· 学位论文简介 ·

含锂、硼的水盐体系 $\text{LiCl-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 298.15K 下的热力学性质研究

Study on Thermodynamics of Aqueous System $\text{LiCl-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgB}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$
Containing Lithium and Boron at 298.15K

电解质溶液是较早开展物理化学研究的领域。由于它在海水淡化、地热能利用、盐湖开发、湿法冶金和生命过程中的应用而一直受到人们的高度重视,电解质溶液理论的研究一直是近代化学的重要课题之一。随着科学及工业的发展,组成电解质溶液的介质和离子类别越来越多样,需要探究其性质规律的浓度、电解质溶液温度及压力范围越来越扩展,所以新理论的探索始终是电解质溶液研究的基本工作。

我国西部盐湖蕴藏着丰富的硼、锂资源,它们在国防和工业生产中有广泛的应用。天然盐湖卤水具有高硼、锂含量特点,是一个复杂的多组份水盐体系。研究含硼、锂体系热力学性质,对建立盐湖优化工艺和化工生产过程具有重要意义。

论文用电动势法首次测定了 $\text{LiCl-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 体系 298.15K 下的电动势,用锂离子选择电极和经典 Ag-AgCl 电极测定了 298.15K 下该体系中离子强度范围为 $0.01\sim 2.50\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,不同 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 离子强度分数 (Y_b) 的 LiCl 的平均活度系数。通过在不同平衡条件下对 LiCl 平均活度系数的研究,可得到离解平衡和缔合平衡在所研究的体系中是可能存在的。建立了 $\text{LiCl-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ 体系中存在离子缔合、电离平衡的计算模型,用多元回归法获得了化学计量缔合、离解平衡常数 K_m 、热力学离解平衡常数 K 以及 Pitzer 方程的混合作用参数和偏差,编制出计算机程序;在存在缔合平衡和离解平衡的情况下,Pitzer 参数拟合方程的计算值与实验值比较,其标准偏差分别为 0.0147 和 0.0500。揭示了在 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 介质中 LiCl 平均活度系数的变化规律,并且同 $\text{LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系中 LiCl 平均活度系数比较得出 LiCl 在 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 介质中平均活度系数随 Y_b 的增大而增大,在 Li_2SO_4 介质中则减小。

含硼、锂的盐湖卤水体系的热力学研究,国内外报道很少,特别是高含硼水溶液中锂和聚硼阴离子相互作用的研究未见报道,含有聚硼阴离子的高总硼浓度溶液的热力学性质实验数据和硼氧配阴离子与其他离子相互作用参数很缺乏。为了揭示体系中溶质离子、分子和溶剂分子之间的相互作用,认识物种的生成反应和平衡以及溶解度现象的本质,构建我国盐湖体系的热力学预测模型及应用,进一步与相化学、计算化学的溶液微观性质的研究相结合,深入研究含硼、锂的盐湖体系宏观热力学性质具有重要的意义。青藏高原盐湖以丰富的钾、镁、锂、硼为其特色,而这些丰富的盐湖资源的开发利用,是以彻底搞清盐湖卤水体系的化学组成、元素存在形式、体系的热力学动力学性质为前提。深入研究硼酸及硼酸盐在盐湖卤水中的热力学性质,对建立含硼天然盐湖卤水体系热力学模型,发展溶液化学理论有着重要意义,同时对盐湖资源的综合开发利用与环境相协调的可持续发展也有现实意义。

论文对原有的等压装置进行了改进,增设了密闭移动加盖结构;检验了用改进的装置进行低浓度体系等压测定的可靠性;用此方法测定了 298.15K 下 MgB_4O_7 溶液性质的变化规律。溶液的水活度和渗透系数随离子强度的增大而减小,在同一浓度条件下 MgB_4O_7 溶液水活度明显低于 NaCl 、 CaCl_2 ,其水溶液中聚硼氧配阴离子可能存在较复杂的聚合平衡反应。

该论文为硕士学位论文,于 2000 年 6 月在中国科学院青海盐湖研究所完成。

论文完成者:田海滨。

论文导师:姚燕(中国科学院青海盐湖研究所,研究员)。

(整理供稿 宋粤华)