

混合电解质水溶液相平衡计算的研究

韦钦胜^{1,2,3}, 安维中³, 胡仰栋³, 伍联营³

(1. 国家海洋局第一海洋研究所 海洋生态研究中心, 山东 青岛 266061; 2. 海洋生态环境科学与工程国家海洋局重点实验室, 山东 青岛 266061; 3. 中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要:建立了一种混合电解质溶液相平衡计算的混合整数非线性规划模型,并提出用遗传算法求解。首先基于 Gibbs 自由能最小化原理,通过对液相、固相析出盐种类编码的处理,建立了电解质体系相平衡计算模型,将相平衡计算问题转化为有约束的最优化问题;其次用遗传算法求解,通过对优化变量采取动态边界的可行域编码方法和序贯收敛技术保证了算法的有效实施,可实现固液平衡计算并得到析出的晶体数、盐的种类、固体的量以及液相组成;最后对多种体系进行了计算,结果表明此方法可行有效。

关键词: 电解质; 相平衡; 固液平衡; 混合整数非线性规划; 遗传算法

中图分类号: TQ 028.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2009)03-0059-06

在海洋、化工、冶金、地质和环保等领域,常常会遇到电解质溶液相平衡问题,电解质水溶液的固液平衡及其计算不仅具有理论意义,而且也是指导生产实践的关键,如在海湖盐化工技术开发中常根据固液平衡信息来确定产品的分离和精制的工艺条件^[1,2]。因此,研究和发展可靠、有效的多相平衡计算方法具有重要的意义。

混合电解质溶液固液平衡计算通常涉及几个固相共存,是典型的多相平衡问题。现在相平衡问题较为通行的理论计算方法是 Gibbs 自由能最小法^[3,4],而传统方法在计算化学及相平衡时,通常是根据经验预先知道体系的相数和相态以及进行相稳定性分析,而对很多复杂体系而言,相平衡过程中可能出现的相数、相态、固相个数和种类会随溶液条件的不同而变化^[5],难于预先确定,且相数和相态通常有很多组合方案,有时候只能针对某一种情况进行计算,因而得到的只是次优解。为了获得全局最优解,作者同样基于 Gibbs 自由能最小化原理,在描述混合电解质溶液相平衡计算的数学模型时,用 0-1 变量表示某相的存在与否,将其表达为混合整数非线性规划(MINLP, Mixed-Integer Non Linear Programming)问题。具体来说针对某一个特定体系,在给定进料组成和温度、压力下,该方法能够综合考虑该体系中相平衡关系及其各组分在每一相中的分配情况,并寻求最佳的相组合结构(能够体现相数和相态)和平衡时各组分在每相中的含量,使得整个体系的吉布斯自由能最低。

此 MINLP 问题一般是含有大量 0-1 整数变量

且具有多个局部最小点的非凸问题,用数学规划方法求解非常困难。近年来,在求解组合优化问题方面出现了遗传算法等一些新的随机型算法,其具有的隐含并行性和对全局信息有效利用的特性使之在一些复杂问题优化计算中表现出独特的优越性。本文通过对 MINLP 模型进行分解,将遗传算法应用于电解质溶液体系的平衡计算,重点对数学模型的建立和求解过程进行研究,并通过算例验证方法的有效性。

1 问题描述

针对某一个给定的混合电解质溶液体系,平衡时可能存在的最大相数为 $P_{\max}$ (根据相律来确定),其中一个为液相,其余均为固相,并以此来构造相组合结构(包括相数和相态)的搜索空间。用 T 表示所有可能的相组合结构数量,根据排列组合原理,可求得所有可能的相组合结构数量,即: $T = 2^{P_{\max} - 1}$ 。用向量 y_k ($k = 1, 2, \dots, T$) 表示体系可能的一种相组合结构,其任一元素 y_{kl} ($l = 1, 2, \dots, P_{\max}$) 均为一个 0-1 整数变量,用来表示第 l 相存在与否,0 表示第 l 相不存在,1 表示第 l 相存在。如 $P_{\max} = 5$,体系可能出现的相态为一个液相,四个固相,且按液→固顺序用

收稿日期: 2007-01-12; 修回日期: 2009-01-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20376078)

作者简介: 韦钦胜(1981-), 男, 山东菏泽人, 硕士, 助理研究员, 主要从事海洋化学理论与工程技术、海洋生态方面的研究工作, E-mail: wei_qinsheng@163.com

0-1 变量依次排列进行表示,则 $\mathbf{y}_k = \{1, 1, 1, 1, 0\}$ 表示体系为四相共存,分别为一个液相,三个固相。可见,相组合结构 $\mathbf{y}_k$ 是一个由 0-1 整数变量为元素组成的序列,能够体现体系平衡时的相数、相态以及固体的种类,而且向量 $\mathbf{y}_k$ 只能在 T 种相组合结构中进行选择。为了方便表示,作者将体系中液相、固相析出盐名称进行编码处理,将其以 0-1 变量编码矩阵的形式给出(表 1)。需要指出的是,对所有 k , $\mathbf{y}_k$ 始终等于 1,因为肯定会存在液相。

表 1 固液平衡计算中各相编码矩阵 $\mathbf{y}_{kl}$ 各元素
Tab. 1 Elements of the matrix of each phase code in solid liquid equilibrium calculation

向量	体系中所有可能存在相的 0-1 变量编码				
	L	S_1	S_2	$\cdots$	$S_{p_{\max}-1}$
$\mathbf{y}_1$	y_{11}	y_{12}	y_{13}	$\cdots$	$y_{1p_{\max}}$
$\mathbf{y}_2$	y_{21}	y_{22}	y_{23}	$\cdots$	$y_{2p_{\max}}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$\mathbf{y}_T$	y_{T1}	y_{T2}	y_{T3}	$\cdots$	$y_{Tp_{\max}}$

注: L 表示液相; $S_1, S_2, \cdots, S_{p_{\max}-1}$ 依次表示体系中可能存在的固相并指明何种固体

表 1 提供了混合电解质溶液固液平衡计算中相组合结构的可行域搜索范围,体系中可能生成的固体数越多,则相组合结构的搜索空间就越大(也就是 T 值越大),并且成指数增长,这给求解带来了很大的困难,而混合整数非线性规划模型化方法为求解上述组合优化问题提供了一个有效方法。且根据热力学第二定律,针对某一个给定的混合电解质溶液体系,在给定进料组成和温度、压力下,平衡时体系的 *Gibbs* 自由能达到最小,这样平衡组成的计算问题可以转化为以下最优化问题:

$$\text{Min}G = f(\mathbf{y}_k, \{n_{ij}\}) \quad (1)$$

式中, n_{ij} 为组分 i 在 j 相中的物质的量, G 值是具有能量量纲的状态函数。可见目标函数即体系的吉布斯自由能是相组合结构 $\mathbf{y}_k$ 和各相组成 $\{n_{ij}\}$ 的函数。由于此 MINLP 问题含有大量的约束方程和连续变量,不便于直接求解。我们通过对该吉布斯自由能模型进行分解,先固定相组合结构参数 $\mathbf{y}_k$ (其取值范围是矩阵 $\mathbf{y}_{kl}$ 中的行向量),可以得到固定相数和相态条件下的连续变量优化子问题:

$$g(\mathbf{y}_k) = \text{Min}_{n_{ij}} f(\mathbf{y}_k, \{n_{ij}\}) = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^p n_{ij} \mu_{ij} \quad (2)$$

其中 c, p 分别为体系中的物种数和相数, μ_{ij} 为组分 i 在 j 相中的化学势。子问题确定后,原问题就可以用下面的等价形式来表示:

$$\text{Min}_{\mathbf{y}_k} G = g(\mathbf{y}_k) \quad (3)$$

此最优化问题包括以下约束:

(1) 物料平衡约束:

对混合电解质溶液相平衡问题,应遵守原子守恒约束:

$$b_\kappa = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^p n_{ij} \omega_{i\kappa} \quad (4)$$

其中 κ 为元素的种类, $\omega_{i\kappa}$ 为 κ 元素在组分 i 中的物质的量, b_κ 为 κ 元素进入系统的总的物质的量。

(2) 液相各组分应满足电荷守恒约束:

$$\sum_i n_i z_i = 0 \quad (5)$$

式中 n_i 为组分 i 在液相中的物质的量, z_i 为液相中组分 i 所带的电荷数。

(3) 变量边界约束:

$$0 \leq \omega_{i\kappa} n_{ij} \leq b_\kappa \quad (6)$$

可以看出,原模型被分解之后,主问题只包含 0-1 整数变量,而子问题仅包含连续变量。针对电解质溶液相平衡计算问题,每给定一组整数变量 $\mathbf{y}_k$,就确定了一个相组合结构,假设该相组合结构为稳定相结构,当体系在该相组合结构下达到平衡时,体系的吉布斯自由能最小,此时相应的子问题为一个带约束的、纯连续变量的优化问题,通过遗传算法来求解满足(4), (5), (6)式的关于(2)式的最小值问题就可得到固定相组合结构下体系平衡时的相数、晶体数、盐的种类、固体的量以及液相组成。通过编制程序,自动调取各相编码矩阵 $\mathbf{y}_{kl}$ 中表示相组合结构的行向量,并集成到遗传算法程序中进行计算,得到所有相组合结构下的最小吉布斯自由能,其值最小者所对应的相组合结构即为稳定相结构,此相组合结构下所优化得到的相数、晶体数、盐的种类、固体的量以及液相组成便为相平衡计算结果。整个求解过程是:内层用来计算给定相组合结构下的平衡组成,外层则是搜索最优的相组合结构。

2 活度系数模型

目标函数(2)式中 μ_{ij} 的表达式涉及到活度系数的计算,而活度系数的计算需要有一个较为准确的电解质溶液理论。对于混合电解质溶液体系,使用较多的是维里型的 Pitzer^[6] 模型,由该理论推导出的活度系数和渗透系数的计算公式,形式上简明紧凑且应用范围广。在此,作者采用由 Harvie 等^[7] 重新整理过的计算电解质溶液中任一离子活度系数和溶液渗透系数的 Pitzer 公式,其形式如下:

$$\phi - 1 = 2 \left(\sum_i m_i \right)^{-1} \left[-A^\phi I^{3/2} / (1 + 1.2 I^{1/2}) + \right.$$

$$\sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca}) + \sum_{c=1}^{N_c-1} \sum_{c'=c+1}^{N_c} m_c m_{c'} (\Phi_{cc'}^\phi + \sum_{a=1}^{N_a} m_a \psi_{cc'a}) + \sum_{a=1}^{N_a-1} \sum_{a'=a+1}^{N_a} m_a m_{a'} (\Phi_{aa'}^\phi + \sum_{c=1}^{N_c} m_c \psi_{aa'c}) + \sum_{n=1}^{N_n} \sum_{a=1}^{N_a} m_n m_a \lambda_{na} + \sum_{n=1}^{N_n} \sum_{c=1}^{N_c} m_n m_c \lambda_{nc} \quad (7)$$

$$\ln \gamma_M = z_M^2 F + \sum_{a=1}^{N_a} m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_{c=1}^{N_c} m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_{a=1}^{N_a} m_a \psi_{Mc a}) + \sum_{a=1}^{N_a-1} \sum_{a'=a+1}^{N_a} m_a m_{a'} \psi_{aa'M} + |z_M| \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a C_{ca} + \sum_{n=1}^{N_n} m_n (2\lambda_{nM}) \quad (8)$$

$$\ln \gamma_X = z_X^2 F + \sum_{c=1}^{N_c} m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_{a=1}^{N_a} m_a (2\Phi_{Xa} + \sum_{c=1}^{N_c} m_c \psi_{Xca}) + \sum_{c=1}^{N_c-1} \sum_{c'=c+1}^{N_c} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + |z_X| \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a C_{ca} + \sum_{n=1}^{N_n} m_n (2\lambda_{nX}) \quad (9)$$

$$F = -A^\phi \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + 1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} \ln(1 + 1.2\sqrt{I}) \right] + \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a B'_{ca} + \sum_{c=1}^{N_c-1} \sum_{c'=c+1}^{N_c} m_c m_{c'} \Phi_{cc'}^{(2)} + \sum_{a=1}^{N_a-1} \sum_{a'=a+1}^{N_a} m_a m_{a'} \Phi_{aa'}^{(2)} \quad (10)$$

$$C_{MX} = C_{MX}^\phi / 2 \sqrt{|z_M z_X|} \quad (11)$$

$$Z = \sum_i m_i |z_i| \quad (12)$$

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} e^{-\alpha_1 \sqrt{I}} + \beta_{MX}^{(2)} e^{\alpha_2 \sqrt{I}} \quad (13)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} g(\alpha_2 \sqrt{I}) \quad (14)$$

$$B'_{MX} = \beta_{MX}^{(1)} g'(\alpha_1 \sqrt{I}) / I + \beta_{MX}^{(2)} g'(\alpha_2 \sqrt{I}) / I \quad (15)$$

$$g(x) = 2[1 - (1+x)e^{-x}] / x^2 \quad (16)$$

$$g'(x) = -2[1 - (1+x+0.5x^2)e^{-x}] / x^2 \quad (17)$$

$$\Phi_{ij}^\phi = \theta_{ij} + {}^E \theta_{ij}(I) + I {}^E \theta'_{ij}(I) \quad (18)$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E \theta_{ij}(I) \quad (19)$$

$$\Phi'_{ij} = {}^E \theta'_{ij}(I) \quad (20)$$

限于篇幅,对式中各项的意义及参数值不再加以说明,可参看文献[7]。

3 遗传算法的实施

遗传算法的实施包括产生初始种群,对变量进行编码,计算适应度(目标函数),对优化变量进行操作(繁殖、交换和变异)等步骤。如何有效地、尽可能多地利用优化问题本身的信息对遗传算法进行设计是问题求解的关键,作者采用在先前研究中提出的用于多相体系化学及相平衡计算的改进遗传算

法^[8],该算法用十进制编码方法,并通过动态边界的可行域编码方法和序贯寻优技术,使计算精度和收敛性均有很大提高。在此算法的基础上,本文重点对约束处理、低含量组分对目标函数相关性不强等问题进行了研究。

3.1 变量编码和约束处理

编码是将优化变量转化为遗传操作的基因字符串。以十进制编码方法为例,可直接对 0~1 之间的随机数 r 进行操作,变量编码过程就是建立如下的 r 与优化变量之间的映射关系:

$$n = n_{\min} + (n_{\max} - n_{\min})r \quad (21)$$

n 表示优化变量(文中为各相中各组分的物质的量), $n_{\min}$ 和 $n_{\max}$ 是 n 的最小和最大边界值。

针对多相平衡计算的约束问题,文献[8]提出一种通过动态边界的可行域编码方法来直接处理的可行路径法。该法将优化变量分为决策变量(自由变量)和导出变量两部分,其中决策变量用遗传算法编码的方法来表述,导出变量则直接由质量平衡方程计算得到,同时为保证导出变量满足非负约束,可通过限制变量编码的边界来保证所有变量的搜索均在可行域内进行。本文约束问题(包括电中性约束)的处理亦采用此方法。

3.2 微量衡量组分的处理

在一些化工生产过程中,常常需要知道某些低含量成分的确切值,因此,研究和准确计算含微量、痕量成分的混合电解质溶液体系的相平衡问题也非常有意义。针对共晶点及平衡线附近微量、痕量固体出现的情况,本文提出了一种提高计算精度和加速收敛的处理方法。

由于低含量组分对吉布斯自由能函数的相关性不强,所以存在计算精度不高和易陷于局部最优解等问题。而且由于计算机进行的是数值运算,对于那些平衡时含量很小的组分,随着迭代的进行,其含量将越来越低,这时它的变化量就很小,而这时的搜索区间是从一个无穷小的数到一个正值之间,势必会降低迭代速度,甚至会因搜索区间下边界无穷接近于零,而不能正常地结束迭代过程^[4]。为了克服这一困难,本文作以下处理:(1)对体系进行初步优化,了解组分在接近平衡时那些为常量组分,哪些为低含量组分,并将常量组分的量选择为优化问题的决策变量,并用遗传算法编码的形式来表示,而将低含量组分的量根据物料平衡方程由常

量组分的量来表示,并和其它变量一起进行迭代求解,依此来克服低含量组分对目标函数相关性不强的问题。(2) 取一个较小的 ϵ 值代替非负约束式(6)中的零,在实际计算过程中,若 ϵ 取值过大,将得不到全局最优解,若取值太小,体系的计算速度会大大降低。

通过以上的处理方法,可以解决低含量组分对吉布斯自由能函数的相关性不强的问题,同时提高微量、痕量组分的计算精度,以期能够描述体系在接近固液平衡(共晶点或平衡线附近)时的真实状况。这样不仅使含盐水溶液相图的理论计算更加准确,而且还可望用来描述锅炉结垢、膜污染等微观化学沉积过程,如天然水中低溶解度盐类在淡化过程中浓缩时在膜表面上及进水通道内初始沉积并形成水垢的情况,并有望以此为锅炉以及膜组件的化学清洗提供相应的理论指导。

3.3 求解步骤

该遗传算法的主体结构与普通遗传算法基本相同,即:(1) 对主问题进行编码,即用 0-1 变量矩阵表示体系中所有可能的相组合结构,提供混合电解质溶液固液平衡计算中相排列组合的可行域搜索范围。(2) 逐个调取 0-1 变量矩阵中的行向量,即先确定一个相组合结构。(3) 相组合结构确定后,用遗传算法求解对应的 $g(y_k)$ 子问题,并对各相组成进行编码,随机产生一个初始种群,求出每个个体的适应度值。(4) 根据个体适应度值进行复制。(5) 随机选取若干个体进行交叉,得到新的个体。(6) 随机选取若干个体进行变异,得到新的个体。(7) 经过若干代操作,最终收敛到该相组合结构下的最优解,并将其

表 2 $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡计算结果

Tab. 2 The calculation results for the system of $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

文献	相数	液相组成(mol/kg)				平衡时的 G 值 (kJ/mol)
		Na^+	K^+	Cl^-	HCO_3^-	
本文	L-A-C	5.510 3	2.456 2	7.767 8	0.198 7	-1 601.488
本文	L-B-D	5.595 6	2.093 7	7.468 9	0.220 4	-1 719.650
本文	L-A-B-D	5.198 4	2.201 3	7.169 2	0.230 5	-1 724.638
[9]	L-A-B-D	5.211 2	2.183 5	7.163 1	0.231 6	—

4.2 $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系(373.15 K)

该体系的进料组成为:0.566 kg NaCl,0.427 kgKCl,0.007 kg H_2O 。采用本文方法计算该进料在平衡时的相态数及液相组成并与文献值相比较,结果见表 3。

输出。(8) 重复步骤 2~7 依次计算 0-1 变量矩阵中每个相组合结构下的最优解,并将其输出。(9) 比较每个相组合结构下优化得到的吉布斯自由能,其吉布斯自由能最小者即为体系真实的稳定的相平衡状态。

4 计算举例

通过上面对混合电解质溶液固液平衡计算模型的建立、变量约束及编码的处理,可实现含盐水溶液相平衡的理论计算。为了验证该方法的可行性,本文对多种体系的相平衡进行了模拟计算。值得指出的是,应用本文的计算方法,仅需进料组成,便可得到体系在平衡时的相数、液相组成及固相种类。

4.1 $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系(298.15 K)

体系的进料组成为 33.364 4 g NaCl,16.818 3 g KCl,3.281 1 g KHCO_3 ,100 g H_2O ,平衡时液相为 L,可能析出的晶体有:NaCl(A), NaHCO_3 (B), KHCO_3 (C),KCl(D)。其平衡计算结果见表 2。该体系存在的相组合结构数为 16,方便起见表中仅列出了三种(含最优的相组合结构),目的在于说明本文所建立的 MINLP 模型的有效性。由表可知,当体系的相组合结构为液-固-固-固(即 L-A-B-D)四相共存时,其吉布斯自由能最低,说明 L-A-B-D 为稳定相组合结构,此时液相平衡组成与文献值相吻合。当所涉及的体系可能生成的固相数目更多的时候,其相组合结构数会更多,但对无论多么复杂的体系,只要建立 MINLP,均可以对其相平衡进行计算,给出最优的相组合结构、晶体数、固相的种类以及液相组成。

从表中可以看出,模拟计算结果与文献的比较在计算允许的误差范围内,能够确定真实进料在平衡时的相数及固相种类,而且本文的计算方法所需要的信息仅为体系的进料组成,不需要溶度积平衡判别等中间步骤,也正是由于这一原因可望使得本方法能够外推到海水、盐湖水等复杂体系的平衡计算。

表 3 $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡计算结果

Tab. 3 The calculation results for the system of $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$

文献	相数	液相组成质量分数(%)			平衡固相(kg)	
		NaCl	KCl	H ₂ O	NaCl	KCl
本文	3	17.80	22.88	59.32	0.563 9	0.424 3
[5]	3	16.18	22.01	61.81	0.564 2	0.424 5

4.3 $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系(323.15 K)

此体系为含复盐体系,而此类体系的模拟计算用已有的方法不能很好的解决^[10]。取一股进料组成为:0.182 6 kg Na_2SO_4 ,0.799 0 kg K_2SO_4 ,0.018 4 kg H_2O 。平衡时可能析出的晶体有: Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$ 。其平衡计算结果见表 4,计算结果同文献报道值相吻合,说明本方法同样适用于含复盐体系。而且可以通过对不同的进料配比进行计算,从而绘制出全范围内的相图,包括液相组成信息和固相信息,这也可能是本方法的一个潜在用途。

表 5 $\text{Na}^+ - \text{OH}^- - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡计算结果

Tab. 5 The calculation results for the system of $\text{Na}^+ - \text{OH}^- - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

文献	相数	液相组成(%)				平衡固相(mol)	
		Na ⁺	OH ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O
本文	3	6.404 5	1.982 6	1.230 7	1.595 6	1.31×10^{-7}	2.07×10^{-6}
[11]	3	6.383 3	1.982 3	1.222 4	1.589 3	—	—

4.5 $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{OH}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ (308.15 K)

此体系为含结晶水盐和复盐的体系,该体系的进料组成为:13.044 g NaOH ,468.408 g Na_2SO_4 ,0.727 6 g CaSO_4 ,1 000 g H_2O 。平衡时可能析出的

表 6 $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{OH}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡计算结果

Tab. 6 The calculation results for the system of $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{OH}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

文献	相数	液相组成(%)				平衡固相(mol)		
		Na ⁺	Ca ²⁺	OH ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca(OH) ₂	Na ₂ SO ₄	Na ₂ Ca(SO ₄) ₂
本文	4	6.923 4	0.005 4	0.326 1	3.304	5.46×10^{-8}	2.44×10^{-8}	1.75×10^{-7}
[12]	4	6.844 0	0.004 6	0.325 2	3.259	—	—	—

5 结论

提出用混合整数非线性规划模型化方法求解混合电解质溶液固液相平衡问题。通过对液相、固相析出盐种类编码及各相组成约束的处理等步骤,并运用遗传算法求解,便可以得到体系的相平衡状态,并输出析出的晶体数、盐的种类、固体的量以及液相组成。本方法可为混合电解质溶液体系相平衡研

表 4 $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡计算结果

Tab. 4 The calculation results for the system of $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$

文献	相数	液相组成质量分数(%)			平衡固相(kg)	
		Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	H ₂ O	K ₂ SO ₄	NaK ₃ (SO ₄) ₂
本文	3	6.57	13.46	79.97	0.130 2	0.846 8
[5]	3	7.08	13.19	79.73	0.130 8	0.846 2

4.4 $\text{Na}^+ - \text{OH}^- - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系(298.15 K)

本体系为含结晶水盐体系,其进料组成为:79.304 g NaOH ,71.996 g NaCl ,226.575 g Na_2SO_4 ,1 000 g H_2O 。平衡时可能析出的晶体有: NaCl , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。其计算结果及与实验值的比较见表 5,由表 5 可知,因为 $n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} < < 0$, $n_{\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} < < 0$,因此可以判断在该条件下, Na_2SO_4 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 刚好达到固液平衡(饱和状态),此进料是这两种固体的共晶点进料,也表明本文方法可准确的描述体系在接近固液平衡(共晶点或平衡线附近)时的真实状况。

晶体主要有: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ 。其平衡计算结果见表 6,由表可知,预测结果与实验值吻合,表明本文方法可靠,可为盐类溶解度预测及盐类生产工艺的设计提供参考。

究,海湖盐化工技术开发,相应工业过程的设计、模拟和优化提供一定的理论基础和计算依据,并可为溶液结晶、盐的分离、海水制盐和海水淡化等化工过程的热力学处理方法提供参考。

参考文献:

[1] 吉晓燕,张吕正,陆小华,等.混合电解质水溶液固液平衡计算[J].化工学报,1997,48(5):532-539.
[2] 张吕正,陆小华,王延儒,等.水体盐系相图的计算[J].

- 高校化学工程学报,1997, **11**(2): 113-118.
- [3] Gautam R, Seider W D. Calculation of phase and chemical equilibria, Part I: Local and constrained minima in Gibbs free energy [J]. *AIChE J*, 1979, **25**: 991-999.
- [4] 王武谦,方晨昭,韩方煜. 多相多组份化学平衡模拟的研究(自由能最小法)[J]. 计算机与应用化学, 1990, **7**(4): 259-267.
- [5] 吉晓燕,冯新,陆小华,等. 固液相平衡级的通用算法[J]. 化工学报,1999, **50**(6): 743-750.
- [6] Pitzer K S. Thermodynamics of electrolytes I -Theoretical basis and general equation [J]. *J Phys Chem*, 1973, **77**: 268-271.
- [7] Harvie C E, Weare J H. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system from zero to high concentration at 25 [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1980, **44**: 981-997.
- [8] 安维中,胡仰栋,袁希钢. 多相多组分化学平衡和平衡计算的遗传算法[J]. 化工学报,2003, **54**: 691-694.
- [9] 魏贤华,殷辉安,唐明林,等. 298 K 时四元体系 Na⁺, K⁺ / Cl⁻, HCO₃⁻- H₂O 和 Na⁺, K⁺/SO₄²⁻, HCO₃⁻-H₂O 溶解度预测[J]. 成都理工学院学报,2002, **29**(4): 453-457.
- [10] Berry D A, Ng K M. Separation of quaternary conjugate salt systems by fractional crystallization [J]. *AIChE J*, 1996, **42**(8): 2 162-2 174.
- [11] 郑平友,余劲松,张淑萍,等. Pitzer 理论在高浓碱性体系电解质溶解度中的应用[J]. 自然科学进展, 2006, **16**(4): 499-503.
- [12] Christov C, Moller N. A chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-Ca-OH-Cl-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and temperature [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, **68**(18): 3 717-3 739.

Study on calculation of phase equilibrium in mixed aqueous electrolyte solutions

WEI Qin-sheng^{1,2,3}, AN Wei-zhong³, HU Yang-dong³, WU Lian-ying³

(1. Research Center for Marine Ecology, First Institute of Oceanography, State Ocean Administration, Qingdao 266061, China; 2. Key Laboratory of Marine Ecological and Environmental Science and Engineering, Qingdao 266061, China; 3. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Received: Jan. ,12, 2007

Key words: electrolyte; phase equilibrium; solid-liquid equilibrium; MINLP; genetic algorithm

Abstract: A mixed-integer non linear programming (MINLP) model is established for computing phase equilibrium in mixed aqueous electrolyte solutions and a genetic algorithm (GA) is proposed to solve the model. Firstly, based on minimization of Gibbs free energy, the model is established by using a coding method for liquid and crystal salts, and the computation of multiphase equilibrium is transformed into constrained minimization problem. Secondly, the minimization problem is solved by GA, a dynamic coding method that can limit the bounds of optimized variables within their feasible regions and sequential search technique is applied in carrying out the GA, and the outputting results can be obtained, such as the number and the kind of crystal, the quantity of solid and liquid molality. Finally, several different systems are taken as examples, and the calculated results show that the presented method is efficient for such problems.

(本文编辑:刘珊珊)