

THERMODYNAMIC MODELS FOR SOLUTION BEHAVIOR AND SOLID-LIQUID EQUILIBRIUM IN BASIC BINARY (LiOH-H₂O, NaOH-H₂O, KOH-H₂O, CsOH-H₂O) AND MIXED (LiOH-Ca(OH)₂-H₂O) SYSTEMS FROM LOW TO VERY HIGH CONCENTRATION AT 25°C


Abstract: In this study we developed new thermodynamic models for solution behavior and solid-liquid equilibrium in basic binary (LiOH-H₂O, NaOH-H₂O, KOH-H₂O, CsOH-H₂O) and mixed (LiOH-Ca(OH)₂-H₂O) systems from low to very high concentration at 25°C. Models are developed on the basis of Pitzer ion interactions approach. To parameterize models for binary systems we used all available experimental osmotic coefficients data for whole concentration range of solutions, and up to saturation point. To construct the models we used different versions of standard molality-based Pitzer approach. It was established that for NaOH-H₂O and CsOH-H₂O systems application of extended approach with 4 parameters (β_0 , β_1 , β_2 and C_ϕ) and variation of β_1 and β_2 terms in fundamental Pitzer equations leads to the lowest values of standard model-experiment deviation. The predictions of new developed here models are in excellent agreement with experimental osmotic coefficients data from low to very high concentration (up to 29 mol.kg⁻¹ for NaOH-H₂O). The thermodynamic solubility products ($\ln K_{sp}$) of solid phases, precipitating from saturated binary solutions (LiOH.H₂O(cr), NaOH.2H₂O(cr), KOH.2H₂O(cr), и CsOH(cr)) have been determined on the basis of evaluated binary parameters and using experimental solubility data. The low-solubility model for Ca(OH)₂-H₂O system, reported in previous study of one of the authors (Christov and Moller, GCA, 2004) have been well validated here. This model, and developed in this study model for LiOH-H₂O system are directly used to construct the model for phase equilibrium in ternary system LiOH-Ca(OH)₂-H₂O.

Author information:

Stanislav Donchev

Assistant
Konstantin Preslavski University of Shumen
 Bulgaria

Christomir Christov

Prof., PhD
Konstantin Preslavski University of Shumen
✉ ch.christov@shu.bg
 Bulgaria

Keywords:

thermodynamic model; basic binary (LiOH-H₂O, NaOH-H₂O, KOH-H₂O, CsOH-H₂O) and mixed (LiOH-Ca(OH)₂-H₂O) systems; chemical and geochemical computer modeling; Pitzer approach; activity in electrolyte solutions; solid-liquid equilibrium.

Въведение

Компютърни термодинамични модели, които предвиждат поведението на разтворите и твърдо-течно-газ равновесието с точност, близка до експерименталната имат широко приложение. Те могат да симулират комплексните изменения протичащи в природата, и могат 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, химичното равновесие, физиката и физикохимията, и термодинамиката) и компютърните науки, опит, и много време. Природните системи са

отворени системи намиращи се постоянно в динамично състояние, и техните най - важни характеристики са комплексност, чувствителност и подвижност. Поради това, параметеризацията 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 отчитат всички възможни течни и твърди компоненти и равновесни реакции, и тяхната динамика, т.е. вариране с температурата, налягането, рН, състав на разтворите, и стехиометрия на твърдите фази.

Подхода на специфично взаимодействие за описване свойствата на електролитни разтвори, въведен от Кенет Питцер (Pitzer 1973, 199) е едно изключително научно откритие във физикохимията, което значително ускори конструирането на точни термодинамични модели. Базисните уравнения на Питцер са описани и широко дискутирани в литературата (Pitzer 1973, 1991; Harvie et al., 1984; Christov, 1994-2012; Christov et al., 1993-2018; Christov and Moller, 2004a, 2004b). Малкия брой моделни параметри, отчитащи йонните взаимодействия дори и във високо-концентрирани многокомпонентни разтвори и сравнително не-сложните фундаментални уравнения, позволяващи сравнително лесно компютризиране, допринасят за това подхода на Питцер да стане най-широко използвания 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. 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 модела включва сравнение между моделните предвиждания и данни, които не са използвани при подбора на моделните параметри (Christov, 1994, 2004, 2005; 2007; 2009ab; Christov and Moller 2004ab; Christov et al., 2007).

Проведените в тази работа изследвания са част от мащабен проект върху създаването на всеобхватни рН-концентрация-температура - вариращи, добре валидирани и термодинамично обосновани модели за стабилно и мета-стабилно фазово равновесие в природни и индустриални многокомпонентни системи. Обект на изследване в тази работа са бинерните основни разтвори LiOH-H₂O, NaOH-H₂O, KOH-H₂O, CsOH-H₂O, и Ca(OH)₂-H₂O, и тройната система LiOH-Ca(OH)₂-H₂O при 25°C. Моделите са разработени на базата на подхода на Питцер за междуионно взаимодействие, като са използвани всички налични експериментални данни за целия концентрационен интервал на съществуване на разтворите. Моделите са конструирани и със прилагането на различни подходи за параметеризиране с цел достигането на максимална точност и отлично съответствие със достъпните експериментални данни. Новоразработените модели разглеждат кристализацията на твърди фази от наситените бинерни и тройни разтвори, т.е. твърдо-течното равновесие, и по този начин значително разширяват максималната концентрация на приложимост на моделите (до 29 mol.kg⁻¹ за NaOH-H₂O) спрямо тези докладвани в литературата.

1. Научна методология

Моделите, разработени в тази работа са базирани изцяло на подхода за междуионно взаимодействие, развит от К.С. Питцер (Pitzer 1973, 1991). Базисните уравнения на Питцер са описани и широко дискутирани в литературата (Christov, 2005; Christov and Moller, 2004a, 2004b). Тук ние даваме само уравнението за коефициента на активност $\gamma_{(M+)}$ на даден катион (M) и неговите взаимодействия с другите разтворени:

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

където:

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

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

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

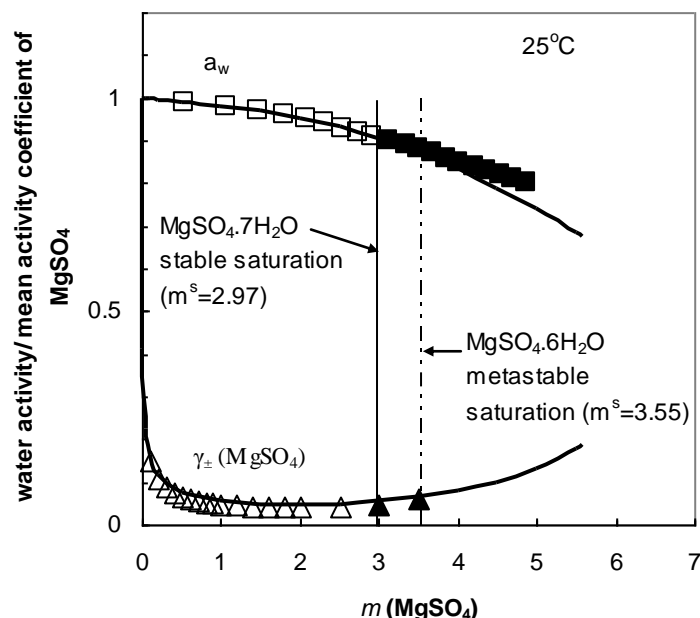
$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I),$$

Уравнение (1) е симетрично по отношение на анионите. Символите “с” и “а” в уравнение (3) се отнасят за катионите и анионите, а “m” е тяхната молалност; В и Ф са измеряеми комбинации на вторичните вирални коефициенти; С и ψ са 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 тринно 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, 2005, 2006, 2007).

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 на 3 (β⁰, β¹, и С^φ; коефициенти: α₁ = 2 и α₂ = 0.0) (Pitzer and Mayorga, 1973) (стандартен подход **А**), или 4 (β⁰, β¹, β², и С^φ; коефициенти: α₁ = 1.4 и α₂ = 12) (Pitzer and Mayorga, 1973) (стандартен подход **Б**) бинерни параметъра. Параметъра β² в уравнение (4) е въведен от Питцер (Pitzer and Mayorga, 1974) за да бъдат отчетени реакциите на асоциация при ниски концентрации в електролитите от типа 2-2 (напр. MgSO₄; Виж фиг. 1). Използването на 4ти бинерен параметър (β²) позволява коректно описание на термодинамичните характеристики на 2-2 разтворите в широк концентрационен интервал и включването в модела на твърдо-течното равновесие (фиг. 1). Така например, според модела за бинерните системи MgSO₄-H₂O е възможно, както стабилно (MgSO₄·7H₂O), така и метастабилно (MgSO₄·nH₂O (n=6,5,4,1) равновесие (виж фиг. 1). Според моделните изчисления и построената „слънчева диаграма”, кристализацията на комплекси от минерали, включващи метастабилните MgSO₄·6H₂O, MgSO₄·H₂O определят в голяма степен последователността на кристализация на морските соли при слънчево изпарение (т.е. в една отворена природна система) на морската вода от типа Na-K-Mg-Cl- SO₄ -H₂O (Christov, 2012a).



Фиг. 1. Стабилно ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), и метастабилно ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) равновесие в бинерната система $\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Символи: Mikulin, 1968; Robinson and Stokes, 1959.

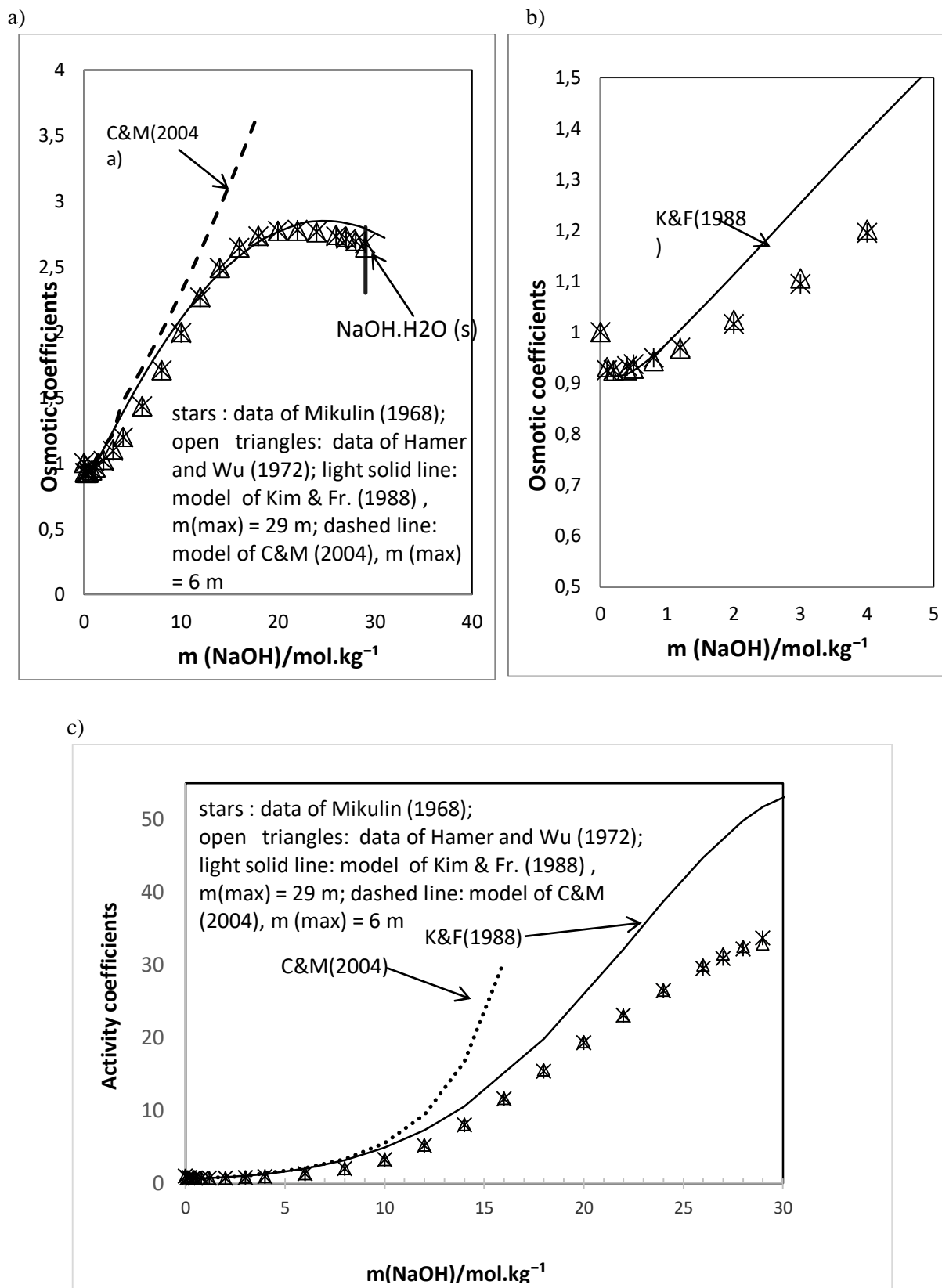
Трябва да се отбележи, че в своите модели Питцер и съавтори не разглеждат кристализацията на твърди фази, т.е. твърдо-течното равновесие, и че максималната концентрация на приложимост на тези модели е $6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. В своите модели за всеки друг от 2-2 тип електролитни бинерни системи Kim and Frederick (1988) също използват подхода с 3 моделни параметъра (стандартен подход А) и не разглеждат кристализацията на твърди фази. Като резултат моделите на Kim and Frederick за много високо-концентрирани бинерни разтвори са в несъответствие с експерименталните данни за активностите при ниски концентрации (виж Lassin et al., 2015). UCSD групата по геохимично моделиране е 1та изследователска група, която прилага т.нар. подход за разтворимостите (solubility approach) базиран изцяло на стандартния формализъм на Питцер, и прилага този подход за построяване на фазовите диаграми на стабилно равновесие в разширената морска система $\{25^\circ\text{C}; \text{Harvie et al., 1984}; 0\text{-}250^\circ\text{C}; \text{Moller, 1988, Greenberg and Moller, 1989; Moller et al., 2005, 2006, 2007; Christov and Moller, 2004a, 2004b; Christov, 2009a, 2009b}\}$. И в тези модели обаче, пак е наложено ограничението за максимална концентрация на приложимост на моделите до $6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Причината за това ограничение е поведението на бинерните разтвори с висока степен на асоциация при много високи концентрации, като напр. $\text{CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Christov and Moller, 2004b, Christov, 2009a), $\text{HCl-H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (Christov and Moller, 2004a, Christov, 2009b), и изследваните тук основни $\text{NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{KOH-H}_2\text{O}$ (Christov and Moller, 2004a) разтвори.

На следващата фиг. 2 е направено сравнение между моделно-изчислените (линии) осмотични коефициенти (ϕ) и средните коефициенти на активност (γ_{\pm}) за NaOH в техните бинерни разтвори $\text{NaOH-H}_2\text{O}$ като функция от молалността на разтворите при $T = 298.15 \text{ K}$, и експерименталните данни дадени в литературата (символи: Mikulin, 1968; Hamer and Wu, 1972). Вертикалната линия на фиг. 2а показва молалността на насищане ($m(\text{sat})$) за разтворите в равновесие със стабилната при $T = 298.15 \text{ K}$ твърда фаза $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ (Mikulin, 1968: $m(\text{sat}) = 29 \text{ m}$). Прекъснатите линии на фиг. 2 показват изчислените осмотични коефициенти и средните коефициенти на активност съгласно разработения от Christov and Moller (2004a) (C&M) температурно –вариращ модел за $\text{NaOH-H}_2\text{O}$ разтворите. Непрекъснатите линии на фиг. 2 показват изчислените (ϕ) и (γ_{\pm}) съгласно модела на Kim and Frederick (1988) (K&F). Трябва да се отбележи, че тестваният тук модел на Christov and Moller (2004a) използва експериментални данни до максимална молалност ($m(\text{max})$) равна на 6 мола (6 m). Това е и причината за сериозното

модел (C&M)-експеримент (ϕ) и (γ_{\pm}) несъответствие при високи молалности на NaOH-H₂O разтворите ($m > 6$ m). Модела на Kim and Frederick (1988) е разработен до $m(\max) = 29$ m, и би следвало да е валиден до $m(\text{sat})$ на NaOH-H₂O разтворите. Направеното на фиг. 2 сравнение обаче показва значително модел (K&F) -експеримент(ϕ) и (γ_{\pm}) несъответствие както при ниски (фиг. 2b), така и при високи (фиг. 2c) концентрации на NaOH-H₂O разтворите. Така прожедения тест на докладваните в литературата широко използвани модели за NaOH-H₂O разтворите показва, че и 2та тествани модела не могат да бъдат използвани за коректно определяне на произведението на разтворимост на NaOH.H₂O(s) и при разработването на модели за твърдо-течно равновесие за комплексни природни системи, за които NaOH-H₂O системата е под-система.

Както е показано на фиг. 2 експерименталните данни за осмотичните коефициенти (ϕ) и средните коефициенти на активност (γ_{\pm}) за системата NaOH-H₂O се наблюдава т.нар. „плавен максимум“ на зависимостите (ϕ , γ_{\pm}) срещу концентрацията. Съгласно обобщенията направени в предишно изследване (Christov, 2005) параметъра β^0 е отговорен и отчита йонните взаимодействия при ниски концентрации, докато C^{ϕ} параметъра - при високи концентрации. Параметъра β^1 отчита йонните взаимодействия в междинния концентрационен интервал. Като резултат, поведението на NaOH-H₂O разтворите в интервала от 1 до 29 mol.kg⁻¹ (Фиг. 3) би следвало да се опише само от определените стойности на 2 параметъра (β^1 , и C^{ϕ}). Това е възможно единствено за разтвори с линейна (ϕ , γ_{\pm} , a_w) зависимост при средно-високи и високи концентрации. В предишни наши изследвания е установено например, че моделите за всички бромидни бинерни системи в 5 компонентната бромидна система Na-K-Mg-Ca- Br-H₂O чрез използването на стандартен подход (A) води до много коректно описание на твърдо-течното равновесие в бинерните и комплексни под-системи в много широк концентрационен (до 15 m) и температурен (от 0° до 290°C) интервал. От чисто математическа гледна точка, в случая на електролитни системи със т.нар. „плавен максимум“ на зависимостта (ϕ , γ_{\pm} , a_w) срещу концентрацията определянето на работещ комплекс от бинерни (β^0 , β^1 , и C^{ϕ}) параметри се оказва невъзможна за решаване задача. Това е и главната причина за същественото отклонение между експерименталните ϕ γ_{\pm} данни (виж символите на Фиг. 2), и предвижданията на предложените в литературата модели при високи концентрации на NaOH-H₂O. Тук възниква и големия проблем за възможността да се разработи модел, който коректно да предвиди поведението на системите от типа на NaOH-H₂O (или тези показващи „плавен максимум“) при екстремално високи концентрации. Този въпрос е дискутиран в продължение на много години и от много колеги, като за пример най-често са използвани зависимостите на (ϕ , γ_{\pm} , a_w) срещу концентрацията за системите CaCl₂- H₂O, CaBr₂- H₂O (Gruskiewicz и Simonson, 2005), NaOH-H₂O (Petrenko and Pitzer, 1987; Lach et al., 2015), FeCl₃-H₂O (Christov, 2004; Andre et al., 2015) и LN(NO₃)₂-H₂O (LN= Lanthanide metals; Guignot et al., 2019). Някои просто стигат до абсурдния извод, че подхода на Питцер е неприложим за коректно описание на поведението на високо-концентрирани разтвори (>6 mol.kg⁻¹) (Moller, 1988; Gruskiewicz и Simonson, 2005). Други предлагат т.нар. молна-фракция (mole fraction версия) на подхода на Питцер (Pitzer and Simonson, 1986; Petrenko and Pitzer, 1987). Трети разработват модели, като включват в своите разглеждания допълнителни комплекси в разтворите (Lach et al., 2015). Четвърти разработват т.нар. „много-параметри“ (multi parameters) модели (Gruskiewicz и Simonson, 2005), определяйки по-вече от 40 концентрационно зависими бинерни параметри на йонно взаимодействие.

За да отчете асоциационните ефекти при високи концентрации Христов (Christov, 1994-2018) прилага една нова разширена версия на модела на Питцер, а именно използвайки подход включващ 4 моделни параметъра (β^0 , β^1 , β^2 , и C^{ϕ}) (уравнение (4) и варирайки в стойностите на емпиричните коефициенти α_1 и α_2 във фундаменталните уравнения на Питцер (уравнение (1)). Този подход (**разширен подход С**) позволява на автора да разработи модели, които изключително коректно описват поведението, както на ниско-, така и на високо-концентрирани разтвори от типа на NaOH-H₂O, CsOH-H₂O (виж фигурите отдолу), CaCl₂-H₂O и FeCl₃-H₂O и имащи различна стехиометрия: 1-1 (HNO₃; Christov, 2005, LiCl: Lassin, Christov et al., 2012, 2013, 2015), 1-2 (Na₂Cr₂O₇, K₂Cr₂O₇; Christov, 2000, 2002), 2-1 (CuCl₂, NiCl₂; Christov, 1994; 2005;



Фиг. 2abc. Зависимост на моделно-изчислените (непрекъснати линии: Christov&Moller [11]; прекъснати линии: THEREDA [7]) средни коефициенти на активност (γ_{\pm}) за Ca(OH)₂-H₂O в бинерните разтвори Ca(OH)₂-H₂O като функция от молалността на разтворите, и при температура от 25°C. С вертикална линии са дадени молалностите (като m(s)) на наситените разтвори Ca(OH)₂-H₂O.

Разработените модели за бинерните разтвори със значима асоциация при високи концентрации са внедрени директно за изчисляване на равновесието в многокомпонентни системи. Така напр. използването на **(разширен подход С)** ни позволи да разработим модел за бинерната система $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$, който коректно да опише равновесието както на стабилния $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, така и на метастабилните $\text{FeCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, и както в бинерната система $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$, така и в многокомпонентната система $\text{H-Na-K-Mg-Ca-Al(III)-Cr(III)-Fe(III)-Cl-H}_2\text{O}$ (Andre et al, 2013, 2018; Christov, 2004). Разработения модел за системата $\text{Na-K-NH}_4\text{-Mg-Al(III)-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ описва коректно поведението и равновесието както на стабилните ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 22\text{H}_2\text{O}$), така и на метастабилните ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 17\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 16\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) минерали (Christov, 2001, 2002, 2003; 2005).

2. Резултати и обсъждане

Модели за бинерните системи $\text{LiOH-H}_2\text{O}$, $\text{NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{KOH-H}_2\text{O}$, и $\text{CsOH-H}_2\text{O}$ при 25°C .

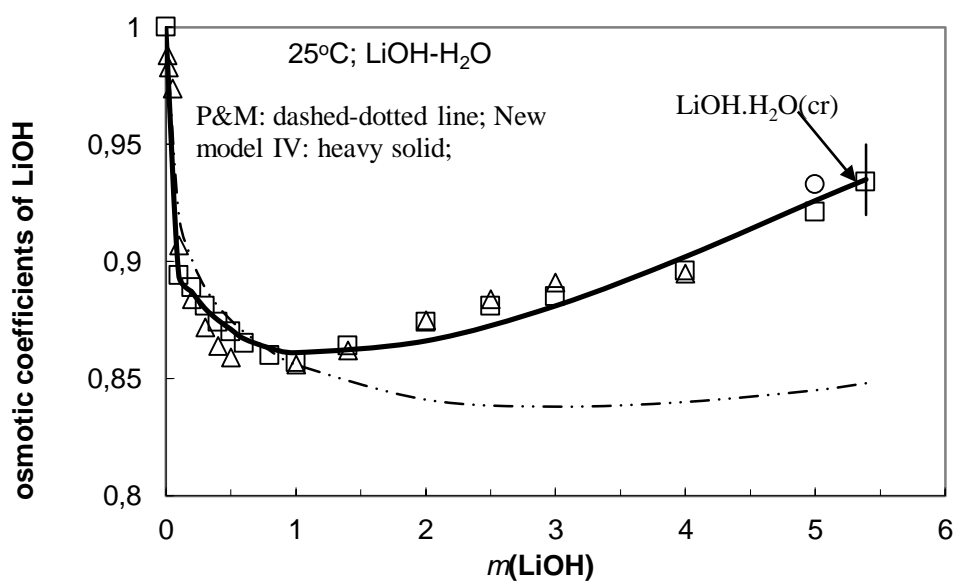
В това изследване ние разработихме нови термодинамични модели за силно концентрираните основни бинерни разтвори. Проведени са моделни изследвания за системите от тип 1-1: $\text{LiOH-H}_2\text{O}$, $\text{NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{KOH-H}_2\text{O}$, и $\text{CsOH-H}_2\text{O}$ при 25°C . Моделите са разработени на базата на подхода на Питцер за междуйонно взаимодействие. За да се избегне т. нар. „препокриващ ефект” на параметрите те 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, и наситените бинерни разтвори са използвани при параметризиране на моделите. При евалуиране на бинерните параметри са използвани данните за осмотичните коефициенти дадени в компилациите на Mikulin (1968) и Hamer и Wu (1972). Данните на Mikulin и Hamer и Wu са в много добро съответствие (виж символите на фиг. 3). При изграждане на моделите ние използвахме различни версии на стандартния подход на Питцер, а именно i) стандартен подход (A) (Pitzer and Mayorga, 1973) 3 Питцер параметъра (β^0 , β^1 , и C° ; коефициенти: $\alpha_1 = 2$ и $\alpha_2 = 0.0$), както и ii) разширен подход (C) (Christov, 1994, 1995, 2000, 2005) с 4 параметъра (β^0 , β^1 , β^2 и C°) и варирайки в стойностите на α_1 и α_2 във фундаменталните уравнения (1,2). Основен фактор при подбора на моделните параметри и подхода за параметризиране е достигането на възможно най-ниски стойности на стандартното отклонение (σ) модел-експеримент. Реакции на комплексообразуване в разтворите (като $\text{NaOH}^\circ(\text{aq})$, Lach et al., 2015) не са разглеждани при параметризирането на моделите. На фигура 3 са представени резултатите от нашите моделни изследвания 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, 1968 и Hamer and Wu, 1972); и 3) определените на базата на модели докладвани в литературата (прекъснати линии: Christov&Moller (2004a) за $\text{KOH-H}_2\text{O}$; Pitzer and Mayorga (1973) за $\text{LiOH-H}_2\text{O}$ и $\text{CsOH-H}_2\text{O}$) осмотични коефициенти (ϕ) за бинерните разтвори $\text{LiOH-H}_2\text{O}$, $\text{NaOH-H}_2\text{O}$, $\text{KOH-H}_2\text{O}$, и $\text{CsOH-H}_2\text{O}$ като функция от молалността на разтворите. С вертикални линии са дадени молалностите (като $m(s)$) на наситените бинерни основни разтвори Mikulin (1968).

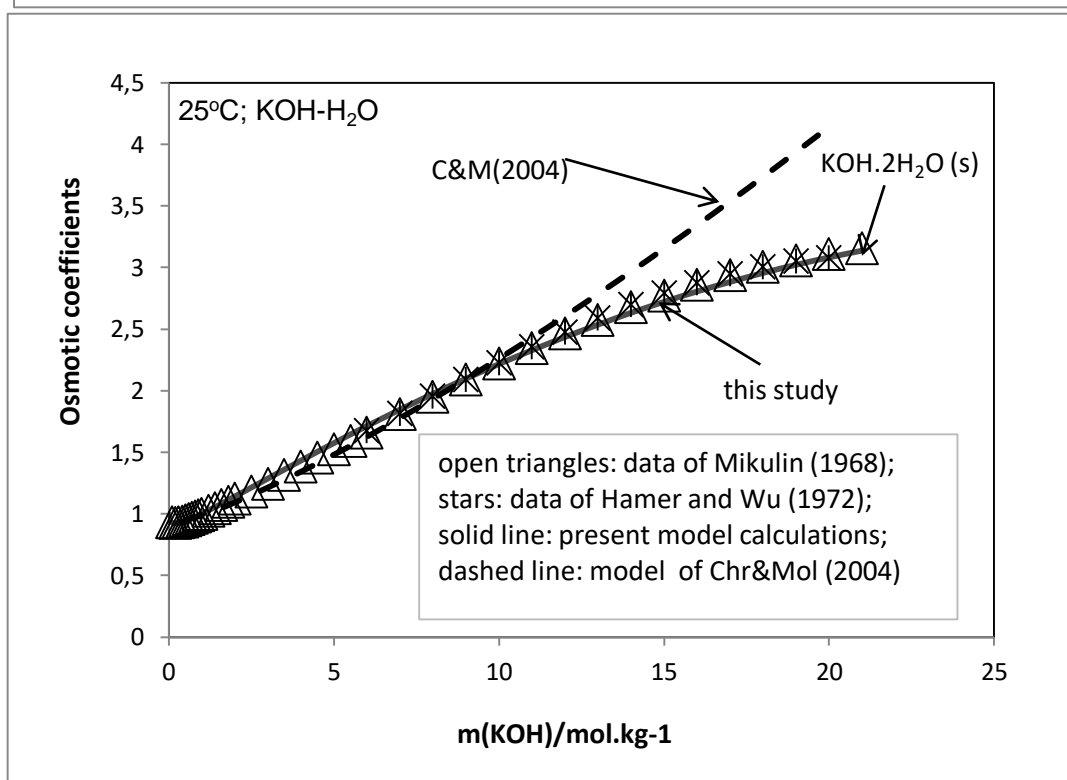
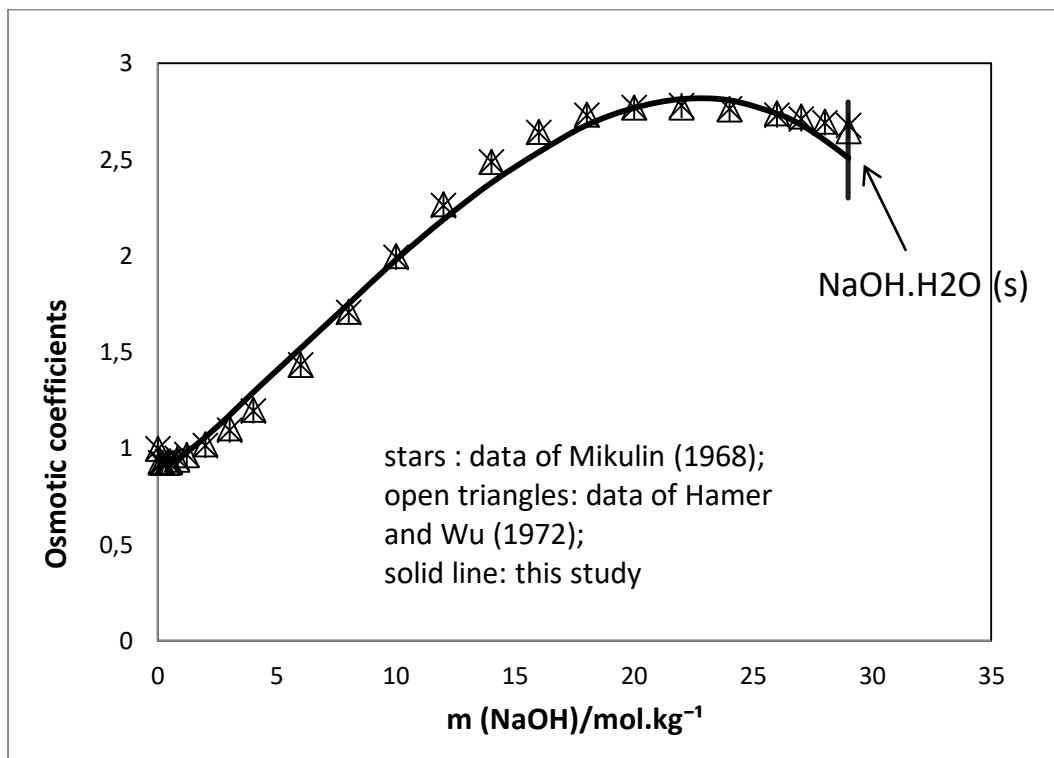
Както е показано на фигура 3 за $\text{LiOH-H}_2\text{O}$, и $\text{KOH-H}_2\text{O}$ електролитните разтвори от типа 1-1, осмотичните коефициенти (ϕ) (Mikulin, 1968 и Hamer and Wu, 1972) монотонно нарастват с увеличаване на молалността на разтворите при $T = 298.15\text{ K}$ при високи молалности на разтворите надвишаващи 20 m. Ето защо за системите $\text{LiOH-H}_2\text{O}$, и $\text{KOH-H}_2\text{O}$ е приложен стандартния за 1-1 електролити подход А с 3 Питцер параметъра (β^0 , β^1 , и C° ; коефициенти: $\alpha_1 = 2$ и $\alpha_2 = 0.0$). За $\text{NaOH-H}_2\text{O}$, и $\text{CsOH-H}_2\text{O}$ системите се наблюдава т.нар. „плавен максимум” на зависимостите (ϕ , γ_{\pm} , a_w) срещу концентрацията (Фиг. 2 и 3, и Mikulin, 1968 и Hamer and Wu,

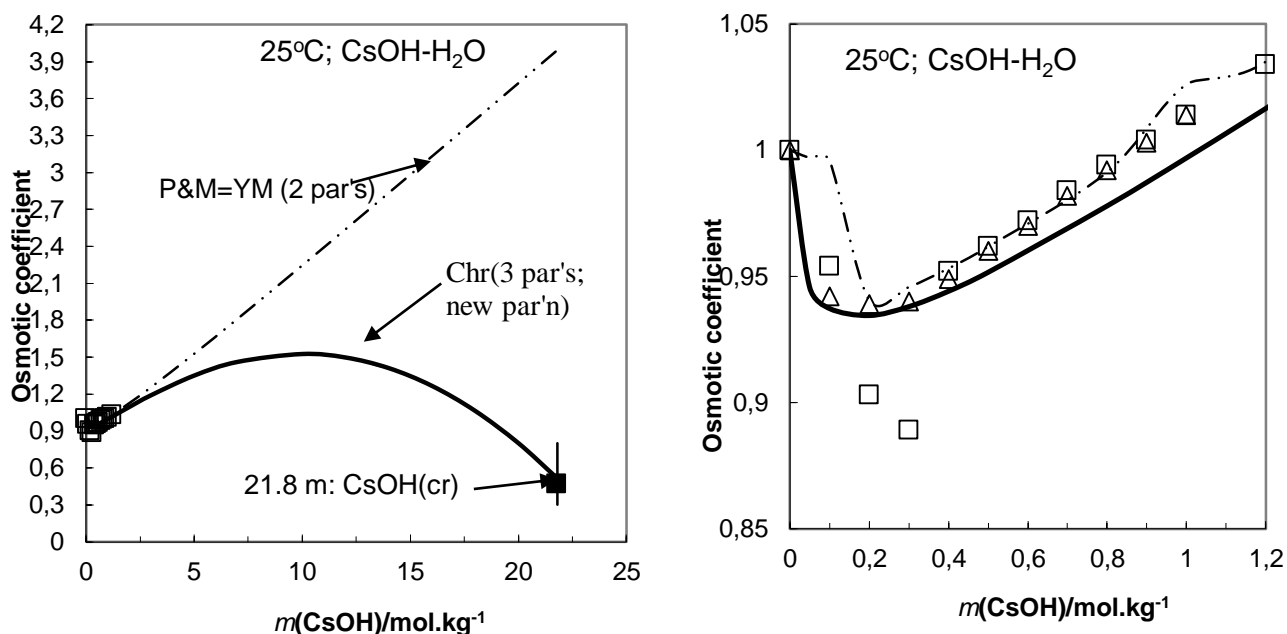
1972). За достигане на възможно най-ниски стойности на стандартното отклонение (σ) модел-експеримент за тези 2 системи бе приложен разширен подход C с 4 параметъра (β^0 , β^1 , β^2 и C°) и варирайки в стойностите на α_2 , при фиксирана стойност на α_1 ($\alpha_1 = 2$).

Предвижданията на новоразработените в това изследване модели са в отлично съответствие с експерименталните данни за осмотичните коефициенти, както при ниски, така и при много високи концентрации (до 29 mol.kg^{-1} за NaOH-H₂O) (фиг. 3). Тестваните тук модели на Pitzer и Mayorga (1973) (P&M), Christov и Moller (2004a) (C&M) и Kim and Frederick (1988) (K&F) (фиг. 2 и 3) не могат коректно да опишат поведението на изследваните основни разтвори за целия концентрационен интервал от експериментални данни. Трябва да се отбележи, че тези модели за изследваните системи са построени на базата на стандартния подход на Питцер за електролитни системи от типа 1-1, а именно с три моделни параметъра (β^0 , β^1 , и C° ; $\alpha_1 = 2$). Тези модели имат концентрационни ограничения, и могат да бъдат прилагани само за коректни предвиждания при ниски концентрации: при $m(\text{max}) \leq 6 \text{ mol.kg}^{-1}$ за NaOH-H₂O, и KOH-H₂O, $m(\text{max}) \leq 1 \text{ mol.kg}^{-1}$ за LiOH-H₂O, и $m(\text{max}) \leq 1.2 \text{ mol.kg}^{-1}$ за CsOH-H₂O (виж фиг. 2 и 3). Сравнението на фиг. 2 показва значително модел (K&F) -експеримент(ϕ) и (γ_{\pm}) несъответствие както при ниски, така и при високи концентрации на NaOH-H₂O разтворите.

На базата на определените моделни параметри и изчислените чрез тяхното използване стойности на средните коефициенти на активност (γ_{\pm}) и активности на водата (a_w) при насищане ($m(\text{sat})$), и експериментални данни за концентрацията на наситените бинерни разтвори (Mikulin, 1968) са определени стойностите на термодинамичното произведение на разтворимост ($\ln K^{\circ}_{sp}$) на кристализиращите в изследваните системи основни твърди фази, а именно: LiOH.H₂O(cr), NaOH.2H₂O(cr), KOH.2H₂O(cr), и CsOH(cr).







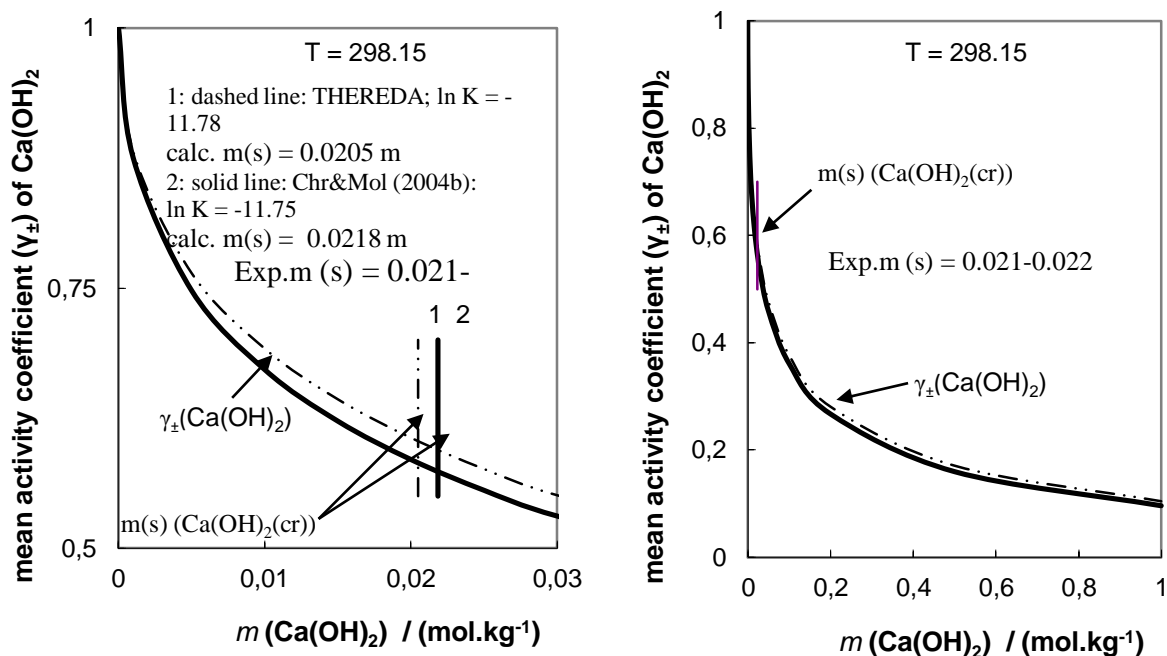
Фиг. 3. Резултати от моделните изследвания за LiOH-H₂O, NaOH-H₂O, KOH-H₂O, и CsOH-H₂O системите при 25°C. На фигурите са дадени 1) изчислените от крайния разработен в това изследване модел (непрекъснати тъмни линии); 2) сурови и препоръчани в литературата данни (символи: Mikulin (1968) и Hamer and Wu (1972); и 3) определените на базата на модели докладвани в литературата (прекъснати линии: Christov&Moller (2004a) за NaOH-H₂O, KOH-H₂O; Pitzer and Mayorga (1973) за LiOH-H₂O и CsOH-H₂O) осмотични коефициенти (ϕ) за бинерните разтвори LiOH-H₂O, NaOH-H₂O, KOH-H₂O, и CsOH-H₂O като функция от молалността на разтворите. С вертикални линии са дадени молалностите (като $m(s)$) на наситените бинерни основни разтвори (Mikulin, 1968).

Модел за твърдо-течно равновесие в тройната система LiOH-Ca(OH)₂-H₂O при 25°C

Съгласно приетата „моделна технология“ при определяне на параметрите на смесване за тройните системи $\theta(MN)$ и $\psi(MNX)$, новоопределените или добре валидирани бинерни параметри и термодинамичното произведение на разтворимост на кристализиращите от наситените бинерни разтвори твърди фази се въвеждат в моделите за смесените системи без промяна. Поради това, може да се твърди, че разработените модели за тройните системи представляват един много важен тест за коректността на моделите за твърдо - течно равновесие в съответните бинерни системи. Разработеният тук модел за LiOH-H₂O (бинерните параметри за LiOH-H₂O и термодинамичното произведение на разтворимост, $K_{sp}^{\circ}(\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}(s))$ е директно използван за конструиране за пръв път на модел за тройната система Li-Ca-OH-H₂O.

В първия етап от това изследване ние проведехме валидиране на разработения от Christov and Moller (2004b) T-вариращ модел (0°-250°C) за бинерната система Ca(OH)₂-H₂O (тип 2-1) при 25°C. Моделът е разработен на базата на разширен подход, варирайки в стойностите на 3 моделни параметъра ($\beta^0, \beta^1, \beta^2$), при фиксирана стойност на C^{ϕ} (=0.0) и при фиксирани стойности на α_1 и α_2 ($\alpha_1 = 1.4$ и $\alpha_2 = 12$) във фундаменталните уравнения на Питцер. Изследователите разработващи базата от термодинамични данни THEREDA (Altmaier et al., 2005) използват параметрите на междуйоонно взаимодействие ($\beta^0, \beta^1, \beta^2$) от Christov and Moller [11], но други стойности на α_1 и α_2 ($\alpha_1 = 50$ и $\alpha_2 = 2$). На следващата фигура (Фиг. 4) е дадена зависимостта на моделно-изчислените (непрекъснати линии: Christov&Moller; прекъснати линии: THEREDA) средни коефициенти на активност (γ_{\pm}) за Ca(OH)₂-H₂O в бинерните разтвори Ca(OH)₂-H₂O, като функция от молалността на разтворите и при температура от 25°C. С вертикална линии са дадени

изчислените молалности (като $m(s)$) на наситените разтвори $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$. Както е показано на фигурата, 2^{та} модела са в много добро съответствие и изчислената молалност на насищане е приблизително равна, и много близка до експерименталната. По този начин е показано, че 1) използването на модел включващ β^2 параметъра и ($\alpha_1 = 1.4$ и $\alpha_2 = 12$) описва много коректно поведението на бинерни основни ниско-концентрирани ненаситени, наситени и преситени $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ разтвори, както и че 2) варирането в стойностите на α_1 и α_2 не влияе на моделните изчисления за ниско-концентрирани разтвори.



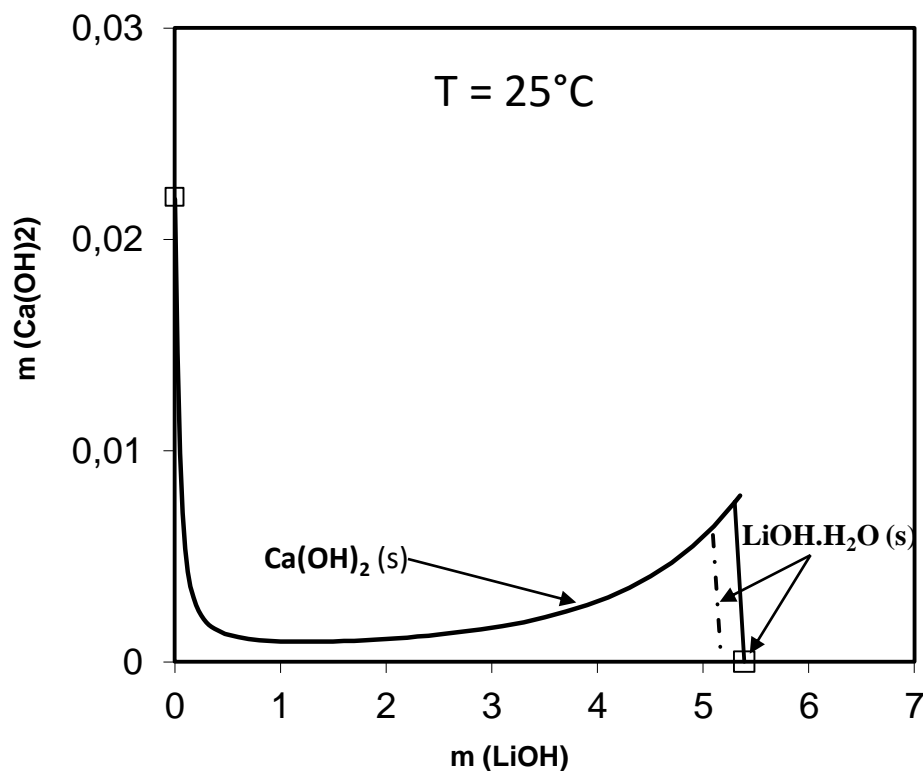
Фиг. 4. Зависимост на моделно-изчислените (непрекъснати линии: Christov&Moller (2004b); прекъснати линии: THEREDA (Altmaier et al., 2011) средни коефициенти на активност (γ_{\pm}) за $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ в бинерните разтвори $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ като функция от молалността на разтворите, и при температура от 25°C. С вертикална линии са дадени молалностите (като $m(s)$) на наситените разтвори $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Получените тук резултати ни позволиха при изграждането на модела за фазово равновесие за тройната система $\text{LiOH-Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ да използваме директно модела за бинерната система $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($\beta^0, \beta^1, \beta^2$ и C^{ϕ} ; $\alpha_1 = 1.4$ и $\alpha_2 = 12$), и изчислените стойности на термодинамичното произведение на разтворимост на кристализацията от наситените разтвори портландит ($\ln K_{sp}^{\circ}(\text{Ca(OH)}_2(\text{cr}))$), докладвани в Christov&Moller (2004b), и адаптирани към 25°.

При изчисление на параметрите на смесване ($\psi(\text{MNX})$) за тройните системи, $\theta(\text{MN})$ -параметрите са същите като докладваните в литературата (определени от нас или от други автори). Това означава, че при конструирането на модела за $\text{Li-Ca-OH-H}_2\text{O}$ системата при 25°C, ние варирахме само стойностите на $\psi(\text{Li,Ca,OH})$ параметъра, запазвайки същата стойност за параметъра $\theta(\text{Li,Ca})$ за същата температура, определен на базата на данните за съответната хлоридна ($\text{Li-Ca-Cl-H}_2\text{O}$), и бромидна ($\text{Li-Ca-Br-H}_2\text{O}$) система със същите катиони (Christov et al., 2000). Прилагането на този подход прави разработените от нас модели за смесените системи съпоставими, и по този начин приложими при окомплектоването на термодинамичните бази от данни за многокомпонентни системи от различен тип, и със различно приложение. Експерименталните данни за разтворимостите в тройната система $\text{Li-Ca-OH-H}_2\text{O}$ необходими за определянето на моделните параметри на смесване са обобщени в справочниците на Zdanovskii et al. (2003). Според тези данни, достъпни само за 25 и 75°C, системата е от прост евтоничен тип:

т.е. от наситените тройни разтвори кристализират само стабилните в бинерните под-системи $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{cr})$. Авторите обаче не докладват концентрацията на калциевия хидроксид в евтоничната точка, като е определена като "много ниска концентрация".

На следващата фигура (фиг. 5) са дадени моделно изчислените (непрекъснати линии) разтворимости в системата $\text{Li}-\text{Ca}-\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C . С прекъснатата линия са представени изчислените $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ разтворимости в тройната система при използване на Т-вариращия модел (0о-250оС) на Lassin et al. (2011,2015) за $\text{LiOH}-\text{H}_2\text{O}$ (бинерните параметри за $\text{LiOH}-\text{H}_2\text{O}$ и термодинамичното произведение на разтворимост, $K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s}))$). Със символи са дадени експерименталните данни за разтворимостите в бинерните системи. Получено е по добро модел-данни съответствие за $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ разтворимостта в тройната система при използване $\text{LiOH}-\text{H}_2\text{O}$ модела разработен в това изследване. Според моделните предвиждания за тройната система, добавянето на много малки количества на калциев хидроксид към $\text{LiOH}-\text{H}_2\text{O}$ разтвори с висока концентрация би довело до спонтанна кристализация на портландит ($\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{cr})$). Този резултат е от особена важност при разработването на технология за екстракция на литиеви минерали от морски тип разтвори.



Фиг. 5. Моделно изчислени (непрекъснати линии) разтворимости в системата $\text{Li}-\text{Ca}-\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C . С прекъснатата линия са представени изчислените $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ разтворимости в тройната система при използване на модела на Lassin et al. (2011,2015) за $\text{LiOH}-\text{H}_2\text{O}$ системата. Със символи са дадени експерименталните данни за разтворимостите в бинерните системи.

3. Заключение

В тази работа бяха разработени термодинамични модели за поведението на разтворите и твърдо-течното фазово равновесие в силно концентрираните основни бинерни системи $\text{LiOH}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$, и $\text{CsOH}-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C . Моделите са разработени на базата на подхода на Питцер за междуионно взаимодействие. Използвани са всички налични експериментални данни за осмотичните коефициенти за целия концентрационен интервал на съществуване на разтворите. При изграждане на моделите са използвани различни версии на стандартния подход на Питцер. Предвижданията на новоразработените в това изследване модели са в отлично съответствие с експерименталните данни за осмотичните коефициенти, както при

ниски, така и при много високи концентрации (до 29 mol.kg⁻¹). Модела за LiOH-H₂O системата е директно използван за разработването на модел за фазово равновесие в тройната система LiOH-Ca(OH)₂-H₂O.

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) и в рамките на проекта ЦВП ”Университети за Наука, Информатика и Технологии в е-обществото (УНИТе)” BG05M2OP001-1.001-0004”.

References:

1. André L., Christov C., Lassin A., Azaroual M., (2013) Water Rock Interaction [WRI14], Thermodynamic behavior of FeCl₃-H₂O and HCl-FeCl₃-H₂O systems - A Pitzer Model at 25°C, *Procedia Earth and Planetary Science*, 7 (2013) 14-18.
2. André L., Christov C., Lassin A., Azaroual M., (2015) Pitzer ion-interaction parameters for Al(III) in the (H-Na-K-Ca-Mg-Cl-H₂O) system up to salts solubility at 298.15 K, ABC-Salt IV Workshop 2015, Apr 2015, Heidelberg, Germany <hal-01136472>
3. André L., Christov C., Lassin A., Azaroual M., (2018) Thermodynamic model for solution behavior and solid-liquid equilibrium in Na-Al(III)-Fe(III)-Cr(III)-Cl-H₂O system at 25°C, *Acta Scientifica Naturalis Vol 5, No 1, Pages 6-16*.
4. Altmaier, M., Brendler, V., Bube, C., Marquardt, C., Moog, H. C., Richter, A., Scharge, T., Voigt, W., Wilhelm, S. (2011), THEREDA: Thermodynamic Reference Database. Final Report (short version), 63p.
5. Christov C. (1994) Thermodynamic study of (b₁RbCl + b₂MeCl₂)(aq), where b denotes molality and Me denotes Mn, Co, Ni or Cu, at the temperature 298.15 K, on the basis of Pitzer's model, *J. Chem. Thermodynamics*, 26, 1071-1080.
6. Christov C. (1996), Pitzer model based study of CsX - NiX₂ - H₂O (X = Cl, Br) systems at 298.15 K, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 61, 501-506.
7. Christov C. (1996), Thermodynamic study of the CuCl₂ - MCl₂ -H₂O systems (M = Mg, Co) at 298.15 K, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 61 507-511.
8. Christov C. (1996a), A simplified model for calculation of the Gibbs energy of mixing in crystals: thermodynamic theory, restrictions and applicability, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 61 1585-1599.
9. Christov C. (1996b), 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.
10. Christov C. (1998) Thermodynamic study of the KCl -K₂SO₄ - K₂Cr₂O₇-H₂O system at the temperature 298.15 K, *CALPHAD* 22, 449-457.
11. 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.
12. 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.
13. Christov C. (2001a) Thermodynamic study of the NaCl - Na₂SO₄ - Na₂Cr₂O₇-H₂O system at the temperature 298.15 K, *CALPHAD*, 25, 11-17.
14. Christov C. (2001b) Thermodynamic study of the K-Mg-Al-Cl-SO₄ -H₂O system at the temperature 298.15 K, *CALPHAD*, 25, 445-454.
15. Christov C. (2002a) Thermodynamics of formation of ammonium, sodium, and potassium alums and chromium alums, *CALPHAD*, 26, 85-94.
16. Christov C. (2002b) Thermodynamic study of quaternary systems with participation of ammonium and sodium alums and chromium alums, *CALPHAD*, 26, 341-352.
17. Christov C. (2003a) Thermodynamic study of the co-crystallization of ammonium, sodium and

- potassium alums and chromium alums, *CALPHAD*, 27, 153-160.
18. Christov C. (2003b) Thermodynamic study of aqueous sodium, potassium and chromium chloride systems at the temperature 298.15 K, *J. Chem. Thermodynamics*, 35, 909-917.
 19. Christov C. (2004) Pitzer ion-interaction parameters for Fe(II) and Fe(III) in the quinary {Na+K+Mg+Cl+SO₄+H₂O} system at T=298.15 K, *J. Chem. Thermodynamics* 36, 223-235.
 20. Christov C. (2005) Thermodynamics of formation of double salts and solid solutions from aqueous solutions, *J. Chem. Thermodynamics* 37, 1036-1060.
 21. 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.
 22. 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.
 23. 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, 627-635.
 24. Christov C. (2011a), An isopiestic study of aqueous magnesium bromide at 50°C. Experimental studies on the bromide salts solubility in the KBr-MgBr₂-H₂O system at 50°C. Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the MgBr₂-H₂O and K-Mg-Br-H₂O systems to high concentration and temperature *J. Chem. Thermodynamics*, 43 344-353.
 25. Christov C. (2011b), An isopiestic study of aqueous calcium bromide at 50°C. Experimental studies on the bromide salts solubility in the NaBr-CaBr₂-H₂O systems at 50°C. Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the CaBr₂-H₂O and Na-Ca-Br-H₂O systems to high concentration and temperature, *Calphad*, 35 42-53.
 26. Christov C. (2012a), Study of bromide salts solubility in the (m₁NaBr + m₂MgBr₂)(aq) system at T = 323.15 K. Thermodynamic model of solution behavior and solid-liquid equilibria in the {Na+K+Mg+Br+H₂O} system to high concentration and temperature, *J. Chem. Thermodynamics*, 47 335-340.
 27. Christov C. (2012b), Temperature variable chemical model of solution bromide-sulfate interaction parameters and solid-liquid equilibria in the Na-K-Ca-Br-SO₄-H₂O system, *Calphad*, 36 71-81.
 28. Christov C. (2012c), 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.
 29. Christov C. (2012d), Development of advanced and comprehensive chemical thermodynamic models as a powerful tool for predicting properties of natural systems (in Bulgarian), *National Science Fund Magazine* 4, 1-16.
 30. Christov C., and Moller N. (2004a) A 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.
 31. 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 temperature, *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 3717-3739.
 32. Christov C., Dickson A. and Moller N. (2007) Thermodynamic modeling of aqueous aluminum chemistry and solid liquid equilibria to high solution concentration and temperature. I. The acidic H-Al-Na-K-Cl-H₂O system from 0° to 100°C. *J. Solution Chem.* 36, 1495-1523.
 33. Christov C., Zhang M., Talman S., Reardon E., Tammy Y. (2012) Review of issues associated with evaluation of Pitzer interaction parameters, *Mineralogical Magazine* 76, No. 6, 1578.

34. Greenberg J. and Moller N. (1989) The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO₄-H₂O system to high concentration from 0 to 250°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2503-2518.
35. Gruszkiewicz, M.; Simonson J. (2005) Vapor pressures and isopiestic molalities of concentrated CaCl₂(aq), and CaBr₂(aq), and NaCl(aq) to T=523.15 K. *J. Chem. Thermodynamics* 37, 906-930.
36. Guignot S., Lassin L., 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, *Journal of Chemical & Engineering Data*, DOI: 10.1021/acs.jced.8b00859.
37. Hamer, W.J. and Wu Y-C. (1972) Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25°C. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1, 1047-1099.
38. Harvie C., Moller N., and 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 (1984).
39. Kim H.-T. and 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.
40. Lach A., André L., Lassin A., Azaroual M., Serin J.P., Cezac P. (2015) A New Pitzer Parameterization for the Binary NaOH-H₂O and Ternary NaOH-NaCl-H₂O and NaOH-LiOH-H₂O Systems up to NaOH Solid Salt Saturation, from 273.15 to 523.15 K and at Saturated Vapor Pressure, *Journal of Solution Chemistry*, 44, 7, 1424-1451.
41. 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", *Journal of Chemical & Engineering Data* 63, 787-800.
42. Lassin A., Christov C., André L., Azraoual M. (2011) Chemistry of Li-Na-K-OH-H₂O brines up to high concentrations and temperatures, *Mineralogical Magazine* 75, A1272.
43. Lassin A., Christov C., André L., Azraoual M. (2012) Chemistry of H-Li-Na-K-Cl-H₂O brines to high concentrations and temperatures, *Mineralogical Magazine* 76, No. 6, 1977.
44. Lassin A., Christov C., André L., Azraoual 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 a very high concentrations (40 molal) from 0° to 250°C, *American Journal of Science* 315, 204-256.
45. Mikulin G. (1968) *Voprosy Fizicheskoi Khimii Electrolytov*, Izd. Khimiya, St.Petersburg, 417 p.
46. Moller N. (1988) The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-Ca-Cl-SO₄-H₂O system to high temperature and concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 821-837.
47. Moller N., Christov C. and Weare J. (2005) Models of subsurface rock water chemical processes affecting fluid flow, *Proceedings 30th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, Stanford, California, January 31-February 2, (7 pages).
48. Moller N., Christov C. and 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).
49. Moller N., Christov C. and Weare J. (2007) Thermodynamic model for predicting interactions of geothermal brines with hydrothermal aluminum silicate minerals. *Proceedings 32th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, Stanford, California, January 22-24 (8 pages).
50. Petrenko S. and Pitzer K. (1997) Thermodynamics of aqueous NaOH over the complete composition range and to 523 K and 400 Mpa. *J. Phys. Chem.* B.101, 3589-3595.
51. Pitzer K. (1973) Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.* 77, 268-277.
52. Pitzer K. (1991) In *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd ed. (ed. K. Pitzer), p.p. 75-153. CRC Press, Boca Ration.

53. Pitzer, K.S., and 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.
54. Pitzer, K.S. and Mayorga G. (1974) Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes. *J. Soln. Chem.* 3, 539-546.
55. Pitzer K. and Simonson J. (1986) Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic system: Theory and equations. *J. Phys. Chem.* 90, 3005-3009.
56. Zdanovskii A., Soloveva E., Liahovskaia E., Shestakov N., Shleimovich P., Abutkova L. Cheremnih L. and Kulikova T. (2003) *Experimentalnie Dannie po rastvorimosti.* vols. I-1, I-2, II-1 and II-2. Khimizdat, St. Petersburg.