DOI:10.12119/j.yhyj.202204007

$KBr-K_2SO_4-H_2O$ 体系在 318.15 K 下的热力学性质和相平衡预测研究

符阳晓[1],桑世华[1*],崔瑞芝[2]

(1. 成都理工大学 材料与化学化工学院,四川 成都　610059;
2. 中国科学院青海盐湖研究所,中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,青海 西宁　810008)

摘　要:本文采用电动势法对 318.15 K 下三元体系 $KBr-K_2SO_4-H_2O$ 的热力学性质进行研究。首先,测定了 $KBr-H_2O$溶液中 KBr 的电动势,线性回归出电极响应斜率 κ 和电极常数 E^0,结果表明实验所用离子选择性电极具有良好的能斯特响应。然后,对 318.15 K 下三元体系 $KBr-K_2SO_4-H_2O$ 混合溶液中 KBr 的平均活度系数进行了研究,绘制了离子强度 I 及离子强度分数 y_b 与 KBr 的平均活度系数关系图,由图可得,当离子强度 I 一定,随着离子强度分数 y_b 增大,KBr 平均活度系数逐渐减小,且减小的趋势越来越大。当离子强度分数 y_b 是个定值时,KBr 平均活度系数随着离子强度 I 的增大而减小。应用活度系数数据通过多元线性回归拟合出该温度条件下 Pitzer 模型混合离子作用参数 θ_{Br,SO_4} 和 ψ_{K,Br,SO_4},并计算了混合溶液中 K_2SO_4 的平均活度系数、渗透系数 Φ,水活度 a_w,超额吉布斯自由能 G^E。应用拟合的 Pitzer 混合离子相互作用参数和 Pitzer 模型计算了该三元体系在 318.15 K下的溶解度数据,并对计算结果和其他温度下已经报道的 $KBr-K_2SO_4-H_2O$ 三元体系的共饱和点处的溶解度数据进行比较,对比结果表明,溶解度计算结果可靠,拟合的离子相互作用参数具有较好的精度,可用于计算相关体系的热力学参数和相平衡的预测。

关键词:电动势法;活度系数;Pitzer 模型;溶解度;溴化钾;硫酸钾

中图分类号:O642.42　　**文献标识码:**A　　**文章编号:**1008-858X(2022)04-0072-11

盐湖卤水和地下卤水资源是重要的液态矿产资源,开展有关卤水体系的热力学性质研究和相平衡预测是制定卤水综合利用方案必不可少的基础性工作。电解质溶液的热力学性质,如活度系数、水活度、渗透系数、吉布斯自由能等是各个研究领域的重要理论基础[1,2]。Pitzer 模型是水盐体系电解质溶液热力学模型中最著名和重要的一个模型,该模型为后期水盐体系热力学性质的研究提供了一定的理论支撑[3-5]。电解质溶液活度系数的实验研究方法主要有凝固点降低法、蒸汽压降低法、等压法和电动势法等。本文中所使用的电动势法因操作简单方便,响应快,范围广等优点受到广泛关注,成为了测量活度系数最常见的方法之一。

针对电解质溶液体系的热力学性质研究,各国学者使用电动势法和等压法开展了大量的相关研究工作,Ghalami-Choobar[6] 等对 $KCl-KNO_3-H_2O$ 体系中的 KCl 活度系数进行了测定;Dinane[7] 等对 $LiCl-KCl-NH_4Cl-H_2O$ 体系热力学性质进行了研究;Christov[8] 使用等压法对 323K 下 $NaBr-H_2O$、$KBr-H_2O$、$NaBr-KBr-H_2O$体系的平均活度系数进行了研究;早期我国傅献彩等[9] 使用离子选择性电极对 $HCl-KCl-NaCl-H_2O$ 和 $HCl-KCl-LiCl-H_2O$、$HCl-$

收稿日期:2022-01-12;**修回日期:**2022-03-08

基金项目:国家自然科学基金项目(41873071);四川省科技计划项目(重点研发项目 2021YFG0108);青海省自然科学基金项目(2020-ZJ-970Q)

作者简介:符阳晓(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向溶液化学。Email:2845917938@qq.com。

通讯作者:桑世华(1971-),女,博士,教授,主要从事化学工艺、矿产资源化学及应用地球化学方面的研究工作。Email:sangsh@cdut.edu.cn;sangshihua@sina.com。

$KCl-BaCl_2-H_2O$ 等体系的活度系数进行了研究和报道;后来姚燕等[10,11]针对盐湖卤水中含锂钾体系进行了有关活度系数和渗透系数的计算,例如 298.15 K 下 $KCl-RbCl-H_2O$ 体系热力学性质的等压研究;应用 Pitzer 热力学模型对 Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}/Cl^-, $SO_4^{2-}-H_2O$ 体系的热力学性质和溶解度数据进行预测。近年来我们课题组使用电动势法对四川盆地地下卤水中含钾、溴等体系的活度系数进行了研究,例如 $KBr-K_2B_4O_7-H_2O$[12]、$KBr-K_2SO_4-H_2O$[13]、$KCl-SrCl_2-H_2O$[14]等。这些研究为卤水资源的开发利用提供了基础热力学数据。

综上所述可见,近年来对于卤水体系的有关热力学性质研究已经从最初的 298.15 K 逐渐拓展到多温条件。而对于地下卤水含钾溴体系热力学性质的研究报道多为 298.15 K 条件下,为了更加高效的利用相关卤水资源,对多温条件下有关含钾溴硫体系热力学性质研究是有必要的。而使用电动势法测量卤水体系的有关离子和盐的活度系数,拟合出 Pitzer 模型混合离子相互作用参数,可以在不通过实验测定的情况下使用 Pitzer 模型计算出相应体系的溶解度数据,为卤水资源的开发和利用提供一定的理论基础。本文采用电动势法对未见文献报道的 318.15 K 下三元体系 $KBr-K_2SO_4-H_2O$ 的活度系数进行了测定,利用实验拟合得到的 Pitzer 模型的混合离子相互作用参数,应用 Pitzer 模型理论预测 $KBr-K_2SO_4-H_2O$ 体系在 318.15 K 下的溶解度,为后续含溴硫体系的相关热力学参数和溶解度的计算奠定了基础。

1　实验部分

1.1　试剂和仪器

本实验过程中所使用的试剂均为优级纯试剂,见下表 1;实验操作过程所用的蒸馏水均为超纯水,电导率小于 10^{-6} S · m^{-1}。实验涉及的仪器和设备由表 2 所示:

表 1　化学试剂

Table 1　Chemical reagent

试剂名称	CAS	纯度	生产公司
KBr(G. R)	7758-02-3	≥99.8%	成都科隆化学品有限公司
K_2SO_4(G. R)	7778-80-5	≥99.8%	成都科隆化学品有限公司

表 2　实验设备和仪器

Table 2　Equipment and instruments used in experiments

仪器名称	仪器型号	仪器生产厂家	仪器精度
电子天平	AL104	Mettler-Toledo Group	0.000 1 g
离子计	Pxsj-226	上海仪电科学仪器股份有限公司	±0.01 mV
恒温循环水浴槽	Bilon-HW-05	北京比朗有限公司	±0.1 ℃
磁力搅拌器	JB-1	上海仪电科学仪器股份有限公司	/
超纯水机	UPT-11-20T	四川优普超纯科技有限公司	/
钾离子选择性电极	PK-1-01	上海仪电科学仪器股份有限公司	/
溴离子选择性电极	PBr-1-01	上海仪电科学仪器股份有限公司	/
钾离子参比电极	217-01	上海仪电科学仪器股份有限公司	/
溴离子参比电极	217-01	上海仪电科学仪器股份有限公司	/

1.2 研究方案

活度系数实验应用钾离子选择性电极和溴离子选择性电极组成的无液接电池,如下所示。

$$K-ISE|KBr(m_0)|Br-ISE \quad (a)$$

$$K-ISE|KBr(m_1),K_2SO_4(m_2)|Br-ISE \quad (b)$$

其中,m_0 表示 $KBr-H_2O$ 单盐溶液中 KBr 的质量摩尔浓度;m_1、m_2 分别表示 $KBr-K_2SO_4-H_2O$ 混盐溶液中 KBr、K_2SO_4 的质量摩尔浓度。

具体步骤如下。

1)使用电池(a)测定 $KBr-H_2O$ 单盐溶液在 318.15 K 时的电动势值;根据 Nernst 方程和 Pitzer 方程回归出电极响应斜率 k 和标准电极电动势 E^0。

2)使用电池(b)测定三元体系 $KBr-K_2SO_4-H_2O$ 中混合溶液的电动势值,根据 Nernst 方程获得相应的活度系数。

3)使用 Matlab 多元线性回归拟合出 Pitzer 模型混合离子作用参数,并应用 Pitzer 模型计算出 K_2SO_4的平均活度系数、水活度 a_w、渗透系数 Φ、超额吉布斯自由能 G^E、应用拟合的参数和 Pitzer 模型理论计算 $KBr-K_2SO_4-H_2O$ 体系在 318.15 K下的溶解度。

2 结果与讨论

2.1 $KBr-H_2O$ 单盐溶液活度系数

测量单盐溶液的电动势时,KBr 的离子强度取值为 $I=0.01,0.05,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6,0.7,0.8,0.9,1.0\ mol\cdot kg^{-1}$。对于电池(a),KBr 的平均活度系数与单盐电动势值 E_a的关系关系满足 Nernst 方程,如方程(1)所示:

$$E_a = E^0 + \kappa\ln(m_0^2\gamma_{0\pm KBr}^2) = E^0 + 2\kappa\ln(m_0\gamma_{0\pm KBr}) \quad (1)$$

式中,γ_0 表示 KBr 的活度系数,E_a为电池电动势,E^0为电极常数,$\kappa=RT/F$ 是电极响应斜率,R、F 和 T 分别代表气体常数,法拉第常数和温度。

通过 Pitzer 方程化简可得 KBr 的活度系数计算公式,如方程(2)所示。

$$\ln\gamma_{\pm KBr} = -A^{\phi}\left[\frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}}+\left(\frac{2}{b}\right)\ln(1+b\sqrt{I})\right]+ m_0\left\{2\beta_{KBr}^{(0)}+\left(\frac{2\beta_{KBr}^{(1)}}{a^2I}\right)\left(1-(1+a\sqrt{I}-\frac{1}{2}a^2I)e^{-a\sqrt{I}}\right)\right\} + 1.5m_0^2 \quad (2)$$

A^{ϕ} 为渗透系数的 Debye-Hückel 系数,该值与温度有关。在 318.15 K 下,$A^{\phi}=0.4061\ kg^{1/2}\cdot mol^{-1/2}$[15]。$a$ 与 b 为常数,其数值为 $a=2\ kg^{1/2}\cdot mol^{-1/2}$,$b=1.2\ kg^{1/2}\cdot mol^{-1/2}$。$\beta^0$,$\beta^1$,$C^{\Phi}$ 分别表示 KBr 和 K_2SO_4在 318.15 K 下的 Pitzer 单盐参数,列于表3。

表3 Pitzer 方程单盐离子相互作用参数

Table 3 The single salt ion parameters of the Pitzer equation

盐	β^0	β^1	C^F	参考文献
KBr	0.062 58	0.265 19	-0.002 09	[16]
K_2SO_4	0.081 91	0.832 13	-0.018 80	[17]

测量过程中,每5分钟记录一次读数,当离子计的示数在30分钟内变化小于0.1mV时,说明电势已经达到了稳定,此时记录的读数为最终的电动势值。将在 318.15 K 下所测单盐电动势 E_a,KBr 的质量摩尔浓度 m_0和由公式(1)和(2)计算所得 KBr 的自然对数平均活度系数 $2\ln a_{0\pm KBr}$列于表4。

表 4　KBr – H_2O 单盐溶液的电动势和平均活度系数

Table 4　Cell potential value and mean activity coefficients of KBr – H_2O single salt solution

m_0/mol · kg^{-1}	$7_{0\pm KBr}$	$2\ln a_{0\pm KBr}$	E_a/mV
0.010 0	0.898 3	–9.424 8	124.51
0.050 0	0.812 2	–6.407 6	204.23
0.100 0	0.765 8	–5.138 6	238.42
0.200 0	0.717 0	–3.884 7	274.07
0.300 0	0.688 8	–3.153 6	294.38
0.400 0	0.669 6	–2.634 8	308.12
0.500 0	0.655 4	–2.231 4	321.74
0.599 9	0.644 4	–1.900 8	329.92
0.699 9	0.635 6	–1.619 9	336.59
0.800 3	0.628 4	–1.374 6	344.78
0.900 0	0.622 6	–1.158 5	348.75
0.999 9	0.617 8	–0.963 5	355.23

相对标准不确定度:$u(m_0)=0.000\ 1$ mol·kg^{-1}, $u(T)=0.05$ K, $u(Ea)=0.0173$ mV.

根据表 4,绘制出电动势 E_a 与 KBr 的活度系数 $2\ln a_{0\pm KBr}$ 的关系图,如图 1 所示。

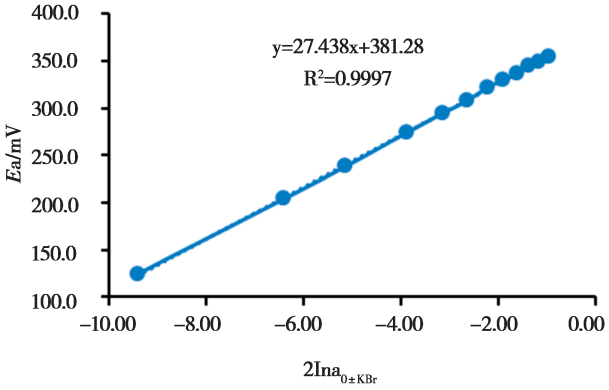

图 1　318.15 K 下 $2\ln a_{0\pm KBr}$ 与 E_a 的关系图

Fig. 1　The relationship diagram between of E_a and $a_{0\pm KBr}$ at 318.15 K

由图 1 可以得出电极常数 E^0 是381.28 mV,电极响应斜率 κ 为 27.438,线性回归系数(R^2)的结果是 0.999 7。钾离子和溴离子选择电极具有良好的能斯特响应,离子选择性电极对可用于后续混盐溶液电动势的测定。

2.2　KBr – K_2SO_4 – H_2O 体系中 KBr 平均活度系数

混盐溶液的总离子强度 $I(I=m_1+3m_2)$ 在测量范围内选取了 12 组浓度梯度即 $I=0.01$,0.05,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6,0.7,0.8,0.9,1.0 mol · kg^{-1};离子强度分数 $y_b=3m_2/(m_1+3m_2)$ 的取值为 0.0,0.2,0.4,0.6,0.8。依据混盐溶液电池电动势的实验结果,结合单盐溶液测定中得到的标准电池电位 E^0、电极的响应斜率 κ 和能斯特方程见公式(3)和(4),计算可得 KBr – K_2SO_4 – H_2O 体系中 KBr 平均活度系数,计算结果列于表 5。使用 KBr 的平均活度系数 $\gamma_{\pm KBr}$ 的值与 Pitzer 模型,应用 Matlab 程序多元线性回归拟合出混合离子作用参数 θ_{Br,SO_4} 和 ψ_{K,Br,SO_4},拟合结果列于表 6。计算所用能斯特方程公式如下。

$$E_b = E^0 + \kappa\ln a_K + a_{Br^-} = E^0 + \kappa\ln m_1(m_1+2m_2)\gamma^2_{\pm KBr} \quad (3)$$

$$\ln\gamma_{\pm KBr} = \frac{(E_b - E^0)}{2\kappa} - \frac{1}{2}\ln[m_1(m_1+2m_2)] \quad (4)$$

表5 $KBr-K_2SO_4-H_2O$ 混盐溶液中 KBr 的平均活度系数

Table 5 Mean activity coefficients of KBr in $KBr-K_2SO_4-H_2O$ mixed salt solution

I/mol·kg^{-1}	y_b	m_1/mol·kg^{-1}	m_2/mol·kg^{-1}	E_b/mV	$\gamma_{\pm KBr}$	I/mol·kg^{-1}	y_b	m_1/mol·kg^{-1}	m_2/mol·kg^{-1}	E_b/mV	$\gamma_{\pm KBr}$
0.010 0	0.000 0	0.010 0	0.000 0	122.97	0.901 5	0.500 0	0.000 0	0.500 0	0.000 0	320.06	0.655 5
0.010 0	0.200 1	0.008 0	0.000 7	114.52	0.897 7	0.500 0	0.200 0	0.400 0	0.033 3	311.45	0.648 4
0.010 0	0.396 9	0.006 0	0.001 3	104.70	0.897 0	0.500 0	0.400 0	0.300 0	0.066 7	300.86	0.640 5
0.009 9	0.599 3	0.004 0	0.002 0	91.02	0.896 3	0.500 0	0.600 0	0.200 0	0.100 0	286.80	0.632 0
0.009 9	0.799 7	0.002 0	0.002 6	69.34	0.895 5	0.499 9	0.800 0	0.100 0	0.133 3	264.59	0.622 8
0.050 0	0.000 0	0.050 0	0.000 0	205.46	0.812 3	0.600 0	0.000 0	0.600 0	0.000 0	329.14	0.644 5
0.050 0	0.200 3	0.040 0	0.003 3	197.35	0.810 5	0.600 0	0.200 0	0.480 0	0.040 0	320.44	0.636 5
0.050 0	0.401 3	0.029 9	0.006 7	187.22	0.808 4	0.599 9	0.399 9	0.360 0	0.080 0	309.76	0.627 8
0.050 0	0.599 9	0.020 0	0.010 0	173.79	0.806 1	0.600 1	0.600 1	0.240 0	0.120 0	295.61	0.618 4
0.050 0	0.800 3	0.010 0	0.013 3	152.16	0.803 5	0.600 0	0.799 9	0.120 0	0.160 0	273.31	0.6083
0.100 0	0.000 0	0.100 0	0.000 0	240.20	0.764 5	0.699 9	0.000 0	0.699 9	0.000 0	336.84	0.635 7
0.100 1	0.200 3	0.080 0	0.006 7	232.09	0.763 1	0.699 9	0.200 0	0.560 0	0.046 7	328.06	0.626 9
0.100 0	0.399 9	0.060 0	0.013 3	221.90	0.760 1	0.700 0	0.400 0	0.420 0	0.093 3	317.30	0.6174
0.100 1	0.600 3	0.040 0	0.020 0	208.36	0.756 5	0.700 0	0.600 0	0.280 0	0.140 0	303.06	0.607 1
0.100 0	0.800 2	0.020 0	0.026 7	186.64	0.752 6	0.700 0	0.800 0	0.140 0	0.186 7	280.66	0.596 2
0.200 0	0.000 0	0.200 0	0.000 0	274.72	0.717 1	0.800 0	0.000 0	0.800 0	0.000 0	343.55	0.628 6
0.200 0	0.199 7	0.160 0	0.013 3	266.39	0.713 0	0.800 0	0.200 0	0.640 0	0.053 3	334.69	0.619 0
0.199 9	0.399 8	0.120 0	0.026 6	256.08	0.708 4	0.800 1	0.400 1	0.480 0	0.106 7	323.85	0.608 6
0.200 0	0.600 2	0.079 9	0.040 0	242.35	0.703 2	0.800 0	0.600 0	0.320 0	0.160 0	309.51	0.597 6
0.199 9	0.799 9	0.040 0	0.053 3	220.52	0.697 5	0.800 0	0.800 0	0.160 0	0.213 3	287.02	0.585 8
0.300 0	0.000 0	0.300 0	0.000 0	294.76	0.689 0	0.900 0	0.000 0	0.900 0	0.000 0	349.50	0.622 7
0.300 0	0.200 0	0.240 0	0.020 0	286.33	0.683 7	0.900 0	0.200 0	0.720 0	0.060 0	340.57	0.612 3
0.300 0	0.400 0	0.180 0	0.040 0	275.93	0.677 8	0.899 8	0.400 0	0.539 9	0.120 0	329.63	0.601 2
0.300 0	0.600 1	0.120 0	0.060 0	262.08	0.671 4	0.900 0	0.600 0	0.360 0	0.180 0	315.22	0.589 4
0.300 0	0.800 0	0.060 0	0.080 0	240.10	0.664 4	0.900 0	0.800 0	0.180 0	0.240 0	292.64	0.576 9
0.400 0	0.000 0	0.400 0	0.000 0	309.00	0.669 7	0.999 9	0.000 0	0.999 9	0.000 0	354.85	0.617 8
0.399 9	0.199 9	0.320 0	0.026 6	300.46	0.663 5	1.000 0	0.200 0	0.800 0	0.066 7	345.84	0.606 7
0.400 0	0.400 0	0.240 0	0.053 3	289.97	0.656 6	1.000 0	0.400 0	0.599 9	0.133 3	334.83	0.594 8
0.399 9	0.600 0	0.160 0	0.080 0	276.00	0.649 0	0.999 9	0.600 0	0.400 0	0.200 0	320.33	0.582 2
0.400 0	0.800 0	0.080 0	0.106 7	253.91	0.640 9	1.000 2	0.800 0	0.200 0	0.266 7	297.68	0.569 0

标准不确定度：$u(m_1)=0.000\ 1$ mol·kg^{-1}，$u(m_2)=0.000\ 1$ mol·kg^{-1}，$u(T)=0.05$ K，$u(E_b)=0.055\ 7$ mV，$u(\gamma_{\pm KBr})=0.023\ 1$.

表 6　KBr – K_2SO_4 – H_2O 混盐溶液中 Pitzer 模型混合离子作用参数

Table 6　The Pitzer model ion interaction parameters of Pitzer model in KBr – K_2SO_4 – H_2O mixed salt solution

I/mol · kg^{-1}	θ_{Br,SO_4}	ψ_{K,Br,SO_4}	R^2	*ref*
0.010 0 ~ 1.000 0	0.029 40	–0.011 10	0.911 8	This work

根据表 5 中的数据,绘制出离子强度分数 y_b 与 KBr 的平均活度系数的自然对数 $\ln\gamma_{\pm KBr}$ 的关系图,如图 2 所示。当离子强度 I 一定,随着离子强度分数 y_b 增大,平均活度系数自然对数 $\ln\gamma_{\pm KBr}$ 逐渐减小,离子强度 I 小于 0.200 0 mol · kg^{-1}时,平均活度系数自然对数随着离子强度 I 的增大而减小的缓慢;离子强度 I 大于 0.200 0 mol · kg^{-1} 时,平均活度系数自然对数随着离子强度 I 的增大而减小的幅度增大。当离子强度分数 y_b 是个定值时,平均活度系数自然对数 $\ln\gamma_{\pm KBr}$ 随着离子强度 I 的增大而减小。

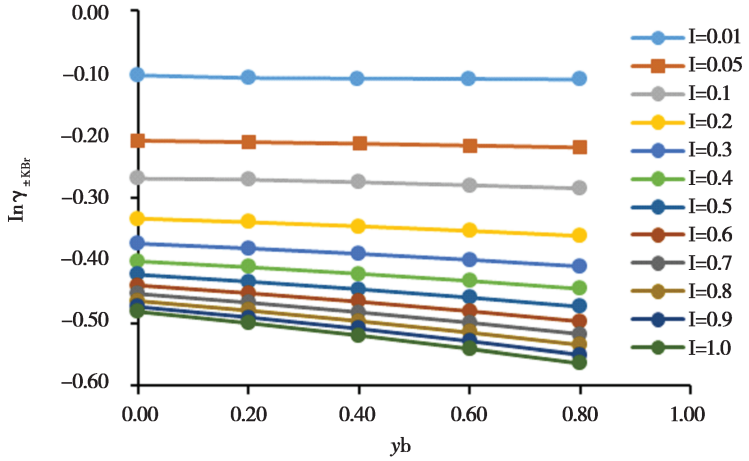

图 2　离子强度分数 y_b 与 $\ln\gamma_{\pm KBr}$ 关系图

Fig. 2　The relationship digram between $\gamma_{\pm KBr}$ and ionic strength fractions y_b

2.3　KBr – K_2SO_4 – H_2O 体系其他热力学性质

KBr – K_2SO_4 – H_2O 三元体系中 K_2SO_4 的平均活度系数 $\gamma_{\pm K_2SO_4}$,渗透系数 Φ,水活度 a_w,超额吉布斯自由能 G^E 的有关 Pitzer 模型的计算公式可见文献报道[13,14],计算得到的各参数值列于表 7。

表 7　混盐溶液中 K_2SO_4 的平均活度系数 $\gamma_{\pm K_2SO_4}$,渗透系数 Φ,水活度 a_w,超额吉布斯自由能 G^E

Table 7　The mean activity coefficients $\gamma_{\pm K_2SO_4}$ of K_2SO_4, osmotic coefficient Φ, water activity a_w, excess Gibbs free energy G^E in mixed solution

I / mol·kg^{-1}	y_b	$\gamma_{\pm K_2SO_4}$	Φ	a_w	G^E/ KJ·mol^{-1}	I / mol·kg^{-1}	y_b	$\gamma_{\pm K_2SO_4}$	Φ	a_w	G^E/ KJ·mol^{-1}
0.010 0	0.000 0	0.799 1	0.966 5	0.999 7	–0.003 9	0.500 0	0.000 0	0.370 5	0.907 7	0.983 7	–0.873 0
0.010 0	0.200 1	0.800 6	0.962 2	0.999 7	–0.003 9	0.500 0	0.200 0	0.372 9	0.886 8	0.985 7	–0.908 4
0.010 0	0.396 9	0.801 6	0.957 1	0.999 7	–0.004 0	0.500 0	0.400 0	0.374 4	0.862 7	0.987 6	–0.936 4
0.009 9	0.599 3	0.802 7	0.950 6	0.999 8	–0.003 9	0.500 0	0.600 0	0.374 9	0.834 0	0.989 5	–0.956 8
0.009 9	0.799 7	0.803 7	0.942 4	0.999 8	–0.003 9	0.499 9	0.800 0	0.374 4	0.798 4	0.991 4	–0.969 7

续表7：

I / mol·kg^{-1}	y_b	$\gamma_{\pm K_2SO_4}$	Φ	a_w	G^E / KJ·mol^{-1}	I / mol·kg^{-1}	y_b	$\gamma_{\pm K_2SO_4}$	Φ	a_w	G^E / KJ·mol^{-1}
0.050 0	0.000 0	0.640 5	0.940 0	0.998 3	−0.039 1	0.600 0	0.000 0	0.351 0	0.907 6	0.980 5	−1.101 1
0.050 0	0.200 3	0.642 5	0.931 2	0.998 5	−0.039 8	0.600 0	0.200 0	0.353 3	0.885 2	0.982 9	−1.149 6
0.050 0	0.401 3	0.644 2	0.920 8	0.998 7	−0.040 3	0.599 9	0.399 9	0.354 6	0.859 5	0.985 2	−1.187 8
0.050 0	0.599 9	0.645 5	0.908 3	0.998 9	−0.040 5	0.600 1	0.600 1	0.354 9	0.828 9	0.987 5	−1.216 7
0.050 0	0.800 3	0.646 4	0.892 1	0.999 0	−0.040 6	0.600 0	0.799 9	0.354 3	0.791 1	0.989 8	−1.235 1
0.100 0	0.000 0	0.558 9	0.927 2	0.996 7	−0.102 6	0.699 9	0.000 0	0.335 0	0.908 1	0.977 3	−1.337 1
0.100 1	0.200 3	0.561 3	0.915 7	0.997 0	−0.104 9	0.699 9	0.200 0	0.337 2	0.884 3	0.980 1	−1.400 2
0.100 0	0.399 9	0.563 3	0.902 3	0.997 4	−0.106 4	0.700 0	0.400 0	0.338 4	0.857 0	0.982 8	−1.450 7
0.100 1	0.600 3	0.564 4	0.885 7	0.997 8	−0.107 6	0.700 0	0.600 0	0.338 5	0.824 8	0.985 5	−1.488 4
0.100 0	0.800 2	0.565 2	0.864 9	0.998 1	−0.107 9	0.700 0	0.800 0	0.337 7	0.785 0	0.988 2	−1.513 6
0.200 0	0.000 0	0.475 5	0.915 9	0.993 4	−0.262 8	0.800 0	0.000 0	0.321 5	0.909 0	0.974 1	−1.579 9
0.200 0	0.199 7	0.478 1	0.901 1	0.994 2	−0.270 1	0.800 0	0.200 0	0.323 6	0.883 9	0.977 3	−1.659 3
0.199 9	0.399 8	0.480 0	0.883 7	0.994 9	−0.275 6	0.800 1	0.400 1	0.324 6	0.855 2	0.980 4	−1.723 3
0.200 0	0.600 2	0.481 1	0.862 6	0.995 7	−0.279 5	0.800 0	0.600 0	0.324 6	0.821 4	0.983 5	−1.771 0
0.199 9	0.799 9	0.481 5	0.836 2	0.996 4	−0.281 4	0.800 0	0.800 0	0.323 6	0.779 8	0.986 6	−1.803 5
0.300 0	0.000 0	0.427 9	0.911 0	0.990 2	−0.450 0	0.900 0	0.000 0	0.309 9	0.910 3	0.970 9	−1.828 1
0.300 0	0.200 0	0.430 4	0.893 7	0.991 3	−0.464 8	0.900 0	0.200 0	0.311 9	0.883 9	0.974 5	−1.925 4
0.300 0	0.400 0	0.432 2	0.873 7	0.992 5	−0.476 2	0.899 8	0.400 0	0.312 8	0.853 8	0.978 1	−2.003 1
0.300 0	0.600 1	0.433 0	0.849 5	0.993 6	−0.484 3	0.900 0	0.600 0	0.312 6	0.818 6	0.981 6	−2.063 1
0.300 0	0.800 0	0.433 1	0.819 3	0.994 7	−0.488 9	0.900 0	0.800 0	0.311 4	0.775 3	0.985 0	−2.104 0
0.400 0	0.000 0	0.395 1	0.908 6	0.987 0	−0.655 1	0.999 9	0.000 0	0.299 8	0.911 8	0.967 6	−2.080 7
0.399 9	0.199 9	0.397 6	0.889 5	0.988 5	−0.679 0	1.000 0	0.200 0	0.301 6	0.884 2	0.971 7	−2.197 6
0.400 0	0.400 0	0.399 2	0.867 2	0.990 0	−0.698 1	1.000 0	0.400 0	0.302 4	0.852 8	0.975 7	−2.291 6
0.399 9	0.600 0	0.399 9	0.840 6	0.991 5	−0.711 5	0.999 9	0.600 0	0.302 1	0.816 2	0.979 6	−2.363 3
0.400 0	0.800 0	0.399 7	0.807 4	0.993 0	−0.719 9	1.000 2	0.800 0	0.300 7	0.771 3	0.983 4	−2.414 0

根据表7中的数据，分别绘制混盐溶液中K_2SO_4的平均活度系数$\gamma_{\pm K_2SO_4}$，渗透系数Φ，水活度a_w，超额吉布斯自由能G^E与离子强度I的关系图，如图3所示。

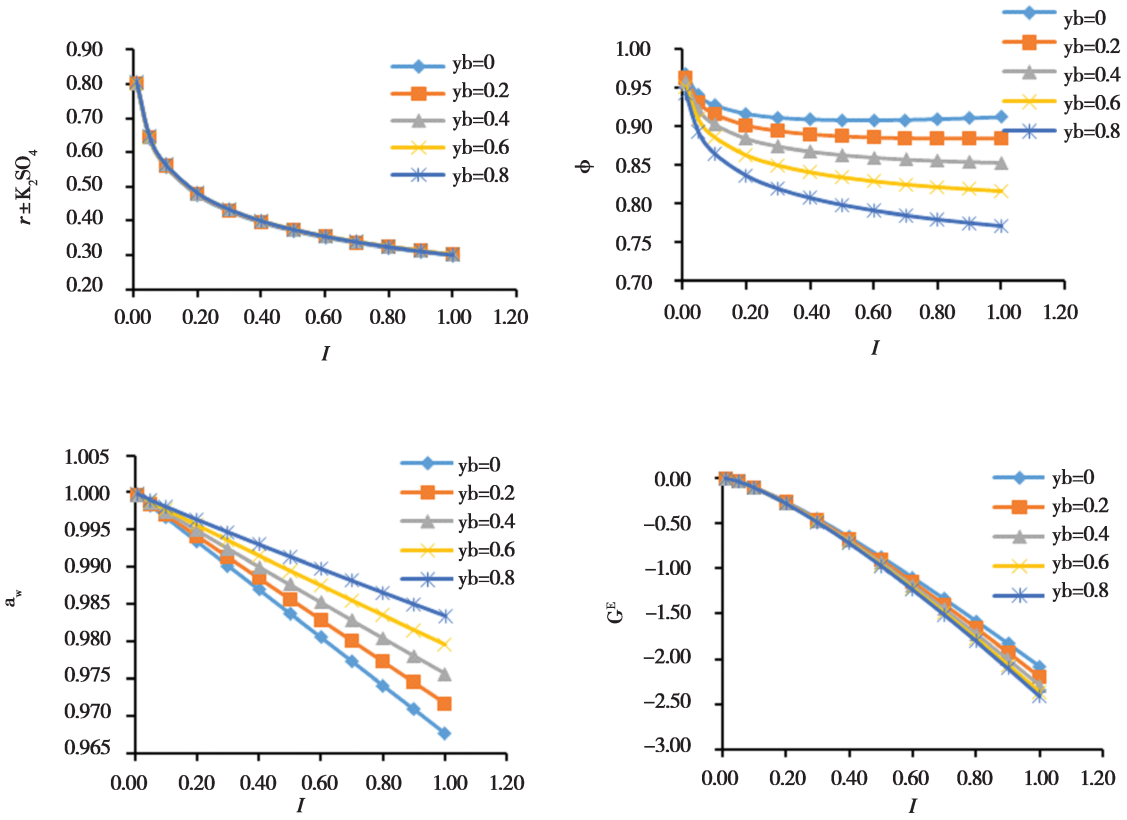

图 3　318.15 K 下 KBr－K_2SO_4－H_2O 体系中不同 y_b 下 $\gamma_{\pm K_2SO_4}$, Φ, a_w, G^E 与 I 关系图

Fig. 3　Relationship diaeram between $\gamma_{\pm K_2SO_4}$, Φ, a_w, G^E and I of KBr－K_2SO_4－H_2O system in different y_b at 318.15 K

从图 4 中可以看出,当离子强度 I 一定,K_2SO_4平均活度系 $\gamma_{\pm K_2SO_4}$随着离子强度分数 y_b增加而无明显变化,表明低浓度下 KBr 的含量变化对 K_2SO_4的平均活度影响不大。水活度 a_w和超额吉布斯自由能 G^E随着离子强度分数 y_b的增大而减小。在 y_b不变的条件下,混盐溶液中 K_2SO_4的平均活度系数,渗透系数 Φ,水活度 a_w和超额吉布斯自由能 G^E随着 I 值的增大而减小。结果表明随着溶液离子强度的增大,离子间的缔合作用增强,溶剂化作用增强,降低了 K_2SO_4的有效浓度,所以 K_2SO_4的平均活度系数 $\gamma_{\pm K_2SO_4}$,渗透系数 Φ,水活度 a_w都在减小。

2.4　KBr－K_2SO_4－H_2O 三元体系 318.15 K 下溶解度理论预测

三元体系 KBr－K_2SO_4－H_2O 在 318.15 K 温度条件下的理论计算所需的 Pitzer 模型单盐参数已见报道,见表 3;该体系所需的混合离子相互作用参数在本文中通过线性回归拟合得到 θ_{Br,SO_4}和 ψ_{K,Br,SO_4},于表 6 给出;计算所需的各盐的溶解平衡常数(ln$K$),本文通过文献中给出的温度关联式获得,见表 8。应用粒子群优化算法和 Pitzer 模型编写了相应的溶解度计算程序,三元体系 KBr－K_2SO_4－H_2O 溶解度计算结果在表 9 中给出,并绘制出相应的计算相图,见图 5。

表 8　KBr－K_2SO_4－H_2O 体系计算所需的各盐溶解平衡常数

Table 8　Single salt dissolution equilibrium constants of KBr－K_2SO_4－H_2O system

物质	T/K	ln$K$	参考文献
KBr	318.15 K	3.008 0	[16]
K_2SO_4	318.15 K	－3.670 0	[17]

表9 $KBr-K_2SO_4-H_2O$ 体系318.15 K时溶解度计算结果

Table 9 Calculated solubilities of salts in $KBr-K_2SO_4-H_2O$ system at 318.15 K

NO.	液相组成 M(mol·kg^{-1})		液相组成 $100\cdot w$(b)		平衡固相
	M(KBr)	$M(K_2SO_4)$	w(KBr)	$w(K_2SO_4)$	
1, E_1	0.000 0	0.893 7	0.00	13.48	K_2SO_4
2	1.000 0	0.571 7	9.77	8.18	K_2SO_4
3	1.500 0	0.465 6	14.17	6.44	K_2SO_4
4	2.000 0	0.387 9	18.23	5.18	K_2SO_4
5	3.000 0	0.288 6	25.37	3.57	K_2SO_4
6	4.000 0	0.233 3	31.38	2.68	K_2SO_4
7	5.000 0	0.203 5	36.49	2.17	K_2SO_4
8	6.000 0	0.190 8	40.86	1.90	K_2SO_4
9, D_1	6.491 8	0.188 3	42.79	1.82	$KBr+K_2SO_4$
10	6.580 9	0.100 0	43.49	0.97	KBr
11	6.581 5	0.050 0	43.71	0.49	KBr
12, F_1	6.583 2	0.000 0	43.93	0.00	KBr

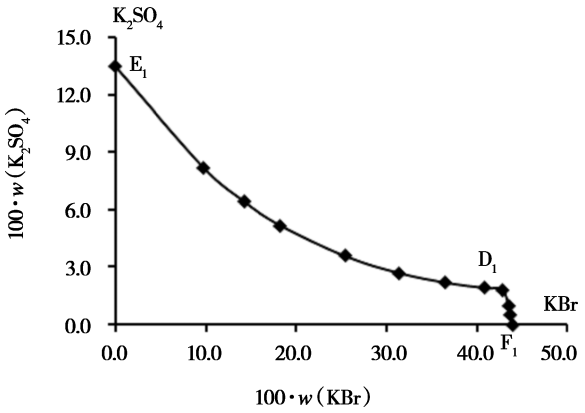

图4 $KBr-K_2SO_4-H_2O$ 三元体系318.15 K时计算相图

Fig. 4 Calculated phase diagram of $KBr-K_2SO_4-H_2O$ ternary system at 318.15 K

从图4可知三元体系 $KBr-K_2SO_4-H_2O$ 在318.15 K时的平衡相图中有一个共饱和点为 D_1，两条等温溶解度曲线为 E_1D_1 和 D_1F_1。共饱和点处的平衡固相为KBr和 K_2SO_4。

$KBr-K_2SO_4-H_2O$ 三元体系在较宽的温度范围内的相平衡已被文献报道过。为了验证 $KBr-K_2SO_4-H_2O$ 体系在318.15 K下的溶解度计算结果的可靠性，我们选取 $KBr-K_2SO_4-H_2O$ 体系在298.15 K、348.15 K和373.15 K条件下已报道的共饱和点处数据与在318.15 K计算得到的共饱和点数据比较。比较结果列于表10。

表10 不同温度下 $KBr-K_2SO_4-H_2O$ 三元体系共饱和点的溶解度

Table 10 Solubilities of salts in invariant points of the ternary system $KBr-K_2SO_4-H_2O$ at different temperatures

T/K	液相组成		平衡固相	参考文献
	w(KBr)	$w(K_2SO_4)$		
298.15 K	39.20	1.11	$KBr+K_2SO_4$	[18]
318.15 K	42.79	1.82	$KBr+K_2SO_4$	This work
348.15 K	46.75	1.62	$KBr+K_2SO_4$	[19]
373.15 K	49.98	0.34	$KBr+K_2SO_4$	[20]

由表 10 可以知道,在 298.15 K ~ 373.15 K 的温度范围内,KBr－K_2SO_4－H_2O 三元体系在共饱和点处的平衡固相为 K_2SO_4 和 KBr。比较结果表明,计算所得的 KBr－K_2SO_4－H_2O 体系在 318.15 K 时的溶解度变化趋势和其他温度一致,即随着温度 T 的升高,KBr 的溶解度明显增加,由于 KBr 对 K_2SO_4 的盐析作用,共饱点处 K_2SO_4 的溶解度较小,且受温度影响不大。比较结果表明,拟合的离子相互作用参数 θ_{Br,SO_4} 和 ψ_{K,Br,SO_4} 可用于计算 KBr－K_2SO_4－H_2O 三元体系的热力学参数和溶解度预测。

3　结　论

在盐湖和地下卤水资源的分离提纯过程中需要依据相图作为指导,而对一些未用实验测定的体系可通过离子相互作用参数及 Pitzer 模型进行相图的预测和计算,为卤水资源的开发奠定了理论基础。本论文应用电动势法研究了 318.15 K 下三元体系 KBr－K_2SO_4－H_2O 的混盐溶液中 KBr 的平均活度系数。实验结果表明,当离子强度 I 一定,随着离子强度分数 y_b 增大,KBr 的平均活度系数逐渐减小,当离子强度分数 y_b 是个定值时,KBr 的平均活度系数随着离子强度 I 的增大而减小。利用实验测得的平均活度系数和多元线性回归方法,拟合了 Pizer 混合离子的相互作用参数。根据 Pitzer 方程和拟合的参数,计算了 KBr－K_2SO_4－H_2O 体系在 318.15 K 时 K_2SO_4 的平均活度系数、水活度 a_w、渗透系数 Φ、超额吉布斯自由能 G^E 和溶解度数据。当离子强度 I 一定,K_2SO_4 的平均活度系随着离子强度分数 y_b 增加而无明显变化,表明低浓度下 KBr 的含量变化对 K_2SO_4 的平均活度影响不大。并应用 Pitzer 模型理论预测了该三元体系的溶解度数据,绘制了相应的计算相图。结果表明,拟合的参数和 Pitzer 模型能够进行有关含溴硫体系热力学性质的计算和相平衡的预测。研究结果为卤水资源中溴钾的开发利用提供了基础热力学数据。

参考文献:

[1] 黄子卿. 电解质溶液—Debye-Hückel 理论的进展[J]. 化学通报,1980,(5):1－9.

[2] 张妍,ZENG Y,李志宝,等. 电解质溶液化学模型理论最新进展及应用举例[J]. 沈阳化工大学学报,2017,31(1):8.

[3] Pitzer K S,Mayorga G. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent[J]. The Journal of Physical Chemistry,1973,77(19):2300－2308.

[4] Pitzer K S,Mayorga G. Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2－2 electrolytes[J]. Journal of Solution Chemistry,1974,3(7):539－546.

[5] Pitzer K S,Peterson J R,Silvester L F. Thermodynamics of electrolytes. IX. Rare earth chlorides,nitrates,and perchlorates[J]. Journal of Solution Chemistry,1978,7(1):45－56.

[6] Ghalami-Choobar B,Moghimi M,Mahmoodi N,*et al*. Potentiometric determination of the thermodynamic properties for the ternary system(KCl－KNO_3－H_2O) at T = 298.15 K[J]. Journal of Chemical Thermodynamics,2010,42(4):454－461.

[7] Dinane A. Thermodynamic properties of aqueous mixtures LiCl－KCl－NH_4Cl－H_2O. Water activity and osmotic and activity coefficients at 298.15 K[J]. Journal of Chemical & Engineering Data,2009,54(2):574－580.

[8] Christov C. An Isopiestic Study of Aqueous NaBr and KBr at 323 K Chemical Equilibrium Model of Solution Behavior and Solubility in the $Na^+//Br^-$－H_2O,$K^+//Br^-$－H_2O and Na^+,$K^+//Br^-$－H_2O Systems to High Concentration and Temperature[J]. Geochimica et. Cosmochimia Acta. 2007,71(14):3357－3569.

[9] 季明,游效曾,傅献彩. 四元体系 HCl－MClm－MCln－H_2O 中盐酸的活度系数Ⅱ. HCl－KCl－$BaCl_2$－H_2O 体系[J]. 物理化学学报,1985,1(4):365－369.

[10] 胡斌,高丹丹,姚燕,等. 298.15 K 下 KCl－RbCl－H_2O 体系热力学性质的等压研究[J]. 盐湖研究,2015,23(4):45－49.

[11] 宋彭生,姚燕,孙柏,等. Li^+,Na^+,K^+,Mg^{2+}/Cl^-,SO_4^{2-}－H_2O 体系 Pitzer 热力学模型[J]. 中国科学:化学,2010,40(9):1286－1296.

[12] Zhong S Y ,Sang S H ,Zhang J J,*et al*. Mean Activity Coefficients of KBr in KBr－$K_2B_4O_7$－H_2O Ternary System at 298.15 K Determined by the Electromotive Force Method[J]. Journal of Chemical & Engineering Data,2014,59(2):455－460.

[13] Zhang J J,Sang S H,Zhong S Y. Mean Activity Coefficients of KBr in the KBr－K_2SO_4－H_2O Ternary System at 298.15 K by an Electromotive Force Method[J]. Journal of Chemical & Engineering Data,2012,57(10):2677－2680.

[14] Ge Q,Wu Z Z,Sang S H,*et al*. Mean Activity Coefficients of KCl in KCl－$SrCl_2$－H_2O Ternary System at 288.15 K Determined by EMF Method[J]. The Journal of Physical Chemistry A,2020,124(1):215－223.

[15] Archer D G,Wang P. The Dielectric Constant of Water and Debye-Hückel Limiting Law Slopes[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data,1990,19(2):371－411.

[16] Christov C . An isopiestic study of aqueous NaBr and KBr at 50 ℃: Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the NaBr – H_2O, KBr – H_2O and Na – K – Br – H_2O systems to high concentration and temperature [J]. Geochimica & Cosmochimica Acta, 2007, 71 (14): 3557 – 3569.

[17] Greenberg Jerry P. Møller Nancy. The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na – K – Ca – Cl – SO4 – H_2O system to high concentration from 0 to 25 ℃ [J]. Geochimica & Cosmochimica Acta, 1989, 53(10): 2503 – 2518.

[18] Silcock H L. Solubilities of inorganic and organic compounds [M]. Oxford: Pergamon Press, 1979.

[19] Sang S H, Cui R Z, Wang P, Znang K J. Solid-liquid Equilibria for the System KBr – K_2SO_4 – H_2O at 348 K[C]. 12th International Salt Lake Conference, 2014, 88: 366.

[20] Lu Q F, Sang S H, Zhang H, Li T. Phase equilibrium of ternary system of KBr – K_2SO_4 – H_2O at 373 K[J]. Inorganic Salt Industry, 2015, 47: 13 – 15.

Thermodynamic Properties and Phase Equilibrium Prediction of KBr – K_2SO_4 – H_2O System at 318.15 K

FU Yang-xiao[1], SANG Shi-hua[1*], CUI Rui-zhi[2]

(1. *College of Materials, Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu*, 610059, *China*; 2. *Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining*, 810008, *China*)

Abstract: In this work, the thermodynamic properties of ternary system KBr – K_2SO_4 – H_2O at 318.15 K were studied by cell potential method. First, the cell potential values of KBr in KBr – H_2O single salt system were measured, the electrode response slope k and the electrode constant E^0 were fitted with linear regression, and the results showed that the selective electrode used in the experiment has good Nernst response. Then, the mean activity coefficients of KBr in ternary system KBr – K_2SO_4 – H_2O at 318.15 K was studied, the relationship diagram between ionic strength I, ionic strength fraction y_b and the mean activity coefficients of KBr was drawn. According to the diagram, when ionic strength I is constant, the mean activity coefficients of KBr gradually decreases with the increasing of ionic strength fraction y_b, and the trend of decreasing becomes larger and larger. When the ionic strength fraction y_b is a constant value, the mean activity coefficients of KBr decreases with the increase of ionic strength I. The Pitzer mixed ion interaction parameters θ_{Br,SO_4} and ψ_{K,Br,SO_4} at this temperature were obtained by using activity coefficient data and multiple linear regression, furthermore, the mean activity coefficients of K_2SO_4, permeability coefficient Φ, water activity a_w and excess Gibbs free energy G^E in the system were also calculated. And then, the solubility data of the ternary system KBr – K_2SO_4 – H_2O at 318.15 K were predicted calculated by using the fitted Pitzer mixed ion interaction parameters fitted in this work and Pitzer model, The calculated results were compared with the solubility data at the invariant point of KBr – K_2SO_4 – H_2O ternary system reported at different temperatures. The results show that the calculated results are reliable. The fitted ionic interaction parameters have good accuracy and can be used to calculate the thermodynamic parameters and predict the solubility of related systems.

Key words: Cell potential method; Activity coefficient; Pitzer model; Solubility; Potassium bromide; Potassium sulfate