

盐湖卤水体系的热力学模型及其应用

I : 在 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

体系物理化学方面的应用

宋彭生, 姚 燕

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘 要: 在简要介绍如何获得了描述“盐湖卤水体系” $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 25℃热力学的全部 Pitzer 参数后, 详细举例说明了模型在卤水热力学性质预测、含锂盐湖卤水中盐类饱和度、含锂盐湖卤水在 25℃ 1.013×10⁵Pa 下的天然卤水离子缔和状态(化学模型)计算等方面的应用。

关键词: 盐湖卤水体系; Pitzer 模型参数; 热力学性质

中图分类号: O643.12 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2003)03-0001-08

0 前 言

卤水中锂盐浓度较高是青藏高原盐湖的一个特点。其它成分除硼酸盐浓度也很高以外, 则与海水体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 类似。为了利用电解质溶液的 Pitzer 模型从理论上描述富含锂盐的卤水体系的热力学性质, 我们必须具有 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系所需的全部参数^[1,2]。

$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 中共含有 8 种电解质。它们的 Pitzer 参数共有 $8 \times 3 + 1 = 25$ 个(MgSO_4 为 2-2 电解质, 需要 $\beta^{(2)}$ 参数)。根据 Pitzer 理论, 混合参数只有两类: 同号二离子的混合参数 $\theta_{(ij)}$ 、同号二离子与一异号离子的三离子的混合参数 $\Psi_{(ijk)}$, 而且这些参数的值与二同号离子的顺序无关, 下式中 i, j 各代表确定的离子, 即:

$$\psi_{(ijk)} = \psi_{(jik)}$$

海水体系中各电解质的 $\beta_{\text{MX}}^{(0)}, \beta_{\text{MX}}^{(1)}, \beta_{\text{MX}}^{(2)}$ 和 $\text{C}_{\text{MX}}^\phi$ 及混

合参数 θ_{ij}, ψ_{jk} 皆为已知。由于引入 Li^+ 后, 新增的 Pitzer 参数有 LiCl 和 Li_2SO_4 的单独电解质参数 $\beta_{\text{MX}}^{(0)}, \beta_{\text{MX}}^{(1)}, \beta_{\text{MX}}^{(2)}$ 和 $\text{C}_{\text{MX}}^\phi$ 以及下列混合参数:

$$\theta_{\text{Li, Na}}, \psi_{\text{Li, Na, Cl}}, \psi_{\text{Li, Na, SO}_4}, \theta_{\text{Li, K}}, \psi_{\text{Li, K, Cl}}, \psi_{\text{Li, K, SO}_4}$$
$$\theta_{\text{Li, Mg}}, \psi_{\text{Li, Mg, Cl}}, \psi_{\text{Li, Mg, SO}_4} \text{ 和 } \psi_{\text{Cl, SO}_4, \text{Li}}$$

当使用体系自由能最小化方法计算体系平衡组成时, 需要知道体系中各物种的标准生成自由能 μ_i^0 。本体系中总共含有 30 个不同存在形式的物种(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($\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、硫酸锂($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、锂光卤石($\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、锂复盐 1 ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、锂复盐 2 ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$)、锂复盐 3 ($2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$)、锂复盐 4 ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$)。文献中没有它们的标准生成自由能, 所以必须在拟合参数时设法一并获得它们, 以便用于体系热力学或溶解度的计算中^[3,4]。

收稿日期: 2003-03-03

作者简介: 宋彭生(1937-) 男, 研究员。

1 模型的参数化

为了获得上述所需的参数,我们进行了几个不同体系混合电解质的热力学研究。包括:三元同离子体系 $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl-KCl-H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl-NaCl-H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; 四离子体系 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 等混合溶液的渗透系数(等压法)或组分的平均活度系数(离子选择电极法)。上列体系中有的前人虽然已经研究过,但最高浓度太低,所以我们才再次研究它们。为了获得所需的含锂盐类的标准生成自由能,我们还同时研究了多个多元体系的相图,在此不详细列出。将我们测定的数据以及可资利用的文献数据一起处理,获得了全部所需的参数。它们包括 Li^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 体系使用了 230 个数据^[5], Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 体系使用了 237 个数据^[6], Li^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 体系使用了 623 个数据^[7]。整个处理过程严格按照 Pitzer 理论的基本原理进行。对于前一个获得的参数,在后面处理时要保持固定不变。拟合的总 RMSD 分别为 0.042、0.049 及 0.037。最大的偏差产生在 $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 两个锂盐的溶解度数据上。此时溶液的离子强度达到 $20\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上,对 Pitzer 模型实在是极端

苛刻条件下的考验。

如上所述,为了采用体系自由能最小化方法计算平衡组成,对于“盐湖卤水体系”具体情况而言,则必须具备 30 个物种的标准生成自由能。要想在获得所需全部 Pitzer 参数的同时,拟合获得 7 个含锂盐类的标准生成自由能,大大增加了数据加工处理的难度。如以 Li^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 体系为例,很显然并非所使用的 623 个数据都对含锂盐类的标准生成自由能起作用。拟合总的 RMSD 为 0.037,是“均方偏差”,可能会由于较大数量的偏差小的数据而使总的 RMSD 变小。这就提示我们,所获得的标准生成自由能数据有可能精度较低(当然也可能不低)。所以,在以后我们还将讨论固相标准生成自由能数据的精度对平衡溶解度预测结果的影响。

本文我们只讨论模型参数化的一般性原则和必须注意之点,就具体的体系而言,有关 Li^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 体系的混合电解质溶液热力学性质的研究结果,将另文发表。

所获得的用于描述含锂盐湖卤水 25°C 热力学和相平衡的单独电解质 Pitzer 参数、混合 Pitzer 参数以及含锂盐类的标准生成自由能,分别列在表 1—表 3 中。其中,各种含锂盐类的 Gibbs 标准生成自由能,数值以 μ_i^0/RT 表示,系无量纲值。

表 1 含锂卤水热力学和相平衡所使用的 25°C 单独电解质的 Pitzer 参数
Table 1 Pitzer parameters for electrolytes in Li-brines at 25°C

电解质	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	$C^{(s)}$	最大 m	溶解度	来 源
LiCl	0.20818	-0.07264	—	-0.004241	19.219	19.958	本工作*
NaCl	0.0765	0.2664	—	0.00127	6.0	6.1534	文献 9
KCl	0.04835	0.2122	—	-0.00084	4.8	4.8112	同 上
MgCl_2	0.35235	1.6815	—	0.00519	4.5	5.8056	同 上
Li_2SO_4	0.14396	1.17736	—	-0.005710	3.140	3.1265	本工作*
Na_2SO_4	0.01958	1.1130	—	0.00497	4.0	1.9626	文献 9
K_2SO_4	0.04995	0.7793	—	0.0	0.7	0.6912	文献 9
MgSO_4	0.2210	3.343	-37.24	0.0250	3.0	3.0725	文献 9

* 见文献 [3]

2 模型在溶液物理化学方面的应用

在获得了描述 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O 体系热力学的全部 Pitzer 参数以后, 我们就可以用来描述该体系所包含的混合溶液的各种相关物理化学性质。在本项研究中我们使用 Pitzer 模型的惯用离子活度系数的表达式^[8], 我们的论文中曾多次引述, 这里不再重复。计算中采用了非对称高阶作用项, 计算方法为 Pitzer 推荐的第 2 种, 即积分公式的近似数值解的算法。^[9]

2.1 合成含锂卤水渗透系数的计算

众所周知, 盐湖卤水是经过漫长地质年代的演化而来的天然存在的极浓的天然水体。虽然卤水中也含有一定量的有机物, 但占绝对优势的溶质是各种盐类。所以, 从物理化学的角度来看, 可将卤水视为浓电解质溶液, 亦即可以将电解质浓溶液物理化学性质研究的方法, 用

于对卤水本质的深入认识上。

表 2 体系中各种 Pitzer 混合参数和 μ_i^0/RT of Li—salts at 25 °C used in the prediction of solubilities

Parameter	Value
$\phi_{\text{Cl}, \text{SO}_4, \text{Li}}$	− 0.01236
$\theta_{\text{Li}, \text{Na}}$	0.02016
$\phi_{\text{Li}, \text{Na}, \text{Cl}}$	− 0.007416
$\phi_{\text{Li}, \text{Na}, \text{SO}_4}$	− 0.007774
$\theta_{\text{Li}, \text{K}}$	− 0.05075
$\phi_{\text{Li}, \text{K}, \text{Cl}}$	− 0.0059087
$\phi_{\text{Li}, \text{K}, \text{SO}_4}$	− 0.007970
$\theta_{\text{Li}, \text{Mg}}$	0.010196
$\phi_{\text{Li}, \text{Mg}, \text{Cl}}$	− 0.0005947
$\phi_{\text{Li}, \text{Mg}, \text{SO}_4}$	0.005700
Db1	− 3227.404
Db2	− 1048.74
Db3	− 2123.250
Db4	− 1070.979
Li Camallite	− 1108.343
$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	− 254.5962
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	− 631.1121

表 3 盐湖卤水体系中所有化学形态物种的标准生成能
Table 3 μ_i^0/RT for species in the salt lake brine system at 25 °C

Species or Minerals	Abbrev of Mineral	Chemical Fomula	μ_i^0/RT
water		H_2O	− 95.6635
Lithium Ion		Li^+	− 118.0439
Sodium Ion		Na^+	− 105.651
Potassium Ion		K^+	− 113.957
Magnesium Ion		Mg^{2+}	− 183.468
Chloride Ion		Cl^-	− 52.955
Sulfate Ion		SO_4^{2-}	− 300.386
Aphthitalite	Ap	$\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$	− 1057.05
Arcanite	Ar	K_2SO_4	− 532.39
Bischofite	Bis	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	− 853.1
Bloedite	Blo	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	− 1383.6
Carnallite	Car	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	− 1020.3
Double Salt 1	Dbl	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	− 3227.404
Double Salt 2	Db2	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$	− 1048.74
Double Salt 3	Db3	$2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	− 2123.250
Double Salt 4	Db4	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	− 1070.979
Epsomite	Eps	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	− 1157.833
Halite	H	NaCl	− 154.99
Hexahydrate	Hex	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	− 1061.563
Kainite	Kai	$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	− 938.2
Leonite	Leo	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	− 1403.97
Leonhardtite	Lh	$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	− 868.457
Lithium Camallite	LiC	$\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	− 1108.343
Lithium Chloride	Lc	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	− 254.5962
Lithium Sulfate	Ls	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	− 631.1121
Mirabilite	Mir	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	− 1471.15
Pentahydrate	Pt	$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	− 965.084
Picromerite	Pic	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	− 1596.1
Sylvite	Syl	KCl	− 164.84
Thenardite	Th	Na_2SO_4	− 512.35

1977 年以色列耶路撒冷希伯来大学的 Y. Marcus^[19] 采用静态法研究了死海卤水的蒸气压(水活度)、预测了卤水中 KCl 的活度,为半透膜渗析法由死海卤水中分离 KCl 新工艺研究,提供了理论基础。

鉴于卤水物理化学基础性质的重要性,姚燕等人在实验室于 25℃下测定了某些合成的含锂盐湖卤水的渗透系数^[11, 12]。

我们按 Pitzer 模型计算了这些合成卤水的渗透系数。计算结果与实测的比较列在表 4 中。计算值与测定值之差第 9 列,偏差的绝对值最大不超过 0.017,比采用 Pitzer 模型计算其

它体系混合溶液的渗透系数偏大,但其相对偏差才 1.2%,完全可以接受。如果注意一下偏差的符号,就会发现皆为负值,即计算结果皆小于实测值。因为我们的一套参数(单独电解质的 Pitzer 参数和混合参数)是从全浓度范围数据获得的,其中有很多都是溶解度数据,即饱和状况下的。而表中的合成卤水锂的浓度都比较低,最高也没有超过 0.127mol/kg。表中计算的渗透系数较一般体系计算结果偏大,正好反映出对于如此高离子强度的溶液,以 Pitzer 模型处理时的“两头翘”现象。

计算获得溶液的渗透系数后,可以通过下

表 4 合成的含锂盐湖卤水渗透系数对比 25℃

Table 4 Calculated osmotic coefficient for Synthetic brines at 25℃(in mol/kg)

Φ	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	计算的 Φ	□□	□□/%
1.2107	0.03192	2.5698	0.2032	0.6870	3.9344	0.12221	1.2055	-0.0052	0.43
1.2805	0.03690	2.9701	0.2349	0.7934	4.5472	0.1412	1.2730	-0.0075	0.59
1.4134	0.04621	3.7202	0.2942	0.9945	5.6956	0.1769	1.4041	-0.0093	0.66
1.4305	0.04735	3.8116	0.3014	1.0189	5.8356	0.1813	1.4204	-0.0101	0.71
1.4409	0.04814	3.8755	0.3065	1.0360	5.9335	0.1843	1.4318	-0.0091	0.63
1.4437	0.04848	3.9028	0.3086	1.0433	5.9753	0.1856	1.4367	-0.0007	0.05
1.4721	0.05036	4.0541	0.3204	1.0837	6.2070	0.1928	1.4638	-0.0083	0.56
1.1706	0.08099	2.5917	0.3052	0.7968	3.4924	0.5396	1.1642	-0.0064	0.55
1.2417	0.09334	2.9867	0.3517	0.9183	4.0247	0.6218	1.2315	-0.0102	0.82
1.3779	0.1163	3.7211	0.4382	1.1441	5.0142	0.7747	1.3615	-0.0164	1.19
1.3944	0.1192	3.8130	0.4490	1.1723	5.1382	0.7939	1.3781	-0.0163	1.17
1.4046	0.1212	3.8768	0.4565	1.1920	5.2242	0.8072	1.3897	-0.0149	1.06
1.4081	0.1219	3.9020	0.4595	1.1997	5.2581	0.8124	1.3942	-0.0139	0.99
1.4428	0.1267	4.0530	0.4773	1.2461	5.4616	0.8438	1.4285	-0.0143	0.99

面的公式换算成溶液中水的活度,而有了水的活度,就可以很容易算得溶液的水蒸气分压。在常温下,水蒸气分压比较小,一般将其当作理想气体看待。溶液的水活度等于溶液的水蒸气分压与同温度下饱和水蒸气压之比,这样即可算出溶液的水蒸气分压。

$$\ln a_{H_2O} = -\Phi(M_w/1000) \sum_i m_i$$

这里让我们以上表中第 10 行的数据为例,计算一下该溶液的水活度和饱和蒸气压。
 $\ln(a_{H_2O}) = -1.3615/55.5084 \times 11.2086 = -0.274923$; $a_{H_2O} = 0.7596$; 25℃纯水的饱和蒸气压为 23.756mmHg 柱或 3167.2Pa, 所以该溶

液的饱和蒸气压等于 18.049mmHg 柱或 2405.80Pa, 如果按实验测定的渗透系数 1.3779 计算,得到的结果为 17.986mmHg 或 2397.89Pa。从渗透系数的负数再转换成以 e 为底的指数,因为误差传递的关系,可以看出最终 $(18.045 - 17.986)/17.986 \times 100\% = 0.33$, 即二者之间的偏差只有 0.33%,是很小的。

2.2 含锂盐湖卤水热力学性质及盐类饱和度的计算

我们还对多种含锂盐湖卤水进行了 25℃热力学性质的计算。表 5 中给出三种盐湖卤水

的组成。计算的热力学性质列在表 6 中, 其中包括各离子的活度系数、卤水的水活度(或渗透系数) 以及 NaCl 的饱和度。这里所谓饱和度, 是指卤水中该盐的离子活度积与溶度积的比值, 如果比值大于 1 则该盐处于过饱和, 小于 1 则处于不饱和, 等于 1, 则该盐刚好饱和。

表 5 几种含锂盐湖卤水组成^[13]

卤 水 组 成	东台吉乃尔盐湖卤水		西台吉乃尔盐湖卤水		一里坪盐湖卤水	
	w /%	molality	w /%	Molality	w /%	Molality
NaCl	11. 19	2. 7117	11. 54	2. 8148	15. 61	3. 6716
KCl	3. 27	0. 6212	3. 12	0. 5965	1. 95	0. 3595
MgCl ₂	9. 45	1. 4057	8. 64	1. 2936	7. 32	1. 0568
Li ₂ SO ₄	0. 825	0. 10628	0. 524	0. 06794	0. 205	0. 02563
MgSO ₄	4. 16	0. 4895	5. 61	0. 6644	2. 05	0. 2341

表 6 含锂盐湖卤水各离子的活度系数 25 ℃

离 子 或性质	东台吉乃尔盐湖卤水		西台吉乃尔盐湖卤水		一里坪盐湖卤水	
	Molality	活度系数	Molality	活度系数	molality	活度系数
Li ⁺	0. 21256	7. 9731	0. 13588	7. 8507	0. 05126	6. 4613
Na ⁺	2. 7117	2. 7318	2. 8148	2. 7109	3. 6716	2. 2474
K ⁺	0. 6212	0. 9933	0. 5965	0. 9787	0. 3595	0. 93453
Mg ²⁺	1. 8952	15. 2260	1. 9580	14. 7240	1. 2909	10. 1532
Cl ⁻	6. 1443	0. 7126	5. 9985	0. 7226	6. 1447	0. 6659
SO ₄ ²⁻	0. 59578	0. 003067	0. 73234	0. 003058	0. 25973	0. 004110
H ₂ O 活度		0. 7018		0. 7013		0. 7279
NaCl 饱和度		0. 914		0. 932		0. 952

我们曾在以前讨论过 NaCl 的溶度积 $K_p^{[14]}$, 文献中报道的 NaCl 的 $\ln(K_p)$ 有 1. 55 或 1. 56, 在这里我们取 $\ln(K_p) = 1. 55$, 即 $K_p = 35. 48$ 。计算出的 NaCl 饱和度均大于 0. 9, 我们认为由于湖区卤水温度经常低于 25 ℃, NaCl 的溶解度应较 25 ℃时要小一些, 所以实际上 NaCl 可能已经达到饱和或过饱和。其它盐类特别是锂盐远没有饱和, 计算结果表明它们的离子活度积远小于其溶度积, 为节省篇幅, 表中不再给出具体数值。

2.3 含锂盐湖卤水 25 ℃ 1. 013×10⁵ Pa 下的化学模型

20 世纪 60 年代化学家们掀起了对海洋化学研究的新热潮。当时哈佛大学的化学家 R. M. Garrels 等提出了海水的“化学模型”^[19]。它描述海水中各离子间是如何形成离子对的, 其

百分比各为多少? 又有多少离子是真正游离的? 这种化学模型是基于络合物化学的发展与成熟才建立起来的。实际上, 此前于 1958 年在纽约召开的世界海洋化学大会上, 著名的瑞典化学家 Sillen, Lars Gumar 做了一篇题为“海水的物理化学”的报告^[16], 提出应该用络合平衡模式来描述海水的化学物组成。海水化学模型的提出, 使人们对天然水物理化学性质的认识有了一个新的飞跃。

构造天然水的化学模型在理论上和实际上都有重要意义。例如, 海水中元素的溶解存在形式, 对于它们在海洋中的各种地球化学过程, 比如在河口海域的“离子交换——吸着——络合作用”的情况, 以及在海洋中迁移变化规律的研究等^[17], 都是必须清楚的基础知识。在卤水或海水中有用成分的提取方面, 了解元素的存在形式更有其重要意义, 因为不同的提取方法,

对不同存在形式的元素,其提取性能、提取效率差别极大。例如,海水中铀主要以 $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ 形式存在,在研究海水提铀方法时,必须寻找对这种离子团有效的吸附剂、交换剂,才能成功地提取铀。我们以往采用离子交换树脂方法从卤水中吸附分离碘的研究中,也发现类似的情况。在天然水分析化学方面,元素的存在形式也十分重要,因为它们直接决定预处理方法、富集方法和测定方法的选择。在天然水体的污染、自净和防治过程中,元素存在形式、污染物存在形式也都是极重要的基本数据。在环境水体中任何元素的化学行为都取决于该元素的存在形态^[18],而不是笼统的元素的“总量”。

要想获得化学模型,必须对于卤水的物理化学性质有更充分的认识,得到相当齐全的热力学数据后,才有可能。这就必须有能够应用于高浓度的电解质溶液理论。在海洋化学家提出海水化学模型后,20 多年过去,对于盐湖的化学模型却没有任何进展。只是在电解质溶液的 Pitzer 理论提出并得到广泛应用后,才开始对盐湖的化学模型进行研究。目前化学家也仅仅对死海等少数浓卤水的化学模型开展了一些研究,因为死海是氯化物型盐湖,且最高离子强度不超过 $9(\text{mol/kg H}_2\text{O})$,所需物理化学性质和热力学数据较易获得。而对于我国青藏高原的盐湖卤水,由于含有溶解度极大的氯化镁、氯化锂等,体系物理化学性质特殊、浓度高,离子强度可超过 $20(\text{mol/kg H}_2\text{O})$,构造它的化学模型十分困难。

作为盐湖资源开发初级阶段的盐湖物理化学调查和盐湖自然资料积累之后,随着盐湖资源开发向深层次的发展,盐湖卤水物理化学性质的研究必然进一步向更高层次深入。在前述“海水化学模型”中科学家们计算了溶液中各种存在形式所占的百分数,但由于电解质浓溶液热力学基本理论的缺乏,有许多组分的活度系数是“估算”出的。对于浓度更高、组成更加复杂的卤水,获得可信的组分的活度系数就更为困难。因此,描述卤水中各离子间是如何形成离子对的化学模型的构建,几乎就不可能。现在,当我们有了描述浓溶液热力学的 Pitzer 模型,又获得了可以适用于浓度直到饱和的全部

参数,盐湖卤水的“化学模型”的构建就成为可能的了。

在上一节,我们利用前面获得的 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系 25°C 时的各种 Pitzer 参数,计算了三种含锂盐湖卤水中各离子的活度系数。在此我们仍然以它们为例,列举一下含锂盐湖卤水中离子和离子对分布的计算,即卤水化学模型的计算结果。下面我们以东台吉乃尔盐湖卤水为例,简单加以介绍。

科学家通常认为,氯离子 Cl^- 不与碱金属及碱土金属离子形成离子对。Garrels 在计算海水化学模型时就是如此处理的。虽然卤水中各成分的浓度都高于海水,单位体积中氯离子 Cl^- 和其它阳离子的个数远多于海水,形成离子对的机会可能更大。我们在计算含锂盐湖卤水的化学模型时,仍假定氯离子 Cl^- 不形成离子对。其重要原因之一还在于,文献中几乎没有碱金属及碱土金属与氯的离子对的热力学形成常数。实际上对于东台吉乃尔盐湖卤水,在计算中可以考虑的能形成离子对的阴离子,就只有硫酸盐离子了。我们对东台吉乃尔盐湖卤水的计算结果(25°C , $0.013\times 10^5\text{Pa}$)列在表 7 中。

表 7 东台吉乃尔盐湖卤水的化学模型

Table 7 The chemical model for Dongtai brine

离 子	存 在 形 式	占百分数
锂离子	游离 Li^+	99.47
	离子对 LiSO_4^-	0.53
	合 计	100.00
钠离子	游离 Na^+	99.79
	离子对 NaSO_4^-	0.21
	合 计	100.00
钾离子	游离 K^+	99.89
	离子对 KSO_4^-	0.11
	合 计	100.00
镁离子	游离 Mg^{2+}	71.61
	离子对 MgSO_4	28.39
	合 计	100.00
硫酸根	游离 SO_4^{2-}	8.41
	离子对 MgSO_4	91.59
	合 计	100.00

由计算结果可以看出,在阳离子中只有镁离子 Mg^{2+} 结合成离子对比较明显,其它碱金属

离子皆不显著,所占百分数均不超过1%。计算中使用的 LiSO_4^- 离子对热力学形成常数取自文献^[9],其它取自文献^[8],计算中未对离子强度 I 进行校正。计算是采用逐次逼近法完成的,初值的选择十分重要。

在这里仅就使用参数化的 Pitzer 模型在属于 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O 体系的溶液或盐湖卤水物理化学方面应用的几种情况举例加以说明。实际上,凡是需要组分活度系数的一切计算,都可以实现了。例如,溶液的超额自由能、配合物逐级平衡等等。当然还有盐—水溶解平衡,即多组分体系溶解度的理论预测。但因其对于盐湖化学有突出的作用,且数据太多,我们将另文专门介绍。由本文及以后的系列介绍里,可以体会到活度系数作为最基本的物理化学性质之一,它的重要性是十分明显的。

参考文献:

- [1] 宋彭生,姚燕,李军. 盐湖卤水体系热力学和相平衡研究进展[J]. 化学进展, 2000, 12(3): 255—267.
- [2] Song Pengsheng, Yao Yan. Thermodynamics and Phase Diagram of the Salt Lake Brine System at 25 °C [J]. CALPHAD (国际计算相图杂志, 英国出版), 2001, 25(3): 329—341.
- [3] 宋彭生,姚燕. LiCl 的 Pitzer 参数的优化[J]. 盐湖研究, 1996, 4(2): 55—63.
- [4] 宋彭生,姚燕,孙柏,等. 盐湖卤水体系的热力学和相图[J]. 盐湖研究 1998, 6(4): 1—12.
- [5] 宋彭生,姚燕, Li^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O 体系的 Pitzer 混合参数及其应用,“物理无机化学进展与前瞻”,西安: 陕西科学技术出版社, 2000. 151-158.
- [6] 宋彭生,姚燕. Li , K/Cl , SO_4 - H_2O 体系相平衡的热力学, 盐湖研究, 2001, 9(4): 8—14.
- [7] 宋彭生,姚燕. 盐湖卤水的热力学和化学模型研究(课题总结报告)[R]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 2001.
- [8] C. E. Harvie, N. Moller, J. H. Weare. The prediction of mineral solubilities in natural waters; The $\text{Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO}_4\text{-OH-HCO}_3\text{-CO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system to high ionic strengths at 25 °C [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, 48(4): 723—751.
- [9] K. S. Pitzer. The thermodynamics of electrolytes. IV. Effects of higher-order electrostatic terms [J]. J. Solution Chem., 1975, 4(3): 249—265.
- [10] Y. Marcus. Activity of potassium chloride and of water in Dead Sea brine [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1977, 41(12): 1739—1744.
- [11] 姚燕,王瑞陵,宋彭生,等. 合成盐湖卤水的等压研究和 Pitzer 模型应用[A]. 中国化学会二零零零年学术会议论文集[C]. 北京: 2000. 25—26.
- [12] 姚燕,宋彭生,王瑞陵,龙光明. 合成盐湖卤水体系 $\text{Li-Na-K-Mg-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 25 °C 下的等压研究和离子相互作用模型的应用[J]. 化学学报, 2002, 60(11): 2004—2010.
- [13] 陈敬清,刘子琴,符挺进,柳大纲. 硫酸盐类型盐湖卤水 25 °C 等温蒸发[A]. 东台吉乃尔湖晶间卤水 25 °C 等温蒸发[A]. 胡克源柳大纲科学论著选集[C]. 北京: 科学出版社, 1997. 109, 117—124.
- [14] 宋彭生,罗志农. 三元水盐体系 25 °C 溶解度的预测——电解质溶液理论应用之一[J]. 化学通报, 1983, (12): 13—19.
- [15] R. M. Garrels and M. E. Thompson. A chemical model for sea water at 25 °C and one atmosphere total pressure [J]. Amer. Jour. Sci., 1962, 260: 57—66.
- [16] L. G. Sillen. The Physical chemistry of sea water, in Oceanography [A]. M. Sears. American Association for the Advancement of Science, No. 67 [C]. Washington: D. C., 1961. 549—581.
- [17] 张正斌,顾宏堪. 海洋化学(上)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984.
- [18] W. Stumm, J. J. Morgan, 汤鸿霄,等. 译. 水化学[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 285.
- [19] D. R. Turner, M. Whitfield, A. G. Dickson. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25 °C and 1 atm pressure [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, 45(6): 855—881.

Parameters of Pitzer Model for the Salt Lake Brine System and their Applications

I . Applications in Physical Chemistry for the System Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} / Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O

SONG Peng-sheng, YAO Yan

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China*)

Abstract: Parameterrization of Pitzer model for the Salt Lake Brine System Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} / Cl^- , SO_4^{2-} — H_2O is described in this paper. Results of their applications in calculation of thermodynamic properties of aqueous mixtures and brines in the title system, the saturated degree of salts in the brines for the system, and structure of ‘ chemical model’ of brines with lithium at 25 °C are introduced.

Key words: The salt lake brine system; Parameters of Pitzer model; Thermodynamic Property