

DOI:10.12119/j. yhyj. 202204009

四元体系 $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 在 298.15 K 的 Pitzer 模型研究

王梓权¹, 孙帅琦¹, 庄立伟¹, 李 丹¹, 孟令宗^{1,*}, 郭亚飞², 邓天龙²

(1. 临沂大学化学化工学院, 山东 临沂 276000; 2. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘 要:在 Pitzer 电解质溶液理论的基础上采用两种模型计算了 $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系及其子体系的溶解度。模型 I 假设溶液中只有一种硼物种 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, 模型 II 假设溶液中有 4 种硼物种, 分别对应于 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 。模型 I 与模型 II 的溶解度计算结果接近, 且与实验值吻合较好。采用模型 II 计算了上述体系溶液中的硼物种和 OH^- 的浓度。各硼物种的浓度主要受溶液中总硼浓度的影响, 而很少受 KCl 和 K_2SO_4 的影响。计算结果说明在计算偏硼酸钾溶液体系溶解度时, 可近似认为溶液中硼物种只有 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 。模型 II 可用于计算含偏硼酸钾体系的 pH 值。本文的计算结果可为复杂偏硼酸钾体系模型的构建提供理论基础。

关键词:溶解度; 硼物种; 偏硼酸钾; Pitzer 化学模型; 固液相平衡

中图分类号: O642

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2022)04-0102-08

我国富含硼、钾等盐湖卤水资源丰富^[1], 其主要分布在青海柴达木盆地。硼资源、钾盐资源目前已经成为十分重要的战略资源。钾盐主要用于制造工业用钾化合物和钾肥, 如印刷、电池、冶金工业等。硼资源自古以来都是非常重要的资源, 广泛用于玻璃工业及尖端科技领域和军工领域^[1]。硼在自然界中主要以硼酸盐为主。硼酸盐水溶液中的硼种类较多, 其水解聚合行为十分复杂, 目前已知在硼酸盐水溶液中至少存在 6 种硼物种, 分别为 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ ^[2-6]。根据实验测得的溶液的 pH 数据, 结合各硼物种之间的平衡常数, 可以计算不同硼酸盐溶液中各种硼物种的浓度。在计算中, 硼离子的活度系数被认为是 1.0, 如果溶液中硼物种的浓度过高, 这可能会导致一定误差^[2-5]。在总硼浓度较低时, 硼物种在水溶液中主要以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形式存在, 随着溶液中总硼浓度的增加, 硼原子可以与 3 个或 4 个氧原子配

位, 这使得存在多种硼物种的理论结构^[7-9]。

近年来, 许多学者对含不同硼酸盐的卤水体系在不同温度下的相平衡进行了大量的研究, 但对不同硼酸盐体系中硼物种的分布研究较少。四元体系 $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 是复杂盐湖卤水硼酸盐体系的重要的子体系, 针对该四元体系及其子体系的相平衡及物种分布已有大量的研究。O. KROL 等^[10]研究了 $\text{KBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 的溶解度和相关平衡; Sun 等^[11]采用等温溶解平衡和湿残留固相方法构建了三元体系 ($\text{KCl} + \text{KBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) 在 298.15 K 和 323.15 K 下的相图, 并绘制了物化性质图; Yuan 等^[12]采用等温溶解法研究了三元体系 ($\text{KBO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) 在 288.15 K、308.15 K 和 0.1 MPa 下的固液相平衡; Gu 等^[13]采用等温溶解平衡法测定四元体系 $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 在 298.15 K 的溶解度、密度和折射率, 在上述偏硼酸钾体系中, 未形成复盐和固溶体, 是简单的卤水体系; Zhu 等^[14]研究了 $\text{KBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系溶液中物种分布, 发现该体系中硼物种

收稿日期: 2022-09-02; 修回日期: 2022-10-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1507112); 山东省自然科学基金项目(ZR2020MB051)

作者简介: 王梓权(1998-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为卤水体系相图及其应用。

通信作者: 孟令宗(1981-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为溶液热力学。Email: menglingzong@lyu.edu.cn

主要以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形式存在,该体系 298.15 K 溶液中 pH 可达到 13.64, OH^- 离子浓度较高, OH^- 主要为 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 水解得到,溶液中存在其它硼物种。

Pitzer 电解质溶液理论和 Harvie - Weare (HW) 公式^[10-11] 已被广泛用于含硼酸盐的盐水体系的溶解度计算^[9,17,18]。孟令宗等^[19,20] 采用 Pitzer 模型计算了 $\text{NaCl}-\text{NaBO}_2-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系溶解度, Pitzer 模型计算结果与实验值吻合较好,模型构建可靠准确。298.15 K 下四元体系 $\text{KCl}-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度却未见报道,而本文通过构建 Pitzer 模型来计算 $\text{KCl}-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 四元体系及其子体系在 298.15 K 下溶解度、溶液中硼物种和 pH 值,研究结果可为盐湖复杂含硼卤水体系热力学模型的构建提供基础。

1 理论计算部分

1.1 模型计算与方法

Pitzer 热力学模型被广泛用于电解质溶液的溶解度、渗透系数、离子活度系数和其他热力学性质的计算^[13,21-23]。Pitzer 热力学模型结合体系中单盐参数($\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ 和 C^ϕ) 和混合作用参数($\theta_{c'c}$ 和 $\Psi_{cc'a}$) 以及平衡固相的溶解平衡常数(K_{sp}) 对溶液的热力学性质进行计算,主要计算公式如(1) - (5)所示:

$$\begin{aligned} (\phi - 1) = & (2/\sum_i m_i) \left[-A^\phi I^{3/2}/(1 + bI^{1/2}) \right. \\ & + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca}) \\ & + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} (\Phi_{cc'}^\phi + \sum_a m_a \Psi_{cc'a}) \\ & + \sum_{a'} \sum_{a''} m_a m_{a'} (\Phi_{aa'}^\phi + \sum_c m_c \Psi_{caa'}) \left. \right] \\ & + \sum_n \sum_c m_n m_c \lambda_{nc} + \sum_n \sum_a m_n m_a \lambda_{na} \\ & + \sum_n \sum_c \sum_a m_n m_c m_a \zeta_{nc} a; \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M = & z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) \\ & + \sum_c m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \Psi_{Mc'a}) \\ & + \sum_{a'} \sum_{a''} m_a m_{a'} \Psi_{Ma'a''} + z_M \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \\ & + \sum_n m_n (2\lambda_{nM}) + \sum_n \sum_a m_n m_a \zeta_{naM}; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_X = & z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) \\ & + \sum_a m_a (2\Phi_{Xa} + \sum_c m_c \Psi_{cX'a}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \Psi_{cc'X} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \\ & + \sum_n m_n (2\lambda_{nX}) + \sum_n \sum_a m_n m_a \zeta_{ncX}; \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_N = & \sum_c m_c (2\lambda_{Nc}) + \sum_a m_a (2\lambda_{Na}) \\ & + \sum_c \sum_a m_c m_a \zeta_{Nca}; \end{aligned} \quad (4)$$

$$\ln \alpha_w = -\phi(M_w/1000) \sum m_i. \quad (5)$$

在上述公式中, A^ϕ 代表德拜 - 休克尔参数。

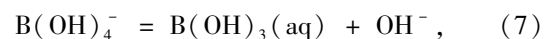
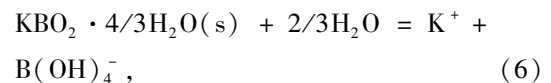
下标 M 、 c 、 c' 和 X 、 α 、 α' 分别表示溶液中不同的阳离子和阴离子,下标 N 表示溶液中中性分子。符号 m_c 和 Z_c 是阳离子 c 的质量摩尔浓度和电荷。 λ_{Nc} 、 λ_{Na} 和 ζ_{Nca} 代表阳离子、阴离子、离子物质和中性分子之间的相互作用。在式(5)中 α_w 和 M_w 分别代表水的活度和摩尔质量($\text{mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$)。

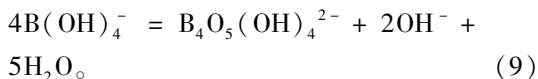
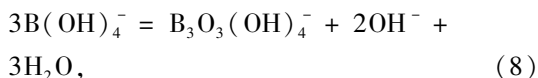
结合电荷守恒方程和物质守恒方程,可以利用上述公式,结合相关 Pitzer 参数和各硼物种的标准生成 Gibbs 自由能(以 μ_0/RT 表示),计算 $\text{KCl}-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系及其子体系中不同硼物种的平衡组成和溶解度。

1.2 Pitzer 热力学模型参数化

卤水体系的溶解度可以用 Pitzer 参数和平衡固相的溶解平衡常数(K_{sp}) 来计算。采用简单的 Pitzer 模型(模型 I),假定溶液中只存在一种硼物种 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 对该四元体系及其子体系进行了计算。根据文献^[14] KBO_2 体系溶液 pH 可达 13.64, OH^- 离子浓度较高,因此,偏硼酸锂体系溶液中 OH^- 不能忽略。本文考虑了溶液中的离子 K^+ 、 OH^- 、 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$, 基于 Pitzer 模型进行了该四元体系及其子体系的计算(模型 II)。由于缺乏 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 的参数,因此计算中未提及 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 。从 Felmy 和 Weare 报道的文献中^[8] 可获得 $\text{KCl}-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 及其子系统在 298.15 K 下的 Pitzer 参数,缺少的 Pitzer 混合离子的离子相互作用参数被认为是零。

以模型 II 为例, $\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 固液平衡体系溶液中存在的平衡关系式如(6) ~ (9) 所示为





$\text{KBO}_2 \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$ 的平衡常数在一定温度和压力下是常数,关系式 (6) ~ (9) 对应的平衡常数关系式如 (10) ~ (13) 所示,公式中 K_5 、 K_6 、 K_7 和 K_8 表示关系式 (6) ~ (9) 对应平衡常数。

$$K_5 = \frac{(m_{\text{K}^+} \times \gamma_{\text{K}^+}) \times (m_{\text{B}(\text{OH})_4^-} \times \gamma_{\text{B}(\text{OH})_4^-})}{a_w^{2/3}}, \quad (10)$$

$$K_6 = \frac{(m_{\text{B}(\text{OH})_3(\text{aq})} \times \gamma_{\text{B}(\text{OH})_3(\text{aq})})^3 \times (m_{\text{OH}^-} \times \gamma_{\text{OH}^-})}{(m_{\text{B}(\text{OH})_4^-} \times \gamma_{\text{B}(\text{OH})_4^-})}, \quad (11)$$

$$K_7 = \frac{(m_{\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-} \times \gamma_{\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-}) \times (m_{\text{OH}^-} \times \gamma_{\text{OH}^-})^2 \times a_w^3}{(m_{\text{B}(\text{OH})_4^-} \times \gamma_{\text{B}(\text{OH})_4^-})^3}, \quad (12)$$

$$K_8 = \frac{(m_{\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}} \times \gamma_{\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}}) \times (m_{\text{OH}^-} \times \gamma_{\text{OH}^-})^2 \times a_w^5}{(m_{\text{B}(\text{OH})_4^-} \times \gamma_{\text{B}(\text{OH})_4^-})^4}. \quad (13)$$

2 结果与分析

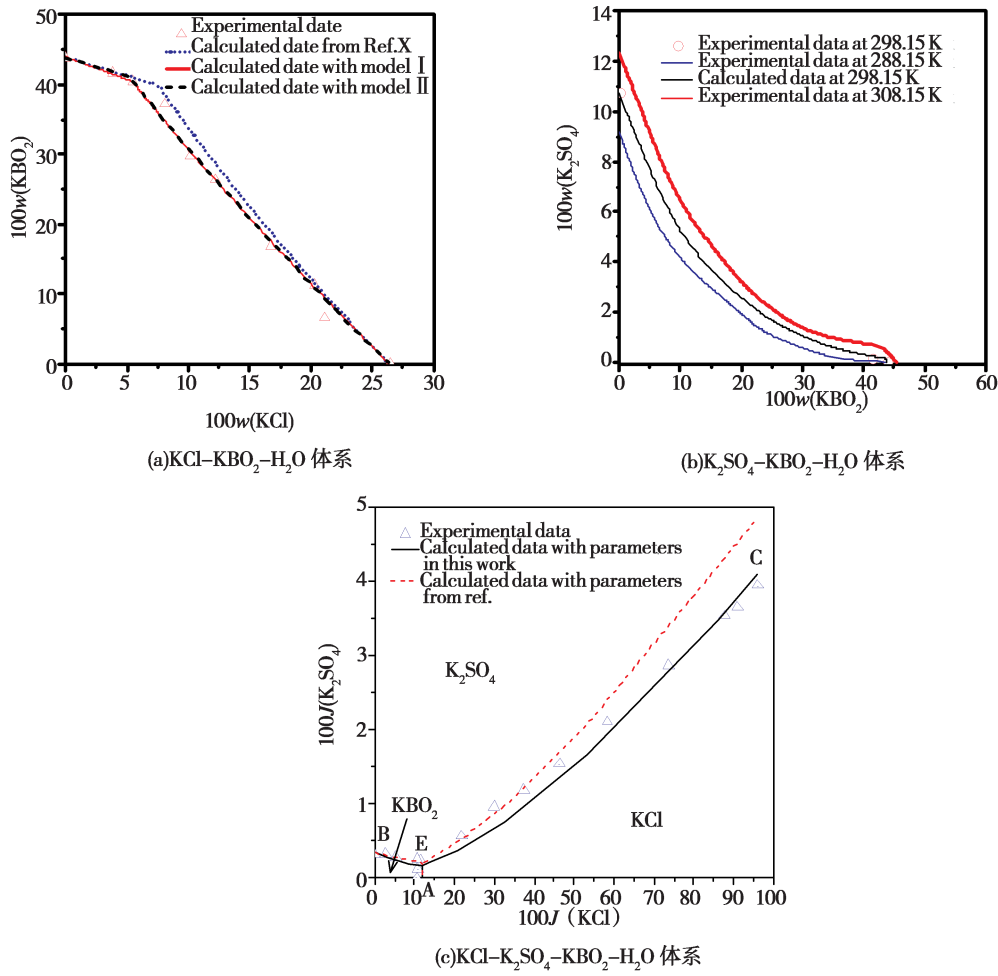
2.1 溶解度计算结果

$\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 三元体系 $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 的溶解度,在文献中已有报道^[23]。该体系属于简单共饱和体系。三元体系 $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 中只有一个共饱和点,且该三元体系无复盐和固溶体出现。采用模型 I 计算了该体系的溶解度,见图 1(a) 虚线所示,发现该体系的溶解度值于实验值差别较大,这主要是由于文献缺乏 Pitzer 三离子参数 $\psi(\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-})$ 引起的,

因此,采用该三元体系溶解度重新拟合了三离子参数为 $\psi(\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}) = 0.0021$ 。采用拟合后的参数,根据模型 I 和模型 II 理论分别计算了该体系的溶解度,并将计算结果与实验值进行比较,见图 1(a),发现采用模型 I 和模型 II 的计算结果与实验值较为吻合,且模型 I 和模型 II 的差别较小,说明该体系中硼物种主要是以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 形式存在的。

$\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 通过 Pitzer 模型 II 理论对该三元体系在 298.15 K 下的溶解度数据进行了计算。该体系在 298.15 K 下的实验溶解度未见报道,298.15 K 的计算溶解度曲线与 288.15 和 308.15 K 下实验溶解度曲线进行了对比,如图 1(b) 所示。图 1(b) 中,蓝色线和红色线分别是 288.15 和 308.15 K 下的三元体系 $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 的溶解度,黑色线是本文的计算溶解度曲线。由图 1(b) 可知,298.15 K 的计算值与其它两个温度下的实验值变化趋势一致,说明构建的 Pitzer 模型可以用于该三元体系溶解度的计算。

$\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 文献^[13] 中报道了四元体系 $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 的溶解度,该四元体系有一个共饱和点 E(KCl 、 K_2SO_4 和 KBO_2),存在 3 条溶解度曲线和 3 个结晶区,分别为 KCl 、 K_2SO_4 和 KBO_2 。采用模型 II 计算了四元体系 $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 在 298.15 K 的溶解度,见图 1(c) 虚线所示,发现溶解度的计算值与实验值差别较大,这个可能是 $\psi(\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}) = 0.0$ 导致,因此,本文调整了 $\psi(\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}) = 0.0075$,计算了该体系溶解度,见图 1(c) 实线。由图 1(c) 可知,采用 Pitzer 模型计算的溶解度数据与实验值比较吻合。文献^[13] 和文献^[11] 中边界点 (KCl 和 KBO_2 饱和) 差别较大,因此, $\text{KCl} + \text{KBO}_2$ 饱和线上的实验与计算溶解度差别较大。

图1 四元体系 $\text{KCl}-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 及其子体系实验与计算相图Fig. 1 Experimental and calculated phase diagrams for the system $\text{KCl}-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ and its subsystems

2.2 硼物种分布

由 Pitzer 模型计算了不同 KBO_2 体系溶液中不同硼物种的摩尔分数,4 种硼物种 (x_i) 的摩尔分数可以用公式(14)~(17)计算。

$$x_{\text{B}_4^{2-}} = \frac{4m_{\text{B}_4^{2-}}}{4m_{\text{B}_4^{2-}} + 3m_{\text{B}_3^-} + m_{\text{B}^-} + m_{\text{B}}}, \quad (14)$$

$$x_{\text{B}_3^-} = \frac{3m_{\text{B}_3^-}}{4m_{\text{B}_4^{2-}} + 3m_{\text{B}_3^-} + m_{\text{B}^-} + m_{\text{B}}}, \quad (15)$$

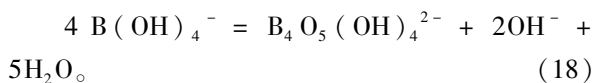
$$x_{\text{B}^-} = \frac{m_{\text{B}^-}}{4m_{\text{B}_4^{2-}} + 3m_{\text{B}_3^-} + m_{\text{B}^-} + m_{\text{B}}}, \quad (16)$$

$$x_{\text{B}} = \frac{m_{\text{B}}}{4m_{\text{B}_4^{2-}} + 3m_{\text{B}_3^-} + m_{\text{B}^-} + m_{\text{B}}}. \quad (17)$$

上述公式中, B_4^{2-} 、 B_3^- 、 B^- 和 B 分别表示 $\text{B}_4(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 和 B

($\text{OH})_3$, x 和 m 表示不同硼物种的摩尔分数和质量摩尔浓度 (mol/kg)。

$\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系 $\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系溶液中硼物种分布如图 2(a) 所示,该体系溶液中存在的主要的硼物种是 $\text{B}(\text{OH})_4^-$,其他的硼物种含量很少。其中 $x(\text{B}(\text{OH})_4^-)$ 随着 $m(\text{B})$ 的增加而降低。当 $m(\text{B})$ 大于 $10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,下降趋势趋于缓慢, $x(\text{B}(\text{OH})_4^-)$ 保持不小于 0.94。 $x(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-})$ 随着 $m(\text{B})$ 的增加而增加,不超过 0.056。 $x(\text{B}(\text{OH})_3)$ 和 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 随着 $m(\text{B})$ 的增加基本保持不变,低于 0.0002,在溶液中含量极低,可以忽略。本文的理论结算结果与文献^[14]研究结果接近。计算结果表明对于 $\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系,随着溶液中 $m(\text{B})$ 的增加,硼物种可能按方程式(18)发生以下反应,如



KCl - KBO₂ - H₂O 体系 三元体系 KCl - KBO₂ - H₂O 计算的不同硼物种的摩尔分数如图 2(b) 所示。由图 2(b) 中可知,在该体系中 $x(\text{B}(\text{OH})_4^-)$ 随着 $m(\text{B})$ 的增加而降低,在共饱点 E 处出现转折点,此时 $m(\text{B})$ 为 13.62 mol · kg⁻¹。当 $m(\text{B})$ 大于 13.62 mol · kg⁻¹ 之后, $x(\text{B}(\text{OH})_4^-)$ 先增加后下降,并且这一部分区域很小,其在溶液中的摩尔分数不低于 0.94。 $x(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-})$ 随着 $m(\text{B})$ 的增加而增加,在共饱点 E 处达到转折点,当 $m(\text{B})$ 大于 13.62 mol · kg⁻¹ 之后, $x(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-})$ 先下降后增加。溶液中 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 的浓度非常低,可以忽略不计。计算结果表明 KCl - KBO₂ - H₂O 体系溶液中的硼物种可以认为只有单一的硼物种 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 存在。图 2(a) 中 KBO₂ - H₂O 体系和图 2

(b) 中 KCl - KBO₂ - H₂O 体系中 4 种硼物种的分布几乎相同,因此,4 种硼物种的含量主要受溶液中总 $m(\text{B})$ 的影响,而受 $m(\text{Cl}^-)$ 的影响较小。该硼物种计算结果也可用于解释模型 I 和 II 的溶解度计算的一致性。

K₂SO₄ - KBO₂ - H₂O 体系 三元体系 KCl - KBO₂ - H₂O 计算的不同硼物种的摩尔分数如图 2(c) 所示。图 2(c) 中三元体系 K₂SO₄ - KBO₂ - H₂O 的 x_i 图也与图 2(a) 中系统 KBO₂ - H₂O 的 x_i 图相似,这表明 4 种硼物种的 x_i 主要受总 $m(\text{B})$ 的影响,受 $m(\text{SO}_4^{2-})$ 的影响较小。

KCl - K₂SO₄ - KBO₂ - H₂O 体系 三元体系 KCl - KBO₂ - H₂O 计算的不同硼物种的摩尔分数如图 2(d) 所示,其硼物种变化和图 2(b) 相似。图 2(b) 和图 2(d) 中 $x_i(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-})$ 在共饱点 E 处随着硼浓度的增加而先降低后增加,这可能是由于 $m(\text{Cl}^-)$ 增加的影响。然而,细微的差别

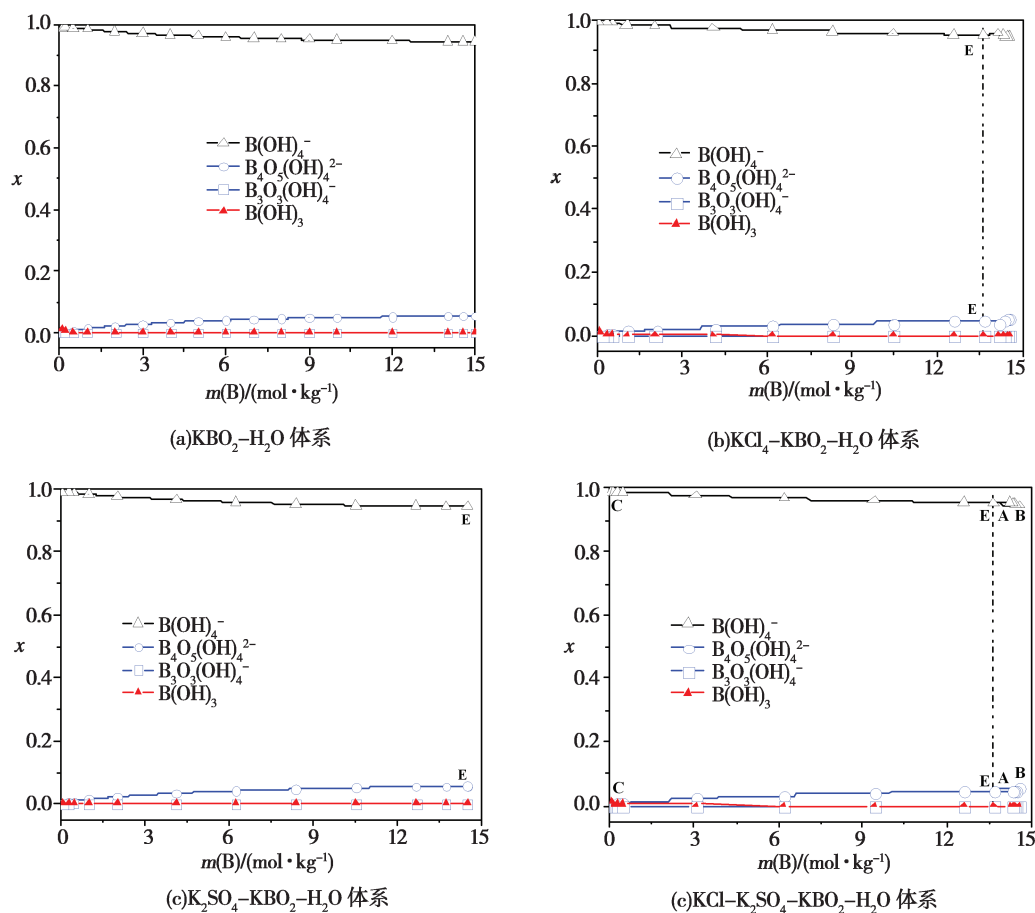


图 2 四元体系 KCl - K₂SO₄ - KBO₂ - H₂O 及其子体系溶液硼物种分布图

Fig. 2 Variation in the distribution of boron species with $m(\text{B})$ in the system KCl - K₂SO₄ - KBO₂ - H₂O and its subsystems

可以忽略不计。在 $\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KCl}-\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4-\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KCl}-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 四个体系中,硼物种分布图基本相同。计算结果表明,各硼物种的浓度主要受 $m(\text{B})$ 的影响,受 $m(\text{KCl})$ 和 $m(\text{K}_2\text{SO}_4)$ 的影响很小。因此,二元系 $\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 中的 x_i 图可以用来描述更复杂的含有 KBO_2 的系统中 x_i 的变化趋势。

2.3 pH 计算结果

采用模型 II 计算了 $\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KCl}-\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4-\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KCl}-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系液相的 pH 值。以 KBO_2 的质量分数(100w)或 KCl 的耶尼克指数(100J)为横坐标,以 pH 值为纵坐标作图 3。由图 3(a)可以看出, $\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系的实验 pH 值随着偏硼酸钾浓度升高而升高, pH 值的实验值与计算值相差较大,最大值相差 0.80。 $\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系 pH 值可达到 13.64 (偏硼酸钾浓度为 4.335 mol/L)^[14],

此时溶液中 OH^- 的浓度不能忽略,但采用 Pitzer 模型计算时,认为 OH^- 与各硼物种之间的参数是零,从而导致 pH 计算值与实验值相差较大。主要原因是采用 Pitzer 模型计算时,认为 OH^- 与各硼物种之间的参数是零,从而导致计算值与实验值相差较大。但实验与计算曲线变化趋势接近,考虑到实验误差,可以用该 Pitzer 模型描述该体系液相的 pH 值变化。 $\text{KCl}-\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4-\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KCl}-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系的实验 pH 未见文献报道,图(b)~(d)为计算的 pH 值。由图 3 可见,溶液的 pH 值主要是由于偏硼酸钾水解造成的。上述 4 个体系中,溶液中 OH^- 浓度与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 浓度比值小于 0.03 (计算值),相对于 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 而言,溶液中 OH^- 的浓度可以忽略,说明偏硼酸锂离子水解的比例很低。因此,计算偏硼酸钾溶液体系溶解度时,可近似认为溶液中硼物种只有 $\text{B}(\text{OH})_4^-$,且 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 不水解。

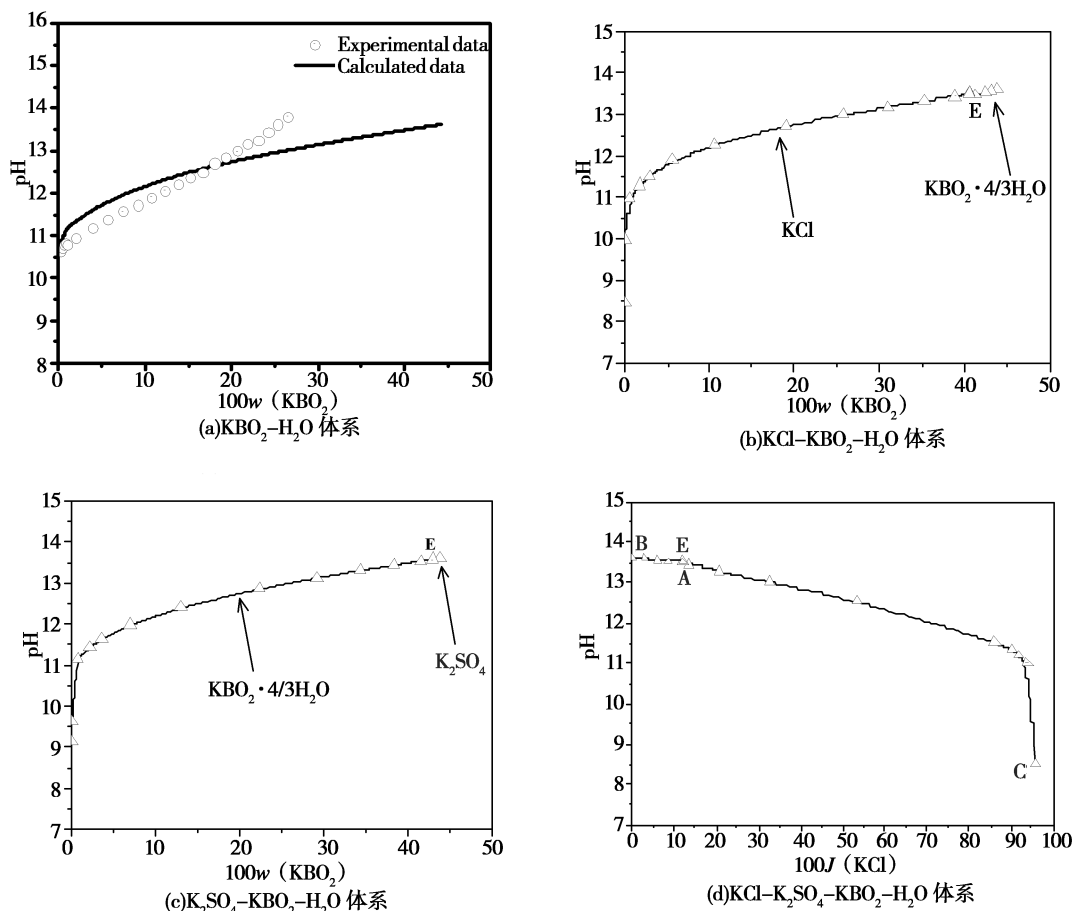


图 3 四元体系 $\text{KCl}-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 及其子体系 pH 组成图

Fig. 3 pH versus composition diagrams in the system $\text{KCl}-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{KBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ and its subsystems

3 结 论

本文在 Pitzer 电解质溶液理论的基础上采用两种模型计算了 $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系及其子体系的溶解度。模型 I 假设溶液中只有一种硼物种 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, 模型 II 假设溶液中有 4 种硼物种, 分别为 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 。采用模型 I 和 II 计算的溶解度接近, 且与实验值吻合较好, 证明本文构建的 Pitzer 模型可靠, 偏硼酸钾溶液中可认为只有一种硼物种。采用模型 II 计算了上述体系溶液中的硼物种和 OH^- 的浓度。各硼物种的浓度主要受溶液中总硼浓度的影响, 而很少受 KCl 和 K_2SO_4 的影响。计算结果说明在计算偏硼酸钾溶液体系溶解度时, 可近似认为溶液中硼物种只有 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, 且 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 不水解。模型 II 可用于含偏硼酸钾体系 pH 的计算, 计算结果可为复杂偏硼酸钾体系模型的构建提供理论基础。

参考文献:

- [1] 谭秀民, 张利珍, 张秀峰. 浅析我国盐湖资源的综合利用 [J]. 盐业与化工, 2012, 41(5): 5-7+10.
- [2] Zhou Y Q, Fang C H, Fang Y, *et al.* Polyborates in aqueous borate solution; A Raman and DFT theory investigation [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2011, 83: 82-87.
- [3] Ge H W, Fang C H, Fang Y, *et al.* Density, Electrical Conductivity, pH, and Polyborate Distribution of $\text{LiB}(\text{OH})_4$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4$, and $\text{LiB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4$ Solutions [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2014, 59: 4039-4048.
- [4] Zhou Y Q, Fang C H, Fang Y, *et al.* Volumetric and Transport Properties of Aqueous $\text{NaB}(\text{OH})_4$ Solutions [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2013, 21: 1048-1056.
- [5] Ge H W, Zhou Y Q, Liu H Y, *et al.* Molecular interactions in aqueous solutions of polyborates at different acidity based on the Raman spectroscopy data at 25 °C [J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2017, 91: 1925-1931.
- [6] Fang C H, Fang Y, Zhou Y Q, *et al.* Recent Progress on Structure of Aqueous Polyborate Solutions [J]. J. Salt Lake Res, 2019, 27: 11-40.
- [7] Wang P M, Kosinski J J, Lencka M M, *et al.* Thermodynamic modeling of boric acid and selected metal borate systems [J]. Pure and Applied Chemistry, 2013, 85: 2117-2144.
- [8] Felmy A R, Weare J H. The prediction of borate mineral equilibria in natural waters: Application to Searles Lake, California [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986, 50: 2771-2783.
- [9] Chen L L, Li D, Guo Y F, *et al.* Experimental Data and Thermodynamic Model in the Salt-Water Ternary System ($\text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$) at $T = 298.15 \text{ K}$ and $p = 0.1 \text{ MPa}$ [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2009, 64: 5878-5885.
- [10] Krol O, Andrieux J, Counieux J J, *et al.* Solubility and related equilibria in the $\text{KBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{KBO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ systems [C]. JEEP - Journées d'Etude des Equilibres entre Phases. EDP Sciences, 2009: 00023.
- [11] Sun K, Gu S, Liu X, *et al.* Phase equilibria and phase diagrams for the aqueous ternary system containing potassium, chlorine and metaborate ions at 298.15 and 323.15 K and 101.325 kPa [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2022, 166: 106675.
- [12] Yuan F, Li H, Li L, *et al.* Solid-Liquid Phase Equilibria of the Ternary System ($\text{KBO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) at 288.15, 308.15 K, and 0.1 MPa [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2021, 66(4): 1703-1708.
- [13] Gu P, Wang S, Guo Y, *et al.* Solid-Liquid Phase Equilibrium in the Quaternary System $\text{KCl} + \text{KBO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ at 298.15 K [J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2021, 95(4): 717-723.
- [14] 朱发岩, 房春晖, 房艳, 等. $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 KBO_2 溶液 pH 和拉曼光谱研究 [J]. 盐湖研究, 2011, 19(1): 40-47.
- [15] Pitzer K S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations [J]. Journal of Physical Chemistry A, 1973, 77: 268-277.
- [16] Harvie C E, Weare J H. The prediction of mineral solubilities in natural waters; the $\text{Na-K-Mg-Ca-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system from zero to high concentration at 25 °C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980, 44: 981-997.
- [17] Yang L, Meng L Z, Ge T J, *et al.* Solubility Measurement and Thermodynamic Modeling of Solid-Liquid Equilibria in the $\text{MCl-M}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li, Na}$) Systems [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2019, 64: 4510-4517.
- [18] Zhang N, Guo Y F, Liu Y H, *et al.* Thermodynamic Phase equilibria in the Aqueous Ternary System ($\text{LiCl} + \text{LiBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) at 308 K; Experimental Data and predictions using Pitzer Model [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2016, 49: 324-331.
- [19] Chen L, Yang X, Guo Y, *et al.* Solubility determination and thermodynamic modelling of solid-liquid equilibria in the ($\text{NaCl} + \text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$) system at 298.15 K [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2021, 152: 106283.
- [20] Yang L, Yang X, Li D, *et al.* Solubility measurement and thermodynamic modeling of solid-liquid equilibria in quaternary system $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ at 323.15 K [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2021, 159: 106472.

- [21] Pitzer K S. Ion interaction approach; theory and data correlation. Activity coefficients in electrolyte solutions [M]. CRC Press, 2018: 75 – 153.
- [22] Harvie C E, Weare J H. The prediction of mineral solubilities in natural waters; the $\text{Na} - \text{K} - \text{Mg} - \text{Ca} - \text{Cl} - \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system from zero to high concentration at 25 °C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 44(7): 981 – 997.
- [23] Harvie C E, Møer N, Weare J H. The prediction of mineral solubilities in natural waters; The $\text{Na} - \text{K} - \text{Mg} - \text{Ca} - \text{H} - \text{Cl} - \text{SO}_4 - \text{OH}^- - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system to high ionic strengths at 25 °C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(4): 723 – 751.

Pitzer Thermodynamic Modeling of Boron Species in the Quaternary System $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ at 298.15 K

WANG Zi-quan¹, SUN Shuai-qi¹, ZHUANG Li-wei¹, LI Dan¹, MENG Ling-zong^{1,*},
GUO Ya-fei², DENG Tian-long²

(1. School of Chemistry Engineering, Linyi University, Linyi, 276000, China;

2. Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin, 300457, China)

Abstract: The solubilities in the quaternary system $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KBO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ and its subsystems were calculated with two models on the basis of the Pitzer electrolyte solution theory. The first model (model I) assumes that there is only one boron ions $\text{B}(\text{OH})_4^-$ in the solution. The second model (model II) assumes that there are four boron species corresponding to $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{B}(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ and $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ in the solution. The calculated solubility data with model I and II, which are nearly the same, agreed with the experimental data. The concentrations of boron species and OH^- in the above systems were also calculated with model II. The concentrations of different boron species were mainly affected by the total boron concentration in the solution, but rarely affected by the concentration of KCl and K_2SO_4 . The calculated results show that the assumption of only one boron species $\text{B}(\text{OH})_4^-$ in the solution can be used for the solubility calculation. The model II can be used to describe the pH values in the systems containing potassium metaborate. The calculated results in this study can supply theoretical basis for the development of universal thermodynamic models for complicated brine systems containing potassium metaborate.

Key words: Solubility; Boron species; Potassium metaborate; Pitzer chemical model; Solid and liquid equilibrium