

$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 卤水体系 25 °C等温蒸发过程中密度的研究

王红英^{1,2}, 姚 燕^{1,2*}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 测定了 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 卤水体系 25 °C 等温蒸发过程中的密度, 并分析和研究此过程的密度与蒸发水量、卤水离子组成、离子强度、析盐种类等之间的关系, 并与天然含硼卤水体系等温蒸发过程的密度进行了对比。应用 Pitzer 体积性质模型预测了体系蒸发过程中的液相密度, 并与实验测定值相比较结果一致。

关键词: 卤水体系; 等温蒸发; 密度; 体积性质

中图分类号: O642.542

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2006)01-0029-07

密度是溶液的基本热力学性质之一, 密度可以用来估算溶液的表现摩尔体积、立方膨胀系数及压缩系数等。测定盐湖卤水等温蒸发过程中的密度对蒸发量及蒸发速率、卤水的浓度、盐类的析出及饱和点的确定都有特殊意义。

本文采用密度瓶法^[1]测定了 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 卤水体系 25 °C 等温蒸发过程中的密度, 分析了密度测定值与蒸发过程的蒸发水量、卤水溶液中各离子的浓度、析盐种类间的关系, 并与相同温度下的天然含硼卤水等温蒸发过程的密度^[2]进行了比较。寻求体系在蒸发过程中卤水密度的变化规律, 卤水密度与蒸发水量及蒸发速率间的关系, 及卤水密度随卤水离子组成的变化规律。由于本实验与其它等温蒸发实验有所不同, 即在夜间不能观察析盐状况和控制的情况下, 将体系用克林莱膜封闭, 以停止夜间的蒸发。所以为弄清封闭期间卤水的密度有无变化, 对封闭前后的卤水进行了密度测定。

密度不但可以实际测定^[3], 还可通过理论模型进行预测^[4]和计算, Pitzer 体积性质离子相互作用模型^[5]已成功地应用于多组分电解质水溶液体系的密度和体积性质的预测^[6,7,8], 但在以往的文献中未见有对含锂的硫酸镁亚型卤水体系方面的报道。本文应用 Pitzer 体积性质模型预测了该合成卤水体系在等温蒸发过程中的液相密度和体积性质, 并与实验值进行了比较。

1 实验部分

1.1 试剂和合成卤水的制备

本实验将分析纯的 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaCl 及 KCl 经两次重结晶提纯后配置成相应的储备液, 标定出储备液的浓度用于合成卤水的制备。然后依据东台卤水近期的组成, 计算出经进一步浓缩到氯化钠析出阶段后的组成, 按此组成配制不含硼和钙的

收稿日期: 2005-09-27; 修回日期: 2005-11-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20373084)

作者简介: 王红英(1969-), 女, 在读硕士研究生。

* 通讯联系人: 姚燕, E-mail: yaoy@isl.ac.cn.

六离子(Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-})体系的合成卤水。

1.2 密度测定方法

1.2.1 密度瓶容积的标定

将 3 个密度瓶洗净, 低温烘干后, 在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 空气恒温箱中放置一小时, 分别称取它们质量(W_0), 用室温的蒸馏水分别小心盛满密度瓶, 塞上塞子, 用滤纸小心吸去瓶口或塞子毛细管顶部溢出的水, 密度瓶浸入恒温水浴 ($25 \pm 0.01^\circ\text{C}$) 中放置 30 min, 塞子毛细管上端溢出的水小心用滤纸吸去。取出密度瓶, 瓶外用干净细布擦干, 在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 空气恒温箱中放置 20 min, 然后分别称取质量 ($W_{\text{水}}$), 密度瓶在 25°C 的容积为: $V = (W_{\text{水}} - W_0) / d_0$, d_0 为 25°C 时水的密度。进行这样的操作 3 次, 取 3 次操作的平均值。同一密度瓶其 3 次标定的容积值之间的相对偏差小于 0.1%。

1.2.2 密度测定

按密度瓶容积的标定方法, 用已标定好体积的 3 个密度瓶, 在 25°C 下再次称其空瓶质量 W_0 和装满卤水后的质量 (W), 则卤水的密度 D 为 $D = (W - W_0) / V$ 。卤水的密度值取 3 个瓶测定的密度值的平均值, 3 个瓶测定的结果之间的相对偏差小于 0.1%。

1.3 等温蒸发装置、卤水组成分析及密度测定过程

等温蒸发实验在 $125\text{ cm} \times 65\text{ cm} \times 90\text{ cm}$ 的恒温箱中进行, 箱外用空调控制室温在 $23 \pm 1^\circ\text{C}$, 箱内用灯泡作热源并以电子继电器连接水银接触温度计控制温度在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。将配制好的合成卤水放在直径为 27 cm 的搪瓷盆中, 置于恒温箱中, 为了提高蒸发速率, 在盆周围放上无水氯化钙、硅胶等吸水剂, 同时打开箱内装置的小风扇, 开始等温蒸发试验。

每观察到卤水表面有晶体析出时取样, 并用滤纸吸干晶体表面沾附的卤水, 用 X-射线衍射对晶体作固相鉴定、取液相测定密度并对蒸发系统进行称重计算蒸失水量。当卤水中析出的固相达到一定量时, 参照已测定的卤水密度值进行固、液分离, 同时测定液相密度, 进行液、固相离子组成全分析, 得出相应液相的组成和析出的固相盐类的组成。

本实验中各离子的组成分析是: Mg^{2+} 、 Cl^- 采用重量滴定分析, 滴定液分别是 EDTA 和 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 的标准溶液; K^+ 、 SO_4^{2-} 采用重量分析法, 沉淀剂分别为 1% 的 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 溶液和 5% 的 BaCl_2 溶液; Li^+ 采用 ICP-AE 分析; Na^+ 的组成由差减法计算得出。

2 实验结果及讨论

2.1 卤水密度与蒸发水量及蒸发速率的关系

表 1 25°C 下卤水密度与蒸发水量

Table 1 Densities of liquid phase in evaporation process for the Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O brine system at 25°C and evaporated water quantity

序号	密度/(g/cm^3)	蒸发水量/g	序号	密度/(g/cm^3)	蒸发水量/g	序号	密度/(g/cm^3)	蒸发水量/g
0	1.3032	372.4	10	1.3168	801.45	19	1.3194	1087.55
1	1.3065	468.85	11	1.3118	827.15	20	1.3378	1130.35
2	1.3112	550.05	12	1.3106	827.15	21	1.3557	1162.45
3	1.3069	610.25	13	1.3202	885.95	22	1.3577	1165.81
4	1.3097	694.85	14	1.3169	885.95	23	1.3574	1170.54
5	1.3057	696.05	15	1.3107	906.85	24	1.3547	1172.1
6	1.3063	696.05	16	1.3144	1001.45	25	1.3462	1176.45
7	1.3054	698.35	17	1.3135	1037.65			
8	1.3150	755.95	18	1.3142	1060.45			

实验测定的蒸发过程不同时期的密度和蒸发水量结果见表 1, 将测定结果绘制成蒸发水量与密度的关系曲线见图 1。由图 1 可得: 1) 随着体系总蒸发水量的增加卤水的密度呈增加的趋势; 2) 有些密度值有所波动, 如图中的点 (1.3118, 827.15) 和 (1.3106, 827.15), 前者是第二次分离出卤水中析出的盐类并蒸发一定数量的水分后测定的密度值, 后者是将前者封闭 15 天后测定的密度值, 从测定结果看封闭期间密度值有微小的下降, 类似这样的点还有 (1.3097, 694.85) 和 (1.3057, 696.05), 前者是封闭前测定的卤水密度值, 后者是封闭 4 天后测定的密度值; 点 (1.3202, 885.95) 和 (1.3169, 885.95), 前者是封闭前测定的卤水密度值, 后者封闭 0.5 天后测定的密度值, 密度出现这种波动, 进一步说明了等温蒸发过程液、固相处于介稳平衡状态, 封闭期间卤水密度下降是因为体系处于无蒸发析盐状态; 3) 在蒸发后期卤水密度有较大幅度的增加, 在蒸发末期又有所下降。出现这种现象的原因是蒸发后期卤水中 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 过饱和, 而在末期负压蒸发后析出大量 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 所致。

该卤水在蒸发过程的前期, 蒸发进行的较快, 测定的密度数据值较小; 而在蒸发后期, 蒸发进行得较慢, 且测定的密度值较大, 尤其是密度达到 1.35 g/cm^3 左右时, 蒸发进行得极慢, 有时连续蒸发三、四天才蒸去 3 ~ 4 g 水, 说明本体系卤水随着密度的增加, 蒸发速率在下降。

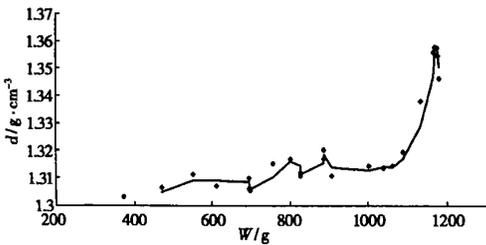


图 1 卤水密度与蒸发水量间的关系

Fig. 1 Plot of brine density against evaporated water quantity

2.2 卤水密度与卤水离子组成的关系

将实验测定的密度值与体系相应的液相组成结果绘制成曲线, 见图 2、3。

由图 2 所示可知, Mg^{2+} 、 Cl^- 、 Li^+ 3 种离子对密度的影响相同, 即随着它们的浓度在卤水中的增加卤水的密度增加, 且它们对卤水密度的影响都较大, 尤其是锂离子, 其浓度的微小增加可使卤水体系的密度大幅增加, 其次是镁离子。镁离子和氯离子浓度的变化对卤水密度的影响具有一致性, 即当它们在卤水中的浓度较低时, 其浓度增加时相应卤水的密度增加的幅度并不是很大, 而当它们在卤水中富集的浓度较高时, 其浓度增加时相应卤水的密度增加的幅度很大, 如图中的两个折点所示, 这就验证了蒸发后期镁离子和氯离子富集时, 氯化镁在卤水中出现过饱和现象, 而使卤水的密度在析出之前有大幅增加, 如从 1.3378 g/cm^3 上升至 1.3557 g/cm^3 。

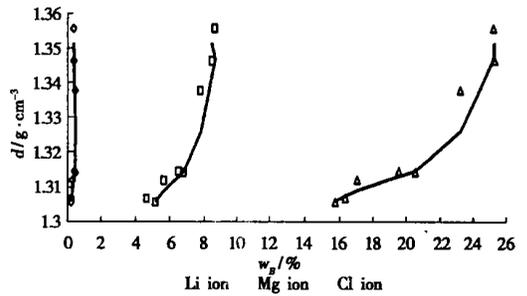


图 2 卤水密度与 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 浓度间的关系

Fig. 2 Plot of brine density against ionic concentration

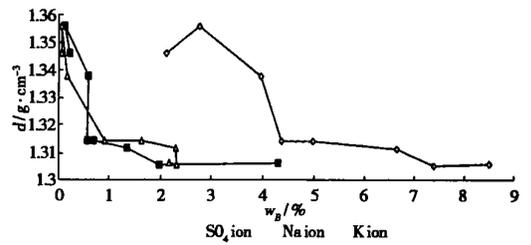


图 3 卤水密度与 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 浓度间的关系

Fig. 3 Plot of brine density against ionic concentration

由图 3 所示可知, 卤水密度随 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 3 种离子浓度的变化呈下降的趋势, 且它们对卤水密度影响具有共同之处, 即当它们处在卤水中的高浓度区时, 其浓度减小时, 相应的卤水密度增大的幅度不是很大, 表现在它们的关系曲线上, 曲线的斜率都很小, 这表示这 3 种离子成盐析出的过程; 而当它们处在卤水中的低

浓度区时, 卤水的密度随其浓度的微小减小而增加, 表明蒸发过程后期液相中这 3 种离子浓度已很低, 形成较大溶解度盐类的离子在富集。

通过卤水中离子浓度与密度关系的变化规律的研究, 我们可以通过测定某离子在卤水中的浓度来确定体系的密度, 也可用体系的密度来确定等温蒸发过程中的各离子浓度。

将卤水蒸发过程中的液相组成及密度表示在 25 °C Na⁺, K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻-H₂O 五元介稳相图上, 见图 4。

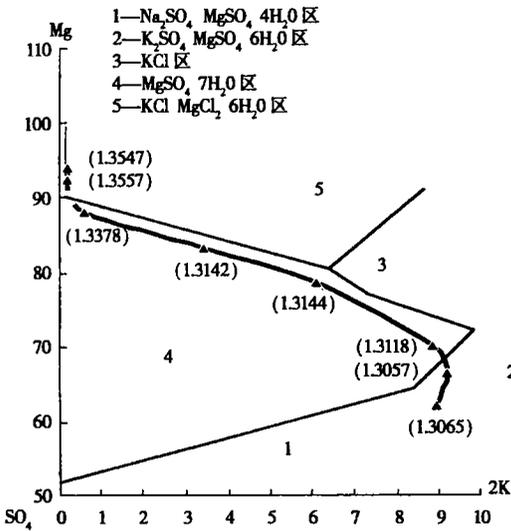


图 4 蒸发过程中液相密度在 25 °C Na⁺, K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻-H₂O 介稳相图中的对应关系
Fig. 4 Correspondence of liquid densities on the Na⁺, K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻-H₂O metastable phase diagram for the evaporation process at 25 °C

2.3 卤水密度与离子强度的关系

由离子强度的计算公式 $I = 1/2 \sum m_i \times Z_i^2$ 计算体系的离子强度, 并将离子强度与密度进行线性拟合得到 $D = 1.17215 + 9.77333 \times 10^{-3} I$, 其结果见图 5。密度的实验测定值与蒸发过程中卤水离子强度的关系也表示在图 5 中。分析结果说明卤水的密度随离子强度的增加而增加, 基本成线性关系, 与某些盐的纯盐溶液的密度随离子强度的变化规律相似。

2.4 卤水密度与析出固相的关系

程析出的盐的种类进行对照, 结果见表 2。寻找析出盐类与密度的关系, 由表 2 可知: 1) 大量 NaCl 析出阶段, 卤水的密度值在 1.3078 g/cm³ 左右; 2) KCl 析出阶段, 卤水的密度值在 1.3142 g/cm³ 左右, 且随着 KCl 析出量的增多, 卤水的密度值有所增加; 3) 光卤石析出阶段卤水的密度随光卤石析出量的增加而有所降低; 4) 水氯镁石析出时卤水的密度达到 1.3552 g/cm³ 左右; 5) 蒸发末期采用负压蒸发后, 卤水中析出大量水氯镁石, 卤水的密度值从 1.3552 g/cm³ 下降至 1.3462 g/cm³。

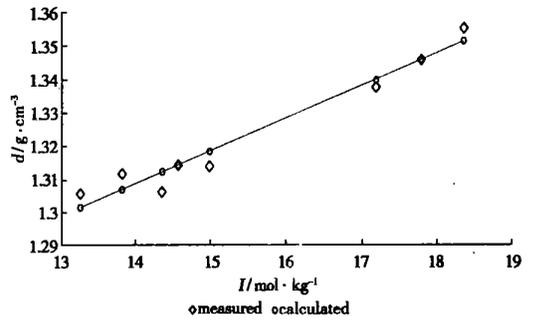


图 5 卤水密度与总离子强度间的关系

Fig. 5 Plot of brine density against total ion strength

表 2 密度与固相鉴定结果

Table 2 brine densities and identification result of solid	
25 °C 卤水密度	X-射线粉晶衍射固相鉴定结果
<i>d</i> / (g/cm ³)	
1.3032	NaCl, K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·6H ₂ O
1.3065	NaCl, MgSO ₄ ·6H ₂ O
1.3112	NaCl, MgSO ₄ ·6H ₂ O
1.3057	NaCl, MgSO ₄ ·6H ₂ O
1.3063	NaCl
1.3118	NaCl, KCl, MgSO ₄ ·7H ₂ O
1.3202	NaCl, KCl
1.3107	NaCl, KCl
1.3144	NaCl, KCl, KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O
1.3142	H ₂ O, K _{0.4} Na _{0.6} Cl, KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O
1.3135	NaCl, LiCl, KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O
1.3194	K _{0.6} Na _{0.4} Cl, KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O, LiNaSO ₄
1.3378	NaCl, MgSO ₄ ·6H ₂ O, KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O
1.3557	K _{0.2} Na _{0.8} Cl, Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O, MgCl ₂ ·6H ₂ O
1.3547	K _{0.2} Na _{0.8} Cl, MgCl ₂ ·6H ₂ O
1.3462	Li ₂ SO ₄ , MgCl ₂ ·6H ₂ O

借助实验的固相鉴定结果, 将密度值与过

将实验体系测定的密度值与文献等温蒸发过程测定的密度值进行比较,相同之处是两个体系的密度均随体系蒸发水量的增加而呈增加的趋势,且蒸发速率随卤水密度的增加而减小;不同之处是在析出相同的盐类,且析出的盐量相近的情况下,含硼体系的卤水密度值比不含硼体系的密度值要高。造成这种现象的原因是多方面的,其中主要的原因可能是由于硼及硼酸盐结构性质的特殊性所致,当卤水中有硼酸盐存在时,体系中离子的相互作用可能受到它的影响,从而使溶液中离子的存在形式不同于不含硼卤水体系,在蒸发过程中液相形成的过饱和度更高,从而导致两个体系热力学性质的差异。由于含硼体系的卤水密度值比本体系的密度值要高,及卤水的蒸发速率随卤水密度的增加而减小,可以推测含硼体系天然卤水的等温蒸发的蒸发速率要低于相应不含硼体系的等温蒸发速率,因此在天然卤水进行等温蒸发时,除去卤水中的硼,则有利于提高天然卤水等温蒸发的速率。

3 应用 Pitzer 体积性质模型预测体系的密度和超额体积

由 Pitzer 及合作者发展的离子相互作用模型能够预测多溶质的电解质水溶液的热力学体积和密度性质^{9,10},到目前已成功应用于天然水包括高浓度卤水,例如死海,及工业电解质溶液。对复杂多溶质的电解质水溶液体积和密度性质的预测研究对于化学工业、地球化学和海洋化学等方面都具有重要意义。根据 Pitzer 离子相互作用体积性质模型,采用文献报道的体积性质离子相互作用参数计算了合成卤水体

系在等温蒸发过程中液相的密度并与实验测定值进行了比较。

3.1 密度和超额体积计算公式及体积性质参数

多组分电解质溶液的密度计算公式:

$$\rho = \frac{1000 + \sum_{ion} m_{ion} \cdot M_{ion}}{1000 / \rho^0 + \sum_{ion} m_{ion} \cdot V_{ion}^0 + V_{mix}^{ex}} \quad (1)$$

其中 ρ^0 是纯水的密度,在 298.15K 下取值为 0.997045 (g · cm⁻³); m_{ion} 是液相中每种离子的质量摩尔浓度见表 3; M_{ion} 是离子的摩尔质量; V_{ion}^0 是离子极限分摩尔体积见表 4; V_{mix}^{ex} 是多组分电解质溶液的超额体积,由 Pitzer 离子作用方程(2)计算,方程中的超额体积没有考虑中性溶质相互作用项。

$$V_{mix}^{ex} = A_V \left(\frac{I}{b} \right) \ln(1 + b \cdot I^{1/2}) + RT \left\{ 2 \sum_c \sum_a m_c \cdot m_a \cdot [B_{c,a}^{(0V)} + (\sum_{m,c,z,c} m_c z_c) \cdot C_{c,a}^{(0V)}] + \sum_c \sum_c m_c m_c' (2 \Theta_{c,c'}^{(1V)} + \sum_a m_a \cdot \Psi_{c,c',a}^{(1V)}) + \sum_a \sum_a m_a \cdot m_a' (2 \Theta_{a,a'}^{(1V)} + \sum_c m_c \cdot \Psi_{a,a',c}^{(1V)}) \right\} \quad (2)$$

其中 A_V 是表观摩尔体积的 Debye-Hückel 斜率,它在 298.15K 下的值为 1.875 cm³ · kg^{1/2} · mol^{3/2} 用于我们的计算中, I 是体系的总离子强度。

$$B_{ga}^{(1V)} = \beta_{ga}^{(0V)} + \beta_{ga}^{(1V)} \cdot g(a_1 \cdot I^{1/2}) + \beta_{ga}^{(2V)} \cdot g(a_2 \cdot I^{1/2}) \quad (3)$$

$$g(a_i \cdot I^{1/2}) = \frac{2}{(a_i \cdot I^{1/2})^2} \cdot [1 - (1 + a_i \cdot I^{1/2}) \cdot \exp(-a_i \cdot I^{1/2})] \quad (4)$$

其中 $a_1 = 2.0$, 适用于 1:1, 1:2 和 2:1 电解质; $a_2 = 1.4$, $a_2 = 12$ 适用于 2:2 电解质。方程中的 $\beta_{ga}^{(2V)}$ 仅适用于 2:2 电解质。 $C_{c,a}^{(0V)}$ 是第三维里系数,以下式表示:

$$C_{c,a}^{(0V)} = C_{c,a}^{(0V)} / (2 \cdot |Z_c \cdot Z_a|^{1/2}) \quad (5)$$

表 3 25 °C 下卤水不同蒸发阶段液相中离子的质量摩尔浓度

Table 3 Molalities of the ions in the liquid phase for the brine system at 25 °C

编号	Mg ²⁺ / (mol/kg)	Cl ⁻ / (mol/kg)	SO ₄ ²⁻ / (mol/kg)	K ⁺ / (mol/kg)	Li ⁺ / (mol/kg)	Na ⁺ / (mol/kg)
1	3.0049	7.1969	1.3827	0.8627	0.3544	2.7354
2	3.1713	6.6346	1.1489	0.8771	0.4360	1.2766
3	3.4919	7.2015	1.0390	0.8790	0.5502	0.8666
4	4.0421	8.3001	0.7836	0.6245	0.7074	0.4513
5	4.2392	8.6980	0.6818	0.3466	0.8669	0.3717
6	5.0390	10.2298	0.6430	0.06734	0.9781	0.3924
7	5.6814	11.3277	0.4529	0.0229	0.7739	0.07392
8	5.5112	11.2503	0.3442	0.02226	0.7489	0.1451

表 4 25℃下无限稀释时的离子表观摩尔体积^[5]

Table 4 Apparent molar volumes of ions at infinite dilution at 25℃

ions	V_{ion}^0	ions	V_{ion}^0
H ⁺	0	Mg ²⁺	-21.565
Li ⁺	-0.958	Cl ⁻	17.824
Na ⁺	-1.204	SO ₄ ²⁻	14.184
K ⁺	9.024		

对卤水蒸发过程中液相超额体积计算所用的 Pitzer 离子作用单盐参数见表 5。

3.2 计算结果

应用 Pitzer 体积模型计算了实验等温蒸发

过程中液相的超额体积和密度, 计算采用全部的纯盐参数和部分混合参数 $\theta_{NaK}^v = 1.5207 \times 10^{-5} [10]$ 、 $\varphi_{NaKCl}^v = -6.719 \times 10^{-6} [10]$ 、 $\theta_{KMg}^v = -5.8764 \times 10^{-6} [11]$, 计算结果见表 6, 计算结果与实验值比较的标准偏差为 0.00708, 平均相对偏差为 -0.00533。由这些计算结果可知: 1) Pitzer 体积性质模型能较好地描述论文研究的合成卤水体系在等温蒸发过程中液相密度和体积性质, 计算值与实验测定值较为一致; 2) 用纯盐参数加上适宜的混合参数能提高预测的精度; 3) 目前有的混合参数不很精确, 而且含锂体系精确的实验数据和参数都很缺乏, 有待于今后继续完善。

表 5 25℃下单电解质水溶液体积性质离子作用参数

Table 5 The volumetric ion interaction parameters for volumetric properties of single aqueous electrolytes at 25℃

单电解 质溶液	$\beta_{MX}^{(0)v} \times 10^5$ kg·mol ⁻¹ ·bar ⁻¹	$\beta_{MX}^{(1)v} \times 10^5$ kg·mol ⁻¹ ·bar ⁻¹	$\beta_{MX}^{(2)v} \times 10^5$ kg·mol ⁻¹ ·bar ⁻¹	$C_{MX}^v \times 10^6$ kg ² ·mol ⁻² ·bar ⁻¹
LiCl	0.3853	1.5553		-0.1541
NaCl	1.2335	0.43543		-0.6578
KCl	1.2793	0.8948		-0.7131
MgCl ₂	1.6933	-5.2068		-0.5698
Li ₂ SO ₄	3.1291	4.2957		-1.1938
Na ₂ SO ₄	5.3250	12.932		-2.914
K ₂ SO ₄	-2.3199	36.414		29.11
MgSO ₄	4.9809	14.491	1.4346	0.3969

表 6 应用 Pitzer 模型对卤水 25℃下蒸发过程中液相的超额体积和密度计算结果

Table 6 Calculation results of the excess volume and the densities for the liquid phase in the process of evaporation by using Pitzer model for the brine system at 25℃

编号	实验测定值 /(g/cm ³)	计算值 /(g/cm ³)	相对偏差 /%	超额体积 /cm ³	离子强度 /(mol/kg)
1	1.3065	1.32111	1.119	90.68595	14.35
2	1.3057	1.29294	-0.977	76.80201	13.25244
3	1.3118	1.29646	-1.169	78.41148	13.81046
4	1.3144	1.30352	-0.828	77.20436	14.69299
5	1.3142	1.30508	-0.694	75.16187	14.98571
6	1.3378	1.33612	-0.125	86.61644	17.19773
7	1.3557	1.3489	-0.502	91.44584	18.36771
8	1.3547	1.33999	-1.086	86.75628	17.79422

参考文献:

- [1] 中国科学院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法[M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 1988.
- [2] 东台吉乃尔盐湖卤水综合利用滩晒工艺研究(第一集)[R]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 1995.
- [3] M. F. Costa-Gomes, J. C. G. Calado and J. M. N. A. Fareleira. A new differential densimeter for liquid at low temperatures[J]. J.

Chem. Thermodynamics, 1998, 30: 625–639.

- [4] John P. O'Connell, Yeqiong Hu and Kenric A. Marshall. Aqueous Strong Electrolyte Solution Activity Coefficients and Densities From Fluctuation Theory [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1999, 583–593.
- [5] B. S. Krumgalz, R. Pogorelsky and K. S. Pitzer. Ion interaction approach to calculation of volumetric properties of aqueous multiple-ion solution electrolyte solution [J]. *J. Solu. Chemistry*, 1995, 24(10): 1025–1038.
- [6] Mikhail V. Mironenko, Steve A. Grant and Giles M. Marion. Calculation of Densities of Aqueous Electrolyte Solutions at Subzero Temperatures [J]. *Journal of Solution Chemistry*, 1997, 126(5): 433–460.
- [7] 苑庆忠, 刘金惠, 袁爱香. $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+} // \text{Cl}^-$

H_2O 体系溶液密度计算研究 [J]. *化学工程*, 2000, 28(4): 52–56.

- [8] 胡小进, 苑庆忠. 多元水盐体系相平衡组成及密度的计算与应用 [J]. *海湖盐与化工*, 2002, 31(3): 21–24.
- [9] K. S. Pitzer. Activity coefficients in electrolyte solutions [M]. Boca Raton: CRC Press, 1991.
- [10] B. S. Krumgalz and Rita Pogorelsky. volumetric properties of single aqueous electrolytes from zero to saturation concentration at 298.15K represented by Pitzer's ion-ion interaction equations. [J]. *J. Phys. Ref. Data.*, 1996, 25(2): 663–689.
- [11] 申屠雁明, 于养信, 李以圭. 混合电解质溶液的密度和表现体积的研究 [J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 1993, 33(6): 61–72.

Studies on the Densities of the Brine in the Process of Isothermal Evaporation for the $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C

WANG Hong-ying^{1,2}, YAO Yan^{1,2*}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xingning 810018, China

2. The Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 10039, China)

Abstract: The densities of the brines in the process of isothermal evaporation for the system $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C have been measured. Further, relationships of the density with evaporated quality of water, ionic concentration, total ionic strength, crystallizing salt kind have been analyzed and discussed. The densities for this system were compared with the natural system containing borate. The Pitzer model of the volumetric property was applied to predict the volumetric properties and the densities in the process of the evaporation for the system at 25 °C, with the result that the density values calculated are in a reasonable agreement with the measured values.

Key words: Brine system; Isothermal evaporation; Density; Volumetric property