Pitzer 模型对盐湖卤水体系 Li⁺-K⁺-Mg²⁺-SO₄²⁻-H₂ O 273.15 K 时溶解度的预测

周红艳¹²,曾德文¹,韩海军¹,李东东¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所,青海西宁 810008; 2. 中国科学院大学,北京 100049;3. 中南大学化学化工学院,湖南长沙 410083)

摘 要:利用文献报道的单盐溶液水的渗透系数,结合 Pitzer 方程,进行了 $Li_2SO_4-K_2SO_4-M_gSO_4-H_2O$ 体系的参数化工作,得到了 273.15 K 和 298.15 K Li_2SO_4 、 K_2SO_4 、 M_gSO_4 的单盐参数以及二离子和三离子相互作用 参数。利用已获得的参数对 $Li_2SO_4-M_gSO_4-H_2O$ 体系、 $Li_2SO_4-K_2SO_4-H_2O$ 体系、 $K_2SO_4-M_gSO_4-H_2O$ 体系 273.15 K 的溶解度进行了预测,并与已有的实验数据进行了比较,获得了比较满意的结果。首次利用 Pitzer 模型对 $Li_2SO_4-K_2SO_4-M_gSO_4-H_2O$ 体系 273.15 K 的溶解度进行了预测,可靠的理论预测结果减少了繁重的 实验测定工作。

关键词:硫酸锂;硫酸钾;硫酸镁;Pitzer 模型;溶解度;预测

中图分类号: 0642 文献标识码: A 文章编号: 1008 - 858X(2013) 03 - 0049 - 07

1 前 言

我国青藏高原盐湖资源丰富,尤其有许多 富含锂的盐湖,其卤水属于Li⁺,Na⁺,K⁺, $Mg^{2+}//Cl^{-}$, SO_4^{2-} ,borate(CO₃)-H₂O体系。四 元体系Li⁺,K⁺, $Mg^{2+}//SO_4^{2-}$ -H₂O体系是上述 复杂六元体系的次级体系。对该体系进行相平 衡和热力学的研究,对于制定从天然卤水中提 取锂盐的工艺过程,阐明含锂盐湖的形成和演 化规律,都有重要的理论价值和明确的应用前 景。

 Li^+ , K^+ , $Mg^{2+}//SO_4^{2-}$ - H_2O 体 系 的 273. 15 K的溶解度至今未见有报道。在本次研 究中,我们开展了 Li^+ , K^+ , $Mg^{2+}//SO_4^{2-}$ - H_2O 四元体系及其相关三元体系 273. 15 K 溶解度 的理论计算工作,为 Li^+ , K^+ , $Mg^{2+}//SO_4^{2-}$ - H_2O 四元体系溶解度的实验研究提供理论依据。

Pitzer 电解质溶液模型^[1-11] 是目前应用最 广泛的模型之一,本次工作中所涉及到的体系 溶解度并不高,因此我们采用 Pitzer 电解质溶 液模型进行溶解度的预测工作。

2 理论计算部分

2.1 二元模型参数的获得

对于 $Li_2 SO_4 - H_2 O$ 体系在低温时的水活 度 研究工作甚少 ,273. 15 K 该体系的水活度 已报道的数据只见于李飞飞等^[12]的研究 其用 等压法以 CaCl₂ 溶液作为参考溶液 ,测定了 Li_2SO_4 水溶液浓度在 0.3 ~ 2.5 mol/kg之间的 水活度。在本次工作中以李飞飞等^[12]报道的 273. 15 K 该体系的水活度数据拟合 $Li_2 SO_4$ -

收稿日期: 2013 - 04 - 02; 修回日期: 2013 - 04 - 19 基金项目: 中国科学院"百人计划"项目资助 作者简介: 周红艳(1981 -),女,博士研究生,主要研究方向为无机化学。 通信作者: 曾德文。Email: dewen_zeng@ hotmail. com。

 H_2 0体系二元 Pitzer 模型参数。

对于 K_2 SO₄-H₂O 体系,并没有低温水活度 数据的报道,Holmes 等^[13]利用已经发表的等 压法数据,直接测压法数据,以及热熔、焓、吉布 斯自由能等数据,采用 Pitzer 离子作用模型回 归计算了 K_2 SO₄-H₂O 体系在0~225 °C 水的渗 透系数。在本次工作中 K_2 SO₄-H₂O 体系模型 参数的拟合采用了 Holmes 模型计算的数据。

对于 MgSO₄-H₂O 体系,Platford^[14]报道了 该体系 273.15 K 水活度数据,浓度范围是 0.1~3.0 mol/kg 实验以硫酸溶液和尿素溶液 作为参考溶液 利用等压法测定 报道的数据精 度为 \pm 0.004。在本次工作中采用Platford^[14]报 道的数据拟合 MgSO₄-H₂O 体系 273.15 K 的 Pitzer 模型二元参数。

以上述数据为原始数据,结合 Pitzer 模型 方程渗透系数表达式,利用最小二乘法拟合得 到 273.15 K 时 Li₂SO₄、K₂SO₄、MgSO₄的 Pitzer 二元模型参数,结果如表 1。

表	1 27	3.15	K和 298.	15 K Li ₂ S	SO_4 K_2SO_4	和 MgSO	4的 Pitzer !	单盐离子	·作用参数	
Table 1	Pitzer	pure	electrolyte	parameter	s forLi ₂ SO ₄	, K ₂ SO ₄	and MgSO	4 at 273.	15K and 298	. 15K

	1	5 1	2 4 2	4 6 4		
盐	<i>T</i> / K	$oldsymbol{eta}^{(0)}$	$oldsymbol{eta}^{^{(1)}}$	$oldsymbol{eta}^{(2)}$	C^{Φ}	文 献
Li ₂ SO ₄	273. 15	0. 127 3	1.059 1	0	-0.000 8	[12]
2 1	298. 15	0. 136 7	1.260 8	0	-0.003 9	[17]
K ₂ SO ₄	273. 15	0.004 7	0.4794	0	0.0027	[13]
2 4	298. 15	0.082 4	0.6389	0	- 0. 029	[13]
MgSO4	273. 15	0. 186 5	3.086 8	28.5187	0.038 9	[14]
0.1.4	298. 15	0.209 3	3.346 6	- 104. 676 1	0.0297	[18]

为了验证所获得的参数是否可靠,我们利 用表1中的参数,对 $Li_2SO_4-H_2O$ 体系、 $K_2SO_4-H_2O$ 体系、 $M_gSO_4-H_2O$ 体系273.15 K 的渗透系 数进行了回归计算,并与原始数据进行了比较, 结果见图1。由图1可以看出,回归计算的 $Li_2SO_4-H_2O$ 、 $K_2SO_4-H_2O$ 、 $M_gSO_4-H_2O$ 3个二元 体系水的渗透系数与原始数据值都非常吻合, 由此得出本次工作中所回归的二元参数是准确 的。

然后以溶解度手册^[15] 中 Li₂ SO₄-H₂ O 体 系、K₂ SO₄-H₂ O 体系、MgSO₄-H₂ O 体系的二元 溶解度计算了 Li₂ SO₄・H₂ O、K₂ SO₄、MgSO₄・ 7H₂O在 273. 15 K 的平衡常数。结果见表 2。

 Li₂SO₄-MgSO₄-H₂O 三元体系 273.15 K 时溶解度的计算

要计算 Li₂ SO₄-MgSO₄-H₂ O 三元体系 273.15 K 时的溶解度,首先需要获得模型混合 参数,但是目前为止并无该三元体系 273.15 K 时水的渗透系数的实验报道,也没有该三元体



图 1 Li₂SO₄-H₂O、K₂SO₄-H₂O 和 MgSO₄-H₂O 计 算的 273.15 K 时水渗透系数与文献实验值的比 较

Fig. 1 Comparisons of calculated osmotic coefficients for the system $Li_2 SO_4$ -H₂ O, $K_2 SO_4$ -H₂ O, and MgSO₄-H₂O with literature data at 273. 15 K

表 2 273.15 K Li₂SO₄-K₂SO₄-MgSO₄-H₂O 体系各平衡 固相的平衡常数 ln*K*

Table 2Solubility products ($\ln K$) of the solid phases inthe system Li₂SO₄-K₂SO₄-MgSO₄-H₂O at 273. 15 K

盐	$\ln K$
$Li_2SO_4 \cdot H_2O$	1. 389 886
K_2SO_4	-5.022 218
LiKSO ₄	-3.184 012
$\mathrm{MgSO}_{4}\bullet 7\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$	-4.365585
$\mathrm{MgSO}_{4}\boldsymbol{\cdot}\mathrm{K}_{2}\mathrm{SO}_{4}\boldsymbol{\cdot}\mathrm{6H}_{2}\mathrm{O}$	- 10. 829 579

系 273. 15 K 溶解度数据的报道。因此本次工 作中首先假设混合参数为0的情况,预测了 Li₂SO₄-MgSO₄-H₂O 体系 273. 15 K 时的溶解 度,预测结果见图2。张忠等^[16]报道了该体系 298. 15 K 时水的渗透系数,我们尝试利用其实 验数据拟合 298.15 K 的混合参数 假定该体系 的盐盐离子相互作用随温度的变化是定值,再 预测 273.15 K Li, SO₄-MgSO₄-H, O 体系的溶解 度。首先借助了文献中报道的 298.15 K 时 Li₂SO₄-H₂O、MgSO₄-H₂O体系比较准确的单盐 溶液的水活度^[17-18],拟合了 298.15 K 时 Li₂SO₄、MgSO₄的二元 Pitzer 模型参数,拟合的 结果见表1。再以张忠等的实验数据拟合了 Li, SO₄-MgSO₄-H, O 体系 298.15 K 的混合参 数,拟合得到的结果见表3。此时,假设 273.15 K时 Li₂SO₄-MgSO₄-H₂O 体系盐盐离子 相互作用与 298.15 K 时相同 盐盐相互作用参 数也即表 3 中的参数, θ_{Li Mg} = - 0.028, $\varphi_{\text{Li},\text{Mg SO}_4} = 0.014$ 。计算的 Li₂ SO₄-MgSO₄-H₂ O 体系 273.15 K 时的溶解度见图 2 ,从图 2 中可 以看出不加混合参数的情况与加了混合参数所 得到的溶解度曲线变化不大。

表3 计算所用的混合离子作用参数

Table 3	The	mixture	parameters	used	in	the	calculation
---------	-----	---------	------------	------	----	-----	-------------

М	Ν	Т / К	$ heta_{ m M,N}$	$\varphi_{\mathrm{M,N}}$ SO4	文 献
Li	Mg	298.15	-0.028	0.014	[16]
Li	Κ	298.15	-0.052	0.003	[19]
K	Mg	273. 15	0.03	- 0. 07	[15]



一以二元参数和混合参数计算的模型值; ···· 仅以二元参数 计算的模型值

图 2 计算的 Li₂SO₄-MgSO₄-H₂O 体系 273. 15 K 时的 溶解度

Fig. 2 Calculated solubility data for the ternary system $\rm Li_2SO_4\text{-}MgSO_4\text{-}H_2O$ at 273. 15 K

 Li₂SO₄-K₂SO₄-H₂O 三元体系 273.15 K 时 溶解度的计算

273. 15K Li₂SO₄-K₂SO₄-H₂O 的水活度没有 文献报道,但是 Filippov 等^[19] 报道了该体系 298. 15 K 的水的渗透系数。首先我们以 Holmes^[13]的数据拟合了 K₂SO₄298. 15 K 的单 盐 Pitzer 参数并列于表1,然后以 Filippov 等^[19] 报道的该体系 298. 15 K 的水的渗透系数回归 了混盐参数,得到 $\theta_{Li,K} = -0.052, \varphi_{Li,K,SO_4} =$ 0.003,同时也列于表3中。复盐 LiKSO₄的平 衡常数由 Druzhinin 等^[20]中的溶解度计算得到 并列于表2中。与 Li₂SO₄-MgSO₄-H₂O 体系一 样,也假设 273. 15 K 时 Li₂SO₄-K₂SO₄-H₂O 体 系盐盐离子相互作用参数与 298. 15 K 时的相 同,即 $\theta_{LiK} = -0.052$, $\varphi_{LiKS04} = 0.003$ 。以 表1、表2、表3中的参数预测了 $Li_2SO_4-K_2SO_4-H_2O$ 三元体系273.15 K时的溶解度,预测结果 见图3,虚线是不加混合参数所预测的溶解度。 由图3可知,以298.15 K $Li_2SO_4-K_2SO_4-H_2O$ 的 水活度所拟合得到的混合参数能准确预测出 273.15 K该三元体系的溶解度。而不加混合 参数预测的值与实验值^[20]发生了很大的偏离。



■实验值 一以二元参数和混合参数计算的模型值; --- 仅 以二元参数计算的模型值 图 3 Li₂SO₄-K₂SO₄-H₂O 体系 273.15 K 溶解度计算

值与实验值的比较

Fig. 3 Comparisons of calculated (lines) and experimental (symbols) solubility data for the ternary system Li_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2O at 273. 15 K

K₂SO₄-MgSO₄-H₂O 三元体系 273.15 K 时 溶解度的计算

对于三元体系 $K_2 SO_4$ -MgSO₄-H₂O,混合参 数由 Pelsha^[15] 编写的溶解度手册中的溶解度 数据拟合得到 $\theta_{K,Mg} = 0.03 \ \varphi_{K,Mg,SO_4} = -0.07$, 并列于表 3 中。复盐 MgSO₄·K₂SO₄·6H₂O 在 273.15 K 的平衡常数由文献^[21]中的对应溶解 度计算得到,结果列于表 2 中。以上述参数计 算了 K_2SO_4 -MgSO₄-H₂O 三元体系 273.15 K 时 溶解度,计算结果见图 4。由图 4 可知,所计算 的 K_2SO_4 -MgSO₄-H₂O 的溶解度与文献值^[15,21] 非常吻合,而不加混合参数所预测的溶解度与 文献值^[15,21]发生了很大的偏离。

 Li₂SO₄-K₂SO₄-MgSO₄-H₂O体系273.15 K 溶解度的预测

用表 1、表 2、表 3 中的参数预测了 Li₂SO₄-K₂SO₄-MgSO₄-H₂O 体系273.15 K的溶解度,预测结果见表 4 和图 5,预测结果是否准确有待





图 4 K_2 SO₄-MgSO₄-H₂ O 体系273.15 K溶解度计算 值与实验值的比较

Fig. 4 Comparisons of calculated (lines) and experimental (symbols) solubility data for the ternary system K_2SO_4 -MgSO₄-HgO at 273. 15 K

实验验证。图 5 中也给出了房春晖等^[22]已测 定的该四元体系 $Li_2 SO_4-K_2 SO_4-MgSO_4-H_2 O$ 298.15 K 的溶解度与本工作对该体系 273.15 K 溶解度预测线的对比。从图中可以看出 相 比较 298.15 K 该体系的相图 ,273.15 K 时 $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2 O$ 和 K_2SO_4 的结晶区增大 , $LiKSO_4$ 结晶区减小。

3 结 论

本文报道了 Li₂SO₄-K₂SO₄-MgSO₄-H₂O 四 元体系及其子体系 273.15 K 时溶解度的预测 工作,并得到以下结论。

1) 利用文献中给出的 Li₂SO₄-H₂O、K₂SO₄-H₂O、MgSO₄-H₂O 体系 273.15 K 和 298.15 K 的渗透系数,结合 Pitzer 方程,得到了 Li₂SO₄、K₂SO₄、MgSO₄在 273.15 K 和 298.15 K 的单盐 参数。

2)利用溶解度手册中的溶解度,结合已获
 得的单盐参数,得到了 273.15 K时 Li₂ SO₄ •
 H₂O、K₂SO₄、MgSO₄ • 7H₂O 的溶解平衡常数。

3) 利用 298.15 K时 Li₂SO₄-MgSO₄-H₂O体系的水活度,拟合了 Li₂SO₄与 MgSO₄之间的二离子和三离子相互作用参数 θ_{Li Mg}及 φ_{Li Mg SO4}, 并且假定273.15K时的离子相互作用参数

		-		
编号	Li ₂ SO ₄	<u>水阳组成顶重力数/%</u> K ₂ SO ₄	MgSO ₄	———平衡固相
1	26.017 7	1. 719 7	0	LiS + Db4
2	24.8467	1.6564	2.056 3	LiS + Db4
3	22.5699	1.607 9	5.597 8	LiS + Db4
4	20. 532 8	1.598 4	8.606 5	LiS + Db4
5	18.341 2	1.539 1	12.1847	LiS + Db4 + Eps
6	18.9204	0	12.206 8	Eps + Lis
7	18.543 0	0.7569	12.235 9	Eps + Lis
8	13.106 5	7.8304	0	Db4 + Ar
9	12.588 1	7.7737	1.722 6	Db4 + Ar
10	11.861 9	7.703 1	4.064 2	Db4 + Ar
11	11.037 2	7.6564	6. 164 9	Db4 + Ar + Pic
12	11.4984	6.9194	7.021 2	Db4 + Pic
13	12.1701	5.497 9	9.020 8	Db4 + Pic
14	12.705 8	4.024 5	12.015 9	Db4 + Pic
15	12.738 0	3.214 8	14. 375 8	Eps + Db4 + Pic
16	16.274 3	2.003 0	13.019 4	Db4 + Eps
17	14. 179 1	2.6394	13.872 1	Db4 + Eps
18	10.611 1	3.283 0	15.418 4	Eps + Pic
19	8.094 6	3.372 8	16.6389	Eps + Pic
20	5.244 3	3.478 3	18.033 9	Eps + Pic
21	2.032 2	3. 556 4	19.814 3	Eps + Pic
22	0	3.628 5	20.888 1	Eps + Pic
23	7.477 0	7.788 5	6.9874	Ar + Pic
24	4.421 0	7.8463	7.647 2	Ar + Pic
25	1.698 3	7.8548	8.1379	Ar + Pic
26	0	7 844 1	8,465,0	Ar + Pic

表4 计算的四元体系 Li₂SO₄-K₂SO₄-MgSO₄-H₂O 273.15 K 溶解度

注: Eps: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, LiS: $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, Ar: K_2SO_4 , Db4: LiKSO₄, Pic: $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$

与 298. 15 K 时的离子作用参数相同。分别在 有混合参数和无混合参数的情况下,预测了 273. 15 K Li₂SO₄-MgSO₄-H₂O 体系的溶解度(目 前该体系 273. 15 K 的溶解度并无实验报道)。

4) 利用 298. 15 K 时 $Li_2SO_4-K_2SO_4-H_2O$ 体 系的水活度, 拟合了 Li_2SO_4 与 K_2SO_4 之间的二 离子和三离子相互作用参数 $\theta_{Li,K}$ 及 φ_{Li,K,SO_4} ,并 且假定 273. 15 K 时的离子相互作用参数与 298. 15 K 时的离子作用参数相同。分别在有 混合参数和无混合参数的情况下,预测了 273.15 K Li₂ SO₄-K₂ SO₄-H₂ O 体系的溶解度。 有混合参数预测的结果与实验值吻合得 很好。

5) 对手册中溶解度数据进行了回归,得到 273.15 K K₂SO₄与 MgSO₄之间的二离子和三离 子相互作用参数 $\theta_{K,Mg}$ 及 φ_{K,Mg,SO_4} ,分别在有混 合参数和无混合参数的情况下,预测了 273.15 K K₂SO₄-MgSO₄-H₂O 体系的溶解度。



Fig. 5 Predicted dry-salt phase diagram of the quaternary system Li2SO4-K2SO4-MgSO4-H2O at 273. 15 K.

6)利用本文中所获得单盐参数和混合参数,结合 Pitzer 方程,预测了 Li₂ SO₄-K₂ SO₄MgSO₄-H₂O体系 273.15 K 的溶解度。

参考文献:

- Pitzer K S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations [J]. The Journal of Physical Chemistry , 1973 , 77(2): 268 – 277.
- [2] Pitzer K S , Mayorga G. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent [J]. The Journal of Physical Chemistry , 1973 , 77(19): 2300 – 2308.
- [3] Pitzer K S , Kim J. Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes [J]. Journal of the American Chemical Society , 1974 , 96(18) : 5701 – 5707.
- [4] Pitzer K S. Thermodynamics of electrolytes 5: efficts of higher-order electrostatic terms [J]. Journal of Solution Chemistry, 1975, 4(3): 249-265.
- [5] Pitzer K S , Leonard F. Thermodynamics of electrolytes 6: weak electrolytes including H_3PO_4 [J]. Journal of Solution Chemistry , 1976 , 5(4) : 269 278.
- [6] Leonard F , Pitzer K S. Thermodynamics of electrolytes 8: high temperature properties , including enthalpy and heat capacity , with application to sodium chloride [J]. The

Journal of Physical Chemistry , 1977 , 81 (19): 1822 - 1828.

- [7] Pitzer K S , Leonard F. Thermodynamics of electrolytes 11: properties of 3:2,4:2, and other high-valence types [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1978, 82(11): 1239 – 1242.
- [8] Bradley D J , Pitzer K S. Thermodynamics of electrolytes. 12: dielectric properties of water and Debye-Hückel parameters to 350°C 1 kbar [J]. The Journal of Physical Chemistry , 1979 , 83(12): 1599 – 1603.
- [9] Pabalan R T , Pitzer K S. Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system Na-K-Mg-Cl-SO₄-OH-H₂ O [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 1987 , 51(9): 2429 – 2443.
- [10] Pitzer K S , Wang P M , Rard J A , et al. Thermodynamics of electrolytes. 13. Ionic strength dependence of higher-order terms; Equations for CaCl₂ and MgCl₂ [J]. Journal of Solution Chemistry , 1999 , 28(4): 265 – 282.
- [11] Pabalan R , Pitzer K S. Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system Na-K-Mg-Cl-SO₄-OH-H₂ O [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta , 1987 , 51(9): 2429 – 2443.
- [12] 李飞飞 姚燕. 273. 15 K下 LiCl-Li₂SO₄-H₂O体系热力学 性质的等压研究[J]. 化学研究与应用 2004, 16(1): 33-36.
- [13] Holmes H F , Mesmer R E. Thermodynamics of aqueous so-

lutions of the alkali metal sulfates [J]. Journal of Solution Chemistry , 1986 , 15(6): 495 - 517.

- [14] Platford R F. Osmotic coefficients of aqueous solutions of seven compounds at 0. deg[J]. Journal of Chemical and Engineering Data , 1973 , 18(2): 215-217.
- [15] Pelsha A D. Handbook of experimental data for salt solubilities, ternary systems, vol. 1 [M]. Khimia: Leningrad, 1973.
- [16] 张忠,姚燕,宋彭生,等. 压法测定 Li₂SO₄-MgSO₄-H₂O 体系的渗透和活度系数 [J]. 物理化学学报,1993,9
 (3): 366 373.
- [17] Robinson R A , Wilson J M , Stokes R H. The activity coefficients of lithium , sodium and potassium sulfate and sodium thiosulfate at 25 from isopiestic vapor pressure measurements
 [J]. Journal of the American Chemical Society , 1941 , 63 (4): 1011 1013.
- [18] Rard J A, Miller D G. Isopiestic determination of the Osmotic coefficients of aqueous sodium sulfate, magnesium

sulfate , and sodium sulfate-magnesium sulfate at 25 $^{\circ}$ C [J]. Journal of Chemical and Engineering Data , 1981 , 26(1): 33 – 38.

- [19] Filippov V K , Kalinkin A M , Vasin S K. Thermodynamics of phase equilibria of aqueous (lithium sulfate + alkalimetal sulfate) (alkali metal: Na , K , and Rb) , and (sodium sulfate + rubidium sulfate) , at 298.15 K using Pitzer's model [J]. Journal of Chemical Thermodynamics , 1989 , 21 (9): 935 – 946.
- [20] Druzhinin I G , Yanko A P. Polytherm of the system lithium sulfate-potassium sulfate-water at 0 − 50 °C [J]. Isvest. Kirgiz. Filiala Akad. Nauk S. S. S. R. 1954: 63 − 75.
- [21] Benrath A , Wazelle H. The reciprocal salt pair MgSO₄ + K₂
 (NO₃)₂ = Mg(NO₃)₂ + K₂SO₄ [J]. Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie , 1930, 189: 72 81.
- [22] 房春晖,李冰,李军,等. 四元体系 Li⁺,K⁺,Mg²⁺/SO₄²⁻-H₂O 25 °C 相关系和溶液物化性质的研究 [J].化学学报, 1994, 52(10): 954 959.

Prediction of Solubilities for the Salt Lake System $Li^+-K^+-Mg^{2+}$ -SO₄²⁻-H₂O at 273. 15 K Using Pitzer Model

ZHOU Hong-yan¹, ZENG De-wen¹, HAN Hai-jun¹, LI Dong-dong^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering Central South University Changsha China)

Abstract: Pitzer model was used to simulate the properties of the system $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$. The Pitzer binary parameters and mixture parameters for the titled system at 273. 15 K and 298. 15 K were obtained from the reliable experimental osmotic data and solubility data. The solubility isotherms of the titled three ternary systems were predicted by the Pitzer model and compared with the available experimental data , the agreement is generally good. The solubility isotherms for the quaternary system $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ were predicted firstly using Pitzer model. Reliable predicted results reduce the burdensome experimental measurements.

Key words: Lithium sulfate; Potassium sulfate; Magnesium sulfate; Pitzer model; Solubility; Prediction