国防工业出版社,1983, 341-9
7 刘子琴、李智华、戴连荣,盐湖科技资料,1982,(1-2):45-51
8 房春晖,盐湖研究,1990,(2):15-9

Theoretical Calculation of the Metastable Phase Diagram of the Quinary System Na^+ , $\text{K}^+ // \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , $\text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C

Fang Chunhui, Song Pengsheng and Chen Jingqing
(*Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008*)

ABSTRACT

The metastable phase relationship occurring spontaneously in an open system at constant temperature and pressure is part of continuous phase transition. Based on Pitzer's theory of aqueous electrolyte solution, the metastable phase diagram of the quinary system Na^+ , $\text{K}^+ // \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , $\text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C has been respectively calculated from Gibbs free energy of formation of solid and from average K_{sp} in IBM PC. The results show that the former deviates from the experimental value, while the latter is in coincidence with the determined metastable phase diagram. The isothermal evaporation path of Hetongchahannao Lake, Inner Mongolia, has been calculated from straight line rule. The results are very satisfactory.

Keywords Calculation of Phase diagram, Metastable equilibrium, Pitzer's theory