

УДК 543.3+544.6.018.4+556.5

## Сравнительная оценка коэффициентов активности сильных электролитов в поликомпонентных минерализованных рассолах

Ю.А. Пролесковский, Цзян Сяо Хун, Г.А. Медведева

### Введение

Исследования физико-химического состава природных рассолов Припятской впадины, проведенные нами [1], показали, что в большинстве пластовых вод содержатся повышенные количества аммония, калия, магния, йода, брома, бора, лития, рубидия, ряда тяжелых металлов, других ценных химических элементов, в т.ч. элементов нефтепоискового значения. Макро- и микрокомпоненты в природных рассолах присутствуют в форме различных химических соединений, обладающих неодинаковой способностью к электролитической диссоциации. Поэтому при изучении промышленных рассолов с повышенным содержанием химических элементов необходимо учитывать не только их валовое содержание, но и активность электролитов в целом и среднюю ионную активность.

Анализ концентрированных минерализованных рассолов и природных вод различной категории на содержание минеральных компонентов является трудной и не полностью решенной аналитической задачей. Особенно сложно изучение состояния в растворах многовалентных ионов, ионов микрокомпонентов, комплексных соединений, входящих в состав природных рассолов.

Теоретическое описание подобных сложных систем пока ещё полностью не отработано, так как классическая термодинамика не выработала математического аппарата, в котором были бы учтены все особенности этих систем. В последние десятилетия многие исследователи пытались перенести уравнения идеальных систем на реальные поликомпонентные растворы. В настоящее время ряд особенностей сильных электролитов учтены и есть серьезные основания использовать разработанный термодинамический аппарат для характеристики многокомпонентных концентрированных рассолов. Одними из важнейших термодинамических параметров растворов сильных электролитов являются коэффициент активности электролитов и активность воды.

Так как экспериментально определить активность отдельных ионов невозможно, в термодинамике введено понятие о средней ионной активности электролитов. Теория сильных электролитов, предложенная Дебаем и Гюккелем в 1923 году, позволяет вычислить значения средних коэффициентов активности ионов в разбавленных растворах электролитов без привлечения специальных экспериментальных данных. Для расширения возможностей практического применения данной теории и её совершенствования были предложены три приближения теории Дебая – Гюккеля, учитывающие конечные размеры ионов и поправки на изменение диэлектрической проницаемости растворителя. Однако даже уравнение третьего приближения, содержащее две эмпирические константы и дающее вполне удовлетворительные результаты для бинарных электролитов, позволяет проводить термодинамические расчёты только при значениях ионной силы раствора порядка единицы.

Из множества модифицированных полуэмпирических беспараметрических уравнений, построенных на фундаменте теории Дебая – Гюккеля, наиболее удачным следует признать уравнение Дэвис [2], хорошо описывающее экспериментальные данные вплоть до концентраций 0,2М для любого типа электролитов, кроме сульфата аммония.

В настоящей работе нами изучалась возможность проведения термодинамических расчётов применительно к сложным поликомпонентным растворам (пластовые воды, высокоминерализованные природные рассолы) на основе уравнений Робинсона-Стокса, Кузнецовой и Брызгалина [3-6].

Цель данной работы – сопоставление и оценка методов теоретического расчёта коэффициентов активности электролитов в поликомпонентных минерализованных растворах и нахождение оптимального варианта определения коэффициента активности в природных водах и рассолах.

### Объекты и методы

Объектами исследования служили концентрированные природные рассолы Припятской впадины с общей минерализацией от 107,1 до 336,6 г/л. Определение общей минерализации рассолов, pH среды, содержания важнейших катионов и анионов выполняли по стандартным методикам [7]. Физико-химические показатели рассолов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические показатели природных рассолов Припятской впадины

pH	Плотность, г/мл	Минерализация, г/л	Содержание катионов и анионов, г/л							
			Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
7,54	1,070	107,1	37,7	0,33	0,01	2,00	0,97	61,9	0,06	4,03
6,97	1,156	221,0	80,6	0,33	отс.	3,21	1,46	132,2	0,13	3,07
5,90	1,221	311,5	68,0	7,00	0,58	32,9	7,05	194,3	1,73	0,02
5,50	1,230	336,6	60,6	4,39	0,61	52,1	6,08	210,2	2,34	0,14
5,18	1,221	324,0	70,1	7,60	0,60	35,7	6,32	201,4	1,72	0,02
4,78	1,200	288,5	43,2	4,29	0,44	46,5	9,24	181,5	2,08	0,14
2,14	1,232	335,5	48,8	4,39	0,54	58,1	9,24	211,3	2,89	0,02

Из таблицы видно, что преобладающим анионом в природных рассолах является хлорид-ион. Увеличение общей минерализации рассолов до 300 г/л не приводит к значительному изменению катионного состава, в котором заметно преобладает натрий.

Робинсон и Стокс получили хорошие результаты определения  $\gamma_{\pm}$  для концентрированных растворов, используя уравнение с тремя параметрами:  $a$ ,  $h$ ,  $a_w$ . Поэтому для расчёта  $\gamma_{\pm}$  солей типа АВ или АВ<sub>2</sub> мы применяли уравнение:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A^*(Z_+ \cdot Z_-) \cdot \sqrt{I}}{1 + 0.328 \cdot 10^8 \cdot a \cdot \sqrt{I}} - \frac{h}{\nu} \lg a_w - \lg[1 - 0.018(h - \nu)m], \quad (1)$$

где  $\gamma_{\pm}$  – средний ионный коэффициент активности;  $I$  – ионная сила раствора;  $h$  – количество молекул воды, связанных с одной молекулой растворенного вещества;  $\nu$  – число ионов, образующихся из молекулы растворенного вещества при диссоциации;  $a_w$  – активность воды,  $m$  – моляльность раствора. Для сравнительной оценки величин коэффициентов активности сильных электролитов в поликомпонентных рассолах использовали уравнения Кузнецовой (2) и Брызгалина (3):

$$\ln \gamma_{\pm}(j) = -\frac{1.346m^{1/3}}{\nu_j} \left( \sum_i x_i \nu_i \right)^{-2/3} \cdot \left[ D - \frac{2\nu_j Q^{3/2}}{3 \sum_i x_i \nu_i} \right] + \frac{0.00958m}{\nu_j} \left[ D d_0^2, \text{cm} + \frac{Q^{3/2} \beta_j (d_0^2 - d_0^2, \text{cm})}{\sum_i x_i \beta_i} \right] +$$

$$+ \frac{0.000809m^{4/3}}{\nu_i} \Phi_{cm} \left( \sum_i x_i \nu_i \right)^{1/3} \left[ D + \frac{Q^{3/2} \beta_j (\Phi_j - \Phi_{cm})}{\Phi_{cm} \sum_i x_i \beta_i} + \frac{\nu_j Q^{3/2}}{3 \sum_i x_i \nu_i} \right] +$$

$$+ \frac{0.00958 \cdot \Phi_{cm} \cdot m}{\nu_j d_0, cm} \left[ D + \frac{Q^{3/2} \beta_j (\Phi_j - \Phi_{cm})}{\Phi_{cm} \sum_1^l x_i \beta_i} - \frac{Q^{3/2} \beta_j (d_{0j}^2 - d_0^2, cm)}{2d_0^2, cm \sum_1^l x_i \beta_i} \right], \quad (2)$$

где  $\gamma_{\pm}(j)$  – средний моляльный коэффициент активности  $j$ -го компонента смеси;  $l$  – число компонентов;  $m$  – общая моляльность раствора, моль/1000г растворителя;  $x_i$  – молярная доля  $i$ -го компонента;  $\nu_j$  – суммарное содержание чисел катионов и анионов в электролите;  $d_{0j}$  – эффективное расстояние наибольшего сближения ионов данного компонента, А;  $\beta_i$  – параметр, характеризующий объёмные свойства электролитов;  $\Phi_j$  – параметр, характеризующий поляризуемость  $i$ -го электролита в смеси;  $\Phi_{cm}$  – аддитивная величина, учитывающая поляризуемость всех электролитов в смеси;  $Q$  – параметр, аналогичный ионной силе раствора;  $D$  – некоторый параметр уравнения,  $D = 0,5Q^{3/2} + 1,5\sqrt{Qq_i^2}$ ;

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A|Z_+ \cdot Z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba_c \sqrt{I}} + \varphi(Z_+, R_+) f(T, p) \cdot I, \quad (3)$$

где  $Z_+, Z_-$  – заряды катионов и анионов данного компонента;  $R_+, R_-$  – радиусы катионов и анионов данного компонента;  $I$  – ионная сила раствора;  $\varphi(Z_+, R_+) = (R_+, R_-)^2 \frac{Z_+/R_+}{Z_-/R_-}$ ;

$$f(T, p) = \exp \left( -\frac{1}{p^2 \lg \left( 1 + \frac{TP^2}{298} \right)} \right).$$

Необходимая для расчета по уравнениям (2) и (3) дополнительная справочная информация взята из публикаций Кузнецовой и справочной литературы [8].

### Результаты и обсуждение

Практика показывает, что традиционно применяемый метод ионометрии не может быть использован для прямых потенциометрических измерений активности в концентрированных растворах сильных электролитов (в том числе в природных рассолах) вследствие существенных взаимных влияний элементов, высокого солевого фона и недостаточной селективности электродов. По этой же причине невозможен точный термодинамический расчёт коэффициентов активности компонентов рассола на основе теории Дебая-Гюккеля с использованием модифицированных уравнений Гюнтельберга, Гуггенгейма, Девис и др. [2], так как их применение ограничено разбавленными растворами ( $I \approx 0,5$ ). Изученные природные рассолы имеют значительно более высокую ионную силу.

Несколько больше возможностей для расчёта коэффициентов активности электролитов в концентрированных растворах представляет уравнение Робинсона-Стокса (1), состоящее из трёх слагаемых. Первое слагаемое правой части уравнения – это величина, введенная Дебаем и Гюккелем, оно всегда отрицательно. Второе слагаемое вносит поправку на пониженную активность воды в солевом растворе, оно всегда положительно, так как  $a_w < 1$ . Третье слагаемое учитывает гидратацию ионов, т.е. связывание  $\nu$  ионов с  $h$  молекулами воды, которые при этом перестают действовать как молекулы растворителя. Оно может быть положительным, равным нулю или отрицательным, соответственно значениям  $h > \nu$ ,  $h = \nu$  или  $h < \nu$ . Уравнение (1) используется для описания растворов при значениях ионной силы до 4. Обычно уравнение теряет силу, когда произведение  $hm$ , т.е. произведение числа гидратации на моляльность, превышает величину 10 или 15.

В таблицах 2 и 3 представлены экспериментальные данные по содержанию важнейших катионов и анионов, а также сравнительные значения коэффициентов активности электролитов в природных рассолах, ионная сила которых изменялась от 0,46 до 4,65.

Таблица 2  
Содержание катионов и анионов в природных рассолах Припятской впадины, моль/л

Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ионная сила раствора
0.358	0,125	0,739	0.206	5.00	0,0017	4,65
0.475	0,006	0,424	0.025	4.32	0,0015	3,30
0.065	0,995	0,664	0.173	2.16	0,0012	3,29
2.750	0,055	0,060	0.030	2.92	0,0490	3,14
0.098	0,213	0,622	0.206	2.36	0,0010	2,99
0.090	0,187	0,444	0.107	1.76	0,0032	2,13
0.094	0,213	0,412	0.128	1.75	0,0019	2,11
0.086	0,031	0,467	0.091	1.77	0,0026	2,06
0.211	0,042	0,275	0.008	1.15	0,0034	1,27
0.097	0,046	0,013	0.017	0.68	0,0026	0,47
0.156	0,040	0,015	0.022	0.54	0,0079	0,46

Таблица 3  
Сравнительные значения коэффициентов активности электролитов в природных рассолах Припятской впадины

№ п/п	$\gamma_{\pm}$ NaCl	$\gamma_{\pm}$ KCl	$\gamma_{\pm}$ CaCl <sub>2</sub>	$\gamma_{\pm}$ MgCl <sub>2</sub>
1.	0,524	0,453	0,152	0,227
2.	0,602	0,486	0,231	0,333
1.	0,540	0,474	0,161	0,236
2.	0,587	0,492	0,203	0,284
1.	0,541	0,474	0,162	0,236
2.	0,594	0,483	0,225	0,313
1.	0,543	0,477	0,164	0,238
2.	0,712	0,530	0,257	0,400
1.	0,545	0,480	0,165	0,240
2.	0,604	0,506	0,230	0,320
1.	0,563	0,503	0,178	0,251
2.	0,603	0,521	0,222	0,306
1.	0,564	0,504	0,178	0,251
2.	0,603	0,522	0,220	0,306
1.	0,565	0,505	0,178	0,251
2.	0,600	0,521	0,220	0,297
1.	0,594	0,542	0,200	0,271
2.	0,620	0,553	0,229	0,300
1.	0,660	0,624	0,262	0,325
2.	0,669	0,628	0,269	0,335
1.	0,662	0,627	0,264	0,327
2.	0,675	0,632	0,273	0,341

Примечание: 1-расчёт по уравнению второго приближения Дебая-Гюккеля,  
2-расчёт по уравнению Робинсона-Стокса.

Значения коэффициентов активности электролитов ( $\gamma_{\pm}$  NaCl,  $\gamma_{\pm}$  KCl,  $\gamma_{\pm}$  CaCl<sub>2</sub>,  $\gamma_{\pm}$  MgCl<sub>2</sub>), вычисленные по уравнениям второго приближения Дебая-Гюккеля и Робинсона-Стокса, для маломинерализованных растворов практически совпадают (I от 0,46 до 2,06). При ионной силе раствора выше 2 расчёт  $\gamma_{\pm}$  целесообразнее проводить по уравнению Робинсона-Стокса. Приведенные ниже результаты расчёта коэффициентов активности компонентов выщелоченных природных рассолов Припятской впадины (I от 2,0 до 8,64) выпол-

нены на основе модельных представлений Е.М.Кузнецовой [4]. Для описания природных многокомпонентных систем данный метод использован нами впервые. Принципиальным отличием этой модели от теории сильных электролитов Дебая-Гюккеля является положение о пропорциональности коэффициента активности электролита корню кубическому из его концентрации (закон  $C^{1/3}$ ). Справедливость основных положений и расчетных формул модели Кузнецовой была доказана её автором на примере большого количества индивидуальных и смешанных растворов электролитов, в водных и неводных растворителях, в разбавленных и концентрированных (вплоть до насыщенных) растворах.

Из таблицы 1 видно, что основными компонентами природных рассолов Припятской впадины являются ионы натрия, калия, кальция, магния, аммония, хлорид-ионы. Содержание иодид-, бромид- и сульфат ионов меньше, поэтому в упрощенном варианте расчетами можно ими пренебречь.

Тогда рассматриваемая многокомпонентная система может быть представлена как смесь хлоридов: NaCl-KCl-NH<sub>4</sub>Cl-CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-HCl (таблица 4).

Таблица 4

Химический состав многокомпонентной системы  
NaCl-KCl-NH<sub>4</sub>Cl-CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-HCl (моль/1000г)

Общая моляльность раствора	NaCl	KCl	NH <sub>4</sub> Cl	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>
1,806	1,703	0,009	0,0004	0,052	0,042
3,905	3,745	0,009	—	0,086	0,065
4,708	3,249	0,197	0,0360	0,903	0,323
4,848	2,943	0,126	0,0380	1,458	0,283
4,937	3,396	0,217	0,0370	0,993	0,294
3,901	2,057	0,121	0,0270	1,274	0,422
4,573	2,364	0,126	0,0340	1,620	0,429

Моляльная концентрация каждой соли определялась как концентрация соответствующего катиона. Концентрация соляной кислоты при pH=7 считалась равной нулю, в других случаях ее содержание определялось по формуле  $[HCl]=10^{-pH}$ .

Для всех рассмотренных растворов составлялся баланс по хлору.

По уравнению Кузнецовой нами разработана компьютерная программа для расчета средних моляльных коэффициентов активности электролитов в многокомпонентных минерализованных системах. Полученные результаты свидетельствуют о том, что у ряда компонентов природных рассолов активность существенно отличается от концентрации. Изменение коэффициента активности происходит в диапазоне 0,62–1,77 (таблица 5).

Таблица 5

Моляльные коэффициенты активности электролитов в системе NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>

Ионная сила раствора	$\gamma_{\pm}$ NaCl			$\gamma_{\pm}$ KCl			$\gamma_{\pm}$ CaCl <sub>2</sub>			$\gamma_{\pm}$ MgCl <sub>2</sub>		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
4,21	0,81	0,80	0,81	0,64	0,62	0,60	0,62	0,62	0,68	0,66	0,63	0,80
7,12	1,07	1,08	0,90	0,68	0,65	0,62	1,08	1,03	1,09	1,22	1,27	1,24
7,47	1,12	1,12	0,95	0,70	0,66	0,64	1,15	1,11	1,24	1,32	1,36	1,41
8,64	1,26	1,27	1,01	0,70	0,67	0,66	1,48	1,42	1,75	1,77	1,74	1,85
7,29	1,08	1,10	0,92	0,66	0,66	0,62	1,10	1,07	1,11	1,29	1,31	1,28

Примечание: 1 – расчет по уравнению Кузнецовой,

2 – расчет по уравнению Брызгалова,

3 – экспериментальные данные, основанные на измерении активности воды.

В последнее время предложена модификация уравнения третьего приближения Дебая-Гюккеля [6], в котором коэффициент  $S$  при дополнительном терме определен как произведение двух сомножителей, представляющих собой эмпирические функции  $T$ ,  $P$ , зарядов и ра-

диусов составляющих электролит ионов. Получаемое в итоге уравнение (3) также использовано нами для расчета  $\gamma_{\pm}$  в выше названных многокомпонентных системах, моделирующих состав природных рассолов.

Для сравнительной оценки коэффициентов активности электролитов в системе NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub> результаты расчета по уравнениям (2) и (3) сопоставлялись с экспериментальными данными ( $\gamma_{\pm}$ ), основанными на измерении активности воды [9].

Как видно из таблицы 5, совпадение между расчетными и экспериментальными значениями  $\gamma_{\pm}$  вполне удовлетворительно. Результаты сопоставления показывают, что величины средних коэффициентов активности электролитов в концентрированных поликомпонентных растворах сложного состава можно рассчитать методами Кузнецовой и Брызгалина. Однако способ расчета по уравнению Кузнецовой достаточно сложен и требует большой затраты времени. Метод Брызгалина значительно проще, но требует точного расчета величин радиусов ионов в растворах электролитов с различной концентрацией. Удовлетворительные результаты определения  $\gamma_{\pm}$  в растворах с достаточно высокой ионной силой ( $I \approx 1-4$ ) также можно получить по уравнению Робинсона-Стокса при условии наличия точного значения активности воды.

### Abstract

The authors considered the possibility of applying the Debye-Huckel theory and its modifications, and the Kuznetsova model for determining the strong electrolytes' activity coefficients in mineralized natural brines. It has been shown that in thermodynamic calculations the Debye-Huckel theory can only be applied for diluted electrolyte solutions. When the ion force of the solution is within the interval from 1 to 4, the activity coefficients should be calculated with the help of the Robinson-Stokes equation. The methods of Kuznetsova and Bryzgalin can be applied to give a satisfactory estimate of the average activity coefficients in highly mineralized polycomponent natural brines with a great ion force.

### Литература

1. Пролесковский Ю.А., Свириденко В.Г., Альтшулер П.Г., Пантелеева С.М. Состояние и проблемы аналитического контроля, возможности практического использования природных рассолов // Проблемы экологии и природопользования в Гомельском регионе: Сб. ст./ Под ред. В.В.Валетова. – Минск. – 1996. – С. 192-201.
2. Лакшминараянах Н. Мембранные электроды. – Л.: Химия, 1979. – С. 38-44.
3. Лайтинен Г.А., Харрис В.Е. Химический анализ. – М.: Химия, 1979. – С. 27-28.
4. Кузнецова Е.М. Метод описания свойств индивидуальных и смешанных растворов сильных электролитов в широком интервале изменения концентраций: Диссертация на соискание учёной степени доктора химических наук: 02.00.04. – М., 1992. – 308 с.
5. Кузнецова Е.М., Дакар Г.М. Вывод уравнения для концентрационного коэффициента активности сильных электролитов любого валентного типа в смешанных растворах с любым числом компонентов // Журн. физ. химии. – 1986. – Т. 60. – С.1528-1531.
6. Брызгалин О.В. Оценка коэффициентов активности некоторых групп электролитов в широком диапазоне концентраций и Т-Р условий // Геохимия. – 1994. – №6. – С.836-849.
7. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных и сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
8. Справочник по электрохимии/ Под ред. Сухотина А.М. – Л.: Химия, 1981. – 488 с.
9. Цзян Сяо Хун, Пролесковский Ю.А. Сравнительная оценка методов расчёта активности воды в природных рассолах Припятской впадины // Весці нацыянальнай Акадэміі навук Беларусі. Сер.хім навук. – 2000. – №1. – С. 61-65.