

•学位论文简介•

含锂水盐体系 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 不同 温度下热力学性质的等压研究

Isopiestic Study on the Thermodynamics of the Salt Water System $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ at Various Temperatures

《含锂水盐体系 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 不同温度下热力学性质的等压研究》为硕士学位论文,于2003年6月在中国科学院青海盐湖研究所完成。

电解质溶液热力学是溶液化学理论的重要组成部分。电解质广泛的存在于自然界中,由于它在海水淡化、盐湖开发、湿法冶金及生命科学中的广泛应用而日益受到人们的重视,因此,对电解质溶液的理论探索已成为一个重要的课题。我国是盐湖资源极其丰富的国家,从西部的新疆、青海、西藏到东北的内蒙古、黑龙江,大大小小的盐湖不计其数,具有数目多、面积大、品位高、类型全的特点。尤其是我国西部的盐湖,富含硼、锂等元素。这些资源在国防和工农业生产中有着重要的作用。要有效地开发利用盐湖资源,必须要搞清楚盐湖卤水体系的化学组成、元素的存在形式以及体系的热力学性质。含锂水盐体系的热力学性质的研究对于建立盐湖卤水体系热力学模型和盐湖资源的开发利用,对于电解质溶液理论的发展和完善都有着重要的意义。

该论文在 0°C 下利用新改进的等压设备和改进的实验方法测定了纯盐水溶液(浓度范围分别为 $\text{LiCl } 0.5\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\sim 14.6\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 0.4\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\sim 2.3\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)以及混合水溶液(离子强度范围为 $1.2\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\sim 9.2\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$), 50°C 下二元体系 $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ (浓度范围分别为 $0.9\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\sim 8.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $0.7\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\sim 3.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)及三元体系 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ (离子强度范围为 $1.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\sim 8.6\text{mol}\cdot$

kg^{-1})的水活度、等压摩尔浓度, 0°C 时用 CaCl_2 溶液和 H_2SO_4 作等压参考溶液, 50°C 时用 CaCl_2 溶液作参考溶液;在确定等压摩尔浓度时将等压杯中的空气质量进行了真空校正,使测定更准确;检验了 0°C 时新改进等压装置的可靠性。

在取得大量实验数据的基础上,计算了不同温度下的渗透系数,并将纯溶液的实验值和文献值进行对比,取得了相一致的结果。揭示了渗透系数随离子强度的增加而增大,随 Li_2SO_4 离子浓度分数的增加而减小,随温度的升高而减小的变化规律。用等压摩尔浓度数据拟合了 Zdanovskii 规则修正式的扩展式系数,指出将这两个方程式联合使用可以描述该体系全浓度范围的等压平衡浓度之间的关系;并用 Zdanovskii 规则非理想溶液表达式和扩展式关联了 0°C 和 50°C 下体系的等压摩尔浓度之间的关系,得到了较好的结果。

根据 Pitzer 渗透系数方程,取实验研究和文献数据,用多元线性回归的方法拟合求取了 Pitzer 纯盐和混合离子作用参数,估算了 Pitzer 方程的计算值和实验值的标准偏差,说明 Pitzer 离子相互作用模型能够较好地描述 0°C 和 50°C 下 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系的热力学性质;并将实验所得 0°C 和 50°C 的混合参数的值,做出了 Pitzer 混合参数随温度之间的变化关系曲线。同时用 Pitzer 方程计算了不同温度下 LiCl 和 Li_2SO_4 在 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 混合体系中的平均活度系数,揭示了 LiCl 和 Li_2SO_4 的平均活度系数随离子强度、不同离子变化的规律。

(下转第71页)

环境的细节变化上,这些指标有比较明显的反映。因此,元素地球化学指标可以作为西宁盆地黄土沉积化学风化程度和高原季风强度的代用指标,其中 CaO 含量、Sr 含量、Rb/Sr 值、Ba 值等具有较好的指代意义。由元素的时空变化特征还可看出,越向亚洲内陆或强大的冷高压中心靠近,气候就越干冷。

130ka 以来,古气候变化基本经历了暖湿—冷干—暖湿—冷干—暖湿—冷干的变化过程,具体如下:

1. 末次间冰期 S₁ (132ka B.P.~90ka B.P.), 包括三层古土壤和两层黄土。其气候变化过程为:暖湿—冷干—暖湿—凉干—暖湿, S₁SS₁ 和 S₁SS₃ 都属于风化程度很好的古土壤。由元素变化曲线可看出, S₁SS₃ 的气候状况要优于 S₁SS₁。

2. 末次冰期 L₁ (90ka B.P.~10ka B.P.), 包括两层古土壤和三层黄土。气候以干冷为主,冬季风占优势,夏季风削弱。6.8m~6m (50ka B.P.~40ka B.P.)之间是一细砂层,说明

气候极端干冷。6m~5m (40ka B.P.~23ka B.P.) 之间是一层弱发育古土壤,说明气候较为温湿,是末次冰期中气候相对较好的一个时期,被称作“青藏高原大湖期”或“高温大降水事件”。此后是末次冰期最盛期,气候非常干冷。在大约 11ka B.P. 左右,多数地球化学指标都有一个明显的变化,可能是“新仙女木事件”的反映。

3. 全新世以来,气候突然变好,易迁移元素淋失强烈,气候暖湿程度在整个剖面最高,古土壤风化也最为显著。全新世的适宜期为 9ka B.P.~3ka B.P.,此后气候又向干冷方向转变。

另外,一些研究结果还表明,西宁盆地黄土沉积的磁化率值从下到上有增加的趋势。这一研究结果与其它许多地方的研究结论相反,有必要进一步开展深入研究。

论文完成者:张西营

论文导师:马海州(中国科学院青海盐湖研究所,研究员)

(整理供稿 宋粤华)

(上接第 67 页)

该论文提供了 LiCl—Li₂SO—H₂O 混合体系 0℃和 50℃下热力学基础数据,揭示了其随离子强度、组成和温度变化的规律,对构建我国盐湖卤水体系的热力学动态模型具有实际意义。

论文完成者:李飞飞

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)