

海水体系介稳相图的计算

宋彭生

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

摘要 水盐体系介稳相图描述水盐体系在等温蒸发过程中所呈现的水盐溶解度关系。对于水盐体系介稳溶解度的本质, 至今尚无统一成熟的见解。该文在前文研究的基础上, 进一步探讨了介稳溶解度与过饱和二者之间的关系。采取 Pitzer 电解质溶液理论计算出了 $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 25℃时的介稳相图。获得了白钠镁矾在不同饱和度下的“能峰”。最后归纳出介稳相图的结构特点。

关键词 介稳相图 水盐体系 溶解度计算

1 前言

水盐体系相图是水盐体系相关关系的几何表示。它描述水盐体系中热力学稳定相的数目、种类、组成、存在条件、界限和互相转化。近年来随着材料科学的发展, 人们热心于熔盐、合金等体系相图的研究, 因为体系相图和各相性质的深入研究可为我们提示材料的性能和其制备途径。同样水盐体系的研究也会为我们展现出体系中各盐类的基本性质和制备途径。因此水盐体系相图的研究具有重要的理论和实际意义。近百年来化学家们已经进行了大量的水盐体系相图数据的实验研究, 先后有多本专著^[1-4]发表, 亦有溶解度数据编辑成书^[5-7]。

海水是一种天然存在的复杂的水盐体系, 其成分为: $\text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Cl}, \text{SO}_4, \text{HCO}_3, \text{H}_2\text{O}$ 等。当将海水进行等温蒸发时(例如 25℃), 作为一种近似处理, 可以根据主要成分由 $\text{Na}, \text{K}, \text{Mg}/\text{Cl}, \text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 五元体系 25℃平衡相图确定盐类的结晶析出顺序。但人们在实践中发现, 蒸发过程并不遵循这种平衡相图。苏联科学院院士 H. C. 库尔纳科夫等通过盐湖现场湖水的天然蒸发和室内等温蒸发的大量实验研究, 于 1938 年提出了介稳平衡的“太阳相图”^[8]。这种介稳相图描述水盐体系在等温蒸发时所呈现的水盐溶解度关系。其后人们开始在实验室进行这种介稳平衡相图的实验测定。M. Г. Валяшко 等^[9,10]进行了 25℃, O. Д. Кашкаров 等^[11,12]进行了 50、70℃, H. Autenrieth 等^[13,14]进行了 70—110℃的测定。我国金作美^[15]进行了完整的 25℃介稳相图的测定。

2 介稳溶解度的计算方法

与从前一样, 在本文中我们仍然采用由 C. E. Harvie 等给出的惯用离子活度系数 Pitzer 方程^[22-23]来计算溶液中各溶质的活度系数和溶液的渗透系数。

$$\begin{aligned}\sum_i m_i(\phi-1) = & 2(-A^{\frac{1}{2}}I^{3/2}/(1+1\cdot 2I^{1/2}) + \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a (B_{ca}^{\dagger} + ZC_{ca}) \\ & + \sum_{c=1}^{N_c-1} \sum_{c' = c+1}^{\Sigma N_c} m_c m_{c'} (\phi_{cc'}^{\dagger} + \sum_{a=1}^{N_a} m_a \psi_{cc'a}) \\ & + \sum_{a=1}^{N_a-1} \sum_{a' = a+1}^{N_a} m_a m_{a'} (\phi_{aa'}^{\dagger} + \sum_{c=1}^{N_c} m_c \psi_{aa'c}) \\ & + \sum_{n=1}^{N_n} \sum_{a=1}^{N_a} m_n m_a \lambda_{na} + \sum_{n=1}^{N_n} \sum_{c=1}^{N_c} m_n m_c \lambda_{nc})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln \gamma_M = & Z_M^2 F + \sum_{a=1}^{N_a} m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_{c=1}^{N_c} m_c (2\phi_{Mc} + \sum_{a=1}^{N_a} m_a \psi_{Mca}) \\ & + \sum_{a=1}^{N_a-1} \sum_{a' = a+1}^{N_a} m_a m_{a'} \psi_{aa'M} + |Z_M| \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a C_{ca} + \sum_{n=1}^{N_n} m_n (2\lambda_{nM})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\ln \gamma_X = & Z_X^2 F + \sum_{c=1}^{N_c} m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_{a=1}^{N_a} m_a (2\phi_{Xa} + \sum_{c=1}^{N_c} m_c \psi_{Xac}) \\ & + \sum_{c=1}^{N_c-1} \sum_{c' = c+1}^{N_c} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + |Z_X| \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a C_{ca} + \sum_{n=1}^{N_n} m_n (2\lambda_{nX})\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}F = & -A^{\frac{1}{2}}\Big(\frac{I^{1/2}}{1+1\cdot 2I^{1/2}} + \frac{2}{1\cdot 2}\ln(1+1\cdot 2I^{1/2})\Big) + \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a B'_{ca'} \\ & + \sum_{c=1}^{N_c-1} \sum_{c' = c+1}^{N_c} m_c m_{c'} \phi'_{cc'} + \sum_{a=1}^{N_a-1} \sum_{a' = a+1}^{N_a} m_a m_{a'} \phi'_{ca'}\end{aligned}$$

$$C_{MX}=C_{MX}^{\ast}/2\left|Z_MZ_X\right|^{1/2}$$

$$Z=\sum_i|Z_i|m_i$$

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

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

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

$$g(x)=2(1-(1+x)e^{-x})/x^2$$

$$g'(x)=-2\Big(1-\Big(1+x+\frac{x^2}{2}\Big)e^{-x}\Big)/x^2$$

$$x=\alpha_{MX}\sqrt{I}\quad\text{or}\quad x=12\sqrt{I}$$

$$\phi_{ij}^{\dagger}=\theta_{ij}+{}^E\theta_{ij}(I)+I{}^E\theta'_{ij}(I)$$

$$\phi_{ij}=\theta_{ij}+{}^E\theta_{ij}(I)$$

$$\phi'_{ij}={}^E\theta'_{ij}(I)$$

限于篇幅,对式中各项的意义不再加以说明,可参看文献^[19]。

对于水盐体系介稳溶解度的本质,至今尚无统一的成熟见解。大多数人认为,介稳溶解度不同于简单的过饱和。我们基于这种观点,曾做过四组份及五组份体系介稳相图的计算^[21]。本文中我们进行了不同饱和度时介稳相图的计算,以便寻找介稳溶解度与过饱和二者之间的联系。

通常所谓饱和度(d. s.)是指某一种盐在溶液中的离子活度积(IAP)与溶解平衡常数(K_s)之比,即:

$$d. s. = IAP / K_s$$

由此可以看出,如果 d. s. > 1,则表示该盐呈过饱和状态,反之则呈不饱和状态,若 d. s. = 1,该盐正好处于饱和状态,即处在溶解平衡状态。

为了计算盐在水中的溶解度,我们可以使用盐的热力学溶解平衡常数 K_s,即通常所说溶度积作为平衡判据;也可以根据溶解过程体系自由能为最小的原则进行计算,即数学上解非线性方程组或非线性优化的方法。二者是完全等效的。在计算不同饱和度时的溶解度中,对于第一种方法,只需将正常的溶度积乘以饱和度当作新的溶度积即可;对于第二种方法,在计算体系的自由能随组成的变化时,要使用体系中包含的各种离子和固相的标准吉布斯生成自由能。为了保持不是过饱和状态的其它盐类(与过饱和的盐类含有相同离子)的自由能不受影响,离子的标准生成自由能不能作相应的改变。下面以最简单 NaCl 为例加以说明。当溶解达到平衡时,我们有下列关系式:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_s \tag{a}$$

或
$$\mu_{Cl^-}^0 + \mu_{Na^+}^0 - \mu_{NaCl(s)}^0 = -RT \ln K_s$$

当饱和度为 m 时,溶解平衡常数为正常时的 m 倍,这样在饱和度为 m 时固相 NaCl 的标准生成自由能即可求得如下:

$$\mu_{Cl^-}^0 = \mu_{Na^+}^0 - \mu_{NaCl(s)}^* = -RT \ln (K_s \times m)$$

$$\mu_{NaCl(s)}^* = \mu_{Cl^-}^0 - \mu_{Na^+}^0 + RT \ln K_s + RT \ln m$$

$$= \mu_{NaCl(s)}^0 + RT \ln m$$

据此我们可以很容易地计算出在不同饱和度时固相的“标准生成能”。然后按照计算普通溶解度的方法进行体系自由能的计算和求取平衡溶液的组成。在我们的计算中,呈介稳态存在而不结晶析出的盐有白钠镁矾(Na₂SO₄ · MgSO₄ · 4H₂O)、钾盐镁矾(KCl · MgSO₄ · 2.75H₂O)等。作为一个例子,表 1 中给出了不同饱和度时,按(a)式求得的白钠镁矾的标准生成能。

表 1 白钠镁矾在不同饱和度时的标准生成能

μ°/RT	D. S.
-1383.600	1.0
-1383.1945	1.5
-1382.9069	2.0
-1382.6837	2.5
-1382.5014	3.0
-1382.3472	3.5
-1382.2137	4.0
-1381.9906	5.0
-1381.8082	6.0
-1381.5206	8.0

我们在微机上运行以 Fortran 语言编写的优化程序,完成了整个计算工作。体系中所包含的电解质的 Pitzer 参数以及二离子和三离子作用系数全部列在表 2、3 中。计算中考虑了高级作用项的影响。

表 2 几种电解质的 Pitzer 参数(25℃)

电解质	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$\beta^{(*)}$
NaCl	0.07650	0.2664		0.00127
KCl	0.04835	0.2122		-0.00084
MgCl ₂	0.35235	1.6815		0.00519
Na ₂ SO ₄	0.01958	1.1130		0.00497
K ₂ SO ₄	0.04995	0.7793		0.0
MgSO ₄	0.22100	3.3430	-37.230	0.02500

注:参数引自文献[22]

表 3 几种离子间的 Pitzer 混合参数(25℃)

c	c'	$\theta_{cc'}$	$\psi_{cc'}Cl$	$\psi_{cc'}SO_4$	
Na	K	-0.012	-.0018	-.010	
Na	Mg	0.070	-.012	-.015	
K	Mg	0.0	-.022	-.048	
a	a'	$\theta_{aa'}$	$\psi_{aa'}Na$	$\psi_{aa'}K$	$\psi_{aa'}Mg$
Cl	SO ₄	0.02	0.0014	0.0	-.004

3 计算结果

我们计算了白钠镁矾饱和度为 1.0,1.5,2.0,2.5,3.0,4.0,5.0,6.0,8.0 时四元交互体系 Na,Mg/Cl,SO₄-H₂O 25℃的溶解度。表 4 中仅列出饱和度为 1.0,5.0 部分数据。计算得到的该体系的相图绘于图 1 中。

表 4. 不同饱和度时四元交互体系 Na, Mg/Cl, SO₄—H₂O 25℃ 的溶解度

No.	液相组成(质量摩尔浓度)				耶涅克指数		饱和度	平衡固相
	Na	Mg	Cl	SO ₄	2Na	SO ₄		
1	1.559	3.276	6.164	0.974	19.22	24.02	1.0	NaCl+Blo+Ep
2	5.433	0.958	5.224	1.063	73.93	28.93	1.0	NaCl+Na ₂ SO ₄ +Blo
3	5.201	1.133	2.041	2.713	69.65	72.67	1.0	Na ₂ SO ₄ +Blo+Mir
4	0.931	3.806	6.992	0.776	10.90	18.17	1.0	NaCl+Ep
5	1.285	3.478	6.477	0.882	15.59	21.41	1.0	NaCl+Ep
6	1.444	3.357	6.289	0.934	17.70	22.90	1.0	NaCl+Ep
7	1.859	3.021	6.016	0.942	23.53	23.85	1.0	NaCl+Blo
8	2.186	2.769	5.888	0.918	28.30	23.77	1.0	NaCl+Blo
9	2.585	2.489	5.763	0.900	34.18	23.80	1.0	NaCl+Blo
10	3.212	2.092	5.614	0.891	43.43	24.09	1.0	NaCl+Blo
11	3.746	1.784	5.513	0.901	51.22	24.64	1.0	NaCl+Blo
12	4.284	1.498	5.423	0.928	58.85	25.49	1.0	NaCl+Blo
13	4.820	1.233	5.335	0.975	66.15	26.76	1.0	NaCl+Blo
14	5.607	0.840	5.263	1.012	76.95	27.78	1.0	NaCl+Na ₂ SO ₄
15	5.862	0.670	5.316	0.943	81.39	26.19	1.0	NaCl+Na ₂ SO ₄
16	6.123	0.500	5.366	0.879	85.96	24.68	1.0	NaCl+Na ₂ SO ₄
17	6.374	0.340	5.410	0.822	90.36	23.31	1.0	NaCl+Na ₂ SO ₄
18	6.645	0.170	5.453	0.766	95.13	21.93	1.0	NaCl+Na ₂ SO ₄
19	6.922	0.000	5.494	0.714	100.00	20.63	1.0	NaCl+Na ₂ SO ₄
20	5.168	1.052	2.818	2.228	71.07	61.28	1.0	Na ₂ SO ₄ +Blo
21	5.178	1.006	3.394	1.899	72.02	52.82	1.0	Na ₂ SO ₄ +Blo
22	5.221	0.974	3.969	1.600	72.83	44.64	1.0	Na ₂ SO ₄ +Blo
23	5.298	0.957	4.542	1.335	73.45	37.03	1.0	Na ₂ SO ₄ +Blo
24	5.408	0.957	5.110	1.105	73.87	30.19	1.0	Na ₂ SO ₄ +Blo
25	3.884	2.059	0.000	4.001	48.54	100.00	1.0	Blo+Mir
26	4.417	1.629	0.922	3.377	57.55	87.99	1.0	Blo+Mir
27	4.597	1.501	1.204	3.198	60.49	84.16	1.0	Blo+Mir
28	4.911	1.298	1.660	2.924	65.41	77.89	1.0	Blo+Mir
29	5.559	0.747	2.562	2.245	78.82	63.67	1.0	Na ₂ SO ₄ +Mir
30	5.889	0.531	2.956	1.897	84.72	54.59	1.0	Na ₂ SO ₄ +Mir
31	6.407	0.000	3.431	1.488	100.00	46.46	1.0	Na ₂ SO ₄ +Mir
32	1.617	3.196	5.971	1.019	20.19	25.44	1.0	Blo+EP
33	2.038	2.676	4.120	1.635	27.58	44.24	1.0	Blo+EP
34	2.234	2.566	2.819	2.273	20.32	61.73	1.0	Blo+EP
35	2.352	2.579	1.949	2.780	31.32	74.04	1.0	Blo+EP
36	2.464	2.625	1.168	3.273	31.94	84.86	1.0	Blo+EP

No.	液相组成(质量摩尔浓度)				耶涅克指数		饱和度	平衡固相
	Na	Mg	Cl	SO ₄	2Na	SO ₄		
36	5.559	0.747	2.562	2.245	78.82	63.67	5.0	Na ₂ SO ₄ +Mir
37	5.335	0.983	2.248	2.526	73.08	69.21	5.0	Na ₂ SO ₄ +Mir
38	6.407	0.000	3.431	1.488	100.00	46.46	5.0	Na ₂ SO ₄ +Mir
39	1.713	3.177	6.008	1.029	21.24	25.52	5.0	NaCl+Ep
40	1.882	3.007	5.850	1.093	23.42	27.20	5.0	NaCl+Ep
41	2.065	2.978	5.689	1.166	25.75	29.08	5.0	NaCl+Ep
42	3.558	2.445	4.545	1.951	42.12	46.20	5.0	NaCl+Na ₂ SO ₄ +Ep
43	3.560	2.442	4.517	1.963	42.17	46.50	5.0	Na ₂ SO ₄ +Ep
44	3.687	2.388	2.980	2.742	43.57	64.79	5.0	Na ₂ SO ₄ +Ep
45	3.739	2.405	2.415	3.066	43.74	71.74	5.0	Na ₂ SO ₄ +Ep
46	3.792	2.432	1.893	3.381	43.81	78.13	5.0	Na ₂ SO ₄ +Ep
47	3.847	2.463	1.412	3.680	43.85	83.90	5.0	Na ₂ SO ₄ +Ep
48	3.904	2.496	0.969	3.963	43.89	89.10	5.0	Na ₂ SO ₄ +Ep
49	3.955	2.524	0.606	4.198	43.93	93.27	5.0	Na ₂ SO ₄ +Ep
50	4.014	2.555	0.215	4.454	44.00	97.64	5.0	Na ₂ SO ₄ +Ep
51	4.050	2.572	0.000	4.597	44.05	100.00	5.0	Na ₂ SO ₄ +Ep

注: Blo——Na₂SO₄·MgSO₄·4H₂O

Ep——MgSO₄·7H₂O

Hex——MgSO₄·6H₂O

Mir——Na₂SO₄·10H₂O

4 讨论

从图 1 中绘出的不同白钠镁矾饱和度时的相图可以看出,当 $d. s. = 1$ 即白钠镁矾不呈过饱和时,计算所得相图与实验测定值很一致。这相当于通常的多组份水盐体系的溶解度计算的结果,即该体系的稳定相图。随着白钠镁矾饱和度的增加,白钠镁矾结晶区逐渐变小。根据多组分水盐体系溶解度手册^[19]中推荐的该四元体系的介稳相图,在 25℃ 时不存在白钠镁矾相区。对照我们的计算结果,当饱和度为 5 时,白钠镁矾相区消失,即相当于实验测定的结果。此时白钠镁矾的标准生成能为 $-1381.9906(\mu^s/RT \text{ 单位})$ 。

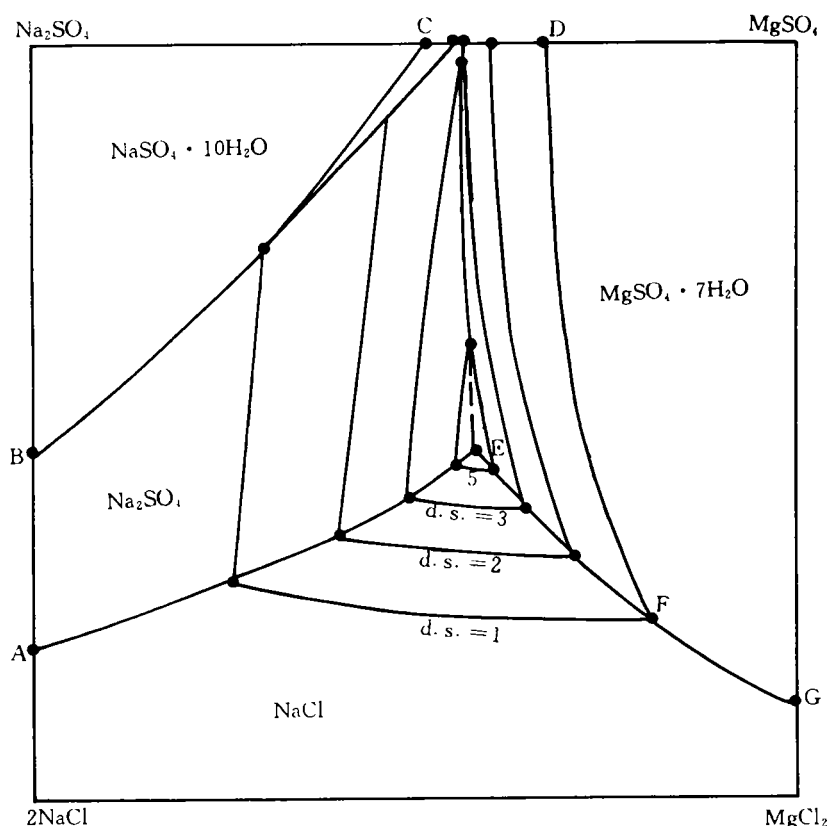


图 1. 计算的白钠镁矾在不同饱和度时 Na, Mg/Cl, SO₄-H₂O 5°C 介稳相图

前文^[21]中我们曾指出,某种盐之所以呈介稳态存在,宏观上说是由于它不能克服达到平衡态所需的能峰。上述计算可以看出这个能量差最大只有 $-1381.9906 - (-1383.6000) = 1.6094$ (即 $\ln 5$, 单位同前)。

从图 1 还可以看出,介稳相图亦不是与稳定相图完全不同的全新的东西,它是一种或几种稳定平衡固相呈介稳态不析出时,其它固相之间的稳定平衡溶解度关系图。例如图 1 中的曲线 EF,就是 NaCl 与 MgSO₄ · 7H₂O 二者刚好饱和的共饱线,与我们从前由联立方程组中求得的结果完全一样。如将介稳相图与稳定相图加以比较,可以看出它具有下面几个特点:

(1) 原来存在于稳定相图中的某些相区在介稳相图中消失了,某些相区扩大了。但仍然有一些区域及其界限没有改变。

(2) 在介稳相图中某种固相由于不能克服其能峰而不出现,它的相区被邻近区域所分割了。但是形成的新的界限仍然服从彼此之间的热力学平衡关系,即分割的多少是确定的。

(3) 一般说来介稳相图中相区和共饱点的数目少于稳定相图中的数目。但对于任何一个共饱和点,相的数目仍然遵循 $P + F = C + 2$ 的相律关系。

参 考 文 献

- [1] W. C. Blasdale, *Equilibria in Saturated Salt Solutions*, New York, 1927.
- [2] J. D'ans, *Die Losungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerung*, Berlin, 1909.
- [3] J. E. Teeple, *The Industrial development of Searles Lake brines, with equilibrium data*, New York, 1929.
- [4] А. Г. Бергман и др. физико — химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид — сульфатного типа, Изд. АН СССР, М., 1951.
- [5] А. Б. Эдановский и др. Справочник по растворимости исолевых систем, Л., Госхимиздат, 1953, Т. 1, 1954, Т. 2.
- [6] Link F., Seidell A., *Solubilities of Inorganic and Metalorganic Compounds*, 1958, 1; 1965, 2, N. Y.
- [7] А. Б. Эдановский и др. Справочник по растворимости солевых систем, Л., мтвор. изд., 1972, Т. 1, 2.
- [8] Н. С. Курнаков, и др. Изв. физ. — хим. анализа, АН СССР.
- [9] М. Г. Валяшко 等, Тр. ВНИИГ, X XI, 1950.
- [10] М. Г. Валяшко 著, 钾盐矿床形成的地球化学规律性, 范立译, 1965.
- [11] О. Д. Кашкаров 等, Изв. АН Тур, ССР, Сер. фТХГН, вып. 1964, 1, 62.
- [12] О. Д. Кашкаров 等, Изв. АН Тур, ССР, Сер. фТХГН, вып. 1966, 2, 56.
- [13] H. Autenrieth, *Kali und Steinsalz*, 1955, 11, 18.
- [14] H. Autenrieth, *Rev Chim, Miner*, 1970, 7, 217.
- [15] 金作美等, 化学学报, 1980, 38(4), 313—321.
- [16] 宋彭生等, 化学通报, 1983, 12, 13—19.
- [17] P. Song (宋彭生), *Abstracts of Papers, VIII International Conference on Computers in Chemical Research and Education*, 1987, 25.
- [18] 宋彭生, 多组份水盐体系溶解度关系的理论计算, 盐湖研究, 1987, 4, 40—47.
- [19] 宋彭生, 多组份水盐体系相图中等水线的理论计算及其应用, 化工学报, 1989, 1, 104—112.
- [20] 宋彭生, 海水 25℃等温蒸发过程的理论计算(1), 盐湖研究, 1990, 3, 16—22.
- [21] 宋彭生, 盐湖科技资料, 1984, 1, 2, 20—37(内部资料).
- [22] C. E. Harvie Ph D. *Dissertation, Univ. of Calif., San Diego*, 1981.
- [23] C. E. Harvie, et al. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, 48, 723—751.

Calculation of the Metastable Phase Diagram for Sea—water System

Song Pengsheng

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining, 810008*)

Abstract

The metastable phase diagram of the salt—water system presents solubility relation in the system during isothermal evaporation. There is no any theory about the nature of the metastable phase diagram so far. We study the relation between the metastable phase diagram and supersaturation in the present paper. Prediction of the metastable solubilities in $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ at 25°C was made. Structure characteristics of the metastable phase diagram were discussed.

Keywords Metastable phase diagram, Salt—water system, Calculation of solubility.