

# Методы расчета термодинамических свойств воды с повышенной минерализацией

Васильев О. Ф., Овчинникова Т. Э. ([teo@ad-sbras.nsc.ru](mailto:teo@ad-sbras.nsc.ru)),  
Прокопьев С. И.

Институт водных и экологических проблем СО РАН

## Введение

При моделировании процессов тепломассообмена с атмосферой и дном в минерализованных водоемах используется ряд термодинамических характеристик водной среды, в частности:

- плотность;
- удельная теплоемкость;
- удельная теплота испарения;
- относительное давление насыщенного пара над поверхностью;
- температура замерзания.

Для адекватного описания гидрофизических процессов в водоемах с высокой минерализацией необходимо учитывать зависимость вышеупомянутых характеристик от количества содержащихся в воде солей. Это может быть сделано посредством уравнений, описывающих зависимость этих параметров от солености (определяемой здесь как суммарная массовая доля всех солей в минерализованной воде), давления и температуры.

Как известно, по мере увеличения солености воды уменьшается температура ее замерзания. При этом по достижении значения солености около 24‰ исчезает аномалия в зависимости плотности воды от температуры (точка инверсии), т. е. плотность более минерализованной воды с уменьшением температуры возрастает монотонно вплоть до точки замерзания. В период осенне-зимнего охлаждения это приводит к тому, что верхние слои воды соленого водоема становятся более тяжелыми, чем придонные, что вызывает активные процессы перемешивания всего водного столба. В пресных же водоемах состояние с поверхностной температурой, близкой к 0°C, остается устойчивым и не приводит к возникновению конвективных процессов.

Данная работа посвящена исследованию некоторых из широко используемых формул расчета термодинамических свойств воды и анализу возможности их использования для моделирования водоемов с соленостью порядка 100‰. Работа была выполнена в связи с прогнозированием возможности реабилитации экосистемы Аральского моря. Соленость воды Аральского моря уже в настоящее время превысила 80‰, а по прогнозам на ближайшие годы она может достигнуть величин более 140‰. Поэтому при моделировании гидрологических и гидрофизических процессов в этом водоеме необходимо иметь в виду, что выбор наиболее подходящей формулы играет существенную роль.

## Анализ уравнений состояния минерализованной воды

Зависимость плотности от температуры и солености описывается уравнением состояния. Существует ряд часто используемых формул, предлагаемых разными авторами, в частности, уравнения (а) Кнудсена [1], (b) Гилла [2], (с) Чена и Миллеро [3], а также (d) Международное уравнение состояния морской воды, 1980 [1] (в дальнейшем

будем обозначать его УС-80). На основе уравнения (с) были построены приближенные формулы, в которых зависимость плотности от температуры была квадратичной, а от солености — линейной [4,5], и которые с хорошей точностью аппроксимировали исходное уравнение.

Сопоставление уравнений (а)-(d) показало, что в случае пресной воды формулы (b)-(d) дают практически совпадающие результаты, а формула (а) дает отличие от них не более чем на 0.02%. С ростом солености расхождение увеличивается, и при концентрациях соли 100 ‰ формула (а) уже дает значения, отличающиеся от полученных по другим формулам примерно на 20%. В то же время различие в результатах между остальными тремя уравнениями и в этих условиях не превышает 2% (рис. 1). Авторы формул в своих работах указывают диапазоны изменения параметров, в которых проверялась их точность. В частности, для уравнений (b), (с) соленость не превышала 1 ‰, а температура воды была положительна. Но при повышении солености температура заморзания воды опускается ниже нуля, поэтому желательно использовать уравнение состояния, которое работает в этих условиях. Для уравнения (d) указано, что оно применимо в диапазонах солености от 0 до 42 ‰ и температуры от -2 до 40°C, поэтому в условиях повышенной минерализации оно среди четырех указанных представляется наиболее приемлемым.

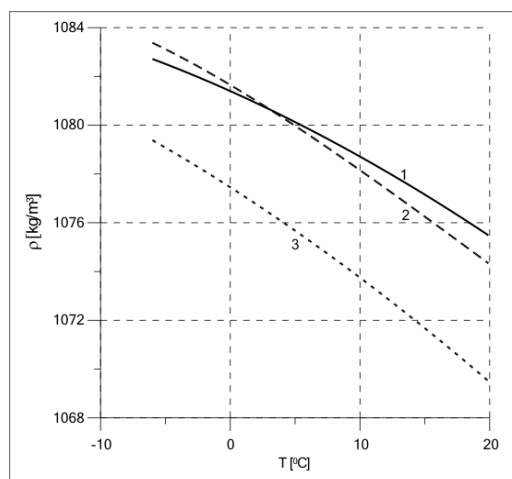


Рис. 1. Зависимость плотности от температуры при  $S = 100$  ‰ для трех уравнений. 1 – формула Гилла; 2 – формула Чена – Миллеро; 3 – УС-80

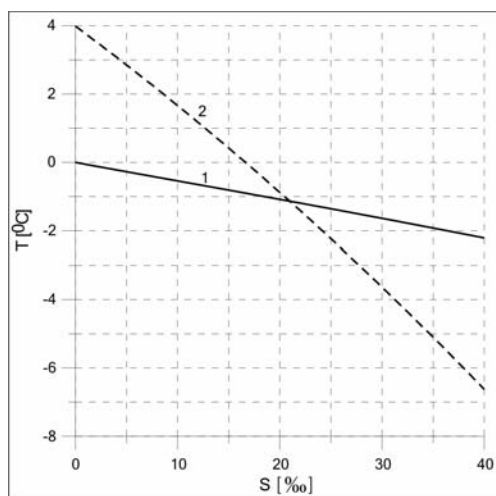


Рис. 2. Зависимость температуры заморзания (1) и температуры максимальной плотности (2) от солености

Используя формулу зависимости температуры замерзания от солёности, приведенную в [1], мы установили, что температура воды при солёности порядка 140 ‰ может опуститься приблизительно до  $-9^{\circ}\text{C}$ . На рис. 2 приведены графики изменения температуры замерзания и температуры максимальной плотности для уравнения (d).

На рис. 3 приведены графики безразмерной функции  $f(T) = \frac{\rho(S, T) - \rho_0(S)}{\rho_{\max}(S) - \rho_0(S)}$ ,  $\rho_0(S) = \rho(S, 10)$ , при нескольких значениях  $S$  для того же уравнения.

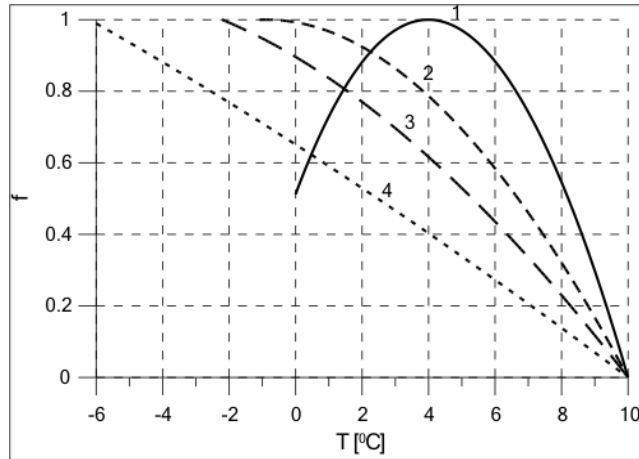


Рис. 3. Графики функции  $f(T)$ .

1 —  $S = 0$ ; 2 —  $S = 20$ ; 3 —  $S = 40$ ; 4 —  $S = 100$  [‰]

### Плотность воды высокой минерализации

Опыт использования уравнения УС-80 при моделировании гидрофизических процессов в Аральском море [6] показал, что применение этой формулы приводит к качественно верному описанию плотностной стратификации водоема в годовом цикле. Тем не менее, нами был выполнен анализ с целью оценки отклонения уравнения УС-80 от натуральных данных в условиях повышенной солёности.

В приближении теории идеальных растворов плотность минерализованной воды (раствора) постоянного химического состава линейно растет с солёностью [9]:

$$\rho(S, T) = \rho_w(T) \left( 1 - \frac{S}{S_0} \right) + \rho(S_0, T) \frac{S}{S_0},$$

где  $\rho_w(T)$  — зависимость плотности чистой воды от температуры,  $\rho_w(S_0, T)$  — зависимость плотности стандартного рассола некоторой солёности  $S_0$  от температуры. Однако при большой степени минерализации имеет место нарушение идеальности раствора вследствие ассоциации ионов и изменения пространственной структуры воды. Как правило, отклонение зависимости от линейного закона происходит в сторону большей плотности, т. е. раствор становится более компактным.

Для изучения зависимости плотности от солёности были взяты данные о плотности растворов солей, составленных из ионных компонентов вод Аральского моря. Весовые соотношения солей для модельного расчета плотности приведены в табл. 1 (эти данные предоставлены проф. В. А. Духовным во время совместной работы по проекту INTAS). Расчет выполнен по формуле  $\rho(S) = \sum w_i \rho_i(S)$ , где  $\rho_i(S)$  — справочная плотность водного раствора соли  $i$ , в котором ее массовая доля равна  $S$ , при  $20^{\circ}\text{C}$  [7].

Табл. 1. Весовые доли сухого остатка вод Арала по натурным данным 2004 года

Соль ( $i$ )	NaCl	KCl	CaCl <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	MgSO <sub>4</sub>
Весовая доля ( $w_i$ )	0.646	0.010	0.007	0.007	0.330

На рис. 4 показаны зависимости плотности от солёности при температуре 20°C по нашим расчетам и по натурным данным [8]. Штриховая линия, вычисленная по уравнению состояния УС-80 [1], совпадает с этими данными лишь в области  $S < 40$  ‰, а при более высокой солёности отклоняется вниз от реальной плотности и даже от линейной аппроксимации. Таким образом, уравнение УС-80 не всегда приемлемо для расчета плотности минерализованных растворов. Модельная плотность смешанного рассола достаточно точно аппроксимируется квадратичной функцией с положительным коэффициентом при квадрате солёности (сплошная линия), и на эту кривую хорошо ложатся натурные данные (рис. 4):

$$\rho = 0.99773 + 0.74541s + 0.31495s^2, \quad s = S/1000\text{‰}.$$

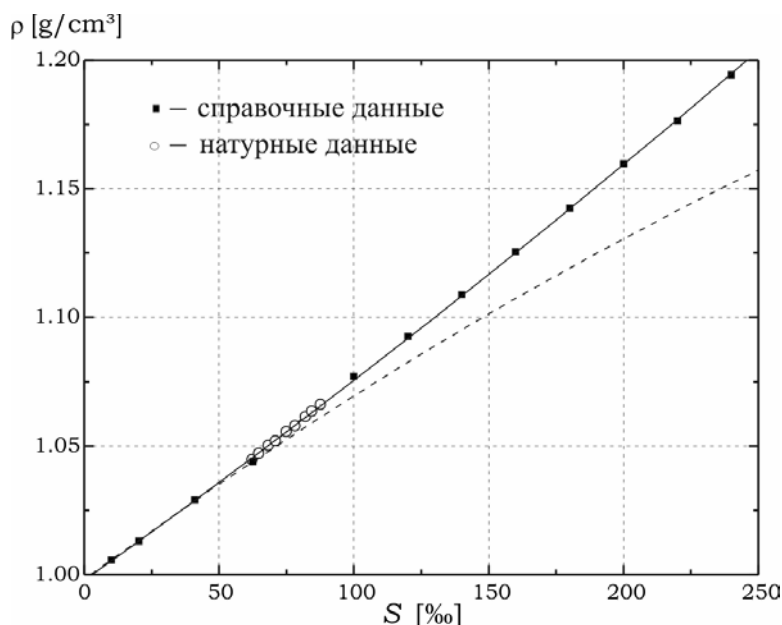


Рис. 4. Зависимость плотности минерализованной воды от солёности. Сплошная линия — модельная плотность; пунктирная — уравнение УС-80

### Некоторые подходы к моделированию термодинамических параметров минерализованной воды

Морская и озерная минерализованная вода представляет собой раствор, в котором помимо главного компонента — чистой воды — содержатся соли, молекулы которых в воде подвергаются электролитической диссоциации и распадаются на ионы. Практически значимую долю среди ионных компонентов составляет группа  $\{Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-\}$ . Таким образом, минерализованная вода рассматривается в термодинамике как водный электролит. В зависимости от того, в какой мере учитывается химическая природа отдельных ионов, различают несколько подходов к моделированию.

В рамках теории *идеального водного электролита* диссоциация солей на ионы считается полной, а различие в химических свойствах ионов игнорируется. Как правило, в результате этого подхода получаются простые линейные зависимости большинства термодинамических величин от солёности [9]. Формулы, полученные на основе этой теории, довольно точно описывают зависимость теплоемкости от солёности практически во всем диапазоне существования гомогенного раствора. Однако для остальных

термодинамических величин погрешность приближения этой теории значительно возрастает с концентрацией солей, поэтому применение ее уравнений ограничено соленостью 50‰.

*Термодинамическая модель Питцера* является полуэмпирической модификацией термодинамической теории разбавленных растворов электролитов [10]. Эмпирические параметры этой модели определены для всех главных ионных компонентов морской воды, что позволяет применять ее в гидрохимии для точного расчета равновесного давления пара над минерализованной водой различного состава и температуры ее замерзания вплоть до солености 260‰ [11]. Недостатками этой модели является громоздкость уравнений, а также резкий рост погрешности вычислений в области пересыщенных растворов [12].

Для гидрохимических объектов с меняющейся общей соленостью, но со стабильным химическим составом природной воды (например, морские воды) рациональным подходом является *эмпирический подбор параметров* алгебраических зависимостей термодинамических функций от температуры и солености. Источником данных для такой подгонки могут стать либо натурные эксперименты, либо предварительные вычисления по более точным моделям. В данном разделе по модели Питцера выполнены расчеты термодинамической активности воды и температуры замерзания в зависимости от солености на примере Аральского моря, которые затем могут быть аппроксимированы простыми мелко-линейными функциями.

### **Равновесная влажность (относительное давление насыщенного пара)**

Применение теории идеального раствора к расчету равновесной влажности  $a_w$  (отношению давлений насыщенного водяного пара над рассолом и над чистой водой) приводит к закону Рауля:

$$a_w(s, T) = \left[ 1 + \frac{Rs}{(1-s)} \right]^{-1}$$

где значение параметра  $R$  зависит от химического состава воды, но не зависит от температуры. Так, для стандартной морской воды  $R = 0.537$  [13], а для образца аральской воды (состав дан в табл. 1) нами вычислено значение  $R = 0.506$ . Кроме того, линеаризация формулы Рауля при  $s \rightarrow 0$  дает еще более простую практическую зависимость:

$$a_w(s, T) = 1 - Rs.$$

Сравнение результатов расчета по модели Питцера с данными, полученными по этим формулам, показало, что они с хорошей точностью описывают величину  $a_w$  лишь при температуре выше  $+33^\circ\text{C}$  и соленостью менее 50‰ (т. е.  $s < 0.05$ ). При большей солености и меньшей температуре погрешность расчета может превышать 5%.

На рис. 5 представлены зависимости  $a_w(S)$ , рассчитанные по модели Питцера, по каноническому уравнению Рауля и его линейной аппроксимации. Интересно отметить, что на рис. 5b кривая имеет небольшие изломы. Такое изменение в поведении рассола обусловлено выпадением в осадок солей, имеющих при  $0^\circ$  меньшую растворимость: при солености  $S = 80\%$  начинает кристаллизоваться мирабилит, а при 170‰ — галит. Осаждение гипса происходит уже при 40‰, но оно практически не влияет на гладкость кривой, т. к. его содержание в воде менее 1% (см. Табл.1).

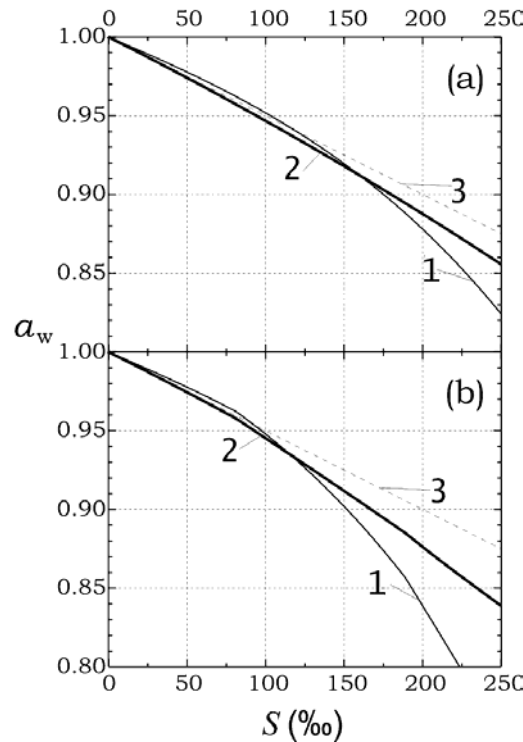


Рис. 5. Равновесная влажность над аральской водой при 25°C (а) и 0°C (b), рассчитанная по трем моделям. 1 — модель Питцера; 2 — формула Рауля; 3 — линейная аппроксимация формулы Рауля

### Температура замерзания

Температура  $T_f$ , ниже которой из рассола кристаллизуется лед, определяется условием термодинамического равновесия между этими фазами:  $a_w(S, T_f) = a_{ice}(T_f)$ , где температурная зависимость логарифма "активности" льда  $\ln a_{ice}$  аппроксимируется линейной формулой [11, с. 56-57].

Для слабоминерализованных вод температура, ниже которой кристаллизуется лед, может быть найдена также из уравнения Вант-Гоффа:

$$T_f = T_0 - \frac{\gamma R}{\mu_w} \cdot \frac{s}{1-s},$$

где криоскопическая постоянная  $\gamma = 1.86^\circ\text{C}$ ,  $T_0$  — температура замерзания чистой воды, параметр  $R$  характеризует химический состав,  $\mu_w$  — молярная масса воды (в кг/моль). Для расчета температуры замерзания океанической воды при солёности до 40‰ используется международное эмпирическое уравнение (21.7) в [1].

На рис. 6 приведены графики зависимости температуры ледообразования, полученные по этим формулам (из условия равновесия, по формуле Вант-Гоффа и по океанографической формуле) в сравнении с экспериментальными данными [8]. Различия между значениями, полученными по двум последним уравнениям, не превышают  $0.2^\circ\text{C}$  вплоть до солёности 100‰, но кривая 1 отклоняется от остальных даже в области очень слабой минерализации. Этот результат является неожиданным, так как и уравнение Вант-Гоффа, и модель Питцера для расчета  $a_w$  выведены из одной и той же теории разбавленных электролитов. Причиной этого расхождения, вероятно, является чрезвычайно высокая чувствительность температуры  $T_f$  к значениям параметров уравнений для расчета  $a_w$  и  $a_{ice}$ , округленных в [11] до двух значащих цифр.

Действительно, наши тестовые расчеты показывают, что вариации в третьей цифре некоторых температурных коэффициентов практически не влияют на значения термодинамических активностей, но существенно изменяют рассчитываемую величину  $T_f$  (на один — два градуса).

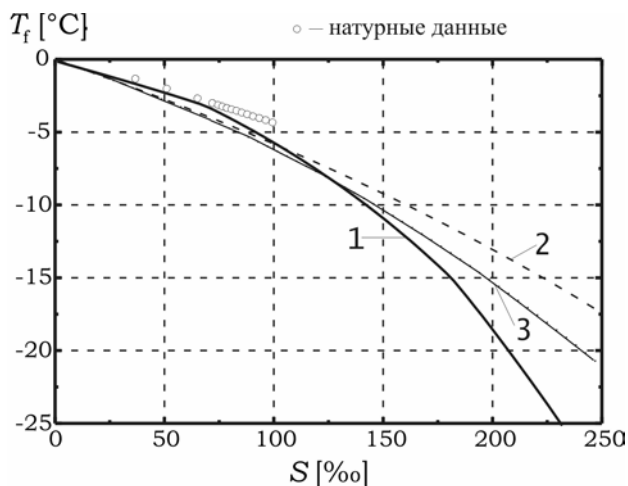


Рис. 6. Зависимость температуры замерзания от солёности. 1 — по модели Питцера; 2 — формула Вант-Гоффа; 3 — океанографическая формула [1]

Таким образом, расчет температуры замерзания морской воды через вычисление термодинамических активностей по модели Питцера, по-видимому, не является приемлемым. Но, тем не менее, следует заметить, что и натурные данные [8] не находятся в соответствии с уравнением Вант-Гоффа, хотя в области 40 – 70‰ хорошо ложатся на кривую "равновесий". Последующий "излом" кривой обусловлен, как отмечалось выше, изменением ионного состава рассола вследствие осаждения мирабилита. Поэтому отклонение от нее натуральных данных при  $S > 70‰$  может быть связано с тем, что аральская вода пересыщена мирабилитом, а модель Питцера, как мы уже упоминали, в силу своей эмпиричности не может описывать свойства таких растворов [11].

### Теплоемкость

Уравнение зависимости удельной теплоемкости минерализованной воды от солёности по теории идеальных растворов имеет линейный вид:

$$C(s, T) = C_w (1 - s / s_1) + C(s_1, T) \cdot s / s_1$$

Влияние химического состава на теплоемкость столь же мало, как и на плотность. Международное уравнение [1] является хорошей практической аппроксимацией значений удельной теплоемкости при любой солёности.

### Теплота испарения

Количество теплоты, требуемой на испарение воды из минерализованного рассола, в рамках теории идеальных растворов не отличается от теплоты испарения  $H_0$  из чистой воды при тех же теплофизических условиях. В реальности разность между этими величинами, называемая парциальной энтальпией  $L_1$  воды в рассоле, при солёности 40‰ составляет около 0.03% от величины  $H_0$ , однако резко возрастает с увеличением солёности, особенно при температурах ниже 25°C. Тем не менее, даже при предельно возможной солёности для всех типов природных рассолов абсолютная величина отношения  $L_1 / H_0$  не превышает 3%. Поэтому для грубых расчетов обычно пренебрегают зависимостью теплоты испарения от солёности. Температурная зависимость теплоты испарения имеет почти линейный характер в естественном диапазоне температур на

поверхности Земли. При увеличении температуры от 0° до 40°C величина  $H_0$  уменьшается на 4%.

### Заключение

При моделировании гидрофизических процессов в водоемах повышенной минерализации ошибки в определении термодинамических параметров воды могут привести к неадекватному описанию этих процессов. Необходимо учитывать, что зависимость этих параметров от солёности приводит к довольно сложным связям между разными процессами. Так, от теплоты испарения зависит объем воды в водоеме, что в свою очередь влияет на динамику его солёности. Изменение солёности в свою очередь ведет к изменению всех термодинамических характеристик воды. Выполненный анализ показывает, что ряд широко используемых формул для вычисления этих параметров успешно могут применяться в условиях, когда солёность не превышает 100‰. В условиях более высокой минерализации требуется выработка более подходящих формул на основе аппроксимации натуральных или справочных данных.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 06-05 65076) и Президиума РАН (программа поддержки фундаментальных исследований № 16, проект № 7).

### Литература

1. Мамаев О.И. Термохалинный анализ вод Мирового океана. Ленинград: Гидрометеиздат, 1987.
2. Гилл А. Динамика атмосферы и океана. Т 2, М.: Мир, 1986.
3. Chen C.T., Millero F.J. Precise thermodynamic properties for natural waters covering only the limnological range. *Limnol. Oceanogr.*, 1986, v. 31, No. 3, p. 657-662.
4. Бочаров О.Б., Васильев О.Ф., Овчинникова Т.Э. Приближенная формула для уравнения состояния пресной воды в окрестности температуры максимальной плотности. *Известия АН, ФАО*, 1999, т. 35, № 4, с. 556-558.
5. Бочаров О.Б., Васильев О.Ф., Овчинникова Т.Э. Приближенное уравнение состояния воды вблизи температуры максимальной плотности с учетом минерализации. *Известия АН, ФАО*, 2004, т. 40, № 3, с. 423-425.
6. Васильев О.Ф., Овчинникова Т.Э., Семчуков А.Н., Прокопьев С.И., Иевлев К.В., Коробкина Е.А. Моделирование гидрологических и гидрофизических процессов западной части Аральского моря. Труды международной конференции "Экстремальные гидрологические события в Арало-Каспийском регионе", Москва, 19-20 октября 2006. С. 34-38.
7. Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. М: Химия, 1988.
8. Zavialov P. *Physical Oceanography of the Dying Aral Sea.* – Chichester, UK: Springer, 2005.
9. Васильев В. П. Химическая термодинамика водных электролитов. М: Химия, 1988.
10. Pitzer K. S. and Kim J. J.. Thermodynamics of electrolytes, IV. Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes. *J. Solution Chemistry*, 1978, vol. , No. 5. P. 5701-5707.

11. Чарыкова М. В., Чарыков Н. А.. Термодинамическое моделирование процессов эвапоритовой седиментации. С.-Пб: Наука, 2003.
12. Prokoriev S. I., Aristov Y. I. Concentrated aqueous electrolyte solutions: analytical equations for humidity–concentration dependence. J. Solution Chemistry, 2000, vol. 29, No. 7, p.633–649
13. Хорн Р. А. Морская химия. М: Мир, 1972.