

Ca-Na Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 相平衡体系 35°C 部分相区密度的估算

何秉忠 田立楠

(武汉化工学院化学工程系 武汉 430073)

**摘 要** 基于 TTG 理论和 Pitzer 理论, 对 Ca-Na Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 四元相平衡体系 35°C 部分相区的密度进行了估算, 并绘制了密度与溶液浓度关系图, 估算结果与文献实验数据能较好吻合。

**关键词** TTG 理论 Pitzer 理论 密度估算

Calculation of Density in Partial Phase Zone for  
Ca-Na Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O Equilibrium System at 35°C

He Bingzhong, Tian Li'nan

(Department of Chemical Engineering, Wuhan Institute Chemical Technology Wuhan 430073)

**Abstract** Based on TTG and Pitzer theory, the density in partial phase zone was calculated for Ca-Na Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O equilibrium system at 35°C and the diagram that describes the relationship between the density and the concentration was drawn. The calculation results fit the experimental data of the reference perfectly.

**Key words** TTG theory, Pitzer theory, Sensity calculation

根据水盐体系相图, 可以研究某种特定水盐体系的盐类析出规律, 但在运用水盐体系相图进行某些工艺过程的设计、开发及控制中, 经常需要盐类结晶区饱和面上的液相密度数据, 由于实际中缺乏这类数据, 使得某些定量工艺计算难以实现。水盐体系密度不仅是水盐体系电解质溶液理论的重要参数, 也是实际应用中技术参数, 因此对水盐体系密度的估算具有重要意义。

Ca-Na Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 四元体系相图, 是盐浆洗水脱硝工业开发最重要的理论工具之一, 笔者曾对该体系的相平衡关系进行过相关研究<sup>[1]</sup>。为配合盐浆洗水脱硝工业开发的需要, 本文应用 TTG 理论模型<sup>[2,3]</sup>和 Pitzer 理论<sup>[4]</sup>对该体系密度进行了研究估算, 并绘制了密度与溶液浓度关系图, 可供盐浆洗水脱硝工业开发设计参考。

## 1 计算理论

TTG 模型理论假定强电解质溶液的摩尔体积是离子的摩尔体积和溶剂的表观摩尔体积所组成, 因此, 溶液的密度由下式计算:

$$\rho = \frac{\sum x_i M_i + x_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}}{\sum x_i V_i + x_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{H}_2\text{O}}^f} \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中  $\rho$  为溶液的密度(kg · m<sup>-3</sup>);  $c_i$ 、 $M_i$  和  $V_i$  分别为组分  $i$  的摩尔分率、摩尔质量(kg · kmol<sup>-1</sup>)和摩

何秉忠 男, 37 岁, 硕士, 讲师, 现从事热力学的教学和研究工作。

2002-11-13 收稿, 2003-04-02 修回

尔体积( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $c_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $V_{\text{H}_2\text{O}}^\phi$ 为溶剂水的摩尔分率、摩尔质量( $\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ )和表观摩尔体积( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

对于强电解质溶液, 离子的摩尔体积  $V_i$  是由离子的大小决定的, 离子在溶液中的半径是未知的, 一般认为它应该比离子的晶格半径要大一些, 离子的晶格半径有不同的标度, Shannon<sup>[5]</sup>曾对离子晶格半径作过深入研究, 其晶格半径数据能较好体现离子的晶格参数。李春喜等<sup>[6]</sup>采用 Shannon 的晶格半径数据, 以  $25^\circ\text{C}$  时  $\text{ZnCl}_2$  为参考流体, 通过关联计算一百多个单一电解质溶液的密度数据得到了离子半径的优化值。本文采用了李春喜等的离子半径优化值, 并根据 Conway 等<sup>[7]</sup>给出的关系式计算了  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等离子的摩尔体积, 见表 1 所示。

表 1 优化离子半径及离子的摩尔体积  
Tab.1 Optimal ionic radius and molar volume

离子	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
$r_i \times 10^{10}/\text{m}$	1.248	1.053	1.810	1.918
$V_i \times 10^6 / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	9.785	6.423	25.203	29.298

溶剂水的表观摩尔体积, 依据与渗透压的拟合关系按下式计算:

$$V_{\text{H}_2\text{O}}^\phi = (c_1 + c_2 \Pi + c_3 \Pi^2 + c_4 \Pi^3) (1 + d_1 T_r + d_2 / T_r + d_3 T_r^2) \times 10^{-6} \quad (2)$$

式中  $c_1 \sim c_4$ ,  $d_1 \sim d_3$  为方程系数;  $T_r$  为对比温度( $T/298.15$ );  $P$  为渗透压(MPa)。

方程中的参数按渗透压进行分段取值, 详见参考文献[6], 渗透压的计算依据与渗透系数的严格关系式求取。

$$\Pi = \frac{fRTM_{\text{H}_2\text{O}} \sum m_i}{1000\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3)$$

式中  $R$  为气体常数( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ );  $T$  为溶液的温度(K);  $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$  为溶剂水的偏摩尔体积( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $M_i$  为组分  $i$  的质量摩尔浓度( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{H}_2\text{O}$ );  $f$  为渗透系数。

溶剂水的偏摩尔体积, 可以采用同温度和同压力下纯水的摩尔体积代替, 在  $35^\circ\text{C}$  时, 其值为  $1.8099 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

而渗透系数则可由如下的 Pitzer 方程计算:

$$f = 1 + \frac{2}{\sum m_i} \left\{ \frac{-A_\phi I^{1.5}}{1 + 1.2\sqrt{I}} + \sum_c \sum_a m_c m_a \left[ b_{cc}^0 + b_{ca}^1 e^{-a_1 \sqrt{I}} + b_{ca}^2 e^{-a_2 \sqrt{I}} + \frac{\sum_i m_i |Z_i| C_{ca}^f}{2|Z_c Z_a|^{1/2}} \right] \right. \\ \left. + \sum_{c < c'} \sum_{c'} m_c m_{c'} \left( q_{cc'} + \sum_a m_a y_{cc'a} \right) + \sum_{a < a'} \sum_{a'} m_a m_{a'} \left( q_{aa'} + \sum_c m_c y_{aa'c} \right) \right\} \quad (4)$$

式中  $A_\phi$  为 Debye-Huckel 斜率;  $I$  为离子强度( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{H}_2\text{O}$ );  $Z$  为离子价数;  $b^0$ 、 $b^1$ 、 $b^2$ 、 $C^f$  为单一电解质溶液的 Pitzer 方程参数;  $q$ ,  $y$  为混合电解质溶液的 Pitzer 方程参数;  $\sum_{c < c'} \sum_{c'}$  和

$\sum_{a<} \sum_{a'}$  表示对不同的阳离子和不同的阴离子求和; 下标  $c$ 、 $c'$ 和  $a$ 、 $a'$ 为不同阳离子与不同阴离子。

对于 1-1, 1-2 型电解质,  $a_1$  取 2,  $a_2$  取 0; 对于 2-2 型电解质,  $a_1$  取 1.4,  $a_2$  取 12; 在 35℃ 时,  $A_\phi$ 取为 0.392; 对单一电解质和混合电解质溶液的 Pitzer 参数表 2、表 3。

表 2 单一电解质溶液的 Pitzer 参数<sup>[9]</sup>  
Tab.2 Pitzer parameters of single electrolyte solutions<sup>[9]</sup>

体系	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>
$b_{c,a}^0$	0.081906	0.306681	0.039385	0.15000
$b_{c,a}^1$	0.285450	1.74571	1.15327	0.30000
$b_{c,a}^2$	—	—	—	6.0065
$C_{c,a}^f \times 10^4$	4.045884	8.012449	14.214318	—

表 3 混合电解质溶液的 Pitzer 参数<sup>[9]</sup>  
Tab.3 Pitzer parameters of mixed electrolyte solutions<sup>[9]</sup>

离子( $i,j,k$ )		参数 $q_{i,j}$	参数 $y_{i,j,k}$
Na,Ca	Cl	0.05	-0.003
	SO <sub>4</sub>		-0.012
Cl,SO <sub>4</sub>	Na	0.07	-0.009
	Ca		-0.018

2 计算结果与讨论

本文以文献[10]的实验为基础, 应用公式(1)~(4)估算了 Ca-Na Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系的密度, 并与文献实验数据进行比较, 其密度估算的相对偏差在 2 % 以内, 结果如表 4 和图 1 所示。

表 4 部分相区密度估算结果  
Tab.4 Desity calculation results in partial phase zone

序号	质量摩尔浓度 $m(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{H}_2\text{O})$			密度文献值 <sup>[10]</sup>	密度计算值	$(\rho_{\text{计}} - r_{\text{文}})/r_{\text{计}}(\%)$	固相
	NaCl	CaSO <sub>4</sub>	$\sum m_i$	$r_{\text{文}}(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	$r_{\text{计}}(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$		
1	0	0.0154	0.0308	996.2	1000.0	0.4	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
2	0.8530	0.0435	1.7931	1032.6	1047.3	1.4	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
3	1.8803	0.0546	3.8698	1070.8	1090.5	1.8	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
4	2.6957	0.0575	5.5064	1098.0	1119.9	2.0	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
5	3.4120	0.0576	6.9392	1120.7	1143.4	2.0	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
6	4.3299	0.0532	8.7662	1148.9	1169.7	1.8	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
7	5.1248	0.0493	10.3482	1169.6	1190.9	1.8	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
8	6.1316	0.0452	12.3536	1196.9	1215.8	1.6	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O+NaCl
9	6.1026	0.0339	12.273	1197.0	1214.0	1.4	NaCl
10	6.1368	0.0180	12.3096	1195.6	1204.2	0.7	NaCl
11	6.1573	0	12.3146	1193.5	1212.0	1.5	NaCl

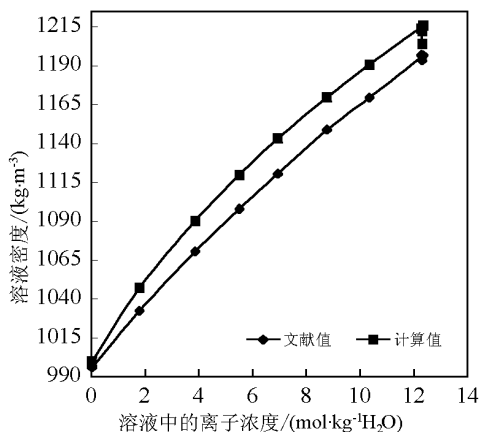


图 1 溶液密度与浓度关系图

Fig. The relation drawing between concentration and density in solution

应用举例: 计算  $\text{NaCl}-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$  混合溶液在  $35^\circ\text{C}$  时溶液的密度。已知溶液中  $\text{NaCl}$  和  $\text{CaSO}_4$  的质量摩尔浓度分别为  $4.3299\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{H}_2\text{O}$  和  $0.0532\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{H}_2\text{O}$ , 密度的文献值<sup>[10]</sup>为  $r_x=1148.9\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

解: 离子浓度  $m_{\text{Na}}=m_{\text{Cl}}=4.3299$ ,  $m_{\text{Ca}}=m_{\text{SO}_4}=0.0532$ , 离子总浓度  $\sum m_i=8.7662$ , 离子强度  $I=\sum m_i Z_i^2=4.5427$ ,  $\sum m_i Z_i=8.8726$ , 由式(4)计算溶液的渗透系数为:

$$f=1+\frac{2}{8.7662} \left\{ \begin{aligned} & \frac{-0.392 \times I^{1.5}}{1+1.2\sqrt{I}} + m_{\text{Na}} m_{\text{Cl}} \left( b_{\text{Na,Cl}}^0 + b_{\text{Na,Cl}}^1 e^{-2\sqrt{I}} + \frac{\sum m_i |Z_i| C_{\text{Na,Cl}}^\phi}{2} \right) \\ & + m_{\text{Na}} m_{\text{SO}_4} \left( b_{\text{Na,SO}_4}^0 + b_{\text{Na,SO}_4}^1 e^{-2\sqrt{I}} + \frac{\sum m_i |Z_i| C_{\text{Na,SO}_4}^\phi}{2\sqrt{2}} \right) \\ & + m_{\text{Ca}} m_{\text{Cl}} \left( b_{\text{Ca,Cl}}^0 + b_{\text{Ca,Cl}}^1 e^{-2\sqrt{I}} + \frac{\sum m_i |Z_i| C_{\text{Ca,Cl}}^\phi}{2\sqrt{2}} \right) \\ & + m_{\text{Ca}} m_{\text{SO}_4} \left( b_{\text{Ca,SO}_4}^0 + b_{\text{Ca,SO}_4}^1 e^{-1.4\sqrt{I}} + b_{\text{Ca,SO}_4}^2 e^{-12\sqrt{I}} + \frac{\sum m_i |Z_i| C_{\text{Na,SO}_4}^\phi}{2\sqrt{2} \times 2} \right) \\ & + m_{\text{Na}} m_{\text{Ca}} \left( q_{\text{Na,Ca}} + m_{\text{Cl}} \gamma_{\text{Cl,Na,Ca}} + m_{\text{SO}_4} \gamma_{\text{SO}_4,\text{Na,Ca}} \right) \\ & + m_{\text{Cl}} m_{\text{SO}_4} \left( q_{\text{Cl,SO}_4} + m_{\text{Na}} \gamma_{\text{Na,Cl,SO}_4} + m_{\text{Ca}} \gamma_{\text{Ca,Cl,SO}_4} \right) \end{aligned} \right\} = 1.15634$$

溶液的渗透压由式(3)计算, 即为:

$$\Pi = \frac{1.15634 \times 8.314 \times 308.15 \times 18 \times 8.7662}{0.018099} = 25.8277\text{MPa}$$

对比温度  $T_r=308.15/298.15=1.0335$ , 将对比温度和渗透压代入式(2), 可得  $V_{\text{H}_2\text{O}}=16.6367 \times 10^{-6}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

溶液中离子和水的摩尔分数分别为:

$$c_{\text{Na}^+} = c_{\text{Cl}^-} = \frac{4.3299}{8.7662 + 1000/18} = 0.06732$$

$$c_{\text{Ca}^{++}} = c_{\text{SO}_4^{--}} = \frac{0.0532}{8.7662 + 1000/18} = 0.00083$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - \sum_i c_i = 0.8637$$

由式(1)可得溶液的密度为:

$$\rho = \frac{[0.06732 \times 58.5 + 0.00083 \times 136 + 0.8637 \times 18] \times 10^{-3}}{0.06732(9.785 + 25.203) \times 10^{-6} + 0.00083(6.423 + 29.298) \times 10^{-6} + 0.8637 \times 16.6367 \times 10^{-6}}$$

$$= 1169.7 (\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

$$\text{相对偏差为: } \frac{1169.7 - 1148.9}{1169.7} \times 100\% = 1.8\%$$

### 3 结语

应用 TTG 理论和 Pitzer 理论对 Ca-Na Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 四元相平衡体系 35°C 部分相区密度的估算及由此绘制的密度与溶液浓度关系图与文献实验数据能较好的吻合, 所述计算方法和计算结果可供盐浆洗水脱硝工业开发设计参考。

### 参考文献

- [1] 何秉忠. 四川大学学位论文, 1996.
- [2] J V Leyendekkers, R J Hunter. J. Phys. Chem., 1977, 81: 1663~1675.
- [3] C Li, S B Papk, J S Kim et al. J. Fluid Phase Equilibria, 1998, 145: 1~14.
- [4] K S Pitzer. J. Phys. Chem., 1973, 77: 268~277.
- [5] R D Shannon. J. Acta Cryst., 1976, A32: 715~767.
- [6] 李春喜, 宋红艳. 化学工业与工程. 2001, 18(1): 20~28.
- [7] B E Conway. Ionic Hydration in Chemistry and Physics. Amsterdam: Elsevier scientific publishing Co. 1981.
- [8] O Sohnel, P Novotny. Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances. Amsterdam: Elsevier, 1985.
- [9] 何秉忠, 田立楠, 苏裕光. 武汉化工学院学报, 1999, 21(4): 5~7.
- [10] W M Madgin, D A Swales. J. Appl. Chem., 1956, (6): 482~487.