

# 298.15K 下 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ 体系热力学性质的等压研究

杨吉民, 姚燕, 张爱云, 宋彭生

(中国科学院青海盐湖研究所 青海 西宁 810008)

**摘要:** 用等压法研究了  $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$  体系离子强度范围为  $0.1530 \sim 3.0758 \text{ mol kg}^{-1}$  不同质量摩尔浓度分数的等压平衡浓度、水活度; 计算了  $\text{LiCl}$  和  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 混合盐溶液的饱和蒸汽压, 渗透系数等热力学性质。以总硼浓度  $0.08 \text{ mol kg}^{-1}$  为界, 把所有混合盐的实验数据分为高浓度和低浓度两部分, 按照不同的物种生成转化反应, 考虑溶液中  $\text{H}_3\text{BO}_3$  和硼氧配阴离子  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$  和  $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$  的存在形式。由实验数据用最小二乘法和迭代法求取了  $\text{LiB}(\text{OH})_4$  离子对的缔合平衡常数  $K_m$ ,  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4$  离子的生成转化反应的化学计量平衡常数  $K_{m2}$ , 以及 Pitzer 模型的离子相互作用参数。用该模型计算的渗透系数值与实验结果取得合理的一致。对完善含锂、硼盐湖卤水体系的热力学模型和盐湖资源的综合开发具有重要意义。

**关键词:**  $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$  体系; 等压法; 渗透系数; Pitzer 模型

中图分类号: O642.542

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2004)03-0031-08

我国西部盐湖蕴藏着丰富的锂、硼资源, 它们在国防和工农业生产中有着广泛应用。天然盐湖卤水具有锂、硼含量高的特点, 是一个复杂的多组分水盐体系。研究含锂、硼体系的热力学性质, 对建立盐湖卤水体系相平衡热力学预测模型, 以及对从盐湖卤水中分离锂、硼的工艺优化和化工生产过程具有重要意义。宋彭生、王东宝、杨家振<sup>[1,2]</sup> 等人在总硼浓度低于  $0.05 \text{ mol kg}^{-1}$  的范围内, 研究了含硼、锂体系的热力学性质, 确定了 Pitzer 作用参数和  $\text{LiB}(\text{OH})_4$  离子对的缔合常数及硼酸的热力学离解常数。广泛浓度范围的含硼酸盐体系热力学性质的研究很少, 由于硼酸盐水盐体系当总硼浓度高于  $0.05 \text{ mol kg}^{-1}$  时, 硼酸根会发生聚合和解聚反应, 生成多种硼氧配阴离子, 溶液中物种形态随总硼浓度的变化而变化, 这就为其热力学性质和模型的研究带来了困难。近年来我

们科研组也曾用电势法<sup>[3]</sup> 对 298.15K 下  $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$  体系的热力学性质进行了一定的研究, 计算出该体系中  $\text{LiCl}$  的活度系数及  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  的缔合和离解平衡常数。也曾用等压法<sup>[4,5]</sup> 研究了  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$  体系的热力学性质, 求取了物种生成反应的化学计量平衡常数, 各含硼物种的浓度分布, 离子作用参数, 用离子作用参数较好的描述了研究体系的渗透系数性质; 对  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$  体系等压研究的文献数据用 Pitzer 离子作用方程进行了理论分析<sup>[6]</sup>。但是用等压法研究 298.15K 时  $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$  混合溶液体系的热力学性质未见报道。本实验用  $\text{NaCl}$  作为参考溶液, 用自组装的等压设备测定体系的等压平衡浓度、水活度、计算了溶液中可能生成物种的浓度和渗透系数, 应用 Pitzer 方程对实验数据进行了理论分析。

收稿日期: 2004-03-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20373084); 所创新项目(CX200203)

作者简介: 杨吉民(1977-), 男, 硕士研究生, 从事溶液化学的研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和溶液

$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (北京化工厂) 和  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (北京新华化学试剂厂) 均为分析纯。分别进行两次重结晶。用等离子原子吸收光谱对提纯后的  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  进行杂质分析, 其杂质含量降低 2.5 倍。LiCl 储备液其准确浓度由 AgCl 重量法标定, 3 个平行样分析结果相对偏差小于 0.05%,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  的浓度用甘露纯法滴定硼确定, 3 个平行样分析结果相对偏差小于 0.05%。所有实验溶液由相应浓度的储备液按一定的比例准确称重配置, 称重偏差  $\pm 0.1\text{mg}$ 。所有重结晶及溶液配置用水皆为去离子水经二次蒸馏纯化所得, 电导率为  $1.0 \times 10^{-4} \text{ s} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

### 1.2 仪器设备

实验使用的等压装置在以往文献中已有报道<sup>[5,7]</sup> 由四部分组成: (1) 减压和通干燥空气系统; (2) 不锈钢密封等压箱, 其内固定 8 个钛钼镍合金等压杯及密封加盖装置; (3) 恒温水浴, 控温精度为  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ ; (4) 传动装置, 使等压箱在恒温水浴中往返运动。该装置具有良好的热传导性、热缓冲性、抗腐蚀性和密封性。Sartorius 电子分析天平用于所有称重, 精度为  $\pm 0.1\text{mg}$ 。

### 1.3 实验方法和步骤

与文献<sup>[5,8]</sup> 的方法基本相同。对于实验, 其中两个等压杯放 NaCl 参考溶液, 其他 6 个等压杯放待测溶液,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  的质量分数摩尔浓度 Yb 为: 1.0, 0.85, 0.7, 0.5, 0.3, 0.2, 0.1, 0.04, 0.02, 0.01, 0.005, 0.0, 在每一组等压实验中都配有不同 Yb 值得测溶液的平行样以及在每一组等压实验中加入已知渗透系数的 LiCl 纯盐溶液, 以作比较, 检验各等压杯之间是否达到等压平衡。等压箱放入精确控温为  $298.15 \pm 0.01\text{K}$  的恒温水浴, 达到等压平衡时间为 9 ~ 12d。NaCl 参考溶液在 298.15K 的水活度和渗透系数取自文献<sup>[9]</sup>

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 等压平衡浓度

58 组等压平衡浓度列于表 1 中, 并绘于等水活度图 1 中, 图 1 上方的曲线为  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$  体系的饱和溶解度曲线。所有的实验点较均匀的分布在溶解度曲线的下方。实验中两平行样浓度的绝对偏差为  $0.003\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 最大为  $0.005\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 平均相对偏差为 0.4%, 其值列于表 1 中。LiCl 溶液的实验测定渗透系数与计算值相对偏差小于  $8 \times 10^{-3}$ 。

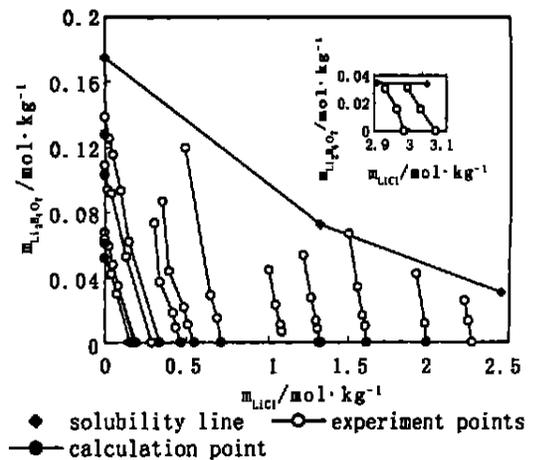


图 1 298.15K 下  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$  体系的等水活度图

Fig 1 Water iso-activity lines for the  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$  system at 298.15 K

### 2.2 水活度计算

等压法的实验原理是在同一组实验中, 达到等压平衡后, 待测溶液与实验参考溶液具有相同的水活度。在  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$  与参考溶液 NaCl (aq) 达到平衡时, 它们具有相同的水活度。体系的水活度按下式计算:

$$\ln(a_w) = v^* m^* M_w \Phi^* / 1000$$

其中 \* 表示等压参考 NaCl;  $m^*$  表示参考溶液的浓度;  $M_w$  为水的分子量;  $v^*$  为一个参考溶液分子完全离解的离子数;  $\Phi^*$  表示渗透系数, 其值由文献<sup>[9]</sup> 给出的浓度与相应的渗透系数的实验数据, 通过最小二乘法拟合方程计算得到的。在本实验 NaCl (aq) 浓度范围内  $\Phi^*$  的

表 1 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>—LiCl—H<sub>2</sub>O 体系在 298.15K 时的等压平衡浓度, 渗透系数及水活度

Table 1 Isopiestic molalities, osmotic coefficients and water activity of the system Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>—LiCl—H<sub>2</sub>O at 298.15K

yb	$m_{Li_2B_4O_7} /$ mol <sup>o</sup> kg <sup>-1</sup>	$m_{LiCl} /$ mol <sup>o</sup> kg <sup>-1</sup>	$\Phi$	yb	$m_{Li_2B_4O_7} /$ mol <sup>o</sup> kg <sup>-1</sup>	$m_{LiCl} /$ mol kg <sup>-1</sup>	$\Phi$
$m^* = 0.1600 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $a_w = 0.9946$ $\Phi^* = 0.9266$ P= 3151.73 Pa				$m^* = 0.2897 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $a_w = 0.9903$ $\Phi^* = 0.9209$ P= 3138.29 Pa			
0.0	0.0	0.1578	0.9395	0.3	0.0528	0.1275	0.9644
0.3	0.0299	0.0721	0.9793	0.7	0.0916	0.0409	0.9363
0.5	0.0423	0.0440	0.9798	0.86	0.0942	0.0154	1.0058
$m^* = 0.1860 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $a_w = 0.9937$ $\Phi^* = 0.9248$ P= 3149.04 Pa				$m^* = 0.3421 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $a_w = 0.9886$ $\Phi^* = 0.9203$ P= 3132.29Pa			
0.0	0.0	0.1808	0.9512	0.3	0.0621	0.150	1.0452
0.3	0.0347	0.0837	0.9879	0.5	0.0932	0.0970	1.0014
0.5	0.0482	0.0502	1.0071	0.7	0.1155	0.0516	0.9980
0.7	0.0592	0.0265	1.0048	0.86	0.1258	0.0205	1.0314
1.0	0.0685	0.0	1.0455	1.0	0.1392	0.0	1.0069
$m^* = 0.3663 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $a_w = 0.9878$ $\Phi^* = 0.9201$ P= 3130.35 Pa				$m^* = 0.5689 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $a_w = 0.9812$ $\Phi^* = 0.9224$ P= 3109.24Pa			
0.02	0.0073	0.3369	0.9429	0.02	0.0103	0.5074	0.9735
0.04	0.0141	0.3167	0.9441	0.04	0.0214	0.4814	0.9589
0.2	0.0556	0.2250	0.9138	0.1	0.0437	0.3933	1.0391
$m^* = 0.4835 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $a_w = 0.9840$ $\Phi^* = 0.9210$ P= 3118.15 Pa				$m^* = 1.1871 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $a_w = 0.9605$ $\Phi^* = 0.9432$ P= 3043.26 Pa			
0.0	0.0	0.1578	0.9566	0.005	0.0065	1.0821	1.0155
0.02	0.0095	0.4355	0.9588	0.02	0.0212	1.0431	1.0135
0.04	0.0186	0.4166	0.9407	0.04	0.0446	1.0017	1.0098
0.1	0.0373	0.3352	1.0305	0.04	0.0446	1.0017	1.0098
0.2	0.0736	0.2979	0.9383	$m^* = 1.8091 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $a_w = 0.9385$ $\Phi = 0.9732$ P= 2973.75 Pa			
$m^* = 0.7550 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $a_w = 0.9751$ $\Phi^* = 0.9272$ P= 3089.70 Pa				$m^* = 2.6001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $a_w = 0.9088$ $\Phi^* = 1.0191$ P= 2879.86 Pa			
0.0	0.0	0.7223	0.9687	0.005	0.0135	2.2460	1.1571
0.02	0.0148	0.6813	0.9622	0.01	0.0259	2.2221	1.1543
0.04	0.0296	0.665	0.9392	$m^* = 3.5334 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $a_w = 0.8712$ $\Phi^* = 1.0816$ P= 2760.72 Pa			
0.2	0.1202	0.4863	0.9176	0.0	0.0	3.0010	1.2737
$m^* = 1.4519 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $a_w = 0.9513$ $\Phi^* = 0.9553$ P= 3014.09 Pa				$m^* = 3.6440 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $a_w = 0.8666$ $\Phi^* = 1.0896$ P= 2745.99Pa			
0.0	0.0	1.3264	1.0456	0.005	0.0154	2.9635	1.2677
0.005	0.0079	1.3066	1.0415	0.01	0.0344	2.9477	1.2557
0.02	0.0275	1.2655	1.0255	$m^* = 3.6440 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $a_w = 0.8666$ $\Phi^* = 1.0896$ P= 2745.99Pa			
0.04	0.054	1.2150	1.0338	0.0	0.0	3.0654	1.2954
$m^* = 2.2725 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $a_w = 0.9213$ $\Phi^* = 0.9993$ P= 2919.52 Pa				$m^* = 3.6440 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $a_w = 0.8666$ $\Phi^* = 1.0896$ P= 2745.99Pa			
0.0	0.0	2.0039	1.1333	0.005	0.0154	2.9635	1.2677
0.005	0.0119	1.9785	1.1258	0.01	0.0344	2.9477	1.2557
0.02	0.0419	1.9245	1.1154	$m^* = 3.6440 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $a_w = 0.8666$ $\Phi^* = 1.0896$ P= 2745.99Pa			
0.04	0.0828	1.8583	1.1016	0.0	0.0	3.0654	1.2954
				0.005	0.0157	3.0275	1.2890
				0.01	0.0352	3.0126	1.2764

备注: Yb—质量摩尔浓度分数;  $\Phi$ —渗透系数;  $m_{Li_2B_4O_7}$  和  $m_{LiCl}$ —分别是混合溶液中 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 和 LiCl 质量摩尔浓度; P—体系平衡蒸汽压;  $a_w$ —水活度; “\*”—表示参考溶液 NaCl。

拟合偏差小于  $10^{-5}$ 。Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-LiCl-H<sub>2</sub>O 体系的水活度列于表 1 中。该体系不同值的等水活度线绘于图 1。

### 2.3 实验溶液的平衡气相水蒸汽压的计算

本文以水活度数据计算 298.15K 下该离子体系的平衡气相水蒸汽压。用牛顿迭代法解方程组(1)、(2), 即得 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-LiCl-H<sub>2</sub>O 体系在 298.15K 下平衡气相水蒸汽压, 见表 1。

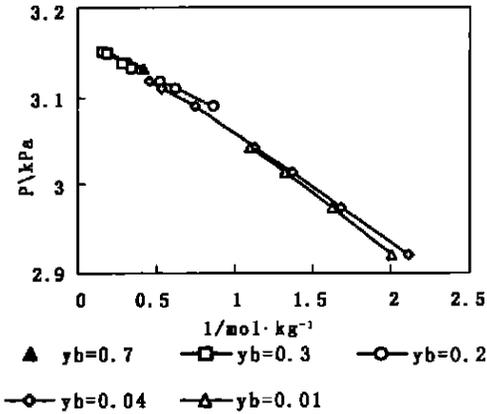


图 2 298.15K 下 LiCl-Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O 体系的饱和蒸汽压与离子强度的关系

Fig 2 Plot of vapor pressures against I for the LiCl-Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O system at 298.15K

$$\ln(f_s/f_s^0)$$

$$= \ln(P_s/P_s^0) + B_2(T)(P_s - P_s^0)/RT \quad (1)$$

$$a_w = f_s/f_s^0 \quad (2)$$

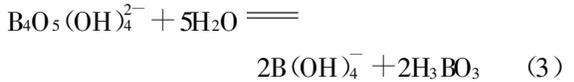
其中公式中:  $T(K)$  为绝对温度;  $f_s$ 、 $f_s^0$  分别为待测溶液和纯水的平衡气相中的逸度;  $P_s$ 、 $P_s^0$  (Pa) 分别为待测溶液和纯水的平衡气相蒸汽压。R 为普适气体常数 ( $8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1}$ );  $B_2(T)$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 为维利系数。其中:  $B_2(T) = 1.157 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $P_s^0 = 3168.62 \text{ Pa}$ ,  $T = 298.15 \text{ K}$ 。

由图 2 可见, 同一 Yb 值时, Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-LiCl-H<sub>2</sub>O 体系平衡气相蒸汽压随离子强度升高, 其平衡气相蒸汽压降低。

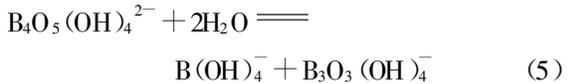
## 3 离子相互作用模型

### 3.1 物质生成反应及物质浓度的计算

硼酸盐的物质存在形式与总硼浓度息息相关, 总硼浓度不同硼酸盐的解离、缔合形式不同<sup>[10,11]</sup>。当总硼浓度小于  $0.08 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时本文考虑四硼酸根主要解离成  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  和  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的两种含硼形式, 同时考虑体系中含有缔合离子对  $\text{LiB}(\text{OH})_4$ 。3 种含硼物质间存在以下的生成转化平衡反应:



在总硼浓度高于  $0.08 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时本文考虑主要有以下 3 种硼物质的形式存在:  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$  和  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 。各物质间存在以下的生成转化平衡反应:



其中  $K_{m1}$  和  $K_{m2}$  分别为式(4)的缔和平衡常数和式(6)的物质生成转化反应的化学计量平衡常数。

$$K_{m1} = m_{\text{LiB}}/m_{\text{Li}}m_{\text{B}} \quad (7)$$

$$K_{m2} = m_{\text{HB}}m_{\text{B}}/m_{\text{B}_3} \quad (8)$$

在以上的物质生成转化反应式(3)、(5)和(6)中, 都有一定量的水参与反应, 在数据处理时考虑到溶液中溶剂自由水参与反应而减少对浓度的影响, 在计算物质浓度时, 将这部分与硼物质结合了的水从总的溶剂水中扣除。

在低浓度时:

根据质量平衡原则可得

$$4m_{\text{B}_4}^0 = m_{\text{LB}} + m_{\text{HB}} + m_{\text{B}} \quad (9)$$

根据溶液中正、负离子电荷平衡原则

$$m_{\text{Li}} + m_{\text{LB}} = m_{\text{B}} + m_{\text{Cl}} \quad (10)$$

以上方程中,  $m_{\text{B}_4}^0$  表示实验溶液中 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 的初始浓度,  $m_{\text{LB}}$ ,  $m_{\text{HB}}$ ,  $m_{\text{B}}$ ,  $m_{\text{Li}}$  和  $m_{\text{Cl}}$  分别表示 LiB(OH)<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, Li<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 在水溶液中的浓度。各物质的浓度可以通过解方程组(7)、(9)和(10)得到。

高浓度时:

根据质量平衡原则可得

$$4m_{B_4}^0 = m_{B_3} + m_{HB} + m_B \quad (11)$$

根据溶液中正、负离子电荷平衡原则

$$m_{Li} = m_{B_3} + m_{HB} + m_B + m_{Cl} \quad (12)$$

以上方程中,  $m_{B_4}^0$  表示实验溶液中 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 的初始浓度;  $m_{B_3}$  表示 B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sup>-4</sup> 在水溶液中的浓度, 各物质的浓度可以通过解方程组 (8)、(11) 和 (12) 得到。

### 3.2 溶液渗透系数的计算

当待测溶液 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-LiCl-H<sub>2</sub>O 体系与参考溶液 NaCl(aq) 达到等压平衡时, 渗透系数的计算公式如下:

$$\Phi = v^* m^* \Phi^* \sum m_i$$

其中  $\Phi$  表示 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-LiCl-H<sub>2</sub>O 体系的渗透系数,  $m_i$  代表等压平衡时溶液中各物质的浓度, 其它符号的意义同上。

Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-LiCl-H<sub>2</sub>O 体系的实验渗透系数与参考溶液 NaCl(aq) 的渗透系数列于表 1 中, 渗透系数与离子强度的变化规律绘于图 3。由图 3 可见, 在离子强度低于 0.4 mol·kg<sup>-1</sup> 左右, 随离子强度的增加先增大后减小, 当离子强度大于 1.0 mol·kg<sup>-1</sup> 时, 渗透系数基本随离子强度的增大而增大, 这种变化规律与文献<sup>[2]</sup>一致。这可能是在低浓度时, 硼酸盐的质量摩尔浓度在总浓度中占的比重较大, 对溶剂分子的影响较大, 变化规律与 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 纯盐相近<sup>[5]</sup>; 相反在高浓度时, 氯化锂的浓度所占的总浓度的比例加大, 其影响也增大, 变化规律与 LiCl 纯盐相近。

### 3.3 Pitzer 离子相互作用模型参数估算

Pitzer 离子相互作用模型广泛应用于强电解质水盐体系<sup>[13,14]</sup>, 用此模型研究电解质溶液的热力学性质, 取得较好的效果。本文在原有模型基础上加以修正, 应用于 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-LiCl-H<sub>2</sub>O 体系的描述。在 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-LiCl-H<sub>2</sub>O 体系中整个浓度范围中可能存在 LiB(OH)<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, Li<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 多种离子, 用 Pitzer 离子相互作用模型,

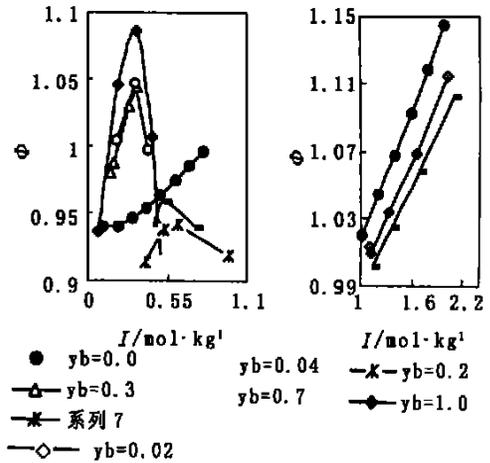


图 3 298.15K LiCl-Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O 体系渗透系数与离子强度的关系

Fig 3 Plot of osmotic coefficient against I for the LiCl-Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O system at 298.15K

若同时考虑所有这些离子时, 方程参数过多, 计算程序复杂, 且需要大量的实验数据, 处理比较困难, 也不合理。本文将根据硼酸盐在水溶液中的存在形式随总硼浓度变化的特性把实验数据分为两部分处理 (参见 3.1 节), 这样不仅简化了 Pitzer 离子相互作用模型, 同时也得到比较合理的 Pitzer 参数。

#### 3.3.1 低浓度下 Pitzer 离子相互作用模型

在低浓度时, 考虑该体系主要存在 LiB(OH)<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, Li<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 五种物质, 则 Pitzer 渗透系数方程具体表达式为:

$$\begin{aligned} \Phi - 1 = & (2 \sum m_i) [-A^\Phi I^{1/2} / (1 + bI^{1/2}) + \\ & m_{Li} m_{Cl} (\beta_{Li,Cl}^{(0)} + \beta_{Li,Cl}^{(1)} g(\alpha I^{1/2})) + \\ & m_{Li} m_{Cl} Z_{Li,Cl}^\Phi / (2 |Z_{Li} Z_{Cl}|^{1/2}) + \\ & m_{Li} m_B (\beta_{Li,B}^{(0)} + \beta_{Li,B}^{(1)} g(\alpha I^{1/2})) + \\ & m_{Li} m_B Z_{Li,B}^\Phi / (2 |Z_{Li} Z_B|^{1/2}) + \\ & m_{Cl} m_B (\theta_{Li,B} + m_{Li} \Psi_{Li,Cl,B}) + \\ & m_{Li} m_{HB} \lambda_{Li,HB} + m_{Cl} m_{HB} \lambda_{Cl,HB} + m_B m_{HB} \lambda_{B,HB}] \end{aligned}$$

上式中  $\sum m_i$  为所有离子的浓度总和; 离子强度  $I = 1/2 \sum m_i |Z_i|^2$ 。在该浓度范围内所有离子均为一价, Pitzer 方程中, 对于 1-1 型电解质:  $a = 2.0$ ,  $b = 1.2$ , Debye-Hückel 参数  $A^\Phi = 0.3915$ 。

用 3 种方法对总硼浓度低于  $0.08 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 15 组混合盐实验数据拟合, 得到 3 组不同 Pitzer 模型的参数。方法 1: 以最简单的形式求算 Pitzer 模型的参数。Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-LiCl-H<sub>2</sub>O 体系中四硼酸根按照方程式 (3) 完全解聚, 并全按照体系中只有 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, Li<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 4 种物质。在根据 Pitzer 渗透系数方程计算参数时, 只考虑 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, Li<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 三种离子之间的相互作用。该模型的拟合偏差为 0.00617, 该模型优于仅考虑了硼物质的综合统计形式 B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 的模型 (偏差为 0.075); 方法 2: 在方法 1 的基础上, 同时考虑缔合离子对 LiB(OH)<sub>4</sub> 的影响。用迭代法和最小二乘法求取了缔合常数  $PK_{m1} = 1.03$ , 迭代精度为  $4.78 \times 10^{-5}$ , 偏差为 0.00623。两种方法拟合的 Pitzer 模型参数大小非常近似, 偏差相差无几, 以及缔合常数比较小, 这表明缔合对 Pitzer 模型参数的贡献不大, 可近似忽略; 方法 3: 在方法 2 的基础上, 四硼酸根按照方程式 (1) 完全解聚后, 体系中的 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 的浓度和 B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 的相当, 因而, 在 Pitzer 模型中同时考虑中性分子 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 的作用, Pitzer 渗透系数方程参数有 5 个增加到 8 个, 方程中增加 3 个中性分子参数, 用迭代法和最小二乘法求取式 (4) 的缔合常数  $PK_{m1} = 1.42$ , 并且迭代精度为  $1.26 \times 10^{-5}$ , 偏差为 0.00620。通过以上 3 种方法的计算可以看出: 在低浓度时, 缔合离子对 LiB(OH)<sub>4</sub> 和中性分子 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 对 Pitzer 渗透系数方程的贡献不大, 在 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-LiCl-H<sub>2</sub>O 体系中它们与溶液中离子间的相互作用可忽略。三种方法得到的 Pitzer 参数见表 2。

### 3.3.2 较高浓度下 Pitzer 离子相互作用模型

在较高浓度时, 考虑了该体系主要存在 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 和 B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, Li<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 四种离子。Pitzer 渗透系数方程具体表达式为:

$$\begin{aligned} \Phi - 1 = & (2 \sum m_i) \left[ -A^\Phi I^{1/2} / (1 + b I^{1/2}) + \right. \\ & m_{\text{Li}} m_{\text{Cl}} (\beta_{\text{Li,Cl}}^{(0)} + \beta_{\text{Li,Cl}}^{(1)} g(\alpha I^{1/2})) + \\ & m_{\text{Li}} m_{\text{Cl}} Z_{\text{Li,Cl}}^\Phi / (2 |Z_{\text{Li}} Z_{\text{Cl}}|^{1/2}) + m_{\text{Li}} m_{\text{B}} (\beta_{\text{Li,B}}^{(0)} + \\ & \beta_{\text{Li,B}}^{(1)} g(\alpha I^{1/2})) + m_{\text{Li}} m_{\text{B}} Z_{\text{Li,B}}^\Phi / (2 |Z_{\text{Li}} Z_{\text{B}}|^{1/2}) + \\ & \left. m_{\text{Cl}} m_{\text{B}} (\theta_{\text{Li,B}} + m_{\text{Li}} \Psi_{\text{Li,Cl,B}}) + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & m_{\text{Li}} m_{\text{B}} (\beta_{\text{Li,B}}^{(0)} + \beta_{\text{Li,B}}^{(1)} g(\alpha I^{1/2})) + \\ & m_{\text{Li}} m_{\text{B}} Z_{\text{Li,B}}^\Phi / (2 |Z_{\text{Li}} Z_{\text{B}}|^{1/2}) + \\ & m_{\text{Cl}} m_{\text{B}} (\theta_{\text{Li,B}} + m_{\text{Li}} \Psi_{\text{Li,Cl,B}}) + \\ & \left. m_{\text{B}} m_{\text{B}} (\theta_{\text{B,B}} + m_{\text{Li}} \Psi_{\text{Li,B,B}}) \right] \end{aligned}$$

对于浓度高于  $0.08 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-LiCl-H<sub>2</sub>O 体系, 以 Pitzer 渗透系数方程为基础, 进行参数化研究。为了简化模型, 且中性分子与离子间的相互作用力远小于离子间的库仑作用力, 忽略了中性分子 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 与各离子间的相互作用, 模型简化为 15 个参数, 其中 LiCl 的纯盐参数由 LiCl-H<sub>2</sub>O 体系的 9 组实验点拟合得到, 实验数据见表 1, Pitzer 参数见表 2。用迭代及最小二乘法程序拟合出 Pitzer 方程的 12 个参数, 见表 2。同时求出方程 (6) 的离解常数  $PK_{m2} = 2.18$ , 迭代精度为  $2.93 \times 10^{-4}$ , 标准偏差为 0.0229。运用该模型计算渗透系数的实验值与计算值的偏差绘于图 4, 由图 4 可见 58 组实验点的绝大部分的渗透系数实验值与模型计算值的偏差小于 0.04。模型中有些参数偏大, 以往的研究结果认为模型的参数大小与假设的溶液中存在的硼物质密切相关。与一般含有硫酸盐, 卤化物等强电解质水溶液体系相比该体系参数、偏差较大, 可能与硼酸根在溶液中存在多种形式, 且分布随总硼浓度变化, 及与水分子的作用较强等特性有关, 还有待进一步研究。

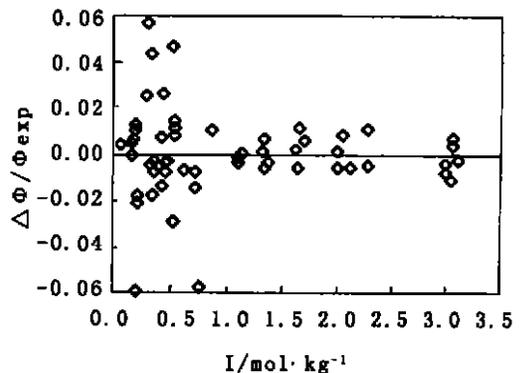


图 4 298.15K 下 LiCl-Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O 体系渗透系数计算值与实验值的相对偏差

Fig 4 Relative deviations of the calculated osmotic coefficients from the experimental data for the system LiCl-Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O at 298.15K

表2 298.15K 下 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>—LiCl—H<sub>2</sub>O 体系的离子相互作用参数Table 2 The ion— interaction parameters for Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>—LiCl—H<sub>2</sub>O at 298.15K

Species	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$C^{(0)}$	$\theta_{B,Cl}$	$\Psi_{Li,B,Cl}$	SD	
LiCl	0.1467	0.2331	0.00423			0.0043	本文
Li, Cl	0.1494	0.3074	0.00359			0.001 <sup>[5]</sup>	
Low molalities							
Li, B	-10.1992	6.9084	14.1767	8.3689	-13.8044	0.00617	本文(方法1)
Li, B	-12.4055	7.8921	18.1307	10.3703	-17.6805	0.00623	本文(方法2)
Li, B	-16.2975	7.3875	15.9136	3.5804	-15.9131		
	$\lambda_{Li,HB}$	$\lambda_{Cl,HB}$	$\lambda_{B,HB}$				
Li, HB	-9.8985	20.6826	14.8948			0.00620	本文(方法1)
High molalities							
Li, B	-131.483	-68.503	91.213	138.725			
Li, B3	-53.129	37.264	65.887		-92.279	0.0229	本文
$\theta_{B3,Cl}$		$\theta_{B,B3}$		$\Psi_{Li,B3,Cl}$		$\Psi_{Li,B,B3}$	
47.024		356.664		-64.940		-310.429	

以改进的等压装置研究 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>—LiCl—H<sub>2</sub>O 体系离子强度范围为 0.1530~3.0758mol·kg<sup>-1</sup> 的等压摩尔浓度,水活度,等压平衡蒸气压,渗透系数。求出 LiB(OH)<sub>4</sub> 的络合平衡常数及 B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> 离子物质生成反应的化学计量平衡常数以及体系中各物质的浓度,用 15 组低总硼浓度和 34 组高总硼浓度的实验数据分别求取了 Pitzer 模型参数,模型计算值与实验值取得合理的一致性,为建立含硼、锂的复杂盐湖卤水体系的热力学模型打下了基础。

#### 参考文献:

- [1] 宋彭生,王东宝,杨家振. 硼酸盐水溶液热力学研究 II H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>—LiB(OH)<sub>4</sub>—LiCl—H<sub>2</sub>O 体系[J]. 化学学报, 1995, 53: 985—991.
- [2] Peng—sheng song, Dong—bao Wang Thermodynamics of mixtures of boric acid with lithium borate and chloride [J]. J Chem. Thermodynamics, 1997, 29, 1343—1351.
- [3] 田海滨,姚燕,宋彭生. 298.15K 下 LiCl—Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>—H<sub>2</sub>O 体系中 LiCl 的活度系数和络合平衡研究[J]. 化学研究与应用, 2000, 12(4): 403—408.
- [4] 张爱云,姚燕,李丽娟,等. 298.15k 下 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>—H<sub>2</sub>O 体系浓度由低到饱和离子相互作用模型的研究[A]. 物理

无机化学研究进展[C]. 北京: 科学出版社, 2003. 124—129.

- [5] 李丽娟,姚燕,宋彭生. K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 的 Pitzer 参数的计算[J], 盐湖研究, 2002 10(4): 38—43
- [6] 姚燕,宋彭生,王瑞陵,等. 合成盐湖卤水体系 25℃下 Li—Na—K—Mg—Cl—SO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O 的等压研究和离子相互作用模型的应用[J]. 化学学报, 2003, 60(11): 2004—2010.
- [7] Pitzer, K. S. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions[M]. New York: CRC Press, 1991.
- [8] Hamed W. J., Wu Y—C. Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Univalent Electrolytes in Water at 25 [J] J. Phys Chem Ref. Data, 1972, 1(4) 1047—1077.
- [9] Ingni, N. Lagerstrom, G. Frydman. Equilibrium Studies of Polyborates II Polyborates in NaClO<sub>4</sub> Medium [J]. Acta Chem. Scand. 1957, 11, 1034—1058
- [10] Li, Wu, Gao, Shi—Yang, Xia Shu—Ping Study on B<sup>-</sup> NMR of borates in their saturated Aqueous Solutions [J]. J. Indan Chem Soc. 1997, 74, 525—527.
- [11] Hyeon Park, Peter Englezos Osmotic Coefficient Data for Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>—NaOH by An Isopiestic Method and Modeling using Pitzer's Model [J]. Fluid Phase Equilibria, 1998, 153: 87—104.
- [12] Rard, J. A., Platford, R. F. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions[M]. New York: CRC Press, 1991.

## Isopiestic Studies on Thermodynamic Properties for LiCl—Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>—H<sub>2</sub>O System at 298.15 K

YANG Ji-min, YAO Yan, ZHANG Ai-yun, SONG Peng-sheng

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China*)

**Abstract:** The isopiestic molalities and the water activities have been measured in the ion-strength range from 0.1530 to 3.0758 mol. kg<sup>-1</sup> at 298.15K for the LiCl—Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>—H<sub>2</sub>O system by isopiestic method, and the vapor pressures and the osmotic coefficients have been determined from the measurements. The formation reaction equilibrium of boric acid H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> and borate anions B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> and B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> have been taken into account for the LiCl—Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>—H<sub>2</sub>O system in two ranges of total boron concentration, the molality ranges of equal or lower than 0.08 mol. kg<sup>-1</sup> and greater than 0.08mol. kg<sup>-1</sup> respectively. Stoichiometric association equilibrium constant K<sub>m1</sub>, the formation reaction equilibrium constant K<sub>m2</sub> of borate anion B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> and the two series of Pitzer ion interaction parameters are evaluated from recent measurements by using multiple regression and iterative method. The osmotic coefficients values experimentally determined and those calculated by using the model with the parameters are in reasonable agreement. These studies are useful to improve the thermodynamic model for salt lake brine systems containing Lithium and borates.

**Key words:** LiCl—Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>—H<sub>2</sub>O System; Isopiestic Method; Osmotic Coefficient; Pitzer model