

盐湖卤水密度的计算及应用

王石军

(青海盐湖工业集团有限公司, 青海 格尔木 816000)

摘要: 分析了各种卤水密度的计算方法及应用范围。实测和收集了大量数据来验证, 对比各种计算方法的准确性, 结论认为各种卤水密度计算方法计算值均接近实测值, 具有不同程度的应用和参考价值。同时提出了应用卤水密度组合公式来进行生产管理、工艺设计计算的可行性、方便性、可操作性。

关键词: 卤水; 密度; 计算; 应用

中图分类号: O657.91; TS392

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2000)04-0044-06

世界上利用盐湖卤水来提取各种盐类矿物的较经济的方法是盐田法。但盐田法工艺影响因素多, 卤水本身又是由各种离子组成的复杂溶液, 目前还没有发现用准确的数学公式来表示分离出各种盐分的数学模型与卤水各组分间的相互变化规律的报道。长期以来, 水盐体系相图一直成为盐田工艺计算、盐田设计和盐田生产管理的唯一重要工具。青海察尔汗盐湖卤水是以 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 为主的氯化物型卤水, 卤水中虽含有 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和其它微量元素, 但大量实验和盐田生产实践证明, 它们对卤水的物化性质几乎没有影响。因此应用 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} / Cl^- - H_2O 四元水盐体系相图研究分析察尔汗盐湖卤水的蒸发浓缩规律, 指导盐田生产和进行工艺计算是适当的。但在具体应用相图的过程中, 只能得到组分数据, 使用起来很不方便。而卤水密度与卤水组成息息相关, 目前实际生产中普遍应用密度来制定各种工艺技术方案、盐田生产计划、生产管理, 而且其操作简单方便。本文通过对收集到的各种密度计算方法进行总结, 并利用相图数据进行校正, 旨在探索出一种具有一定准确度的较简便的计算卤水密度方法, 供大家参考和应用。

1 各种密度计算方法概述

1.1 组合关系式计算方法 (简称 MgCl_2 法)

该方法的理论基础就是相图。在 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} / Cl^- - H_2O 体系中, NaCl 、 KCl 的饱和溶解度与 MgCl_2 浓度具有相关性。该法首先由 GSL(美国大盐湖矿物与化学公司)在审查青海钾肥厂的盐田设计时, 根据察尔汗卤水等温蒸发试验数据推导出。笔者应用大量地质勘探时的分析数据与相图理论数据, 对其进行了校正, 使其更接近实际。密度公式^[1]为:

$$\rho = 4.6699 \times 10^{-3} \times w(\text{MgCl}_2) - 2.524 \times 10^{-4} \times t + a \quad (1)$$

收稿日期: 2000-04-25

作者简介: 王石军 (1968-), 男, 工程师。

式中, d —密度, g/cm^3 ; t —卤水温度, $^{\circ}\text{C}$; $w(\text{MgCl}_2)$ —卤水中 MgCl_2 的质量分数, %; a —常数 (根据推算, 当 $w(\text{MgCl}_2) \geq 28.5\%$, $a=1.1770$; 当 $w(\text{MgCl}_2) < 28.5\%$, $a=1.1570$).

应用以上公式, 一是可推导一定 MgCl_2 浓度下饱和卤水的密度; 二是联合 NaCl KCl 在达到饱和点前与 MgCl_2 呈线性关系这一规律, 利用参考文献^[2]公式与理论相图数据, 通过用逐步逼近法可计算出任意卤水某温度下钾石盐点 (NaCl KCl 共饱和点)、光卤石析出点 (NaCl KCl $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 三相共饱和点) 的密度, 从而大大简化了工艺控制与操作。

例如: 在 15°C 下, 有一批原始卤水组成及 15°C 下三相点理论值见表 1

表 1 某批量原卤组成及相图理论数据 ($w\%$)

Table 1 Theoretical data of brine composition and phase diagram of a batch of raw brine

项 目	KCl	NaCl	MgCl ₂	Mg SO ₄	MgCl ₂ /KCl
原 卤	1. 66	8. 13	16. 04	—	9. 66
相图三相点	2. 95	1. 90	25. 39		8. 61

根据原卤组成及相图数据, 因原卤中 $w(\text{MgCl}_2)/w(\text{KCl})=9.66>8.61$ (相图中三相点 MgCl_2/KCl), 故卤水在蒸发浓缩过程中无钾石盐析出

由文献^[2]公式

$$w(\text{KCl}) = (79201 - 961.40t) e^{1.9292T/10000 - 0.41492} w(\text{MgCl}_2) \tag{2}$$

$$w(\text{NaCl}) = (597.80 - 5.6557t) e^{8.116T/10000 - 0.22938} w(\text{MgCl}_2) \tag{3}$$

应用上述公式需注意: A 对于 (2) 式, 温度 t = 卤温 + 5°C ; (3) 式, 温度 t = 卤温 + 1.8°C ; B MgSO_4 计入 MgCl_2 中。

因在三相点前 KCl 未饱和 $w(\text{MgCl}_2)/w(\text{KCl})=9.66$, 又因为原卤 $w(\text{MgCl}_2)/w(\text{KCl})=9.66>8.61$ (相图中三相点 $w(\text{MgCl}_2)/w(\text{KCl})$), 故先取 $w(\text{MgCl}_2)=26.39\%$, 用 (2) 计算得 $w(\text{KCl})=2.24\%$, $w(\text{MgCl}_2)/w(\text{KCl})=11.78>9.66$, MgCl_2 取值过大, 重新设 $w(\text{MgCl}_2)=25.89\%$, 用 (2) 计算得 $w(\text{KCl})=2.72\%$, $w(\text{MgCl}_2)/w(\text{KCl})=9.53$, 与 9.66 已逐步接近; 再依次将 $w(\text{MgCl}_2)$ 取值为 25.90% 、 25.91% 、 25.92% , 当 $w(\text{MgCl}_2)=25.92\%$ 时, $w(\text{KCl})=2.69\%$ 。 $w(\text{MgCl}_2)/w(\text{KCl})=9.65$, 该点即为三相点 (NaCl KCl $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 共饱和点)。

最后通过应用 (1)、(3) 式, 计算得到该卤水光卤石开始析出点 $w(\text{NaCl})$ 及密度为: $w(\text{NaCl})=1.87\%$, $d=1.2930\text{g}/\text{cm}^3$ (或 32.70°Be)

1. 2 总盐量法

目前密度普遍有两种表示方法, 一种是以 g/cm^3 表示, 一种以波美度 ($^{\circ}\text{Be}$) 表示, 而且后一种方式应用更广泛。波美度的分度标准是以沉没在纯水的那一点 0°Be , 沉没在 10% 的食盐水中的那一点为 10°Be , 因此 1°Be 即相当于 1.0% NaCl 浓度。由此采用总盐量可近似地计算波美度。然后再根据波美度换算为密度数据。

$$^{\circ}\text{Be} = \sum C_i = C_1 + C_2 + \dots + C_n; \quad d = 144.3 / (144.3 - ^{\circ}\text{Be})$$

式中: $\sum C_i$, C_1 , $C_2, \dots, C_n$ 分别为总盐量及体系中各组份浓度, %。

例如表 1中原卤 15℃下, $'Be^{\circ} = \Sigma C_i = 25.83$, $d = 144.3 / (144.3 - 25.83) = 1.2180 g/cm^3$

1.3 加和法

该法是基于体系浓度等于体系中各单一组份浓度的总和来计算的

首先根据化学手册中的盐类水溶液浓度与密度关系对照表,求出各单一组份相应浓度下(%)的密度(g/cm^3),再将密度按 1.2 中的换算公式换算为波美度,最后各组份的波美度加和得到体系的密度($'Be^{\circ}$)。

$$B('Be^{\circ}) = B_1 + B_2 + \cdots + B_n$$

例如表 1原卤, 20℃时密度: $w(KCl) = 16.6\%$, $'Be^{\circ} = 1.05$; $w(NaCl) = 8.13\%$, $'Be^{\circ} = 7.77$; $w(MgCl_2) = 16.04\%$, $'Be^{\circ} = 16.88$

体系密度 $B('Be^{\circ}) = 1.05 + 7.77 + 16.88 = 25.70$, $d = 144.3 / (144.3 - 25.70) = 1.2167 g/cm^3$

部分盐类水溶液浓度与密度对照表见表 2^[3](引自苏联化学手册)。

表 2 部分盐类水溶液浓度与密度对照表 (20℃)

Table 2 Comparison of concentration and density of some salts aqueous solution

质量分数 $w\%$	NaCl		KCl		MgCl ₂		MgSO ₄	
	$d/(g/cm^3)$	$'Be^{\circ}$	$d/(g/cm^3)$	$'Be^{\circ}$	$d/(g/cm^3)$	$'Be^{\circ}$	$d/(g/cm^3)$	$'Be^{\circ}$
2	1.1025	1.85	1.0110	1.57	1.0146	2.13	1.0186	2.69
4	1.0268	3.79	1.0239	3.38	1.0311	4.34	1.0392	5.42
6	1.0413	5.68	1.0369	5.15	1.0478	6.61	1.0602	8.17
8	1.0559	7.65	1.0500	6.87	1.0646	8.80	1.0816	10.94
10	1.0707	9.57	1.0633	8.55	1.0816	10.94	1.1034	13.48
12	1.0857	11.43	1.0768	10.32	1.0989	13.00	1.1256	16.15
14	1.1009	13.24	1.0905	12.04	1.1164	15.00	1.1484	18.60
16	1.1162	15.00	1.1043	13.59	1.1324	16.83	1.1717	21.18
18	1.1319	16.83	1.1185	15.35	1.1523	19.04	1.1955	23.65
20	1.1478	18.60	1.1328	16.94	1.1706	21.07	1.2198	26.02
22	1.1640	20.33	1.1474	18.49			1.2447	28.40
24	1.1804	22.01	1.1623	20.12			1.2701	30.68
25					1.2184	25.83		
26	1.1972	23.75					1.2961	32.96
30					1.2688	30.59		

1.4 兹达诺夫斯基法

该方法的理论基础是加和性原则。在一定温度下,浓度相等的各组分溶液的体积总和等于总体系的体积,它是在总浓度下计算体系的密度。计算公式为:

$$d = E_G / (C_1 / d_1 + C_2 / d_2 + \cdots \cdots C_n / d_n)$$

式中: d——体系密度, g /cm³; d₁ d₂... d_n——各组分在浓度等于总浓度 ΣC_i 的密度 (通过查表得到), g /cm³; ΣC_i——体系各组分质量分数之和, %; C₁ C₂... C_n——各组分质量分数, %。

例如: 对于表 1所述原卤 20℃条件下的密度。ΣC_i = 25. 83%, 查表 2得 20℃时 25. 83% KCl溶液密度值为 1. 2509; 25. 83% NaCl溶液密度值为 1. 1899; 25. 83% MgCl₂溶液密度值为 1. 2268 卤水体系的密度值为:

$$d = 25. 83 / (1. 66 / 1. 2509 + 8. 13 / 1. 1899 + 16. 04 / 1. 2268) = 1. 2164$$

该法在 ΣC_i 较小时可在手册中根据密度与浓度关系对照表 (表 2)用内插法查出, 如 ΣC_i 较大超出表中范围时需外推法确定, KCl NaCl浓度与密度差部分外推结果见表 3

表 3 KCl NaCl浓度与密度差部分外推结果 (括号内数字)

Table 3 Some extrapolation result of KCl s and NaCl s concentration and density difference

浓度差 %	20- 18	22- 20	24- 22	26- 24	28- 26	30- 28	32- 30
△ d _{NaCl}	0. 0143	0. 0146	0. 0147	(0. 0149)	(0. 0152)	(0. 0155)	(0. 0157)
△ d _{KCl}	0. 0159	0. 0161	0. 0164	0. 0167	(0. 0172)	(0. 0173)	(0. 0176)
△ d _{MgSO₄}	0. 0249	0. 0249	0. 0254	0. 0260	(0. 0267)	(0. 0270)	(0. 0278)

2 各种密度计算方法的比较

为验证各种计算方法的准确性,笔者实测了各种不同浓度卤水的密度,并从相关试验报告及文献中收集了部分权威性很强的实测数据^[4-5]来与计算值对比。分析结果中少量 CaCl₂计入 MgCl₂中,少量 CaSO₄计入 MgSO₄中,密度值均换算为波美度。结果见表 4,表 5

表 4 组合式工艺控制点 (相变点)计算与实测结果对比

Table 4 Comparison of calculated and actual test controlling point

项目	卤水组成 w %						密度 ρ / (°Be°)	
	备注	KCl	NaCl	MgCl ₂	MgSO ₄	Σ 盐	实测	MgCl ₂ 式计算
原卤		3. 09	3. 72	20. 36	1. 04	28. 21	28. 40	28. 58
钾石盐点 (15℃)	实验值	3. 42	2. 97	22. 45	1. 13	29. 86	30. 41	29. 96
	计算值	3. 57	2. 46	24. 76		30. 79		30. 09
光卤石点 (15℃)	实验值	2. 83	2. 01	24. 60	1. 26	30. 70	31. 30	30. 92
	计算值	2. 98	1. 99	25. 65		30. 62		30. 95
钾石盐点 (30℃)	实验值	3. 70	2. 26	24. 85	1. 25	32. 06	31. 92	32. 55
	计算值	3. 73	2. 14	25. 91		31. 78		32. 48
光卤石点 (15℃)	实验值	3. 53	2. 00	24. 99	1. 31	31. 83	32. 09	32. 60
	计算值	3. 80	1. 98	26. 28		32. 06		32. 62

表 5 不同浓度卤水不同方法密度计算结果与实测值对比

Table 5 Comparison of actual test result and calculated data of brine with different concentration

卤水组成 $w \%$				密度 $\rho / (^\circ \text{Be})$				
MgCl ₂	NaCl	KCl	MgSO ₄	实测 (15—20℃)	MgCl ₂ 式 (15℃)	加和法 (20℃)	总盐量法	兹达法 (20℃)
2.90	21.04	0.55	1.46	24.73	20.49	25.01	25.95	24.55
4.33	19.37	0.84	2.28	26.52	21.20	26.45	26.82	25.73
10.49	14.49	1.63		26.0	24.14	26.42	26.61	25.40
13.25	8.16	6.82	0.62	28.38	25.42	28.74	28.85	27.57
13.56	7.59	2.22	5.86	30.94	25.56	31.50	29.23	31.65
15.51	8.79	2.04		27.50	26.44	26.42	26.34	25.73
19.29	3.96	2.17	4.42	31.74	28.12	31.80	29.84	32.06
20.98	3.76	2.97	1.53	29.71	29.51	30.08	29.24	29.69
22.25	2.97	3.42	1.13	30.41	29.96	30.34	29.97	30.93
23.95	1.32	0.95	4.50	31.00	30.23	31.08	30.72	34.22
24.50	2.28	3.27	0.82	32.00	30.35	31.28	30.87	32.96
25.14	2.14	3.12	0.05	31.00	30.62	30.56	30.45	30.42
24.60	2.01	2.83	1.35	31.30	30.92	31.30	30.70	32.51
26.76	0.65	0.47	3.41	31.50	31.40	31.71	31.29	34.77
32.61	0.60	0.13	2.20	37.44	36.16	36.69	35.54	
33.74	0.31	0.07	1.65	36.93	36.49	36.96	35.77	
35.32	0.25	0.08		36.60	36.36	36.31	35.65	

3 讨论与结论

- (1) 从表 4 表 5 可以看出,对于不同浓度卤水,总盐量法计算出的密度值较实测值偏低 0.00—2.00 $^\circ \text{Be}$,由此可用分析结果“总盐量”加一个校正系数来检测卤水浓度。其它各种密度计算方法在“各自的应用范围内”计算值与实测值误差均较小,绝对误差为 0.00—0.50,可以满足各种工艺设计计算与生产管理需要。
- (2) 以上方法中兹达诺夫斯基法主要用于计算浓度较稀的水盐体系(总盐量 < 30%),如海水浓缩,钾石盐水及其它不饱和卤水等,该法需查表,换算,计算繁杂,故不方便应用。
- (3) MgCl₂ 公式本身依据饱和卤水组成推导出,主要用于计算饱和阶段卤水,对计算 Mg-Cl₂ 浓度较低的不饱和卤水密度显然不适用,因此该法可用来推断不同原卤钾石盐点、光卤石点化学组成及密度,对于生产管理、工艺设计方案及物料平衡计算意义重大。

(4) 总盐量法可用来快速判断卤水浓度以及我们的化学分析结果是否正确。

(5) 加和法相对其它方法精度高, 计算简便, 适合于各种卤水。因此可用该法来计算卤水密度, 制定工艺技术方案和进行工艺定量控制, 检测分析结果是否正确。

(6) 上述各种密度计算方法所得的计算值是在没有进行温度校正, 没有考虑卤水中微量组份的影响和没有考虑测试条件、环境与操作技术影响等因素的条件下得到的。尽管如此, 计算值与实测值误差仍未超过允许范围, 因此可以全面应用于卤水分析与生产管理, 弥补相图理论的不足, 并不断通过实测资料修正计算值, 减少误差。

综上所述, 各种卤水密度计算方法都有其自身的应用范围和优缺点, 可相互补充。笔者认为综合应用组合公式 (MgCl) 法与加和法于生产管理中, 不但能大大丰富相图理论, 而且会极大地提高生产预测水平、定量管理水平和可操作性。

参考文献

- [1] 美国大盐湖矿物与化学公司. 化工矿山设计研究院译. 青海钾肥厂盐田设计审查报告[R]. 1986. 47-48.
- [2] 王石军. 再谈盐田生产的定量管理[J]. 海湖盐与化工, 1999, (38) (1): 1-4.
- [3] 刘中暹. 计算无机盐类水溶液比重方法的研讨[J]. 海盐与化工, 1986, (4): 33-34.
- [4] 别勒滩卤水等温蒸发试验报告[R]. 上海化工研究院, 1988. 3
- [5] 王全海. 盐田兑卤生产光卤石[J]. 海湖盐与化工, 2000, (2): 28-31.

Calculation and Application of Density of Saline Brine

WANG Shi-jun

(Qinghai Salty Lake Industry Group Co. Ltd., Geermu city 816000, China)

Abstract Various Calculation methods of density of saline brine and its application are described. A number of data is compared with calculation values through collection and testing. In conclusion, all kinds of calculation methods for density have some applying or referring value. They are useful for production management and technological design calculation, etc.

Key words Brine; Density; Calculation; Application