

Катедра Химия, Факултет по Природни Науки,
Шуменски Университет "Еп. К. Преславски"; * кореспондиращ автор: ch.christov@shu.bg

CHEMICAL AND GEOCHEMICAL MODELING. THERMODYNAMIC COMPUTER MODELS FOR BINARY FLUORIDE SYSTEMS

Stanislav Donchev¹, Christomir Christov^{1*}

¹Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Shumen University "Konstantin Preslavski", Shumen, Bulgaria; *Corresponding author: ch.christov@shu.bg

Abstract: The thermodynamic properties of the alkali fluoride aqueous solutions are of great interest for the knowledge and better understanding of the physico-chemical processes governing industrial and environmental processes. The study of behavior of solid fluorides and hydrogen fluorides in aqueous solutions play an important role in industrial applications. Thus, the solid potassium fluoride is widely used in the metallurgy, glass fiber optics industry and ceramic manufacturing processes. In the agriculture, KF(s) has been employed in a range of applications, including pesticides, herbicides, and insecticides. The solution and solid-liquid equilibrium models for fluoride systems are also of high importance in development of technology for production of fluoride compounds needed in pharmaceutical industry.

In this study we developed very well validated thermodynamic models for solution behavior and solid-liquid equilibrium for all fluoride binary systems, for which activity data are available. The subject of modeling study are 5 fluoride systems of the type 1-1 (HF-H₂O, NaF-H₂O, KF-H₂O, RbF-H₂O, and CsF-H₂O) and one of 1-2 type (H₂SiF₆-H₂O) from low to very high concentration at 298.15 K. Models are developed on the basis of Pitzer ion interactions approach. The recommendations on mean activity coefficients (γ_{\pm}) have been used to construct the model for HF-H₂O system. To parameterize models for all other 5 binary systems we used all available raw experimental osmotic coefficients data (ϕ) for whole concentration range of solutions, and up to saturation point. The predictions of new developed here models are in excellent agreement with experimental osmotic coefficients data, and with recommendations on activity coefficients in binary solutions from low to very high concentration: up to 20 mol. kg⁻¹ in HF-H₂O, and up to \approx 36 mol. kg⁻¹ in CsF-H₂O. The thermodynamic solubility products (as $\ln K_{sp}^{\circ}$) of 4 solid phases [NaF(s), KF.2H₂O(s), RbF(s), and CsF(s)] have been determined on the basis of evaluated model parameters and using experimental m(sat) solubility data.

Keywords: Computer chemical modeling; Pitzer approach; Binary fluoride systems (HF-H₂O, H₂SiF₆-H₂O, NaF-H₂O, KF-H₂O, RbF-H₂O, and CsF-H₂O); Solution activity; Solid-liquid phase equilibrium.

Резюме: Изследванията на поведението на флуоридните твърди фази във водни разтвори имат приложение в индустрията. Така например, твърд калиев флуорид е широко използван в хидро-металургията, в оптиката, и производството на керамика. KF(s) се използва и в селското стопанство за производство на пестициди, хербициди и инсектициди. Разработването на модели за твърдо-течно равновесие във флуоридни

системи е от значение и за производството на флуоридни съединения, необходими за фармацевтичната индустрия.

В това изследване са разработени нови термодинамични модели базирани на подхода на Питцер за междуйонно взаимодействие за бинерните флуоридни системи HF-H₂O, H₂SiF₆-H₂O, NaF-H₂O, KF-H₂O, RbF-H₂O, CsF-H₂O при 25°C. Моделите са конструирани чрез прилагането на различни подходи за параметеризиране с цел достигането на максимална точност и отлично съответствие със достъпните експериментални данни. В модела за всяка една от изследваните бинерни системи са определени всички възможни параметри за разтворите, а именно (β^0 , β^1 , β^2 и C^ϕ), „работещи“ за целия концентрационен интервал на експерименталната база от данни. Установено е, че с едно изключение (за H₂SiF₆-H₂O) за всички останали изследвани флуоридни системи използването на разширен подход на модела на Питцер (т.е. изчисляване на четири параметъра - β^0 , β^1 , β^2 и C^ϕ , и варирайки в стойностите на α_1 , и α_2) води до отлично модел-експеримент съответствие. Новоразработените модели за HF-H₂O, KF-H₂O, RbF-H₂O, CsF-H₂O системите значително разширяват максималната концентрация на приложимост на моделите спрямо тези докладвани в литературата: до 20 mol.kg⁻¹ в HF-H₂O, до 26 mol.kg⁻¹ in RbF-H₂O, и до \approx 35.6 mol.kg⁻¹ in CsF-H₂O. Изчислени са и стойностите на термодинамичното произведение на разтворимост ($\ln K^0_{sp}$) за 4 твърди флуоридни фази [NaF(s), KF.2H₂O(s), RbF(s), and CsF(s)].

Ключови думи: химично и геохимично компютърно моделиране; подход на Питцер; активност на електролитни разтвори; твърдо-течно фазово равновесие; бинерни флуоридни системи: HF-H₂O, H₂SiF₆-H₂O, KF-H₂O, NaF-H₂O, RbF-H₂O, CsF-H₂O; термодинамичните характеристики на кристализиращите твърди фази

1. Въведение. Актуалност и значимост на научната проблематика

Компютърни термодинамични модели, които предвиждат поведението на разтворите и равновесието твърдо-течно-газ с голяма точност, близка до експерименталната имат широко приложение. Те могат да симулират комплексните изменения протичащи в природата и също така точно да дублират условията на протичане на тези процеси. Провеждането на подобно лабораторно изследване е много труден и скъп процес. Ето защо, подобни модели биха могли да бъдат мощно предвиждащо и интерпретиращо средство при изучаването на геохимията на природните води и минералните депозити, при решаването на екологични проблеми и при оптимизирането на индустриални процеси. Разработването на точни и надеждни модели за природни системи, отчитайки тяхната комплексност и динамика, е труден и предизвикателен процес, изискващ сериозни познания в много области на природознанието (химията, физиката, и физико-химията, химичното равновесие, и термодинамиката) и компютърните науки, и значителен опит. Екологичното равновесие на много природни системи е нарушено в следни индустриални период. За разрешаването на екологични проблеми, касаещи атмосферните процеси и количеството и качеството на природните води, усилията на научните колективи са фокусирани върху разработването на фрагментарни модели, работещи с ограничен брой моделни параметри. Като резултат, в тези изследвания природните системи не се разглеждат в тяхната комплексност и динамика и често моделните предвиждания са в пълно несъответствие с лабораторните експерименти и полевите измервания. Природните системи са отворени системи намиращи се постоянно в динамично състояние, и техните най-важни характеристики са комплексност, чувствителност и подвижност. Поради това, параметризацията на всеобхватен

модел за природна система изисква използването в единен комплекс на всички достъпни експериментални лабораторни и полеви данни от всякакъв тип. Този тип модели трябва да отчетат всички възможни течни и твърди компоненти и равновесни реакции и тяхната динамика, т.е. вариране с температурата, налягането, рН, състав на разтворите, и стехиометрията на твърдите фази.

Подхода на специфично взаимодействие за описване свойствата на електролитни разтвори, въведен от Кенет Питцер (Pitzer 1973, 1991) е едно изключително научно откритие във физикохимията, което значително ускори конструирането на точни термодинамични модели. След 1980 са разработени множество термодинамични модели базирани на уравненията на Питцер и т.нар. подход на разтворимостите (solubility approach) за твърдо-течно равновесие, въведен от UCSD групата по химично моделиране (Harvie et al., 1984, Christov & Moller, 2004a, 2004b; Moller et al, 2006). Показано е, че подхода на Питцер може да бъде успешно приложен за точно изчисляване разтворимостите в комплексните морски системи, както и за предвиждане на поведението и свойствата на природните флуиди при 25°C (Harvie et al., 1984; Andre et al., 2019; Lach et al., 2018; Guignot et al., 2019; Park et al. 2009; Kolev et al., 2013; Lassin et al., 2020; Christov, 1996, 1998, 1999, 2000, 2001a, 2001b, 2002a, 2002b, 2003a, 2003b, 2005). Приложението на тези модели е разширено от стандартна температура до минусови температури и до високи температури до 300°C (Lassin et al., 2015; Christov & Moller, 2004a, 2004b; Moller et al, 2006; Christov, 2007, 2009a, 2009b, 2012).

2. Моделна технология

Базисните уравнения на Питцер са описани и широко дискутирани в литературата (Pitzer 1973, 1991; Harvie et al., 1984; Christov, 2005; Christov and Moller, 2004a, 2004b). Малкият брой моделни параметри, отчитащи йонните взаимодействия дори и във високо-концентрирани многокомпонентни разтвори и сравнително несложните фундаментални уравнения, позволяващи сравнително лесно компютъризиране допринасят за това подхода на Питцер да стане най-широко използваният във термодинамичните изследвания и в научната литература. Поради това, че в модела описването на течната фаза се базира на свободната енергия на разтвора, всички фундаментални уравнения за активностните свойства са съвместими. Това позволява различен тип данни (активност на водата, осмотични коефициенти, Е.Д.С., данни по разтворимостта и др.) да бъдат използвани при определянето на моделните параметри и изчислението на други термодинамични функции (Christov, 2000-2012b; Christov and Moller 2004ab; Christov et al., 2007). Параметризирането на моделите интегрира всички достъпни експериментални данни в единична функционална форма, която може да бъде екстраполирана за симулирането поведението на широк спектър от природни и индустриални комплексни системи при необходимите за изследването условия. Валидирането на съответния модел включва сравнение между моделните предвиждания и такива данни, които не са използвани при подбора на моделните параметри.

Моделите, разработени в тази работа са базирани изцяло на подхода за междуйонно взаимодействие, развит от К.С. Питцер (Pitzer 1973, 1991). Тук ние даваме само уравнението за коефициента на активност $\gamma_{(M+)}$ на даден катион (M) и неговите взаимодействия с другите разтворени:

$$\ln \gamma_M = z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma}(I) + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mac}) + \sum_a \sum_{a'c'} m_a m_{a'} \psi_{Mac'} + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} + \sum_n m_n (2\lambda_{nM}) + \sum_n \sum_a m_n m_a \zeta_{naM} \quad (1)$$

където:

$$V_{MX} = \beta^{(0)}_{MX} + \beta^{(1)}_{MX}g(\alpha_1VI) + \beta^{(2)}_{MX}g(\alpha_2VI), \quad (2)$$

където:

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

$$Z = \sum m_i |z_i|,$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + \epsilon \theta_{ij} (I),$$

Уравнение (1) е симетрично по отношение на анионите. Символите “с” и “а” в уравнение (3) се отнасят за катионите и анионите, а “м” е тяхната молалност; В и Фса измеряеми комбинации на вторичните вирални коефициенти; С и ψса измеряеми комбинации на третичните вирални коефициенти. В и С се определят от данните за бинерните разтвори, а Φ и ψ - от данните за смесените разтвори. Най-общо, разработването на модел за смесена система от типа МХ-NX-H₂O при постоянна температура и налягане изисква определянето на следните параметри на йонно взаимодействие в разтворите: 1) бинерните параметри β⁰, β¹, β², и С^φ за всяка анион-катион двойка за системата МХ-H₂O; 2) бинерните параметри β⁰, β¹, β², и С^φ за системата NX-H₂O; 3) параметъра на смесване θ(MN) за катион-катион двойката; и 4) параметъра на смесване ψ(MNX) за всяко тройно йонно взаимодействие при което не всички йони имат един и същ заряд. Конструирването на модел за твърдо-течно равновесие изисква също и определянето на 5) химическите потенциали на твърдите фази кристализиращи в бинерните системи МХ-H₂O и NX-H₂O, и 6) в смесената система МХ-NX-H₂O. Химическите потенциали (5 и 6) се определят на базата на определените параметри за разтворите и експериментални данни за разтворимостите. Параметрите λ и ξ са въведени от UCSD (University of California, San Diego) групата по химично моделиране за по точно предвиждане на разтворимостите на слаби електролити (напр. газове, (CO₂(gas)) в електролитни разтвори (Harvie et al., 1984; Moller, Christov and Weare, 2006).

Подходи за подбор и определяне на моделните параметри

Съгласно базисната теория на Питцер, за коректно описване на свойствата на една бинерна система е необходимо определянето на 3 параметъра (β⁰, β¹, и С^φ; коефициенти: α₁ = 2 и α₂ = 0.0) (Pitzer and Mayorga, 1973) (стандартен подход А), или 4 параметъра (β⁰, β¹, β², и С^φ; коефициенти: α₁ = 1.4 и α₂ = 12) (Pitzer and Mayorga, 1974) (стандартен подход Б) бинерни параметъра. Параметъра β² в уравнение (1) е въведен от Pitzer and Mayorga, 1974) за да бъдат отчетени реакциите на асоциация при ниски концентрации в електролитите от типа 2-2 (напр. MgSO₄). Използването на 4ти бинерен параметър (β²) позволява коректно описание на термодинамичните характеристики на 2-2 сулфатни (Pitzer & Mayorga, 1974; Christov, 1999, 2000, 2003а) и селенатни (Christov, 2003а) разтвори в широк концентрационен интервал и включването в модела на твърдо-течното равновесие. За да отчете асоциационните ефекти при високи концентрации в бинерните разтвори Христов (Christov, 1994-2019; Christov and co-authors, 2015-2019) прилага една нова разширена версия на модела на Питцер, а именно използвайки подход включващ 4 моделни параметъра (β⁰, β¹, β², и С^φ) (уравнение (2) и варирайки в стойностите на емпиричните коефициенти α₁ и α₂ във фундаменталните уравнения на Питцер (уравнение (2)). Този разширен подход (подход 1) позволява на автора да разработи модели, които изключително коректно описват поведението, както на ниско-, така и на високо-концентрирани разтвори и имащи различна стехиометрия: 1-1 {HNO₃-H₂O} (Christov, 2005), LiCl-H₂O (Lassin et al., 2015)}, 2-1 { NiCl₂-H₂O, CuCl₂-H₂O, MnCl₂-H₂O, CoCl₂-H₂O: (Christov, 1996, 1999, 2000); Ca(NO₃)₂-H₂O: (Lach et al., 2018); UO₂(NO₃)₂-H₂O (Lassin et al., 2020)}, 1-2 { Na₂Cr₂O₇-H₂O: (Christov, 2001а); K₂Cr₂O₇-

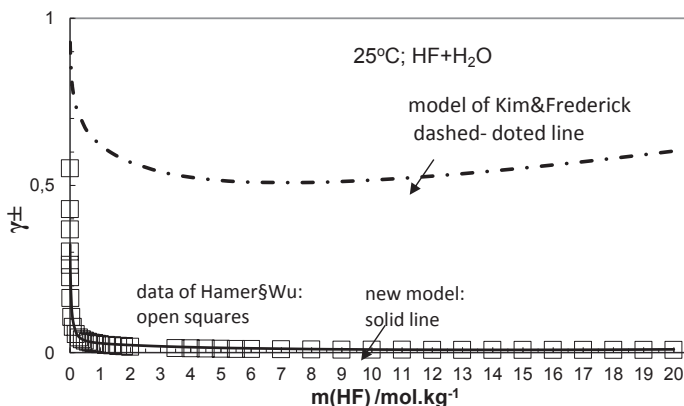
H₂O: (Christov, 1998)}, 3-1 { FeCl₃-H₂O: (Andre et al., 2019); Ln(NO₃)₃(aq): (Guignot et al., 2019)}, и 3-2 {Al₂(SO₄)₃-H₂O, Cr₂(SO₄)₃-H₂O, Fe₂(SO₄)₃-H₂O: (Christov, 2001b, 2002a, 2002b, 2003b, 2005)}

3. Получени резултати и дискусия

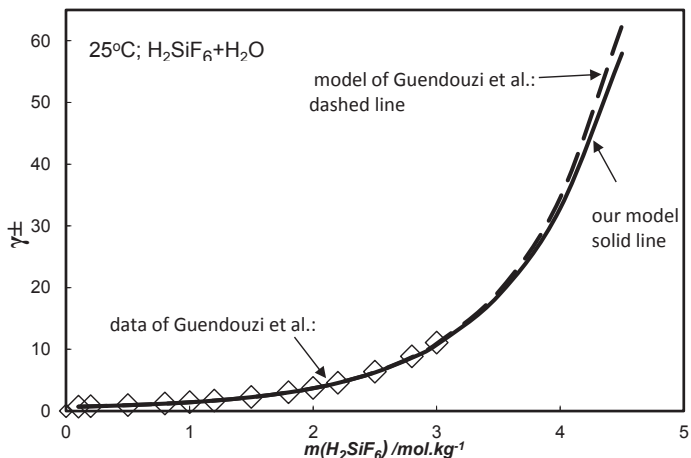
В тази работа ние разработихме нови термодинамични модели за следните бинерни флуоридни системи: HF-H₂O, H₂SiF₆-H₂O, NaF-H₂O, KF-H₂O, RbF-H₂O, CsF-H₂O при 25°C. Моделите са разработени на базата на подхода на Питцер за междуйонно взаимодействие. За да се избегне т. нар. „препокриващ ефект“ на параметрите, бинерните параметри са определени на базата на данните само за бинерните системи. Всички достъпни в литературата сурови (а не изчислени) данни за осмотичните коефициенти (ϕ) в ненаситените, наситените и преситените (за KF-H₂O) бинерни разтвори са използвани при параметеризиране на моделите. Данните за осмотичните коефициенти са дадени в компилациите на Hamer and Wu (1972) (за 5 от изследваните системи: за HF-H₂O, NaF-H₂O, KF-H₂O, RbF-H₂O, CsF-H₂O), Mikulin (1968) (за NaF-H₂O, KF-H₂O, RbF-H₂O, CsF-H₂O), и Robinson § Stokes (1959) (за NaF-H₂O, и KF-H₂O), както и в експерименталните изследвания на El Guendouzi et al. (2015) за H₂SiF₆-H₂O, и на El Guendouzi и Faridi (2020) за KF-H₂O системата. Данните представени в Hamer and Wu (1972) и Mikulin (1968) са много добро съответствие. Данните на Robinson § Stokes (1959) при ниски концентрации също се съгласуват много добре със данните на Hamer and Wu (1972) и Mikulin (1968). Данните на El Guendouzi и Faridi (2020) за осмотичните коефициенти в силно-концентрираните KF-H₂O разтвори са леко по-високи (max разлика от 0.04) от тези на Hamer and Wu (1972) и Mikulin (1968). Mikulin определя и ϕ стойностите в наситените флуоридни системи. Данните за осмотичните коефициенти и средните коефициенти на активност (γ_{\pm}) на El Guendouzi et al. (2015) за H₂SiF₆-H₂O са единствените, които открихме в литературата за H₂SiF₆-H₂O разтворите. Данните за осмотичните коефициенти и средните коефициенти на активност (γ_{\pm}) на Hamer and Wu (1972) са единствените, които са докладвани в литературата за HF-H₂O разтворите. Предварителната оценка на ϕ –данните показва че има известно несъответствие между данните при ниски молалности (< 1 м), получени чрез ЕДС експерименти, и тези при по-високи концентрации. Поради това, за определяне на бинерните параметри за HF-H₂O разтворите ние използвахме γ_{\pm} - данните на Hamer and Wu (1972) за целия концентрационен интервал. За останалите 4-ри системи (за NaF-H₂O, KF-H₂O, RbF-H₂O, CsF-H₂O) моделите са разработени, използвайки ϕ – данните от Hamer and Wu (1972) при ниски концентрации (< 0.1 м), и ϕ – данните от Mikulin (1968) за ненаситените, наситените и преситените (за KF-H₂O) бинерни разтвори. За H₂SiF₆-H₂O модела е разработени, използвайки ϕ –данните от El Guendouzi et al. (2015) (до 3.0 м). Достъпните в литературата препоръчани стойности на средните коефициенти на активност (γ_{\pm}) за бинерните системи са пряко зависими от използвания модел за изчисление. Ето защо, тези γ_{\pm} стойности не са използвани при параметеризирането на моделите за H₂SiF₆-H₂O, NaF-H₂O, KF-H₂O, RbF-H₂O, CsF-H₂O. Все пак, тези препоръчани γ_{\pm} стойности са ползвани при тестване на съвместимостта на моделите. Моделите са конструирани чрез прилагането на различни подходи за параметеризиране с цел достигането на максимална точност и отлично съответствие със достъпните експериментални данни. В модела за всяка една от изследваните бинерни системи са определени всички възможни параметри за разтворите, а именно (β^0 , β^1 , β^2 и C^{ϕ}), „работещи“ за целия концентрационен интервал на експерименталната база от данни. Установено е, че за 4 от изследваните системи (KF-H₂O, NaF-H₂O, RbF-H₂O, CsF-H₂O) използването на

разширен подход 1 (т.е. изчисляване на четири параметъра (β^0 , β^1 , β^2 и C^ϕ) приемайки $\alpha_1=2$, и варирайки в стойностите на α_2) води до отлично модел-експеримент съответствие. За да бъдат отчетени асоциационните ефекти във ниско-, и висококонцентрираните HF-H₂O разтвори при конструирането на модела ние варирахме и в стойностите на α_1 параметъра в уравненията на Питцер.

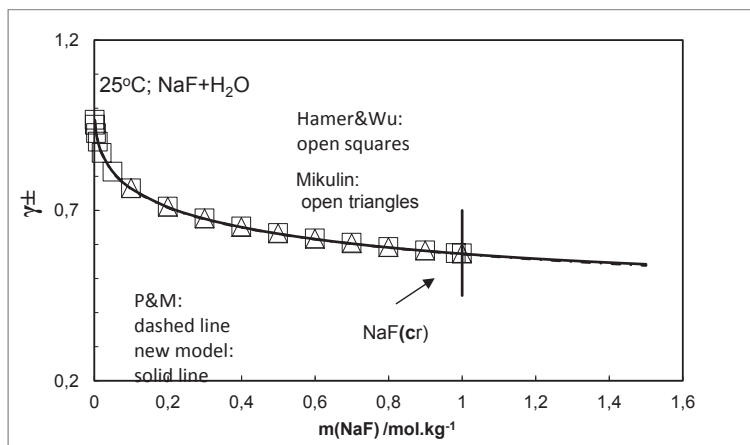
На следващите фигури (1-7) са представени резултатите от нашите моделни изследвания за HF-H₂O, H₂SiF₆-H₂O, KF-H₂O, NaF-H₂O, RbF-H₂O, CsF-H₂O системите при 25°C. На фигурите са дадени 1) изчислените от крайния разработен в това изследване модел (непрекъснати тъмни линии); 2) сурови и препоръчани в литературата данни (символи: Mikulin G. (1968) и Hamer and Wu (1972), El Guendouzi et al. (2015), El Guendouzi и Faridi (2020)); и 3) определените на базата на модели докладвани в литературата (прекъснати линии: Pitzer and Mayorga (1973), Kim and Frederick (1988), El Guendouzi et al. (2015), El Guendouzi и Faridi (2020)) средни коефициенти на активност (γ_{\pm}) като функция от молалността на разтворите. С напречни линии на фигурите е дадена молалността на наситените разтвори (Mikulin, 1968)



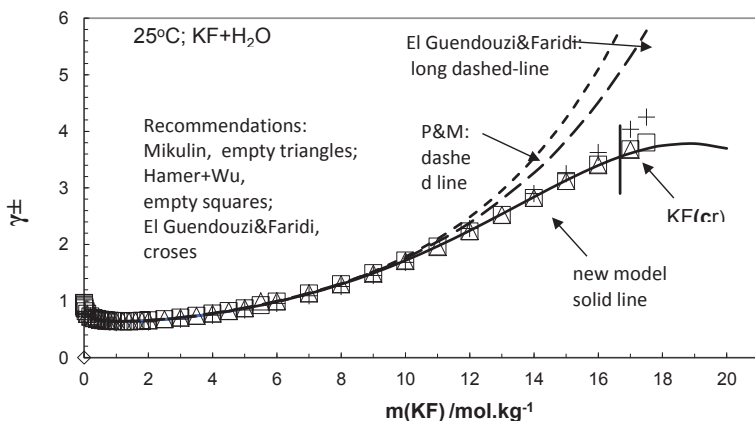
Фиг. 1. Сравнение между моделно-изчислените (линии) коефициенти на активност за HF в техните бинерни разтвори HF-H₂O като функция от молалността на разтворите при T = 298.15 K, и тези дадени в литературата (символи: Hamer and Wu (1972). Предвижданията на модела разработен тук са дадени с тъмна непрекъснатата линия. Предвижданията на модела на Kim and Frederick (1988) са дадени с прекъснатата линия.



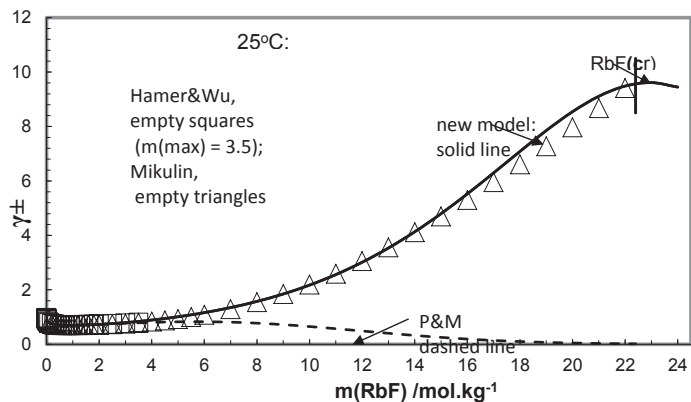
Фиг. 2. Сравнение между моделно-изчислените (линии) коефициенти на активност за H_2SiF_6 в техните бинерни разтвори $\text{H}_2\text{SiF}_6\text{-H}_2\text{O}$ като функция от молалността на разтворите при $T = 298.15 \text{ K}$, и тези дадени в литературата (символи: El Guendouzi et al. (2015)). Предвижданията на модела разработен тук са дадени с тъмна непрекъснатата линия. Предвижданията на модела на El Guendouzi et al. (2015) са дадени с прекъснатата линия.



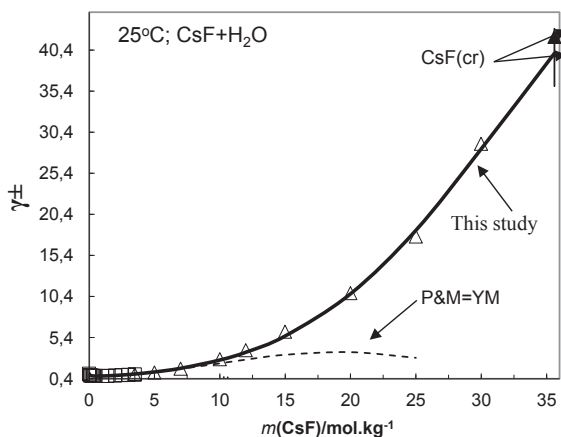
Фиг. 3. Сравнение между моделно-изчислените (линии) коефициенти на активност за NaF в техните бинерни разтвори $\text{NaF-H}_2\text{O}$ като функция от молалността на разтворите при $T = 298.15 \text{ K}$, и тези дадени в литературата (символи: Mikulin, 1968; Hamer and Wu, 1972)). С напречна линия е дадена молалността на наситените разтвори $\text{NaF-H}_2\text{O}$ (Mikulin, 1968). Предвижданията на модела разработен тук са дадени с тъмна непрекъснатата линия на двете фигури. Предвижданията на модела на Pitzer and Mayorga (1973) са дадени с прекъснатата линия.



Фиг. 4. Сравнение между моделно-изчислените (линии) коефициенти на активност за KF в техните бинерни разтвори KF-H₂O като функция от молалността на разтворите при T = 298.15 K, и тези дадени в литературата (символи: Mikulin, 1968; Hamer and Wu, 1972; El Guendouzi и Faridi, 2020). С напречни линии са дадени молалността на наситените разтвори KF-H₂O (Mikulin, 1968). Предвижданията на модела разработен тук са дадени с тъмна непрекъснатата линия. Предвижданията на модела на Pitzer and Mayorga (1973) и El Guendouzi и Faridi (2020) са дадени с прекъснатата линия.



Фиг. 5. Сравнение между моделно-изчислените (линии) коефициенти на активност за RbF в техните бинерни разтвори RbF-H₂O като функция от молалността на разтворите при T = 298.15 K, и тези дадени в литературата (символи: Mikulin, 1968; Hamer and Wu, 1972). С напречни линии е дадена молалността на наситените разтвори RbF-H₂O (Mikulin, 1968). Предвижданията на модела разработен тук са дадени с тъмна непрекъснатата линия на двете фигури. Предвижданията на модела на Pitzer and Mayorga (1973) са дадени с прекъснатата линия.



Фиг. 6. Сравнение между моделно-изчислените (линии) коефициенти на активност за CsF в техните бинерни разтвори CsF-H₂O като функция от молалността на разтворите при T = 298.15 K, и тези дадени в литературата (символи: Mikulin, 1968; Hamer and Wu, 1972). С напречни линии е дадена молалността на наситените разтвори CsF-H₂O (Mikulin, 1968). Предвижданията на модела разработен тук са дадени с тъмна непрекъсната линия. Предвижданията на модела на Pitzer and Mayorga (1973) са дадени с прекъсната линия.

Както се вижда от резултатите представени на Фигури (1-6), новоразработените модели (тъмни непрекъсната линии) са в отлично съответствие с данните за коефициентите на активност за целия концентрационен интервал от експериментални данни до молалността на насищане за всички изследвани бинерни системи. С две изключения (за NaF-H₂O и H₂SiF₆-H₂O) предвижданията на новоразработените модели са в лошо съответствие с предвижданията на моделите, докладвани в литературата при високи концентрации. Това показва, че за 4 от изследваните флуоридни системи от типа 1-1 (HF-H₂O, KF-H₂O, RbF-H₂O, CsF-H₂O) използването на стандартен подход на Питцер с изчисляване на 3 моделни параметъра (β^0 , β^1 , и C^{Φ}) не може да отчете асоциационните ефекти във високо-концентрираните разтвори. Единствено за NaF-H₂O и H₂SiF₆-H₂O системите предвижданията на ново разработените модели са в много добро съответствие с предвижданията на моделите на Pitzer and Mayorga (1973) и El Guendouzi et al. (2015), респективно. Основния критерии да приемем новоразработения модел за NaF-H₂O е значително по ниската стойност на стандартното отклонение ($\sigma = 0.0000617$) в сравнение с това на Pitzer and Mayorga ($\sigma = 0.001$). Трябва да се отбележи, че максималната молалност на експерименталните данни за NaF-H₂O и H₂SiF₆-H₂O разтворите е много по-ниска (= 1 мол.кг⁻¹ и 3 мол.кг⁻¹, респ.) от m(max) за другите изследвани системи. Новоразработените модели за HF-H₂O, KF-H₂O, RbF-H₂O, CsF-H₂O системите значително разширяват максималната концентрация на приложимост на моделите спрямо тези докладвани в литературата: до 20 mol. kg⁻¹ в HF-H₂O, до 26 mol.kg⁻¹ в RbF-H₂O, и до 35.6 mol.kg⁻¹ в CsF-H₂O. Трябва да се отбележи, че значителното

разширяване на максималната концентрация на приложимост на новите модели не води до модел-експеримент несъответствие при ниски концентрации. (виж Фиг. 1-6). Моделите за NaF-H₂O, KF-H₂O, RbF-H₂O, CsF-H₂O включват експериментално идентифицираните твърди фази, кристализиращи от наситените, и преситените бинерни разтвори. Химическия потенциал, и респективно термодинамичното произведение на разтворимост ($\ln K_{sp}^{\circ}$) на кристализиращите от наситените бинерни разтвори твърди фази са изчислени на базата на определените Питцер параметри и експерименталните данни (Микулин, 1968) за тяхната разтворимост (Solubility Approach: Harvie et al., 1984; Christov and Moller, 2004ab; Christov, 2005,2009a, 2012). Изчислени са стойностите на термодинамичното произведение на разтворимост ($\ln K_{sp}^{\circ}$) (Табл. 1) за 4 твърди фази [NaF(s), KF.2H₂O(s), RbF(s), and CsF(s)] по уравнение (5):

$$\begin{aligned} K_{sp}^{\circ}(\text{NaF}) &= \nu_{(s)}(\text{sat})^2 \cdot m(\text{sat})^2 \\ K_{sp}^{\circ}(\text{KF.2H}_2\text{O}) &= \nu_{(s)}(\text{sat})^2 \cdot m(\text{sat})^2 \cdot a_w(\text{sat})^2 \end{aligned} \quad (5)$$

Таблица 1. Сравнение между моделно изчислените и дадени в литературата стойности на термодинамични характеристики за флуоридни твърди фази кристализиращи от наситените бинерни разтвори при T = 298.15 K: 1) Относителна влажност на втечняване: Deliquescence Relative Humidity [DRH (%) = $a_w^s \times 100$; където a_w^s е активността на водата в наситения разтвор (Clegg et al., 1998; Christov, 2009a, 2012)], и 2) логаритъм от термодинамичното произведение на разтворимост, K_{sp}° .

Salt composition	m(sat) (exp) ^a (mol.kg ⁻¹)	DRH (%)		$\ln K_{sp}^{\circ}$	
		Calculated	Ref. data ^a	Calculated	El Guendouzi and Faridi ^b
NaF(cr)	1.0	96.91	96.90	-1.115	
KF.2H ₂ O(cr)	16.68	31.33	31.10	5.84	6.1051 (m(sat)=17.5)
RbF(cr)	22.4	15.20	14.50	10.801	
CsF(cr)	35.6	2.46	4.00	14.74	

^aот Mikulin (1968)

^bот El Guendouzi and Faridi (2020)

Благодарност: Работата е подкрепена от Европейския фонд за регионално развитие в рамките на ОПЕРАТИВНА ПРОГРАМА “НАУКА И ОБРАЗОВАНИЕ ЗА ИНТЕЛИГЕНТЕН РАСТЕЖ 2014-2020” (ОП НОИР), проект ЦВП “Университети за Наука, Информатика и Технологии в е-обществото (УНИТе)” BG05M2OP001-1.001-0004, от Национална Научна Програма “Информационни и комуникационни технологии за единен цифров пазар в науката, образованието и сигурността (ИКТвНОС)”, както и от Университетски (ШУ) проект РД 08-124/03.02.2020).

5. Литература

- [1] André L., Christov C., Lassin A., Azaroual M. (2019) A thermodynamic model for solution behavior and solid-liquid equilibrium in Na-K-Mg-Ca-Al(III)-Fe(III)-Cr(III)-Cl-H₂O system from low to very high concentration at 25°C, *Acta Scientifica Naturalis*, vol. 6, No. 1, 26-36.
- [2] Christov C. (1996) Thermodynamic study of the co-crystallization of 2RbCl.NiCl₂.2H₂O and 2RbCl.MnCl₂.2H₂O at the temperature 298.15 K, *J. Chem. Thermodynamics*, 28, 743-752.
- [3] Christov C. (1998) Thermodynamic study of the KCl-K₂SO₄-K₂Cr₂O₇-H₂O system at the temperature 298.15 K, *CALPHAD* 22, 449-457.
- [4] Christov C. (1999) Study of (m₁KCl + m₂MeCl₂)(aq), and (m₁K₂SO₄ + m₂MeSO₄)(aq) where m denotes molality and Me denotes Cu or Ni, at the temperature 298.15 K, *J. Chem. Thermodynamics*, 31, 71-83.
- [5] Christov C. (2000) Thermodynamic study of the Na-Cu-Cl-SO₄-H₂O system at the temperature 298.15 K, *J. Chem. Thermodynamics*, 32, 285-295.
- [6] Christov C. (2001a) Thermodynamic study of the NaCl-Na₂SO₄-Na₂Cr₂O₇-H₂O system at the temperature 298.15 K, *CALPHAD*, 25, 11-17.
- [7] Christov C. (2001b) Thermodynamic study of the K-Mg-Al-Cl-SO₄-H₂O system at the temperature 298.15 K, *CALPHAD*, 25, 445-454.
- [8] Christov C. (2002a) Thermodynamics of formation of ammonium, sodium, and potassium alums and chromium alums, *CALPHAD*, 26, 85-94.
- [9] Christov C. (2002b) Thermodynamic study of quaternary systems with participation of ammonium and sodium alums and chromium alums, *CALPHAD*, 26, 341-352.
- [10] Christov C. (2003a) Thermodynamics of formation of double salts M₂SO₄.MeSO₄.6H₂O and M₂SeO₄.MeSeO₄.6H₂O where M denotes Rb, or Cs, and Me denotes Co, Ni or Zn, *J. Chem. Thermodynamics*, 35, 1775-1792.
- [11] Christov C. (2003b) Thermodynamic study of the co-crystallization of ammonium, sodium and potassium alums and chromium alums, *CALPHAD*, 27, 153-160.
- [12] Christov C. (2005) Thermodynamics of formation of double salts and solid solutions from aqueous solutions, *J. Chem. Thermodynamics* 37, 1036-1060.
- [13] Christov C. (2007) An isopiestic study of aqueous NaBr and KBr at 50°C. Chemical Equilibrium model of solution behavior and solubility in the NaBr-H₂O, KBr-H₂O and Na-K-Br-H₂O systems to high concentration and temperature, *Geochim.Cosmochim. Acta*, 71, 3357-3369.
- [14] Christov C. (2009a) Isopiestic Determination of the osmotic coefficients of aqueous MgCl₂-CaCl₂ Mixed solution at 25°C and 50°C. Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the MgCl₂-H₂O, and MgCl₂-CaCl₂-H₂O systems to high concentration at 25°C and 50°C, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 627-635
- [15] Christov C. (2009b) Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the MgCl₂-H₂O, and HCl-MgCl₂-H₂O systems to high concentration from 0°C to 100°C, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 2599-2608.
- [16] Christov C. (2012) Study of bromide salts solubility in the (m₁KBr + m₂CaBr₂)(aq) system at T = 323.15 K. Thermodynamic model of solution behavior and solid-liquid equilibria in the ternary (m₁KBr + m₂CaBr₂)(aq), and (m₁MgBr₂ + m₂CaBr₂)(aq), and in quinary {Na+K+Mg+Ca+Br+H₂O} systems to high concentration and temperature, *J. Chem. Thermodynamics*, 55, 7-22.
- [17] Christov C., and Moller N. (2004a) Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-Cl-OH-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and temperature, *Geochim.Cosmochim. Acta*, 68, 1309-1331.

- [18] Christov C., and Moller N. (2004b) A chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-Ca-Cl-OH-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and and temperature, *Geochim.Cosmochim. Acta*, 68, 3717-3739.
- [19] Clegg S., Brimblecombe P., Wexler A. (1998) Thermodynamic model of the system H⁺-NH₄⁺- Na⁺- SO₄²⁻-NO₃-Cl-H₂O at 298.15 K. *J. Phys. Chem.* A102, 2155-2171
- [20] El Guendouzi M., Faridi J. (2020) Thermodynamic properties and solubility of potassium fluoride in aqueous solutions at various temperatures, *J. Fluorine Chem.*, in press (<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2020.109558>).
- [21] El Guendouzi M., Rifai A., Skafi M. (2015) Properties of fluoride in wet phosphoric acid processes: Fluorosilicic acid in an aqueous solution of H₂SiF₆-H₂O at temperatures ranging from 298.15 K to 353.15 K, *Fluid Phase Equilibria*, 396, 43-49
- [22] Guignot S., Lassin A., Christov C., Lach A., André L., Henocq P. (2019) Modelling the osmotic and activity coefficients of lanthanide nitrate aqueous solutions at 298.15 K from low molalities to (super) saturation, *J. Chem. Eng. Data*, 64, 1, 345-359.
- [23] Hamer W.J., Wu Y-C. (1972) Osmotic coefficients and mean activity coefficients of univalent electrolytes in water at 25°C. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1, 1047-1099.
- [24] Harvie C., Moller N., Weare J. (1984) The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system from zero to high concentration at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 723-751.
- [25] Kim H.-T., Frederick W. (1988) Evaluation of Pitzer ion interaction parameters of aqueous electrolytes at 25°C. 1. Single salt parameters. *J. Chem. Eng. Data* 33, 177-184.
- [26] Kolev H., Tyuliev G., Christov C., Kostov K. (2013) Experimental study of the surface chemical composition of sea salt crystallized at evaporation of sea water under natural conditions, *Bulgarian Chem. Commun.* 45, 584–591.
- [27] Lach A., André L., Guignot S., Christov C., Henocq P., Lassin A. (2018) A Pitzer parameterization to predict solution properties and salt solubility in the H-Na-K-Ca-Mg-NO₃-H₂O system at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 63, 787–800.
- [28] Lassin A., Christov C., André L., Azaroual M. (2015) A thermodynamic model of aqueous electrolyte solution behavior and solid-liquid equilibrium in the Li-H-Na-K-Cl-OH-H₂O system to very high concentrations (40 Molal) and from 0 to 250°C. *Amer. J. Sci.* 315, 204–256.
- [29] Lassin, A., Guignot, S., Lach, A., Christov, C., André, L., Madé, B. (2020) Modeling the solution properties and mineral-solution equilibria in radionuclide-bearing aqueous nitrate systems. Application to binary and ternary systems containing U, Th or lanthanides, at 25°C, *J. Chem. Eng. Data* 65, 3613–3626
- [30] Mikulin G. (1968) *Voprosy Fizicheskoi Khimii Electrolytov*, Izd. Khimiya, St.Petersburg, 417 pages.
- [31] Moller N., Christov C., Weare J. (2006) Thermodynamic models of aluminumsilicate mineral solubility for application to enhanced geothermal systems. *Proceedings 31th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, Stanford, California, January 30 –February 1 (8 pages).
- [32] Park J.-H., Christov C., Ivanov A., Molina M. (2009) On OH uptake by sea salt under humid conditions, *Geophysical Research Letters*, 36 LQ2802, DOI:10.1029/2009GL036160.
- [33] Pitzer K. S. (1973) Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations, *J. Phys. Chem.* 77, 2, 268–277.
- [34] Pitzer K.S. (1991) Ion Interaction Approach: Theory and Data Correlation. Chapter 3 of *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. 2nd Edition. Pitzer, K.S., ed. Boca Raton, Florida: CRC Press. TIC: 251799. 123206

[35] Pitzer K.S., Mayorga G. (1973) Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *J. Phys. Chem.* 77, 2300-2308.

[36] Pitzer, K.S., Mayorga G. (1974) Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes. *J. Soln. Chem.* 3, 539-546.

[37] Robinson R. and Stokes R. (1959) *Electrolyte Solutions*, 2nd.ed.; Butterworths, London.