



论文

$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系 Pitzer 热力学模型

宋彭生*, 姚燕, 孙柏, 李武

中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008

*通讯作者, E-mail: songpsh@isl.ac.cn

收稿日期: 2010-05-04; 接受日期: 2010-05-24

摘要 介绍了描述 25 °C $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的热力学 Pitzer 模型. 给出了为获得 Pitzer 混合参数而测定的 $\text{Li}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{Cl}^--\text{H}_2\text{O}$ 等三元体系和 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 四离子体系溶液的渗透系数. 详细叙述如何利用热力学数据和溶解度数据, 获得 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系全部混合参数及 7 种锂盐 Gibbs 标准生成自由能. 进而通过数据对比, 介绍了本模型在含 Li^+ 多组分溶液 25 °C 热力学性质计算、含 Li^+ 多组分体系 25 °C 溶解相平衡预测等方面的应用.

关键词

Pitzer 热力学模型

含 Li^+ 多组分体系溶解度预测含 Li^+ 溶液热力学性质

1 引言

我国青藏高原盐湖卤水以锂浓度高而闻名^[1], 这种富锂卤水大多属于 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系. 构建这一复杂六组分体系的热力学模型, 既有理论意义, 又有实际应用价值. 例如, 可以用来计算含锂卤水的某些物理化学性质, 可以用于预测本体系的溶解相平衡, 还可以用于预测含锂卤水的等温蒸发过程等等.

卤水是天然存在的浓电解质溶液. 显然我们必须采用能描述浓电解质溶液热力学性质的理论来建立 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的热力学模型. 在电解质溶液理论目前的发展状态下, 我们采用近年发展起来的 Pitzer 离子相互作用理论(Pitzer ion interaction approach)来建立热力学模型^[2].

2 Pitzer 离子相互作用理论

1972 年美国化学家 K. S. Pitzer 提出了电解质溶液热力学的离子相互作用处理法. 这是一种半经验的统计力学理论. 他考虑溶液中离子间相互作用存在三种位能: (1) 一对离子之间的长程静电位能; (2) 短程硬心效应位能, 主要是指两个粒子间的排斥能; (3) 三离子间的相互作用能, 它们的贡献较小, 只在较高浓度下才起作用. 在此基础上, Pitzer 建立了一个“普遍方程”, 通过一系列可以由热力学实验数据获得的参数, 使其可以实际运用. 对于任何一种电解质, 通过三个或四个参数就可以计算从很稀至高浓度甚至饱和浓度范围内的热力学性质. 由单独电解质的参数再加上几个混合参数, 又可以很容易地处理混合电解质溶液的热力学性质. 我国已故著名

物理化学家黄子卿先生曾评价 Pitzer 电解质溶液理论为“从实际应用出发,可以说,电解质溶液理论问题,在平衡态方面,已基本上得到解决”^[3].

Pitzer 理论是一种半经验的统计力学理论,可以处理从很低到高浓度范围的电解质溶液. 20 世纪 70 年代我们注意到 Pitzer 理论的发展,并在国内率先利用该理论于水盐体系相平衡的预测研究上^[4]. 其后多次将 Pitzer 理论用于多组分体系溶解度的计算等,如相图中等水线的计算、介稳溶解度计算、盐类加工工艺计算等^[5-7]. 这些工作都表明 Pitzer 理论可以适用于高浓度的水盐体系. 本文我们把它进一步拓展到离子强度更高、更复杂的含锂盐类体系中.

以多组分溶液中阴、阳离子活度系数和溶液渗透系数表示的 Pitzer 理论的公式形式如式(1):

$$\sum_i m_i (\phi - 1) = 2 \left(-A^\phi I^{3/2} / (1 + 1.2I^{1/2}) + \sum_{c=1}^{Nc} \sum_{a=1}^{Na} m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca}) + \sum_{c=1}^{Nc-1} \sum_{c'=c+1}^{Nc} m_c m_{c'} \left(\Phi_{cc'}^\phi + \sum_{a=1}^{Na} m_a \psi_{cc'a} \right) + \sum_{a=1}^{Na-1} \sum_{a'=a+1}^{Na} m_a m_{a'} \left(\Phi_{aa'}^\phi + \sum_{c=1}^{Nc} m_c \psi_{aa'c} \right) + \sum_{n=1}^{Nn} \sum_{a=1}^{Na} m_n m_a \lambda_{na} + \sum_{n=1}^{Nn} \sum_{c=1}^{Nc} m_n m_c \lambda_{nc} \right) \quad (1)$$

$$\ln \gamma_M = Z_M^2 F + \sum_{a=1}^{Na} m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_{c=1}^{Nc} m_c \left(2\Phi_{Mc} + \sum_{a=1}^{Na} m_a \psi_{Mca} \right) + \sum_{a=1}^{Na-1} \sum_{a'=a+1}^{Na} m_a m_{a'} \psi_{aa'M} + |Z_M| \sum_{c=1}^{Nc} \sum_{a=1}^{Na} m_c m_a C_{ca} + \sum_{n=1}^{Nn} m_n (2\lambda_{nM}) \quad (2)$$

$$\ln \gamma_X = Z_X^2 F + \sum_{c=1}^{Nc} m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_{a=1}^{Na} m_a \left(2\Phi_{Xa} + \sum_{c=1}^{Nc} m_c \psi_{Xac} \right) + \sum_{c=1}^{Nc-1} \sum_{c'=c+1}^{Nc} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + |Z_X| \sum_{c=1}^{Nc} \sum_{a=1}^{Na} m_c m_a C_{ca} + \sum_{n=1}^{Nn} m_n (2\lambda_{nX}) \quad (3)$$

$$\ln \gamma_N = \sum_{c=1}^{Nc} m_c (2\lambda_{nc}) + \sum_{a=1}^{Na} m_a (2\lambda_{na}) \quad (4)$$

$$F = -A^\phi \left(\frac{I^{1/2}}{1 + 1.2I^{1/2}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2I^{1/2}) \right) + \sum_{c=1}^{Nc} \sum_{a=1}^{Na} m_c m_a B_{ca} + \sum_{c=1}^{Nc-1} \sum_{c'=c+1}^{Nc} m_c m_{c'} \Phi_{cc'} + \sum_{a=1}^{Na-1} \sum_{a'=a+1}^{Na} m_a m_{a'} \Phi_{aa'} \quad (5)$$

$$C_{MX} = C_{MX}^\phi / 2 |Z_M Z_X|^{1/2} \quad (6)$$

$$Z = \sum_i |Z_i| m_i \quad (7)$$

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} e^{-\alpha_{MX} \sqrt{I}} + \beta_{MX}^{(2)} e^{-12\sqrt{I}} \quad (8-1)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_{MX} \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} g(12\sqrt{I}) \quad (8-2)$$

$$B'_{MX} = \beta_{MX}^{(1)} g'(\alpha_{MX} \sqrt{I}) / I + \beta_{MX}^{(2)} g'(12\sqrt{I}) / x^2 \quad (8-3)$$

$$g(x) = 2(1 - (1+x)e^{-x}) / x^2 \quad (9-1)$$

$$g'(x) = -2 \left(1 - \left(1 + x + \frac{x^2}{2} \right) e^{-x} \right) / x^2 \quad (9-2)$$

$$x = \alpha_{MX} \sqrt{I} \quad \text{或} \quad x = 12\sqrt{I} \quad (9-3)$$

$$\Phi_{ij}^\phi = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I) + I {}^E\theta'_{ij}(I) \quad (10-1)$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I); \quad \Phi'_{ij} = {}^E\theta'_{ij}(I) \quad (10-2)$$

式中 M 和 c 代表阳离子, X 和 a 代表阴离子. γ_M , Z_M , m_c 及 γ_X , Z_X , m_a , Φ 分别代表相应离子的惯用单独离子活度系数、离子的价数和离子的质量摩尔浓度及溶液的渗透系数. $\sum m_c$, $\sum m_a$ 表示对所有该种离子求和, 双求和符号表示对相应所有离子的搭配求和. I 是溶液的总离子强度. A^ϕ 是与溶剂性质有关的常数, 对于水 25 °C 时为 0.3915.

某一电解质的 $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ 和 C_{MX}^ϕ 是电解质 MX 的 Pitzer 参数. θ_{ij} , ψ_{ijk} 分别是二离子和三离子相互作用参数(或称混合参数). 公式中 $\ln \gamma_N$ 是中性分子 N 的活度系数, λ_{nc} 和 λ_{na} 分别为中性分子和阳离子 c 、阴离子 a 的相互作用系数. ${}^E\theta'_{ij}$ 及 ${}^E\theta_{ij}(I)$ 是非对称高阶作用项, 我们按 Pitzer 提供的经验公式计算^[8].

3 模型的参数化

Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} - H_2O 体系是一个六组分复杂体系. 除 8 种组分电解质的 Pitzer 参数 25

个(MgSO_4 为 2-2 电解质, 需 4 个参数)外, 尚需 45 个混合参数. 但不含锂离子的海水体系的 Pitzer 混合参数, 在文献中都可以找到. 由于引入锂离子 Li^+ , 而新增加的混合参数有:

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

这些参数的获得, 我们完全按照 Pitzer 理论的基本原则进行. 需特别注意: 二离子作用参数与溶液中共存的第三种离子无关, 且与离子的顺序无关, 即:

$$\theta_{(i,j)} = \theta_{(j,i)}; \psi_{(i,j,k)} = \psi_{(j,i,k)} \quad (11)$$

式中 i, j 代表同号电荷的某两种确定的离子, k 代表具有相反符号电荷的离子. 因此, 当我们欲获得二离子混合参数 $\theta_{(\text{Li,Mg})}$ 时, 我们既要考虑 $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的热力学性质, 又要考虑 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系的热力学性质, 甚至含有第三种、第四种阴离子的混合电解质的热力学性质, 一起处理以便获得总体方差最小时的 $\theta_{(\text{Li,Mg})}$ 和 $\psi_{(\text{Li,Mg,Cl})}$, $\psi_{(\text{Li,Mg,SO}_4)}$... 等参数.

对于 Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} - H_2O 体系, 因为阴离子只有两个 Cl^- , SO_4^{2-} , 我们分别从不同的四元交互体系入手, 逐步获得全部所需的混合参数.

Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} - H_2O 体系 8 种原始组分电解质的 Pitzer 在 Pitzer 的原始文献中都曾给出过, 但适用的最大浓度范围皆为 6 m. 对于不含 Li^+ 时的五元体系, 这样的浓度范围可以覆盖至饱和浓度. 但包含 Li^+ 以后, 由于 LiCl 极易溶, 其溶解度超过 19 m, 适用于 6 m LiCl 的 Pitzer 参数则远没有达到溶解度的浓度范围. 因此, 我们事先已对 LiCl 和 Li_2SO_4 的 Pitzer 参数问题做过研究, 经过我们自己对高浓度数据的测定和大量文献数据的综合处理^[9], 而获得了适应

于浓度直至饱和的(离子强度 $I > 20$ m) LiCl 的 Pitzer 参数. 本文所使用的体系 6 种原始组分单独电解质的 Pitzer 参数汇总在表 1 中. 表中同时给出了拟合所用数据的最高浓度 Max m, 以及 25 °C 时以质量摩尔浓度表示的该盐在水中的溶解度 Sm.

Li, Mg/Cl, $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系

这一体系的参数化是为了获得包含(Li^+ , Mg^{2+})二离子的各有关参数 $\theta_{(\text{Li,Mg})}$ 和 $\psi_{(\text{Li,Mg,Cl})}$, $\psi_{(\text{Li,Mg,SO}_4)}$, 同时也应获得参数 $\psi_{(\text{Cl,SO}_4,\text{Li})}$. 另外这一体系还会形成含锂的复盐 $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和水合物 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. 这些锂盐的 Gibbs 标准生成能在文献中都没有报道, 而在计算溶解度时需要用到这些参数. 所以最好的处理办法是将溶液热力学数据和相关低组分体系的溶解度数据一起拟合, 获得所需的混合参数和平衡固相的 Gibbs 标准生成能. 我们曾简单地介绍过参数化的结果^[11, 12], 很多原始数据并未给出. 本文拟对此详加讨论和补充介绍.

我们已经测定了 $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ^[13]、 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ^[14]、 $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 三个同离子三元体系和一个四离子体系 $\text{LiCl-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 的渗透系数^[15]数据. 测定的浓度范围很广, 已接近饱和. 上述前两个体系的溶液热力学研究结果已经发表, 读者可参看本文所引文献. 后两个体系的测定结果, 分别列在下面的表 2、表 3 中. 溶液渗透系数的测定方法与以往^[13, 14]完全相同. 我们还同时使用 Li^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} - H_2O 体系中包含的次级体系的溶解度数据, 包括文献中的数据以及我们自己测定的即, 25 °C $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ^[16-18]、 $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ^[19]、 $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ^[20, 21]等三元体系的 25 °C 时溶解度数据, 共计 237 个数据点一起拟合处理.

表 1 本文使用的单独电解质的 Pitzer 参数

电解质	B ⁽⁰⁾	B ⁽¹⁾	B ⁽²⁾	C ^(Φ)	Max m	Sm	文献
LiCl	0.20818	-0.07264		-0.004241	19.219	19.958	[9]
Li ₂ SO ₄	0.14396	1.17736		-0.005710	3.140	3.1265	[9]
NaCl	0.07650	0.2664		0.00127	6.0	6.1534	[10]
Na ₂ SO ₄	0.01958	1.1130		0.00497	4.0	1.9626	[10]
KCl	0.04835	0.2122		-0.00084	4.8	4.8112	[10]
K ₂ SO ₄	0.04995	0.7793		0.0	0.7	0.6912	[10]
MgCl ₂	0.35235	1.6815		0.00519	4.5	5.8056	[10]
MgSO ₄	0.2210	3.343	-37.24	0.0250	3.0	3.0725	[10]

表 2 LiCl(A)-Li₂SO₄(B)混合溶液的渗透系数(m^* 为参考溶液的质量摩尔浓度, Φ^* 为参考溶液的渗透系数)

m_A (mol/kg)	m_B (mol/kg)	Φ	m_A (mol/kg)	m_B (mol/kg)	Φ	m_A (mol/kg)	m_B (mol/kg)	Φ
$m^*=0.2073 \quad \Phi^*=0.6648$			$m^*=0.2242 \quad \Phi^*=0.6642$			$m^*=0.2392 \quad \Phi^*=0.6638$		
0.2206	0.0	0.9372	0.2391	0.0	0.9345	0.2535	0.0	0.9395
0.1677	0.04090	0.9024	0.1816	0.04428	0.9008	0.1932	0.04711	0.9026
0.1209	0.07874	0.8650	0.1310	0.08535	0.8625	0.1392	0.09072	0.8650
0.08038	0.1093	0.8463	0.08721	0.1185	0.8430	0.09305	0.1265	0.8423
0.04675	0.1373	0.8182	0.05076	0.1490	0.8145	0.05400	0.1586	0.8161
$m^*=0.2574 \quad \Phi^*=0.6634$			$m^*=0.4234 \quad \Phi^*=0.6668$			$m^*=0.5778 \quad \Phi^*=0.6770$		
0.2728	0.0	0.9389	0.4445	0.0	0.9530	0.6072	0.0	0.9659
0.2078	0.05066	0.9028	0.3582	0.06875	0.9181	0.4900	0.09404	0.9294
0.1499	0.09769	0.8641	0.2422	0.1637	0.8685	0.3331	0.2251	0.8744
0.1003	0.1364	0.8403	0.1653	0.2269	0.8376	0.2268	0.3113	0.8455
0.05821	0.1709	0.8145	0.08600	0.2930	0.8062	0.1189	0.4052	0.8071
$m^*=0.8267 \quad \Phi^*=0.6995$			$m^*=0.9873 \quad \Phi^*=0.7166$			$m^*=1.1582 \quad \Phi^*=0.7362$		
0.8724	0.0	0.9942	1.0459	0.0	1.0148	1.2339	0.0	1.0365
0.6246	0.2046	0.9310	0.7510	0.2460	0.9476	0.8860	0.2903	0.9678
0.4772	0.3324	0.8888	0.5716	0.3982	0.9080	0.6748	0.4701	0.9268
0.3329	0.4613	0.8546	0.3900	0.5566	0.8668	0.4612	0.6591	0.8821
0.1644	0.5965	0.8189	0.1991	0.7222	0.8277	0.2354	0.8540	0.8434
$m^*=1.4879 \quad \Phi^*=0.7765$			$m^*=2.1366 \quad \Phi^*=0.8630$			$m^*=2.5028 \quad \Phi^*=0.9154$		
1.5994	0.0	1.0836	2.3320	0.0	1.1860	2.7564	0.0	1.2467
1.1532	0.3778	1.0080	1.6739	0.5628	1.0931	1.9786	0.6653	1.1503
0.8806	0.6135	0.9627	1.2296	0.9558	1.0336	1.4537	1.1300	1.0874
0.6026	0.8611	0.9152	0.9279	1.2298	0.9928	1.0976	1.4548	1.0439
0.3098	1.1239	0.8686	0.5617	1.5696	0.9439	0.6648	1.8578	0.9920
$m^*=2.5059 \quad \Phi^*=0.9158$			$m^*=3.2396 \quad \Phi^*=1.0273$			$m^*=3.7374 \quad \Phi^*=1.1059$		
2.7602	0.0	1.2472	3.6186	0.0	1.3795	4.2032	0.0	1.4750
2.1141	0.5512	1.1663	2.7703	0.7223	1.2962	3.2171	0.8388	1.3853
1.5708	1.0288	1.1015	2.0584	1.3482	1.2242			
0.9936	1.5535	1.0320	1.3024	2.0364	1.1465			
0.8911	1.6493	1.0193	1.1683	2.1622	1.1323			
$m^*=4.2581 \quad \Phi^*=1.1881$			$m^*=4.8863 \quad \Phi^*=1.2838$			$m^*=5.2179 \quad \Phi^*=1.3328$		
4.6709	0.1062	1.5711	5.3745	0.1221	1.6930	5.7383	0.1304	1.7580
4.5023	0.2570	1.5526	5.1677	0.2950	1.6772	5.5226	0.3153	1.7399
4.3353	0.3904	1.5421	4.9899	0.4494	1.6612			
4.1943	0.5091	1.5306						

为获得 Li, Mg/Cl, SO₄-H₂O 体系的上述所有参数, 拟合处理所使用的全部数据 237 个点的情况, 列在表 4 中. 它们包括我们自己测定的数据, 也包括文献中的. 拟合结果的总 RMSD(root mean square deviation)为 0.049, 最大的偏差产生在 LiCl·H₂O、LiCl·MgCl₂·7H₂O 两个锂盐的溶解度数据上. 此时溶液的离子强度高达 20 mol/kg 以上, 对 Pitzer 理论实在是非常苛刻的条件.

Li, K/Cl, SO₄-H₂O 体系

与前一个体系类似, 我们采用离子选择电极法曾测定过 LiCl-KCl-H₂O^[22]体系溶液的渗透系数, 但其浓度范围受方法本身限制, 还不够高. 我们又用等

压法测定了该体系高溶液的渗透系数, 浓度直至近饱和(*). 使用这些数据以及 LiCl-Li₂SO₄-H₂O 体系溶液的渗透系数、文献中的 LiCl-KCl-H₂O^[23]、Li₂SO₄-K₂SO₄-H₂O^[24]体系渗透系数以及我们自己测定的 Li₂SO₄-K₂SO₄-H₂O^[25]体系和文献中的多个三元体系的溶解度数据^[26-28]一起, 共 230 个数据点, 拟合获得了 Li, K/Cl, SO₄-H₂O 体系所涉及的以下 5 个参数: $\psi_{\text{Cl},\text{SO}_4,\text{Li}}$, $\theta_{\text{Li},\text{K}}$, $\psi_{\text{Li},\text{K},\text{Cl}}$, $\psi_{\text{Li},\text{K},\text{SO}_4}$ 及相关含锂复盐 Db4 的标准生成能, 拟合的总 RMSD 为 0.042.

Li, Na/Cl, SO₄-H₂O 体系

这一体系参数的拟合较难处理. 因为在三元体系 Li₂SO₄-Na₂SO₄-H₂O 中 25 °C 时只能形成复盐 Li₂SO₄·

表 3 $\text{LiCl(A)}\text{-MgSO}_4\text{(B)}$ 混合溶液的渗透系数(m^* 为参考溶液的质量摩尔浓度, Φ^* 为参考溶液的渗透系数)

m_A (mol/kg)	m_B (mol/kg)	Φ	m_A (mol/kg)	m_B (mol/kg)	Φ	m_A (mol/kg)	m_B (mol/kg)	Φ
$m^*=0.4430$ $\Phi^*=0.9023$			$m^*=0.7767$ $\Phi^*=0.9823$			$m^*=1.2041$ $\Phi^*=1.1048$		
0.6186	0.0	0.9692	1.1137	0.0	1.0276	1.7949	0.0	1.1117
0.5931	0.0312	0.9603	1.0758	0.0566	1.0106	1.7272	0.0910	1.0975
0.5362	0.1340	0.8946	0.9543	0.2384	0.9595	1.5155	0.3786	1.0534
0.3886	0.3894	0.7706	0.6768	0.6780	0.8447	0.4729	1.8832	0.8469
0.1892	0.7537	0.6358	0.3216	1.2809	0.7141	0.0	2.5412	0.7852
0.0	1.1149	0.5378	0.0	1.8190	0.6291			
$m^*=1.5124$ $\Phi^*=1.2037$			$m^*=1.8221$ $\Phi^*=1.3106$			$m^*=1.8572$ $\Phi^*=1.3232$		
2.3119	0.0	1.1812	2.8446	0.0	1.2593	1.5847	1.5878	1.1619
2.2191	0.1169	1.1690	2.7228	0.1434	1.2498	$m^*=1.9399$ $\Phi^*=1.3530$		
1.9315	0.4826	1.1312	2.3525	0.5878	1.2183	3.0552	0.0	1.2887
1.3113	1.3139	1.0402	1.5553	1.5581	1.1505	2.5246	0.6308	1.2477
0.5711	2.2745	0.9596	0.6630	2.6406	1.0843	1.6670	1.6704	1.1797
0.0	2.9876	0.9141				$m^*=2.7531$ $\Phi^*=1.6672$		
$m^*=2.1278$ $\Phi^*=1.4226$			$m^*=2.4026$ $\Phi^*=1.5278$			4.5071	0.0	1.5276
3.3732	0.0	1.3460	3.8664	0.0	1.4241	2.2988	2.3034	1.4960
3.0705	0.3423	1.3304	2.0212	2.0252	1.3608			
1.8048	1.8084	1.2566						
$m^*=3.4334$ $\Phi^*=1.9476$								
5.7476	0.0	1.7451						
5.4548	0.2873	1.7446						

$3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Db1), 但在 Li , Na/Cl , $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系 中却有 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ (Db2)生成. 即在有 Cl^- 离子存在 下且达到一定浓度时, 可以使 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 脱掉 12 个水分子和 2 个 Na_2SO_4 分子. 这与 25 $^\circ\text{C}$ 三元体系 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ 中, NaCl 可以使 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 脱水成无水芒硝 Na_2SO_4 的情况类似. 所以在 拟合混合参数时, 我们不得不使用四元交互体系 Li^+ , Na^+/Cl^- , $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 体系的溶解度数据. 在拟合处理中 还发现, Db2 的标准生成 Gibbs 自由能是一个非常敏感 的数据, 其数值变动一点点, 该体系相图中的三固相(Ls+Db1+Db2)共饱点 A 的位置就会发生明显的移动. 例如, 数值由-1048.74 改为-1048.79(μ°/RT), 仅仅改变-0.05(相对变动 0.005%), 共饱点的位置在相 图中就会移动较大距离. 其数值再低一些时, A 的位 置就越接近实验测定的共饱点. 但是此时在 Li^+ , Na^+ , $\text{K}^+/\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系溶解度预测中, Db3 ($2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$)相将会消失, 代之而成为 稳定平衡固相的是 Db2. 所以兼顾多个体系的溶解度 数据, Db2 的标准生成 Gibbs 自由能取-1048.74, 它可以 满足几个体系平衡关系的一致性. 最终, Li , Na/Cl , $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系的参数是采用 623 个数据一起拟合获得

的. 包括文献中的 $\text{LiCl-NaCl-H}_2\text{O}$ ^[29]、 $\text{LiCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ^[30]、 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ^[31]体系的和我们自己测定的 $\text{LiCl-NaCl-H}_2\text{O}$ 体系的高浓度的溶液的渗透系数¹⁾, $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ^[32,33]、 Li^+ , Na^+ , $\text{K}^+/\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ ^[34]、 Li^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ ^[35]、 Li^+ , Na^+/Cl^- , $\text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ ^[36] 等体系的溶解度数据. 拟合时将前述两个四元体系已 获得的参数保持固定不变, 只有 Li^+ 、 Na^+ 二离子混合 参数、包含它们的三离子混合参数和复盐 Db1、Db2、 Db3 的标准生成 Gibbs 自由能作为待估参数, 进行最小 二乘处理. 最后获得了全部 6 个参数. 拟合的总 RMSD 为 0.037. 最大偏差仍然位于复盐 Db1、Db2、 Db3 的溶解度线上.

在进行了上述 Li , Mg/Cl , $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 、 Li , K/Cl , $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 、 Li , Na/Cl , $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 三个四元体系数据的拟 合处理后, 就获得了包含 Li^+ 离子分别与阳离子 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 的成对方式的二离子混合参数和它们分别 与阴离子 Cl^- 或 SO_4^{2-} 的三离子混合参数. 对应的阴离 子并不仅限于 Cl^- 离子和硫酸根 SO_4^{2-} , 如有包含 Li^+ 离子和对应阳离子又含有其他阴离子体系的热力学 数据, 可以再加以补充处理. 全部上述三个体系参数 拟合的情况, 概括在表 4 中. 获得的 Li , Na , K , Mg/Cl ,

1) Yao Y, Song P, Zhang Z, Sun B. In Abstracts of Papers, 5th International Symposium on Solubility Phenomena, Moscow, Russia, 1992, 189

SO₄-H₂O 六元体系全部 Pitzer 参数及含锂盐类的标准生成 Gibbs 自由能(以 μ^0/RT 表示), 现将它们全部汇总在表 5 中.

4 模型的适用性

在获得了 Li, Na, K, Mg/Cl, SO₄-H₂O 六元体系全

部 Pitzer 参数及含锂盐类的标准摩尔生成 Gibbs 自由能之后, 我们现在就可以利用 Pitzer 理论的公式考查本体系模型的适用性.

4.1 Li, Na, K, Mg/Cl, SO₄-H₂O 体系溶液热力学性质的计算

在我们测定了本体系包含的多个体系溶液热力

表 4 三个体系参数的拟合情况

体系与参数	数据来源	<i>N</i>	<i>I</i> _{max}	Ref
Li, Mg/Cl, SO ₄ -H ₂ O Seven parameters $\Theta_{Li,Mg}, \Psi_{Li,Mg,Cl},$ $\Psi_{Li,Mg,SO_4}, \Psi_{Cl,SO_4,Li}$ μ^0/RT of LiCl·H ₂ O, Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O, LiCl·MgCl ₂ ·7H ₂ O 拟合的总 RMSD $\sigma=0.049$	Φ of LiCl-MgCl ₂ -H ₂ O	63	19.98	[13]
	Φ of Li ₂ SO ₄ -MgSO ₄ -H ₂ O	53	13.5	[14]
	Φ of LiCl-Li ₂ SO ₄ -H ₂ O	49	6.47	
	Φ of LiCl-MgSO ₄ -H ₂ O	27	18.6	[15]
	Soly of Li ₂ SO ₄ -MgSO ₄ -H ₂ O	16	15.68	[16]
	Soly of Li ₂ SO ₄ -LiCl-H ₂ O	12	13.23	[19]
	Soly of LiCl-MgCl ₂ -H ₂ O	13	20.77	[20]
	Soly of LiCl-MgCl ₂ -H ₂ O	16	20.80	[21]
	拟合中使用的数据个数	237		
	Φ of LiCl-KCl-H ₂ O	64	19.98	见 1290 页脚注 1)
Li, K/Cl, SO ₄ -H ₂ O Six parameters: $\Theta_{Li,K}, \Psi_{Li,K,Cl},$ $\Psi_{Li,K,SO_4}, \Psi_{Cl,SO_4,Li}$ μ^0/RT of Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O, Db4 拟合的总 RMSD $\sigma=0.042$	Φ of LiCl-KCl-H ₂ O	35	4.8	[23]
	$\gamma_{\pm}$ in LiCl-KCl-H ₂ O	30	4.0	[22]
	Φ of Li ₂ SO ₄ -K ₂ SO ₄ -H ₂ O	61	~9.5	[20]
	Φ of LiCl-Li ₂ SO ₄ -H ₂ O	49	6.47	
	Soly of LiCl-KCl-H ₂ O	11	21.25	[26]
	Soly of LiCl-KCl-H ₂ O	6	20.39	[27]
	Soly of K ₂ SO ₄ -Li ₂ SO ₄ -H ₂ O	15	10.03	[25]
	Soly of K ₂ SO ₄ -Li ₂ SO ₄ -H ₂ O	12	10.38	[28]
	Soly of Li ₂ SO ₄ -LiCl-H ₂ O	12	13.23	[19]
	拟合中使用的数据个数	230		
Li, Na/Cl, SO ₄ -H ₂ O Six parameters: $\Theta_{Li,Na}, \Psi_{Li,Na,Cl},$ Ψ_{Li,Na,SO_4} μ^0/RT of Db1, Db2, Db3 拟合的总 RMSD $\sigma=0.037$	Φ of LiCl-NaCl-H ₂ O	36	6	[29]
	Φ of LiCl-Na ₂ SO ₄ -H ₂ O	17	5	[30]
	Φ of Li ₂ SO ₄ -Na ₂ SO ₄ -H ₂ O	32	9.75	[31]
	Φ of LiCl-NaCl-H ₂ O	30	12.86	见 1290 页脚注 1)
	$\gamma_{\pm}$ in LiCl-Li ₂ SO ₄ -H ₂ O	40	4.0	[37]
	Soly of LiCl-NaCl-H ₂ O	10	19.85	[38]
	Soly of Li ₂ SO ₄ -Na ₂ SO ₄ -H ₂ O		11.36	[31]
	Soly of Li ₂ SO ₄ -Na ₂ SO ₄ -H ₂ O	20	12.17	[32]
	Soly of Li ₂ SO ₄ -Na ₂ SO ₄ - K ₂ SO ₄ -H ₂ O	57	12.34	[34]
	Soly of Li ₂ SO ₄ -Na ₂ SO ₄ - MgSO ₄ -H ₂ O	40	16.78	[35]
	Soly of LiCl-KCl-MgCl ₂ -H ₂ O	75	12.23	[39]
	Soly of Li,Na/Cl,SO ₄ -H ₂ O	43	9.33	[36]
	及前两个体系的某些数据			
	拟合中使用的数据个数	623		

注: *N*, 数据个数; *I*_{max}, 最高离子强度值; Soly, solubility

表 5 体系中 25℃时各种 Pitzer 混合参数和锂盐的 μ_i^0/RT

参数	数值
$\psi_{\text{Cl},\text{SO}_4,\text{Li}}$	-0.01236
$\theta_{\text{Li},\text{Na}}$	0.02016
$\psi_{\text{Li},\text{Na},\text{Cl}}$	-0.007416
$\psi_{\text{Li},\text{Na},\text{SO}_4}$	-0.007774
$\theta_{\text{Li},\text{K}}$	-0.05075
$\psi_{\text{Li},\text{K},\text{Cl}}$	-0.0059087
$\psi_{\text{Li},\text{K},\text{SO}_4}$	-0.007970
$\theta_{\text{Li},\text{Mg}}$	0.010196
$\psi_{\text{Li},\text{Mg},\text{Cl}}$	-0.0005947
$\psi_{\text{Li},\text{Mg},\text{SO}_4}$	0.005700
Db1	-3227.404
Db2	-1048.74
Db3	-2123.250
Db4	-1070.979
Li Carnallite	-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

学性质并完成模型参数化后,文献中又出现了 $\text{LiCl-KCl-H}_2\text{O}$ ^[40]、 $\text{LiCl-NaCl-H}_2\text{O}$ ^[41]、 $\text{LiCl-KCl-NaCl-H}_2\text{O}$ ^[42]体系的研究数据.但他们使用的是湿度法,准确性较低,测定的浓度范围也不够高,分别只有 6.0 m 和 4.0 m. 但我们的模型浓度适用于直至饱和,显然应该包含了他们的浓度范围. 我们使用本模型计算了他们测定的 $\text{LiCl-KCl-NaCl-H}_2\text{O}$ 体系全部 51 组溶液的渗透系数. 偏差绝对值最小 0.0002, 最大 0.037.

我们曾针对柴达木盆地一里坪和东台吉乃尔富锂盐湖卤水,配制与其相近的合成卤水,测定了它们的渗透系数^[43]. 当时使用文献中 Pitzer 给出的适用于

< 6 m 时的混合参数计算过它们的渗透系数,现在我们可以使用本模型从新加以计算. 结果列在表 6 中. 平均相对偏差 0.7%.

4.2 Li, Na, K, Mg/Cl, SO_4 - H_2O 体系溶解度预测

多组分电解质溶液热力学的一个重要应用,是它可以预测水盐体系的溶解度. 而多组分体系溶解度关系又在化学化工中有重要价值,在盐湖化学中更有其特殊意义. 因为盐湖是自然界中存在的水和盐类共存的复杂体系,水分的蒸发每时每刻都在进行. 这就决定了在盐湖中发生的诸多物理化学过程中,盐类的结晶沉积和稀释溶解是最基本的. 它关系到盐湖的类型及其转化、盐湖物质的补给、盐湖的演化进程,更关系到盐湖中可资利用成分的集散程度,以及后加工工艺的选择.

水盐体系溶解度关系的研究是无机化学中一个历史悠久的学科. 以往的研究都是通过大量的实验测定来完成的. 由于 Pitzer 电解质溶液理论问世,多组分体系浓溶液热力学性质的计算成为可能,人们才开始从事将这个理论用于多组分水盐体系溶解度预测的研究. Harvie 和 Weare 于 1980 年最先将 Pitzer 理论用于 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} - H_2O 体系 25 ℃溶解度的理论预测^[44]. 本文报道的 Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} - H_2O 是一个极为复杂的六元体系,从无机化学的角度看,它提供许多有意义的信息,特别是扩展或深化了稀碱金属元素化学的知识. 同时,它又有重要的应用价值,它可以描述富锂的盐湖卤水

表 6 合成的含锂盐湖卤水渗透系数对比(25 ℃, 浓度单位 mol/kg H_2O)

ϕ	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	计算的 ϕ	$\Delta\phi$	$\Delta\phi\%$
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

的许多相化学行为. 通过热力学对新的体系相平衡进行理论预测, 然后再针对关键平衡点进行实验研究, 已经成为多组分水盐体系相平衡研究的一个发展方向.

我们对六元体系 Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} - H_2O 的全部相平衡都进行了理论预测, 限于篇幅这里只列出一些三元、四元体系相图的预测结果, 与实测值加以对比. 为节省篇幅不列出具体的数据, 而用相图清晰地加以表示. 它们分别是三元体系 Li^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ - H_2O (图 1)、 Li^+ , $\text{K}^+/\text{SO}_4^{2-}$ - H_2O (图 2)、 Li^+ , $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$ - H_2O (图 3)、四元同离子体系 Li^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ - H_2O (图 4)及四元交互体系 Li^+ , Na^+/Cl^- ,

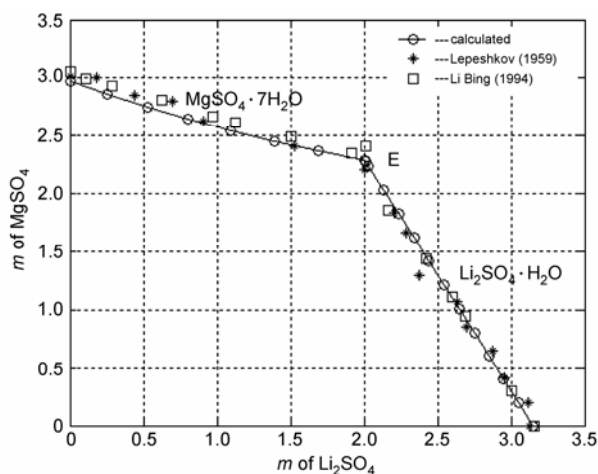


图 1 Li_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O 体系 25 °C 相图

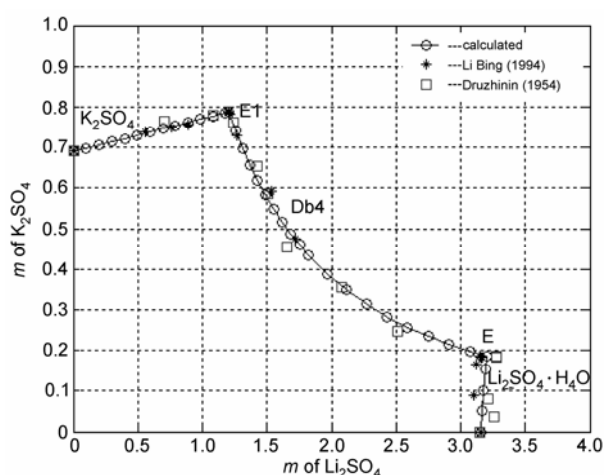


图 2 Li_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2O 体系 25 °C 相图

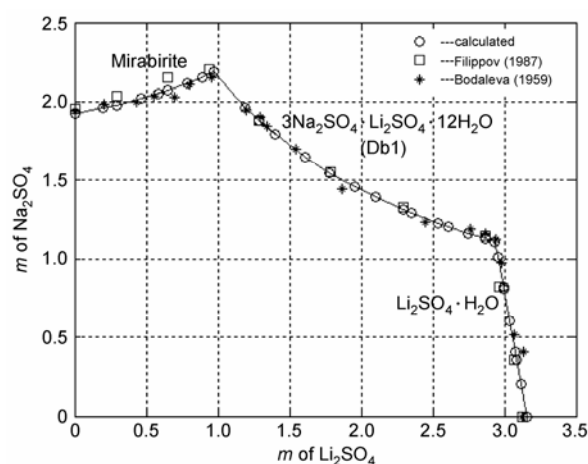


图 3 Li_2SO_4 - Na_2SO_4 - H_2O 体系 25 °C 相图

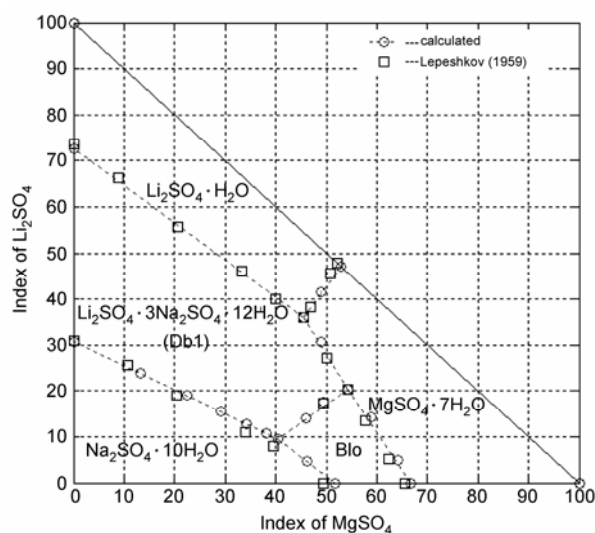


图 4 Li^+ , Na^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ - H_2O 体系 25 °C 相图

SO_4^{2-} - H_2O (图 5) 25 °C 时的相图. 它们包含简单共饱型三元体系、形成无水复盐三元体系、形成水合复盐三元体系、四元同离子体系以及四元交互体系, 即三元、四元全部类型水盐体系相图. 除我们的计算值外, 同时还给出了几位不同作者的数据, 以兹比较.

由前面所绘的三元体系相图可以看出, 计算的和实测的溶解度吻合得相当好, 不仅溶解度变化趋势完全一致, 就是共饱无变量点的组成也与几位作者的数据具有完全的可比性. 这些结果一方面证明了我们模型的合理性, 另一方面也提示我们, 本模型具有广泛的应用前景. 实际上对 Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} - H_2O 六元体系我们所做的完整的溶解

度预测, 都表明了本模型在相平衡理论计算方面的可信性. 五元、六元体系溶解度的预测结果, 我们将另文介绍.

5 结语

对于像 Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} - H_2O 这样复杂的六组分水盐体系, Pitzer 电解质理论应用的关键在于合理的参数化. 这一体系当 LiCl 饱和时, 溶液的离子强度 $I > 20$ (质量摩尔浓度单位). 为了使本模型能够适用于如此高的浓度范围, 我们自己测定了许多浓度直至近饱和范围的含锂盐混合溶液的渗透系数或活度系数^[6]. 本文我们将这些数据和我们测定的溶解度数据与文献中的相关数据一起, 共计 1000 多个数据拟合处理, 获得了模型所需的全部 18 个参数.

文中通过使用模型计算获得的合成含锂盐湖卤水渗透系数与实测值的比较, 及理论计算的三元、四元含锂盐体系溶解度与实验数据的对比, 证明了本

模型的适用性. 模型在其他方面应用的详细结果, 以后再加以介绍.

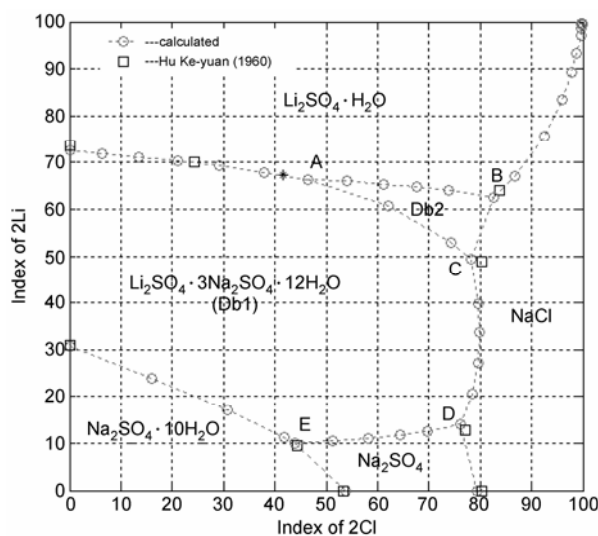


图5 Li^+ , Na^+/Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O 体系 25 °C 相图

致谢 感谢审稿专家提出的宝贵意见.

参考文献

- 1 郑喜玉, 唐渊, 徐昶, 李秉孝, 张保珍, 于昇松. 西藏盐湖. 北京: 科学出版社, 1988. 1—178
- 2 Pitzer KS. Ion Interaction approach. In: Pitzer KS, Ed. *Activity Coefficients in Electrolyte Solution*, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1991. 75—153
- 3 黄子卿. 电解质溶液理论导论. 修订版. 北京: 科学出版社, 1983. 235
- 4 宋彭生, 罗志农. 三元水盐体系 25 °C 溶解度的预测—Pitzer 电解质溶液理论应用之一. 化学通报, 1983, (12): 13—19
- 5 宋彭生. 多组份水盐体系相图中等水线的理论计算及其应用. 化工学报, 1989, 40: 104—112
- 6 宋彭生, 姚燕, 李军. 盐湖卤水体系热力学和相平衡研究进展. 化学进展, 2000, 12: 255—267
- 7 宋彭生, 房春晖, 李军. 水盐体系溶解度计算中的电解质溶液 Pitzer 模型. 盐湖研究, 1997, 5: 47—53
- 8 Pitzer KS, Kim JJ. Thermodynamics of electrolytes, IV. Effects of higher-order electrostatic terms. *J Solution Chem*, 1975, 4: 249—265
- 9 宋彭生, 姚燕. LiCl 的 Pitzer 参数的优化. 盐湖研究, 1996, 4: 55—63
- 10 Harvie CE, Moller N, Weare JH. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The $\text{Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO}_4\text{-OH-HCO}_3\text{-CO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ systems to high ionic strengths at 25 °C. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 723—751
- 11 Song P, Yao Y. Thermodynamics and phase diagram of the salt lake brine system at 298.15 K, I. Li^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} - H_2O system. *Calphad*, 2001, 25: 329—341
- 12 Song P, Yao Y. Thermodynamics and phase diagram of the salt lake brine system at 298.15 K, V. Model for the system Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} - H_2O and its applications. *Calphad*, 2003, 27: 343—352
- 13 姚燕, 孙柏, 宋彭生, 张忠. 含锂水盐体系热力学性质研究 $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系渗透系数和活度系数的等压测定. 化学学报, 1992, 50: 839—848
- 14 张忠, 姚燕, 宋彭生, 陈敬清. 等压法测定 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系渗透系数和活度系数. 物理化学学报, 1993, 9: 366—373
- 15 张洁. 含锂水盐体系 $\text{Li-Mg-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 多温下热力学性质的等压研究. 硕士学位论文. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 1996. 1—64
- 16 Li B, Li J, Fang CH, Wang QZ, Song PS. Study on phase diagrams and properties of solutions in ternary systems Li^+ , $\text{K}^+(\text{Mg}^{2+})/\text{SO}_4^{2-}$ - H_2O at 25 °C. *Chinese J of Chem*, 1995, 13: 112—117

- 17 Лепешков ИИ, Романова НН. Растворимость в системе $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °C. *Ж Неорг Хим*, 1959, 4: 2812—2815
- 18 Филиппов ВК, Нохрин ВИ. Системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-MeSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (Me=Mg, Ni, Zn) при 25 °C. *Ж Неорг Хим*, 1985, 30: 501—505
- 19 Плющев ВЕ, Тулинова ВБ. Исследование системы $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. *Ж Неорг Хим*, 1959, 4: 1184—1189
- 20 Воскресенская НК, Янатьева ОК. Heterogeneous equilibria in the ternary system $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Изв Акад Наук, СССР Сер Хим*, 1937, 1: 102—105
- 21 张逢星, 郭志箴, 陈佩珩, 马晋华, 陈云生. 三元体系 $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 25 °C 时溶度和饱和溶液的物理性质研究. *西北大学学报*, 1988, 18: 75—78
- 22 李军, 宋彭生, 姚燕, 王瑞陵. $\text{KCl-LiCl-H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的研究. *物理化学学报*, 1992, 8: 94—99
- 23 Robinson RA, Lim CK. The osmotic properties of some aqueous salt mixtures at 25 °C. *Trans Faraday Soc*, 1953, 49: 144—147
- 24 Filippov VK, Kalinkin AM, Vasin SK. Thermodynamics of phase equilibria of aqueous (lithium sulfate+alkali-metal sulfate) (alkali metal: Na, K, and Rb), and (sodium sulfate+ rubidium sulfate), at 298.15 K using Pitzer's model. *J Chem Thermodynamics*, 1989, 21: 935—946
- 25 李冰, 王庆忠, 房春晖, 宋彭生. 三元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 25 °C 相关性及溶液物化性质的研究. *盐湖研究*, 1991, 10—13
- 26 Плющев ВЕ, Кузнецова ГП, Степина СБ. Исследование системы $\text{LiCl-KCl-H}_2\text{O}$. *Ж Неорг Хим*, 1959, 46: 1449—1453
- 27 Zatloukal J, Jager L, Machala J. *Chem Průmysl*, 1959, 9: 304—306 (转引自 Здановский А.Б. и т.д., Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем, Ленинград. Изд. "ХИМИЯ", 1973, I(1): 47—50)
- 28 Дружинин ИГ, Янко АП. *Изв. Филлиала. АН Кирг. ССР*, 1954, 1: 67—72
- 29 Robinson RA, Wood RH, Reilly PJ. Calculation of excess Gibbs energies and activity coefficients on mixtures of lithium and sodium salts. *J Chem Thermodyn*, 1971, 3: 461—471
- 30 Robinson RA. Excess Gibbs energy of mixing of the systems water-lithium chloride-sodium sulfate and water-caesium chloride-sodium sulfate at 25 °C. *J Solution Chem*, 1972, 1: 71—75
- 31 Филиппов ВК, Калинин АМ. Системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °C. *Ж Неорг Хим*, 1987, 32: 215—217
- 32 Бодалева НВ, Ху КЮ. *Ж Неорг Хим*, 1959, 4: 2817
- 33 Ху КЮ. Политерма растворимости в системе $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. *Ж Неорг Хим*, 1959, 4: 1910—1918
- 34 Лепешков ИИ, Бодалева НВ, Котова ЛТ. Исследование растворимости в системе $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °C. *Ж Неорг Хим*, 1958, 3: 2812—2815
- 35 Lepeshkov IN, Romashova NN. *Zhur Neorg Khim*, 1959, 4: 2813—2815
- 36 Khu Ke-Yuan. Temperature dependence of solubility in the quaternary reciprocal system $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ between 0 and 100 °C. *Russian J Inorg Chem*, 1960, 5: 92—96
- 37 王瑞陵, 姚燕, 张忠, 吴国良. 电动势法对 $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的研究. *化学学报*, 1993, 51: 534—542
- 38 Ху Кэ-юань. Solubility in the $\text{LiCl-NaCl-H}_2\text{O}$ ternary system at 25°, 50°, 90°, and 100°. *Russian J Inorg Chem*, 1960, 5: 90—92
- 39 Zhang FX. Studies on the quaternary system $\text{LiCl-KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 25 °C. *Chem J of Chinese Univ*, 1987, 8: 387—392. And Thesis of Northwest University (China), 1984
- 40 Guendouzi ME, Benbiyi A, Dinane A, Azougen R. The thermodynamic study of the system $\text{LiCl-KCl-H}_2\text{O}$ at the temperature 298.15 K. *Calphad*, 2003, 27: 213—219
- 41 Guendouzi ME, Benbiyi A, Dinane A, Azougen R. Thermodynamic properties of multicomponent $\text{NaCl-LiCl-H}_2\text{O}$ aqueous solutions at temperature 298.15 K. *Calphad*, 2004, 28: 97—103
- 42 Dinane A. Thermodynamic properties of $(\text{NaCl-KCl-LiCl-H}_2\text{O})$ at T=298.15K: Water activities, osmotic and activity coefficients. *J Chem Thermodynamics*, 2007, 39: 96—103
- 43 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模型的应用. *化学学报*, 2002, 60: 2004—2010
- 44 Harvie CE, Weare JH. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The $\text{Na-K-Mg-Ca-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ systems from zero to high concentration at 25 °C. *Geochim Cosmochim Acta*, 1980, 44: 981—997

Pitzer model of thermodynamics for the Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} - H_2O system

SONG PengSheng, YAO Yan, SUN Bai & LI Wu

Qinghai Research Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China

Abstract: Pitzer model of thermodynamics for the system Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} - H_2O was briefly introduced. Osmotic coefficient of solutions for ternary systems Li^+/Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O , Li^+ , K^+/Cl^- - H_2O , Li^+ , Na^+/Cl^- - H_2O , and four-ion system Li^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} - H_2O (quasi-quaternary system) determined in our lab were listed in the paper. Parameterization of the model was described in detailed. Applications of the model such as in calculation of osmotic coefficient of solutions of the title system and prediction of solubilities in the same system were illustrated by giving data comparison.

Keywords: Pitzer model for thermodynamics, prediction of solubilities in Li-multi component system, thermodynamic properties of Li-solutions