

地下卤水体系中水活度的计算方法评定

江晓红¹, Пролесковский Ю. А.², 陆小华¹

(1. 南京工业大学化工学院, 江苏 南京 210009;
2. 白俄罗斯戈梅利国立大学生化系, 白俄罗斯 戈梅利 246019)

摘要: 在温度 12.1~60.5℃范围内测定了地下卤水体系的饱和蒸汽压,并采用 Clausius—Clapeyron 方程进行关联,计算水活度;比较强电解质混合体系水活度的理论计算模型,探索计算地下卤水体系水活度的最佳方法。
关键词: 地下卤水; 水活度; 蒸汽压; 计算
中图分类号: P592 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2002) 01— 0040— 05

1 地下卤水体系的水活度

目前,世界上许多国家都在积极开展从盐湖卤水中提取各种盐类矿物的研究和生产^[1]。其中,白俄罗斯戈梅利州名为 Припятский 洼地的高矿化度卤水中含有大量丰富的元素,例如: $Li > 3mg/L$, $K > 1000mg/L$, $Rb > 10mg/L$, $Br > 200mg/L$, $I > 10mg/L$ 等,它们可以作为重要的化工原料。现阶段白俄罗斯从上述高矿化度卤水中获取了许多元素,其中包括稀有的碱金属、溴、碘等^[2]。

地下卤水存在着不同的种类,主要分为三类:氯化物、碳酸盐和硫酸盐型的多组分水盐复杂体系,对于其中矿物成分含量的分析测定是非常困难的问题,甚至到目前为止,这类问题都没能完全得到解决。而且卤水中存在着多种价态离子和微观组分子离子,以及由它们所形成的独特化学性质的络合物,使得该复杂体系的溶液热力学研究成为尤其困难的问题。

目前,对于上述卤水的复杂体系还没有完整的理论可以描述它,因为经典热力学理论的

许多数学表达式,它们都没能完全考虑到地下卤水体系的复杂特性。在最近十年,许多研究者试图把描述理想体系的方程应用到真实的多组分溶液中去。其中,对于强电解质水溶液较重要的热力学参数是电解质的离子平均活度系数($\gamma_{\pm}$)和水活度(a_w)

地下卤水体系的水活度随其矿化度值的变化而变化。矿化度小于 5g/L 的地下水, $a_w \approx 1$, 而高矿化度(约 700g/L)的卤水, $a_w \approx 0.3^{[3]}$ 。但是,到目前为止有关水活度的实验值是有限的。因此,由俄罗斯著名的学者 С.Р.Кривонов 和 Е.М.Кузнецова 提出的计算多组分强电解质水溶液的水活度模型具有重要的理论和实践意义。

2 水活度计算模型

С.Р.Кривонов 在他的论文中报道了对于地球化学体系水活度的评定手段^[3]。他认为大多数地下卤水中占优势的阴离子是 Cl^- , 阳离子是 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 且这些离子被认为是宏观组分。因此,大部分地下卤水可以被看成

收稿日期: 2001—09—07; 修回日期: 2001— 10— 05
基金项目: 江苏省博士后基金及国家杰出青年科学基金(29925616)
作者简介: 江晓红(1967—),女,南京工业大学化学工程与技术博士后流动站,博士。
(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

是 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CaCl}_2-\text{MgCl}_2$ 的混合体系。在低矿化度的卤水中, 即使存在 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} , 且它们的相对含量增加, 成为占优势的离子, 但是它们并不会给水活度计算值带来误差, 因为低矿化度的卤水 $a_w \approx 1$ 。当然, 此方法对于那些罕见的碳酸盐和硫酸盐卤水是不实用。

根据 C. П. Крайнов 模型, 计算 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CaCl}_2-\text{MgCl}_2$ 体系水活度 a_w 的公式为:

$$a_{w(\text{mixture})} = \frac{(a_w)_{\text{NaCl}} \cdot m_{\text{NaCl}} + (a_w)_{\text{KCl}} \cdot m_{\text{KCl}}}{S} + \frac{(a_w)_{\text{CaCl}_2} \cdot m_{\text{CaCl}_2} + (a_w)_{\text{MgCl}_2} \cdot m_{\text{MgCl}_2}}{S} \quad (1)$$

式中: S —混合体系中各组分质量摩尔浓度之和 ($S = m_{\text{NaCl}} + m_{\text{KCl}} + m_{\text{CaCl}_2} + m_{\text{MgCl}_2}$); $(a_w)_{\text{NaCl}}$, $(a_w)_{\text{KCl}}$, $(a_w)_{\text{CaCl}_2}$, $(a_w)_{\text{MgCl}_2}$ —每个电解质 NaCl , KCl , CaCl_2 和 MgCl_2 的 a_w , 在它们的质量摩尔浓度等于总质量摩尔浓度时 ($m_i = S$) 由公式 (2) 计算得出:

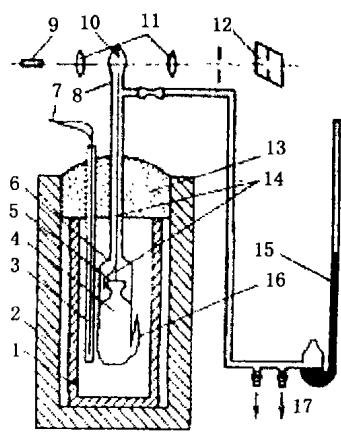
$$a_w = 1 + am^3 + bm^2 + cm \quad (2)$$

参数 a , b 和 c 见文献^[3]。

E. M. Кырделова 在她的系列论文中报道了强电解质溶液拟晶体结构模型, 列出了计算单元、二元和多组分混合强电解质水溶液的离子平均活度系数、渗透系数和水活度的一整套公式^[4]。其中, 298.15K 时, 任意多组分、任何价态的强电解质混合水溶液计算水活度 a_w 的公式:

$$\ln a_w = \frac{1}{55.508} \left[-m \sum x_i v_i + \frac{0.4479 Q^{3/2}}{(\sum x_i v_i)^{2/3}} m^{4/3} - 0.00958 Q^{3/2} d_0^2 m^2 - 0.001079 \phi (\sum x_i v_i)^{1/3} Q^{3/2} m^{7/3} + \frac{0.00958 \phi Q^{3/2}}{d_0} m^2 \right] \quad (3)$$

式中: m —总质量摩尔浓度; x_i —摩尔分数; v_a 和 v_k —电解质中阴、阳离子数目, $v_i = v_k + v_a$; $Q = \sum x_i q_i^2$; $q_i^2 = \frac{1}{2} (Z_k^2 v_k + Z_a^2 v_a)$; Z_a 和 Z_k —电解质中阴、阳离子电荷数; $\phi = \sum \phi_{iyi}$, $\phi_i = v_k \alpha_{ki} + v_a \alpha_{ai}$; $d_0^2 = \sum d_{0iyi}^2$, d_{0i} —离子间最近距离; $y_i =$



1—耐热的钢体烧杯; 2—恒温箱;
3—温差电偶管; 4—膜盒; 5—膜; 6—导向杆; 7—温差电偶; 8—焊接的支管; 9—发光器; 10—静止指示器; 11—透镜; 12—承影面; 13—热绝缘层; 14—活动杆; 15—压力计; 16—打开膜的支管; 17—接抽气泵

图 1 液体饱和蒸汽压测定装置图

Fig 1 Scheme of the apparatus for measurements of saturation vapor pressures of liquid

$$m_i \beta_i / \sum m_i \beta_i, \beta_i = (v_{ki}^{1/3} r_{ki} + v_{ai}^{1/3} r_{ai})^3 / (v_{kl}^{1/3} r_{kl} + v_{al}^{1/3} r_{al})^3; r$$

混合体系中单个组分电解质的 d_{0i} 可以从文献^[6-8]中获得。晶体半径采用 Голдберг 值^[9]。

3 实验

本文采用静态法测定卤水体系的蒸汽压^[10]。带有膜盒式零位压力计的饱和蒸汽压测定装置如图 1 所示。

使用全封闭玻璃系统, 曲佛士泵抽真空除去系统中玻璃吸附的气体和湿印。在宽的温度范围内(12.1~60.5℃)测定蒸汽压值。膜盒式压力计的精度 $\pm 0.1 \text{ mmHg}$, 液体恒温器的精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

4 结果和讨论

本论文的研究对象是白俄罗斯 Прыпяцкай

洼地的高矿化度卤水, 它们的地质化学特性如表 1 所示。

由表 1 可见, 该地下卤水体系中占优势的阴离子是 Cl^- 。当矿化度增加到 300g/L, 卤水

中的阳离子组成没有实质性的变化, Na^+ 的含量远远地高于其它阳离子。对于较高矿化度 (300 ~ 400g/L) 的卤水, Na^+ 的含量降低, 而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的含量急剧上升^[11]。

表 1 Липнятск ой 洼地卤水的地质化学特性参数
Table 1 Geochemical parameters of natural brine in pripyat valley

试样 编号	pH	密度 (g/cm ³)	矿化度 (g/L)	离子浓度(g/L)						
				Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
1	6.97	1.156	221.0	80.5	0.33	—	3.21	1.46	132.22	3.07
2	5.90	1.221	311.5	67.9	6.99	0.58	32.86	7.05	194.27	0.023
3	5.18	1.221	323.9	70.1	7.59	0.59	35.67	6.32	201.36	0.023
4	2.14	1.232	335.5	48.8	4.39	0.54	58.12	9.24	211.28	0.021

对于上述不同矿化度卤水试样, 我们采用蒸汽压降低法, 在温度变化范围 12.1 ~ 60.5℃ 时测定蒸汽压值, 数据列于表 2 中。

表 2 地下卤水体系在不同温度下的蒸汽压

Table 2 The vapor pressures of natural brine at different temperatures

试样 1		试样 2		试样 3		试样 4	
t/℃	p/Pa	t/℃	p/Pa	t/℃	p/Pa	t/℃	p/Pa
12.1	919.8	12.2	1146.4	14.5	1866.2	14.1	893.1
15.0	1053.1	14.4	1439.6	18.2	2066.2	16.5	1199.7
19.6	1839.5	17.7	1559.6	20.5	2319.4	19.1	1439.6
20.2	1919.5	19.8	1772.9	24.4	2666.0	20.2	1679.6
22.3	2266.1	22.7	2066.2	27.4	3065.9	23.7	2132.8
25.9	2945.9	27.3	2519.4	30.8	3679.1	26.3	2506.0
29.2	3465.8	30.9	3225.9	34.2	4332.3	30.8	3012.6
33.3	4372.2	34.2	4052.3	37.5	5065.4	34.5	3799.1
37.6	5478.6	37.6	5012.1	41.0	6051.8	37.6	4878.8
41.7	6904.9	41.0	5985.2	44.6	7358.2	41.1	5931.9
44.6	7971.3	44.6	7251.5	48.8	9087.7	44.6	6971.6
48.1	9411.0	47.5	8491.2	52.3	10450.7	48.1	8024.7
51.5	11197.2	50.3	9477.6	55.1	12010.3	51.6	9570.9
54.9	13010.1	53.1	10983.9	58.4	13969.8	55.1	11237.2
55.0	13076.7	54.9	12010.3	60.5	15769.4	87.6	12903.4
		57.8	13783.2			60.3	14969.6
		60.3	15636.1				

纯液体的蒸汽压是随温度变化而改变的, 它们之间的关系可用著名的克劳修斯—克拉贝龙(Clausius—Capeyron) 方程来表示:

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}$$
 (4)

式中: p —纯液体温度 T 时的饱和蒸汽压; T —热力学温度; ΔH_m —液体摩尔汽化热, J/mol; R —摩尔气体常数。

在温度变化区间不大时, ΔH_m 视为常数, 可作为平均摩尔汽化热。将上式积分得:

$$\lg p = \frac{\Delta H_m}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + C$$
 (5)

式中 C 为积分常数。

用表 2 中测得的不同温度下的饱和蒸汽压, 以 $\lg p$ 对 $1/T$ 作图得一直线(见图 2), 直线的斜率 $B = -\frac{\Delta H_m}{2.303R}$, 可求得 ΔH_m 。当 $T = 373.15\text{K}$ 时, 由公式 $\Delta S = \Delta H_m/T$, 求得 ΔS , 结果列于表 3 中。

众所周知, 298.15K 纯水的蒸汽压为 3166.3Pa^[9]。水活度计算公式:

$$a_w \approx p/p^0$$
 (6)

式中: p —298.15K 卤水溶液的饱和蒸汽压; p^0 —298.15K 纯水的饱和蒸汽压。水活度的实验值和根据 Кузнецова 和 Крайнов 模型的理论计算值列于表 4 中。

由表 4 可见, 水活度的理论计算值和实验

表 3 Clausius—Clapeyron 方程参数 B 和 C, 卤水体系的 $\Delta_{\text{v}}H_{\text{m}}$ (KJ. mol)和 ΔS (J/mol·K)

Table 3 The parameter B and C in Clausius—Clapeyron' s equation, $\Delta_{\text{v}}H_{\text{m}}$ and ΔS in natural brine system

试样编号 同表 1	B	C	$\Delta_{\text{v}}H_{\text{m}}$	ΔS
1	2 293. 6±23. 0	11. 11±0. 70	43. 92±0. 44	117. 68±13. 40
2	2 285. 3±22. 6	11. 04±0. 07	43. 76±0. 43	117. 26±1. 34
3	2 259. 4±18. 3	10. 94±0. 06	43. 26±0. 35	115. 93±1. 15
4	2 355. 3±34. 0	11. 24±0. 11	45. 10±0. 65	119. 86±2. 11

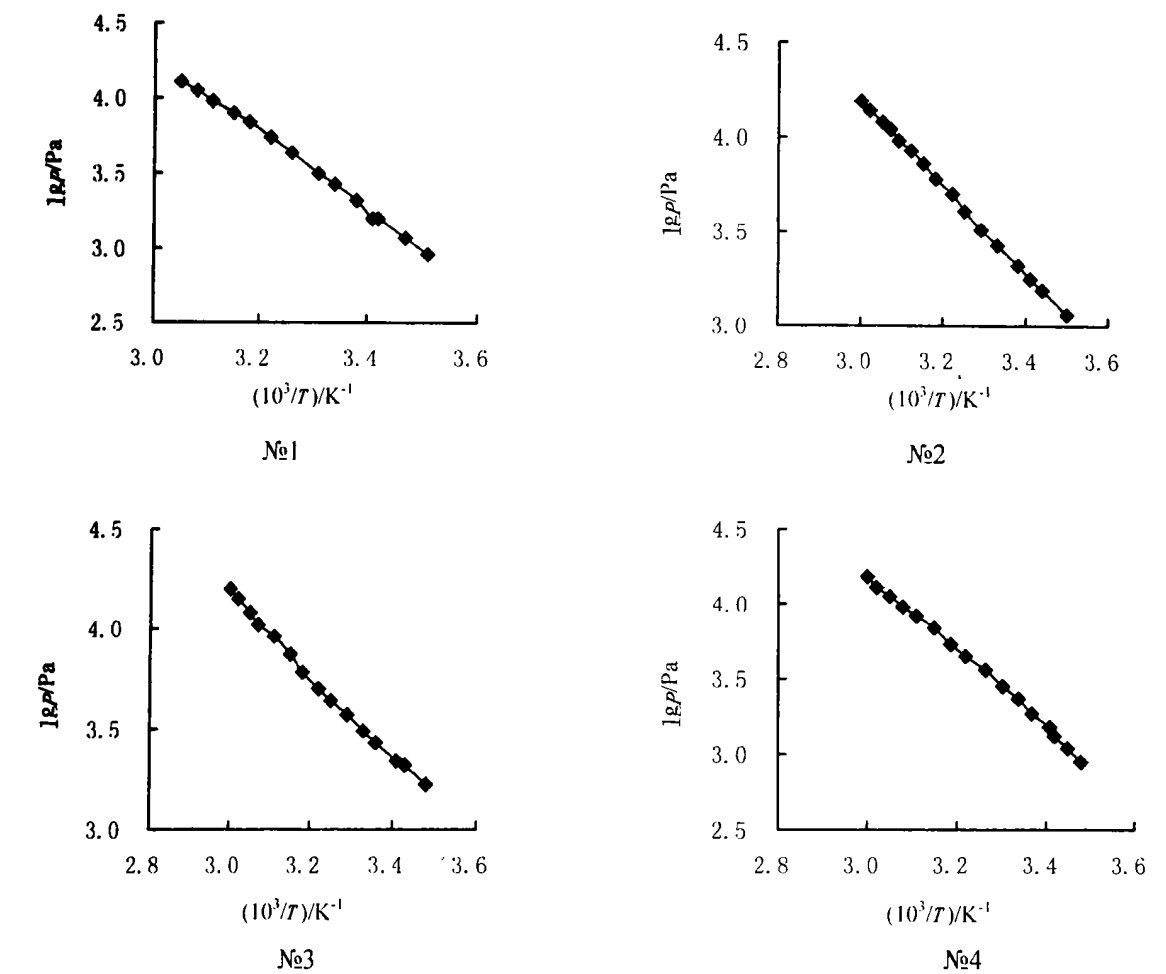


图 2 $\lg p$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 2 Dependence $\lg P$ on $1/T$

值有较好的吻合。这说明可以通过理论计算途径来评定混合强电解质水溶液的水活度, 省去了复杂的实验过程。就上述水活度的理论计算模型, 我们建议使用 КУЗНЕЦОВА 模型, 因为它适用于任意多组分、任何价态的强电解质混合水溶液体系。虽然, 根据 КРАЙНОВ 模型的计算结果 a_w 更接近于实验值, 但是该模型的使用有一定的局限性, 因为它仅适用于氯化物的混合

体系。

表4 NaCl—KCl—MgCl₂—CaCl₂ 体系 298.15K 时
水活度计算结果和实验值比较

Table 4 Comparison of measured and calculated data
of water activities in NaCl—KCl—MgCl₂—
CaCl₂system at 298.15K

试样编号 同表 1	水活度 a_w		
	A	B	C
1	0.851	0.846	0.827
2	0.765	0.745	0.751
3	0.750	0.730	0.728
4	0.723	0.701	0.688

注：A—根据方程(3)计算；B—根据方程(1)计算；C—实验值。

致谢：作者对白俄罗斯国立科技大学 А. К. Баев 教授的实验指导表示衷心感谢。

参考文献：

[1] 宋彭生. 盐湖及相关资源开发利用进展[J]. 盐湖研究, 2000, 8(1): 1—16.

[2] ЛПролевский Ю. А., Свириденко В. Г., Алтшулер И. Г. и др. Состояние и проблемы аналитического контроля, возможности практического использования природных рассолов. Сб.: Проблемы экологии и природопользования в Гомельском регионе, Минск: 1996, 192—201.

[3] КВайнов С. Р., Соломин Г. А. . Активность воды в водно-химических системах, её влияние на образование кристаллоидов (на примере системы гипс-ангидрит) [J]. Геохимия, 1990, 1: 13—25.

[4] Кузнецова Е. М., Дакат Г. М. . Вывод уравнения для описания активности воды в смешанных растворах сильных электролитов любого валентного типа с любым числом компонентов смеси [J]. Журн. физ. химии, 1986, 60: 2322—2324.

[5] Справочник химика, Москва: Химия, 1971, 1: 385.

[6] Кузнецова Е. М. . Тетраэдрическое описание концентрации коэффициента активности сильных электролитов [J]. Докл. АН СССР, 1982, 264(2): 360.

[7] Кузнецова Е. М. . Корреляция между эффективными значениями параметров наибольшего сближения ионов и их кристаллохимическими радиусами при описании концентрационных коэффициентов активности [J]. Журн. физ. химии, 1984, 58(6): 1523.

[8] Кузнецова Е. М. . Тетраэдрическое описание коэффициентов активности в смешанных бинарных растворах сильных электролитов [J]. Журн. физ. химии, 1984, 58(9): 2221—2226.

[9] Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов [М]. Москва: Изд-во иностр. лит., 1963: 646.

[10] Баев А. К. . Химия изоэтергенных систем элементоорганических соединений [М]. Минск: Вышшшк., 1987: 176.

[11] Бондаренко С. С., Куликов Г. В. . Подземные природные воды [М]. Москва: Недра, 1984.

Evaluation of Calculation Methods of Water Activity in Natural Brine

JIANG Xiao-hong¹, Proleskovsky Yu. A.², LU Xiao-hua¹

(1. College of chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;
2. Department of biochemistry, Gomel State University, Gomel 246019, Republic of Belarus)

Abstract: The saturation vapor pressures in natural brine system were measured at the different temperature of 12.1 to 60.5 °C. The experimental data were correlated by Clausius—Clapeyron equation and water activities were calculated. Various calculation methods of estimating the water activities in mixture system of strong electrolytes were compared. The optimal variant of determining the water activity in natural brine system was explored.

Key words: Natural brine; Water activity; Vapor pressure; Calculation