

# 盐湖卤水体系的热力学和相图<sup>①</sup>

宋彭生 姚燕 孙柏 李冰 房春晖

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

**摘要** 报道用 Pitzer 电解质溶液理论对盐湖卤水体系  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  25℃ 时相平衡的预测结果, 并给出了与实验研究结果的对比。

**关键词** 卤水体系 热力学 Pitzer 模型

## 1 前言

中国是一个多盐湖的国家, 在辽阔的土地上发育有一千多盐湖。它们是我国重要的无机盐宝库。其中世界屋脊青藏高原上的盐湖尤以卤水富含硼、锂而闻名于世。它们大多属于  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{borate}-\text{H}_2\text{O}$  体系。这是一种有别于经典海水体系, 在物理化学性质上有许多独特之处的体系, 我们称之为盐湖卤水体系。

盐湖是天然存在的水和盐类共存的复杂体系。在盐湖中发生的许多物理化学过程中, 盐类的结晶沉积和稀释溶解是最基本的, 它关系到盐湖的类型及转化、盐湖物质的补给、盐湖的演化进程, 更关系到盐湖中可资利用的成份之集散程度。盐田日晒工艺的基础也是体系中各盐类的溶解度关系。因此盐湖卤水体系相平衡和溶液物化性质的研究, 在理论上和实践上都有重要意义<sup>(1)</sup>。

正如我们曾经指出的<sup>(2)</sup>, 易溶盐在多组分水盐体系中的溶解度一般可达数个  $m$  (质量摩尔浓度 molality), 甚至还高。因此描述水盐体系热力学和溶解度计算中必须使用适合于电解质浓溶液的处理方法。1973 年 Pitzer 提出了他的电解质溶液热力学模型, 这是一种半经验的统计力学模型, 可以处理从很稀直至高浓度范围的电解质溶液。后来经过我们的选择、对比, 已将 Pitzer 模型用于多组分水盐体系溶解度预测中。该模型适用性研究的某些考查、对比结果在文献<sup>(2,3)</sup>中已有报道。这里我们就选择了 Pitzer 的离子相互作用模型作为依据, 来实现盐湖卤水体系热力学描述和溶解度预测。

## 2 Pitzer 离子相互作用模型

Pitzer 在他及其合作者的系列论文和其后的专著中<sup>(4)</sup>, 给出了多组分体系中任一电解质的平均活度系数和溶液渗透系数的计算公式。但从多组分水盐体系溶解平衡计算的角度来看, 计

<sup>①</sup> 本文系在第 X X 届国际 CALPHAD 大会口头报告的中文译文补充而成

算离子活度系数的表达式,应用起来更为方便。我们经常使用由 UCSD 的 Harvie C. E. 和 Weare J. H. 重新整理的计算离子活度系数的公式<sup>[5]</sup>。

$$\begin{aligned} \Sigma m_i(\Phi-1) = & 2[-A^\Phi I^{3/2}/(1+1.2I^{1/2}) \\ & + \Sigma \Sigma m_c m_a (B_{ca}^\Phi + ZC_{ca}) \\ & + \Sigma \Sigma m_c m_{c'} (\Phi_{cc'}^\Phi + \Sigma m_a \Psi_{cc'a}) \\ & + \Sigma \Sigma m_a m_{a'} (\Phi_{aa'}^\Phi + \Sigma m_c \Psi_{aa'c})] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M = & z_M^2 F + \Sigma m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) \\ & + \Sigma m_c (2\Phi_{Mc} + \Sigma m_a \Psi_{Mca}) \\ & + \Sigma \Sigma M_a M_{a'} \Psi_{aa'M} \\ & + |Z_M| \Sigma \Sigma m_c m_a C_{ca} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_X = & z_X^2 F + \Sigma m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) \\ & + \Sigma m_a (2\Phi_{Xa} + \Sigma m_c \Psi_{Xac}) \\ & + \Sigma \Sigma m_c m_{c'} \Psi_{cc'X} \\ & + |z_X| \Sigma \Sigma m_c m_a C_{ca} \end{aligned}$$

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

$$C_{MX} = C_{MX}^\Phi / 2 |z_M z_X|^{1/2}$$

$$Z = \Sigma |z_i| m_i$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

我们曾依此进行过许多多组分水盐体系溶解度的计算<sup>[6]</sup>,以及与此相关的引伸性工作,例如相图中的等水线计算<sup>[7]</sup>,介稳溶解度计算<sup>[8-10]</sup>,等温蒸发计算<sup>[11]</sup>,盐类加工工艺计算<sup>[12-14]</sup>等。

### 3 盐湖卤水体系的热力学和相平衡研究

为了采用 Pitzer 离子相互作用理论对盐湖卤水体系进行模型化,我们需要许多包含锂离子

子的作用参数,而文献中这一类热力学数据是很缺乏的。因此我们进行了一系列的含锂盐体系的热力学实验研究。同时我们还完成了盐湖卤水体系中许多次级体系溶解度的实验研究。因为溶解度数据既可以和热力学数据一起处理,以获得所需的各种参数,同时又可以反过来检验溶解度预测的可信程度。我们已经完成的工作主要有:

### 3.1 热力学性质研究方面

以等压法研究了下列混合溶液体系的渗透系数等热力学性质:

$\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}(I=0.5-19.42)^{[15]}$ ;	25℃
$\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}(I=0.5-19.84)^{[16]}$ ;	25℃
$\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}(I=0.2-13.5)^{[17]}$ ;	25℃
$\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}(I=0.29-6.47\text{m})^{[16]}$ ;	25℃

以离子选择性电极法研究了下列混合溶液体系盐类组分的平均活度系数:

$\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系( $I=0.1-4.0\text{m}$ ) <sup>[18]</sup>	25℃
$\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ <sup>[19]</sup>	25℃
$\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}(I=0.05-6.0\text{m})$ <sup>[20]</sup>	25℃
$\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}(I=0.01-6.0\text{m})$ <sup>[21]</sup>	25℃
$\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}(I=0.05-5.0\text{m})$ <sup>[22]</sup>	0—35℃
$\text{H}_3\text{BO}_3-\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ <sup>[23]</sup> ;	5—45℃
$\text{H}_3\text{BO}_3-\text{LiB}(\text{OH})_4-\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ <sup>[24]</sup> ;	5—45℃
$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ <sup>[25-26]</sup> ; $\text{K}^+ \text{Li}^+ \text{B}(\text{OH})_4^-$	5—45℃

### 3.2 溶解度研究方面

包括从三元至五元的许多体系溶解度的研究。这些工作有:

$\text{Li}, \text{K}/\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ <sup>[27, 28]</sup>	25℃;
$\text{Li}, \text{Mg}/\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ <sup>[29-31]</sup>	25℃;
$\text{Li}, \text{K}, \text{Mg}/\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ <sup>[32]</sup>	25℃;
$\text{Li}/\text{SO}_4, \text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ <sup>[33]</sup>	25℃;
$\text{Li}, \text{Mg}/\text{Cl}, \text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ <sup>[34]</sup>	25℃;
$\text{Li}/\text{Cl}, \text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ <sup>[35]</sup>	25℃;
$\text{Li}/\text{Cl}, \text{SO}_4, \text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ <sup>[35]</sup>	25℃;
$\text{Li}, \text{Mg}/\text{SO}_4, \text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ <sup>[36]</sup>	25℃;
$\text{Li}, \text{Mg}/\text{Cl}, \text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ <sup>[37]</sup>	25℃;
$\text{Li}, \text{K}/\text{Cl}, \text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ <sup>[38]</sup>	50, 75℃;
$\text{Li}, \text{K}, \text{Mg}/\text{Cl}, \text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ <sup>[39, 40]</sup>	25℃;
$\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}/\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ <sup>[41]</sup>	25℃;

## 4 参数化

我们首先根据 Pitzer 模型研究不含硼酸的盐湖卤水体系  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$

-H<sub>2</sub>O。

#### 4.1 对参数化的需要

##### a. LiCl 和 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的 Pitzer 参数

大多数电解质的 Pitzer 参数都是从溶液渗透系数拟合而来。因为溶液的渗透系数较易于测定,而且测定的精度也较高。但是在 Pitzer 模型中溶液渗透系数直接与溶液中水的活度有关。而在盐类溶解度计算中,准确的溶质活度系数比之水活度更为关键。因为 Pitzer 离子相互作用模型是一种半经验统计力学理论,其参数要由实验数据拟合而得。从溶液渗透系数拟合而得来的参数,用于计算溶质活度系数时,虽然有“热力学一致性”基本原理来约束,但是从带有实验误差的数据拟合而得来的参数,再用于半经验理论计算溶质活度系数,势必将各种偏差集中于此。因而对溶解度的计算结果造成较大偏差。所以我们将热力学数据中的溶液渗透系数和电解质的活度系数一起拟合,以获得适合于溶解度计算用的 Pitzer 模型中的参数。

Pitzer 在其论文中给出的 LiCl 的参数是由最高浓度的 6mol/kg 的溶液渗透系数数据拟合而来。LiCl 饱和时浓度达 19.958mol/kg<sup>[31]</sup>,参数适用性的考查表明<sup>[42]</sup>,它们不能在含锂盐体系的溶解度计算中。因此必须选取全溶解度范围内的热力学数据——溶液渗透系数和 LiCl 活度数据一起拟合,获得适合于溶解度计算用的 Pitzer 参数。对于 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 亦应如此处理,获得对应的 Pitzer 参数。

##### b. 混合参数

盐湖卤水体系 Li,Na,K,Mg/Cl,SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 中含有 4 种阳离子和 2 种阴离子。根据离子的搭配,共有 8 种电解质。电解质的 Pitzer 参数共有  $8 \times 3 + 1 = 25$  个(MgSO<sub>4</sub> 为 2-2 电解质,需要  $\beta^{(2)}$  参数)。根据 Pitzer 理论,混合参数只有针对同号二离子的和针对二同号离子一异号离子的三离子的两种混合参数。同时这些参数还与二同号离子的顺序无关,即  $\theta_{(i,j)} = \theta_{(j,i)}$  (i, j 各代表确定的离子)。体系中全部 Pitzer 混合参数  $\theta_{(i,j)}$ 、 $\Psi_{(i,j,k)}$  共有:

$$\theta_{(i,j)} = m \times m + n \times n - m - n = 7 \text{ 个}$$

$$\Psi_{(i,j,k)} = m \times n \times (m + n - 2) = 16 \text{ 个}$$

m 代表阳离子个数,n 代表阴离子个数。即混合参数合计 23 个,体系中全部 Pitzer 参数总计有 48 个。原来海水体系中电解质的  $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 、 $\beta^{(2)}$ 、 $C^{(\Phi)}$  及混合参数  $\theta$ 、 $\Psi$  皆为已知。由于引入 Li<sup>+</sup> 后,新增加的 Pitzer 参数有 LiCl 和 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的单独电解质参数  $\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 、 $C^{(\Phi)}$  和下列混合参数:

$$\theta_{\text{Li,Na}}, \Psi_{\text{Li,Na,Cl}}, \Psi_{\text{Li,Na,SO}_4}$$

$$\theta_{\text{Li,K}}, \Psi_{\text{Li,K,Cl}}, \Psi_{\text{Li,K,SO}_4}$$

$$\theta_{\text{Li,Mg}}, \Psi_{\text{Li,Mg,Cl}}, \Psi_{\text{Li,Mg,SO}_4}$$

$$\text{及 } \Psi_{\text{Cl,SO}_4,\text{Li}}$$

这些参数是用 Pitzer 模型描述 Li,Na,K,Mg/Cl,SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系热力学所必须的,也是进行这一体系溶解度预测所必须具备的。

##### c. 含锂盐类的标准生成自由能

在体系溶解度计算中,当使用体系自由能最小化方法时,需要知道体系中各物种的标准生成自由能  $\Delta G^0$ 。本体系中总共含有 30 个不同的存在形式的物种(见表 3)。它们包含有水、水溶液中的离子、体系中的平衡固相等。其中含锂盐类共有 7 个,即氯化锂(LiCl·H<sub>2</sub>O)、硫酸锂(Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)、锂光卤石(LiCl·MgCl<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O)、复盐 1(Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·3Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O)、复盐 2

( $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ )、复盐 3 ( $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ )、复盐 4 ( $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ )。文献中缺乏它们的标准生成自由能,所以在拟合参数时也应设法一并获得这些标准生成自由能数据。

#### 4.2 模型参数化的结果

##### a. $\text{LiCl}$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 的 Pitzer 参数

经过对不同作者热力学数据拟合的对比,最终我们取 W. J. Hamer & Y-C. Wu 给出的  $\text{LiCl}$  溶液的渗透系数和  $\text{LiCl}$  活度系数<sup>[43]</sup>(有关处理的详细讨论见文献<sup>[42]</sup>)及 R. N. Goldberg 的  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  溶液的渗透系数和  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  的活度系数<sup>[44]</sup>,拟合获得  $\text{LiCl}$  和  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  的 Pitzer 参数,用于溶解度计算中。它们的值和选用的其它电解质的 Pitzer 参数列在表 1 中。

##### b. 混合参数的获得

由  $\text{Li, K/Cl, SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  体系的 230 个数据(包括渗透系数和溶解度)拟合获得了 6 个参数:  $\theta_{\text{Li,K}}, \Psi_{\text{Li,K,Cl}}, \Psi_{\text{Li,K,SO}_4}, \Psi_{\text{Cl,SO}_4,\text{Li}}$  和  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  及  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  的  $\Delta G_1^\circ$ 。由  $\text{Li, K/Cl, SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  体系的 237 个数据(包括渗透系数和溶解度)拟合获得了 7 个参数:  $\theta_{\text{Li,Mg}}, \Psi_{\text{Li,Mg,Cl}}, \Psi_{\text{Li,Mg,SO}_4}, \Psi_{\text{Cl,SO}_4,\text{Li}}$  和  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  及  $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  的  $\Delta G_1^\circ$ 。获得的  $\Psi_{\text{Cl,SO}_4,\text{Li}}$  和  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$  的  $\Delta G_1^\circ$  很相近。二者皆取算术平均值作为参数最终所取之值。在以后的溶解度预测中所使用的参数,分别列在表 2-3 中。有关处理的详细说明,将另文发表。

表 1 盐湖卤水体系溶解度预测所使用的单独电解质的 Pitzer 参数

Electrolyte	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$C^{(p)}$	Max m	Satu m	Literature
NaCl	0.0765	0.2664	—	0.00127	6.0	6.1534	[4]
KCl	0.04835	0.2122	—	0.00084	4.8	4.8112	[4]
MgCl <sub>2</sub>	0.35235	1.6815	—	0.00519	4.5	5.8056	[4]
LiCl	0.20818	-0.07264	—	-0.004241	19.219	19.958	this work
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.14396	1.17736	—	-0.005710	3.140	3.1265	this work
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01958	1.1130	—	0.00497	4.0	1.9626	[4]
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.04995	0.7793	—	0.00	0.7	0.6912	[4]
MgSO <sub>4</sub>	0.2210	3.343	-37.23	0.0250	3.0	3.0726	[4]

Satu m——饱和时的浓度(质量摩尔浓度)

表 2 盐湖卤水体系溶解度预测所使用的 Pitzer 混合参数

参数	数值
$\Psi_{\text{Cl,SO}_4,\text{Li}}$	-0.01236
$\Psi_{\text{Li,K}}$	-0.05075
$\Psi_{\text{Li,K,Cl}}$	-0.0059087
$\Psi_{\text{Li,K,SO}_4}$	-0.0079696
$\Psi_{\text{Li,Mg}}$	0.010196
$\Psi_{\text{Li,Mg,Cl}}$	-0.00059473
$\Psi_{\text{Li,Mg,SO}_4}$	0.0056999
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-631.1121
Db4	-1070.979
LiCarnallite	-1108.343
$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-254.5962

表 3 盐湖卤水体系中各种存在形式的标准生成自由能

Species of Minerals	chemical Formula	$\mu_f^0/RT$
Water	H <sub>2</sub> O	-95.6635
Lithium Ion	Li <sup>+</sup>	-118.0439
Sodium Ion	Na <sup>+</sup>	-105.651
Potassium Ion	K <sup>+</sup>	-113.957
Magnesium Ion	Mg <sup>2+</sup>	-183.468
Chloride Ion	Cl <sup>-</sup>	-52.955
Sulfate Ion	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-300.386
Aphthitalite	NaK <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	-1057.05
Arcanite	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-532.39
Bischofite	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	-853.1
Bloedite	Na <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	-1383.6
Carnallite	KCl · MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	-1020.3
Double Salt 1	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 3Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O	-
Double Salt 2	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-
Double Salt 3	2Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-
Double Salt 4	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1070.979
Epsomite	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	-1157.833
Halite	NaCl	-154.99
Hexahydrate	MgSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	-1061.563
Kainite	KCl · MgSO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O	-938.2
Leonite	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · MgSO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O	-1403.97
Leonhardtite	MgSO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O	-868.457
Lithium Carnallite	LiCl · MgCl <sub>2</sub> · 7H <sub>2</sub> O	-1108.343
Lithium Chloride	LiCl · H <sub>2</sub> O	-254.5962
Lithium Sulfate	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	-631.1121
Mirabilite	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	-1471.15
Pentahydrate	MgSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	-965.084
Picromerite	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · MgSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	-1596.1
Sylvite	KCl	-164.84
Thenardite	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-512.35

source: cited reference[5] and this work

## 5 溶解度预测

根据 Pitzer 模型,使用我们获得的各种参数和文献<sup>[5]</sup>的其它各参数,我们进行了盐湖卤水体系中多个次级体系溶解度的计算。这里我们列出 Li<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>,Mg<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 五元交互体系 25℃溶解度。带有顺序号码的行列出的是计算值,紧接其后的未带号码的行内给出

表 4. Calculated solubilities in  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  25 °C (mass %)

No.	$\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{MgSO}_4$	$\text{LiCl}$	$\text{KCl}$	$\text{MgCl}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	Solid phases
1	0.0000	4.9875	6.3002	4.0834	0.0000	16.7471	67.8817	Db4+ Eps+ Ka+ Leo
	0.0000	4.6804	6.2403	3.7534	0.0000	16.5310	68.7950	Db4+ Eps+ Ka+ Leo
2	5.3433	0.0000	0.0000	0.6812	14.6670	7.9424	71.3661	Ar+ Db4+ Pic+ Sy
	5.0926	0.0000	0.0000	0.8027	13.8436	8.2655	71.9955	Ar+ Db4+ Pic+ Sy
3	0.0000	2.5540	7.7705	6.1622	0.0000	16.2581	67.2552	Db4+ Hex+ Ka+ Ls
	0.0000	2.5408	7.1793	5.9033	0.0000	16.0233	68.3533	Db4+ Ep+ Ka+ Ls?
4	2.5325	0.0000	0.0000	0.8968	0.1040	33.2137	63.2531	Bis+ Car+ Lh+ Ls
	2.3873	0.0000	0.0000	0.2530	0.1480	34.1982	63.0135	Bis+ Car+ Lh+ Ls
5	0.0000	2.5419	7.9578	6.2373	0.0000	15.9367	67.3263	Db4+ Eps+ Hex+ Ls
	0.0000	2.5407	7.1052	5.7317	0.0000	16.2698	68.3526	Db4+ Eps+ Hex+ Ls
6	0.2368	0.0000	0.0000	43.0675	3.3699	0.9746	52.3512	Car+ Lc+ Ls+ Sy
	0.1372	0.0000	0.0000	39.8256	3.1846	3.0752	53.7774	Car+ Lc+ Ls+ Sy
7	0.0603	0.0000	0.0000	38.5796	0.3482	6.3337	54.6782	Car+ Lc+ LiC+ Ls
	0.0551	0.0000	0.0000	37.1119	0.4118	6.7379	55.6833	Car+ Lc+ LiC+ Ls
8	5.3962	0.0000	0.0000	0.1069	0.6355	27.9057	65.9558	Hex+ Ka+ Ls+ Pt
	4.7038	0.0000	0.0000	0.1800	0.6024	28.2832	66.2307	Hex+ Ka+ Ls+ Pt
9	0.0286	0.0000	0.0000	29.4540	0.1161	13.2157	57.1857	Bis+ Car+ LiC+ Ls?
10	3.0702	0.0000	0.0000	5.0061	2.7955	21.8365	67.2917	Car+ Ka+ Ls+ Sy
	2.2089	0.0000	0.0000	6.2457	3.1843	20.2524	68.1087	Car+ Ka+ Ls+ Sy bad
11	0.0000	5.1846	9.1063	4.6307	0.0000	12.0134	69.0650	Db4+ Eps+ Leo+ Pic
	0.0000	4.7022	9.2072	4.3679	0.0000	12.1082	69.6146	Db4+ Eps+ Leo+ Pic
12	0.0000	6.0728	3.8270	4.0394	0.0000	17.9416	68.1192	Db4+ Ka+ Leo+ Sy
	0.0000	6.3515	3.1307	4.3627	0.0000	17.6192	68.5359	Db4+ Ka+ Leo+ Sy
13	0.0000	9.0371	1.0300	4.4514	0.0000	15.7376	69.7438	Db4+ Leo+ Pic+ Sy
	0.0000	8.9589	0.3280	4.2842	0.0000	15.8408	70.5881	Db4+ Leo+ Pic+ Sy
14	0.0000	0.4232	4.1690	3.5282	0.0000	27.0461	64.8335	Car+ Ka+ Ls+ Pt
	0.0000	0.4791	3.9544	2.7184	0.0000	27.8580	64.9902	Car+ Ka+ Ls+ Pt
15	3.9533	0.0000	0.0000	4.4937	3.2389	20.7110	67.6031	Db4+ Ka+ Ls+ Sy
	2.7445	0.0000	0.0000	6.1231	3.6229	19.1166	68.3930	Db4+ Ka+ Ls+ Sy
16	0.0000	2.6539	7.7277	6.0131	0.0000	16.2889	68.3165	Db4+ Eps+ Hex+ Ka
	0.0000	2.5179	6.8521	5.9614	0.0000	16.3213	68.3474	Db4+ Eps+ Hex+ Ka
17	3.9342	0.0000	0.0000	0.3997	0.3173	30.6711	64.6777	Car+ Lh+ Ls+ Pt
	2.4068	0.0000	0.0000	0.3802	0.1292	33.6107	63.4732	Car+ Lh+ Ls+ Pt

note: abbreviations for minerals are

Ar	Arcanite	$\text{K}_2\text{SO}_4$	Leo	Leonite	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Bis	Bischofite	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Lh	Leohardtite	$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Car	Carnallite	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	LiC	Lithium Carnallite	$\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Db4	Double Salt 4	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	Ls	Lithium Sulfate	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Eps	Epsomite	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Pt	Pentahydrate	$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Hex	Hexahydrate	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Pic	Picromerite	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Ka	Kainite	$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Sy	Sylvite	KCl
Lc	Lithium Chloride	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$			



的是实验测定值。对于这种组成复杂、离子强度高达 20mol/kg 的体系,应该说结果对比是令人相当满意的,其中只有点 10 彼此偏差较大。

这里有两点需要加以说明:

1) 点 3 预测的平衡固相为  $\text{Db}_4 + \text{Hex} + \text{Ka} + \text{Ls}$ , 而实验结果为  $\text{Db}_4 + \text{Ep} + \text{Ka} + \text{Ls}$ 。其中有一种固相不同,预测的为  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 实验中根据偏光显微镜下观察结果为  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。到底哪一个结果是对的,目前尚难肯定。但是从事偏光显微镜下观察盐类结晶的研究人员都知道,这二种盐类结晶性质很相近,镜下极难准确鉴定。

2) 预测获得了点 9 平衡固相为  $\text{Bis} + \text{Car} + \text{LiC} + \text{Ls}$ , 并得到了平衡溶液的组成,但在实验中没有观察到这一点。

体系  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  25℃ 时相图中无变量点的连线网络图如 Fig. 1 所示。

### 参 考 文 献

- [1] 宋彭生, 水盐体系相图与盐湖资源利用. 见: 第六届全国相图学术会议文集, 沈阳: 1990 年 11 月, 213—215.
- [2] 宋彭生, 房春晖, 李军, 水盐体系溶解度计算中的电解质 Pitzer 模型, 盐湖研究, 1997(3—4): 47—53.
- [3] 宋彭生, 罗志农, 三元水盐体系 25℃ 溶解度的预测——Pitzer 电解质理论应用之一, 化学通报, 1983(12): 13—19.
- [4] K. S. Pitzer, Ion interaction approach: theory and data correlation, in 'Activity Coefficients in Electrolyte Solutions', 2nd Edition, Chapter 3, 1991, 75—153.
- [5] C. E. Harvie, et al., Geochim. Cosmochim. Acta, 1984: 48, 723—751.
- [6] 宋彭生, Theoretical calculation of solubilities in multicomponent salt water system, in 'Abstracts of papers', VIII International Conference on Computers in Chemical Research and Education, D—25, 1987.
- [7] 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.
- [8] 宋彭生, 海水体系介稳相图的计算及对介稳平衡的认识(1), 盐湖科技资料, 1984(1—2): 20—37.
- [9] 宋彭生, 海水体系介稳相图的计算, 第四届溶液化学、热力学、热化学、热分析论文报告会摘要集, B—45, 沈阳: 1988 年 8 月, 146—147.
- [10] 房春晖, 牛自得, 刘子琴等,  $\text{Na}, \text{K}/\text{Cl}, \text{SO}_4, \text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  五元体系 25℃ 介稳相图的研究, 化学学报, 1991, 49(1): 1062—1070.
- [11] 宋彭生, 中国海洋湖沼化学中国海洋化学学术报告会论文摘要汇编, 成都: 1986 年 12 月, 62.

- [12]牛自得,宋彭生,纯净软钾镁矾与氯化钾转化制取硫酸钾工艺条件的研究,海湖盐与化工,1993,23(3):4-6.
- [13]牛自得,宋彭生,Na,K,Mg/Cl,SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O体系硫酸钾相区25℃溶解度的理论计算,海湖盐与化工,1993,23(4):26-29.
- [14]牛自得,宋彭生,不纯净软钾镁矾与氯化钾转化制取硫酸钾工艺条件的研究,海湖盐与化工,1994,24(1):21-25.
- [15]姚燕,孙柏,宋彭生等,含锂水盐体系热力学性质研究—LiCl—MgCl<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O体系渗透系数和活度系数的确定,化学学报,1992,50(9),839-848.
- [16]Yan Yao, Pengsheng Song, Zhong Zhang, et al, Thermodynamics of Concentrated Electrolyte Mixtures and the Prediction of Solubilities for Li—K—Mg—Cl—SO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O system at 25 °C, Abstracts of Papers, 5th International Symposium on Solubility Phenomena, Moscow, Russia, July, 1992, Session 5, 189.
- [17]张忠,姚燕,宋彭生等,等压法测定Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—MgSO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O体系渗透和活度系数,物理化学学报,1993,Jun. 9(3):366-373.
- [18]李军,宋彭生,姚燕等,KCl—LiCl—H<sub>2</sub>O体系热力学性质的研究,物理化学学报,1992,8(1):94-99.
- [19]张忠,姚燕,吴荣宣等,含锂水盐体系热力学性质研究—Li,Mg/SO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O体系25℃下平均活度系数的电动势法测定,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,A-55,郑州·1992,10,104.
- [20]王瑞陵,姚燕,吴国梁,电动势法对LiCl—MgCl<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O体系热力学性质的研究,物理化学学报,1993,9(3):357-365.
- [21]王瑞陵,姚燕,张忠等,电动势法对LiCl—Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O体系25℃热力学性质研究,化学学报,1993,51:534-542.
- [22]Yao Yan, Wang Ruiling, Ma Xucun, Song Pengsheng, Thermodynamic Properties of Aqueous Mixtures of LiCl and Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at Different Temperatures, Journal of Thermal Analysis, 1993,43:117-130.
- [23]Wang Dongbao, Song Pengsheng, Yang Jiazhen, Thermodynamics of mixture of boric acid with lithium borate and chloride, Chinese J. of Chem., 1994,12(2):97-104.
- [24]宋彭生,王东宝,杨家振,硼酸盐水溶液热力学研究,Ⅱ. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>—LiB(OH)<sub>4</sub>—LiCl—MgCl<sub>2</sub>—体系,化学学报,1993,53(10):985-991.
- [25]杨家振,孙柏,宋彭生,离子缔合作用,化学通报,1995(5):62-64.
- [26]Yang Jiazhen, Song Pengsheng, Wang Dongbao, Thermodynamic study of aqueous borates, Ⅲ. The standard association constant of the ion pair Li<sup>+</sup>B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, J. Chem. Thermodynamics, 1997,29:1343-1351.
- [27]李冰,王庆忠,宋彭生等,三元体系Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O 25℃相图性质的研究,第六届全国相图学术会议文集,沈阳:1990年11月,216-218.

- [28]李冰,王庆忠,房春晖,宋彭生,三元体系  $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  25℃相平衡和物化性质的研究,盐湖研究,1991(3):10-13.
- [29]李冰,房春晖,王庆忠,李军,宋彭生,三元体系  $\text{Li}, \text{Mg}/\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  25℃相关关系和溶液物化性质的研究,盐湖研究,1993(3):1-5.
- [30]李冰,王庆忠,李军,房春晖,宋彭生,三元体系  $\text{Li}, \text{K}(\text{Mg})/\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  25℃相关关系和溶液物化性质的研究,物理化学学报,1994, 10(6):536-542.
- [31]李冰,李军,房春晖,王庆忠,宋彭生, Study on phase diagram and properties of solution in ternary systems  $\text{Li}, \text{K}, (\text{Mg})/\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  at 25℃, Chinese J. of Chem., 1995, 13(2):112-117.
- [32]房春晖,李冰,李军,王庆忠,宋彭生,四元体系  $\text{Li}, \text{K}, \text{Mg}/\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  25℃相平衡和物化性质的研究,化学学报,1994,52(10):954-959.
- [33]宋彭生,杜宪惠,许恒存,三元体系  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$  25℃相关关系和溶液物化性质的研究,科学通报,1983,(2):106-110.
- [34]凌云,陈敬清,宋彭生,某些镁硼酸盐的溶解转化及盐湖卤水次级体系 25℃相关关系的研究(硕士论文),盐湖研究所,1987年4月.
- [35]宋彭生,杜宪惠,四元体系  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$  25℃相关关系和溶液物化性质的研究,科学通报,1986(3):209-213.
- [36]宋彭生,傅宏安,四元交互体系  $\text{Li}, \text{Mg}/\text{SO}_4, \text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$  25℃溶解度和溶液物化性质的研究,无机化学学报,1991,7(3):344-348.
- [37]任开武,宋彭生,四元体系  $\text{Li}, \text{Mg}/\text{Cl}, \text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  25℃相关关系和溶液物化性质研究,无机化学学报,1994, March, 10(1):69-74.
- [38]任开武,宋彭生,四元体系  $\text{Li}, \text{K}/\text{Cl}, \text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  50、75℃相关关系和溶液物化性质研究,应用化学,1994, Feb., 11(1):7-11.
- [39]李冰,孙柏,房春晖,杜宪惠,宋彭生,含锂盐湖卤水体系相关关系研究,盐湖研究,1995, 3(2):34-39.
- [40]李冰,孙柏,房春晖,杜宪惠,宋彭生,五元体系  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  25℃相关关系的研究,化学学报,1997,55(6):545-552.
- [41]孙柏,李冰,房春晖,宋彭生,五元体系  $\text{Li}, \text{K}, \text{Mg}/\text{Cl}, \text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  25℃相关关系和溶液物化性质的研究,盐湖研究,1995,3(3):50-56.
- [42]宋彭生,姚燕,  $\text{LiCl}$  的 Pitzer 参数的优化,盐湖研究,1996,4(2):55-63.
- [43]W. J. Hamer and Y-C. Wu, Osmotic Coefficient and Mean Activity Coefficients of Uni-univalent Electrolytes in Water at 25℃, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1972, 1(4):1047-1099.
- [44]R. N. Goldberg, Evaluated activity and osmotic coefficients for aqueous solution: thirty six uni-bivalent electrolytes, J. Phys. Chem. Ref. Data., 1981, 10:671-719.

# Thermodynamics and Phase Diagram of the Salt Lake Brine System at 25°C

Song Pengsheng Yao Yan Li Bing Sun Bai Fang Chunhui  
(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008*)

## Abstract

The phase equilibrium of system  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$  — borate —  $\text{H}_2\text{O}$  25°C (so called “Salt Lake Brine System”) are then predicted via Pitzer ion interaction approach of electrolyte solution. The solution composition of invariant points at 25°C were calculated by solving a set of equations of equilibrium constant of minimizing Gibbs free energy of the system. The connection map of invariant points were also obtained. The present model of the salt lake brine was checked with experimental study of isothermal evaporation of brine of a certain salt lake. The results showed to be in reasonable agreement with experimental ones.

**Keywords** The brine system, Thermodynamics, Pitzer model.