

四元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 298K 相平衡研究

曾 英* 殷辉安 唐明林

(成都理工大学应用化学系, 成都 610059)

采用等温溶解平衡法研究了四元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 298K 时的相关系。该四元体系 298K 时的溶解度等温图含有 5 个相区: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ 和复盐 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 7 条单变量曲线和 3 个共饱点, 其中 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为相称共饱点。体系中发现了一种新的复盐: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 这种复盐同时存在于含 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系的其它四元或高元体系中。

关键词: 四元体系 溶解度测定 等温溶解平衡法
分类号: O642.54

西藏扎布耶盐湖卤水含锂、钠、钾的氯化物、硫酸盐、碳酸盐和硼酸盐。其组成可视为 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系。这种复杂水盐体系相关关系的研究, 对扎布耶盐湖资源的开发与合理利用具有重要的指导意义。

四元交互体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 是上述复杂体系的一个次级体系。它所包含的四个三元体系中, $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系 298K 相关系已有报道^[1], 其它三个三元体系作者已进行过研究^[2~4], 该四元体系文献中未见报道。为此, 本文采用等温溶解平衡法测定了该四元体系 298K 时的溶解度, 绘制了等温相图。

1 实 验

1.1 实验用试剂和水

试验所用的硼酸钠、硼酸钾、碳酸钠、碳酸钾均为分析纯试剂, 其中碳酸钠(钾)经高温处理以除去碳酸氢钠(钾)。实验用水为去离子水, 电导率小于 $1.5 \times 10^{-4} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。实验中配制平衡料液和分析用标准溶液均用此水, 配制料液前煮沸赶走 CO_2 。

1.2 实验方法

采用等温溶解平衡法。从三元体系的无变量点出发, 逐渐加入第三种盐。所配料液置于硬质塑料瓶中, 在恒温水浴振荡器(温度为 $298\text{K} \pm 0.1\text{K}$)中振荡, 定期取液样进行分析, 化学组成不变作为达到平衡的标志。平衡固相组成用湿渣法确定, 辅以偏光显微镜、X 射线分析等手段加以鉴定。

1.3 化学分析方法

平衡液相组成的测定方法: K^+ 用四苯硼钠 - 季铵盐返滴定法; CO_3^{2-} 用碱存在下的酸碱滴定法; $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 用甘露醇存在下的酸碱滴定; Na^+ 用离子平衡差减法求得。

收稿日期 2001-03-02。收修改稿日期: 2001-05-09。

国家自然科学基金资助项目 (No. 49773200) 和地质矿产部 (现国土资源部) “九·五”重点学科生长点基金联合资助。

* 通讯联系人。E-mail: zengy@cdit.edu.cn

第一作者: 曾 英, 女, 32 岁, 博士, 副教授, 研究方向: 化学热力学和无机化工工艺。

2 结果和讨论

2.1 实验结果

四元交互体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 298K 溶解度测定结果列于表 1。图 1 为该四元体系溶解度等温图(图中实线部份为测定值)。

表 1 四元交互体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 298K 平衡溶解度

Table 1 Equilibrium Solubilities of the Quaternary Reciprocal System at 298K

No.	composition of Solution/(wt%)					composition of dry salt				solid-phase
	Na^+	K^+	CO_3^{2-}	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	H_2O	$n(\text{Na}_2^{2+})$	$n(\text{K}_2^{2+})$	$n(\text{CO}_3^{2-})$	$n(\text{B}_4\text{O}_7^{2-})$	
	7.87	0.000	12.99	2.08	77.06	100.0	0.000	94.16	5.840	NaC + NaB
4	10.1	2.300	14.08	2.43	71.05	88.23	11.77	93.86	6.140	NaC + NaB
5	9.50	3.930	14.43	2.54	69.60	80.43	19.57	93.63	6.370	NaC + NaB
8	8.90	6.790	15.47	3.52	65.32	69.04	30.96	91.91	8.090	NaC + NaB + KB
9	6.01	4.930	10.39	3.20	75.47	67.45	32.55	89.36	10.64	NaB + KB
12	2.14	4.800	4.570	4.94	83.55	3.160	56.84	70.53	29.47	NaB + KB
15	1.14	4.360	0.000	12.5	81.98	30.80	69.20	0.000	100.0	NaB + KB
16	8.27	8.210	15.65	3.85	64.06	63.14	36.86	91.30	8.700	NaC + KB
19	6.34	15.77	19.32	2.73	55.84	40.61	59.39	94.83	5.170	NaC + KB
21	4.27	19.31	19.37	2.63	54.42	27.33	72.67	95.01	4.990	NaC + KB
22	3.12	23.67	21.44	2.10	49.67	18.30	81.70	96.35	3.650	NaC + NaK + KB
23	2.80	26.42	23.18	1.93	45.67	15.26	84.74	96.88	3.120	NaK + KB
25	2.01	25.43	21.30	2.17	49.09	11.84	88.16	96.21	3.790	NaK + KB
26	1.56	26.39	21.61	1.77	48.67	9.150	90.85	96.93	3.070	NaK + KB + KC
27	3.31	25.06	23.56	0.00	48.07	18.36	81.64	100.0	0.000	NaK + NaC
29	3.27	24.74	22.86	1.02	48.11	18.35	81.65	98.30	1.700	NaK + NaC
30	2.53	28.68	25.32	0.00	43.47	13.06	86.94	100.0	0.000	NaK + KC
33	1.65	26.32	21.85	1.30	48.53	9.630	90.37	97.76	2.240	NaK + KC
34	0.00	30.30	22.55	1.83	45.32	0.000	100.0	96.96	3.040	KC + KB
37	0.350	29.57	22.35	2.07	45.66	1.960	98.04	96.55	3.450	KC + KB
40	0.920	28.15	22.15	1.68	47.10	5.250	54.75	97.15	2.850	KC + KB
44	1.53	26.43	21.68	1.57	48.79	8.980	91.02	97.27	2.730	KC + KB

Note: NaC: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaB: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, KC: $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$, KB: $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaK: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$,

$n(\text{A})$: the amount of substance A in 100mol dry salt.

由图 1 可见, 该四元体系 298K 时相图含有五个结晶区、七条溶解度曲线和三个无变量点。五个结晶区分别对应于平衡固相 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ 和复盐 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 其中 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 结晶区面积最大, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 最小。三个无变量点为 E、F、G 点, 其中 E、F 点为相转变点, G 点共结点。E 点平衡固相为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 组成为 $W(\text{Na}^+)$ 8.90%, $W(\text{K}^+)$ 6.79%, $W(\text{CO}_3^{2-})$ 15.47%, $W(\text{B}_4\text{O}_7^{2-})$ 3.52%; F 点平衡固相为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 组成为 $W(\text{Na}^+)$ 3.12%, $W(\text{K}^+)$ 23.67%, $W(\text{CO}_3^{2-})$ 21.44%, $W(\text{B}_4\text{O}_7^{2-})$ 2.10%; G 点平衡固相为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 组成为 $W(\text{Na}^+)$ 1.56%, $W(\text{K}^+)$ 26.39%, $W(\text{CO}_3^{2-})$ 21.61%, $W(\text{B}_4\text{O}_7^{2-})$ 1.77%。

该四元交互体系的平衡固相碳酸钠及碳酸钾所含结晶水多少曾有争议。对碳酸钠而言, 所含结晶水多少受温度影响较大, 在 20℃ ~ 30℃ 之间含 1 ~ 10 个结晶水分子不定。Teeple^[5]在对

西尔斯盐湖卤水体系研究结果, 认为 20℃ 时含碳酸钠体系均有碳酸钠的两个结晶区, 即 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 结晶区, 随后 Уразов Г. Г.^[6] 在对 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 25℃ 研究中都只出现 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 结晶区, 而 Harvie 等^[7] 认为在 $\text{Na}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系 25℃ 时只出现 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。作者在对 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 体系研究过程中发现: 碳酸钠在 25℃ 附近所含结晶水受温度影响明显, 温度稍有改变, Na_2CO_3 盐所含结晶水便不同, 平衡固相 X 射线衍射图中显示, 有十个、七个、五个甚至一个结晶水的固相出现。这里所说温度包括取平衡固相时的操作温度和进行 X 射线衍射分析过程的操作温度。本论文在确定平衡固相碳酸钠盐所含结晶水时, 主要由湿渣法确定, 平衡固相为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。对于碳酸钾盐, Уразов Г. Г.^[6] 在研究 $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 25℃ 相关系时, 认为碳酸钾固相为 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 而 Lang^[8] 和 Carbonnel^[9] 在研究 $\text{KOH} - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系相图时指出, 在 25℃ 和 30.7℃ 时碳酸钾是以 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ 形式存在。Arthur^[10]、尹敬执等^[11] 的研究工作也证实了这一点。本研究工作测定了碳酸钾溶解度曲线上两个液相点所对应的湿固相点, 通过液相点与湿固相点的结线交在 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ 组成点上, 因而确定碳酸钾固相为 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ 。

该四元体系中发现了钠、钾的碳酸盐复盐结晶区, 其存在形式为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。这种复盐同时存在于三元体系 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 及含该三元子体系的四元或高元体系中^[4]。

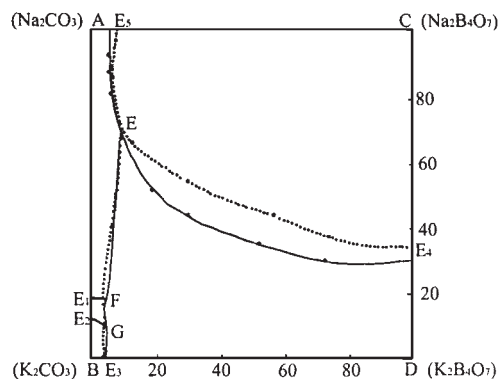


图1 四元交互体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 298K 溶解度等温图

Fig. 1 Solubility isotherms of the quaternary system at 298K

(Solid lines: experimental, Dotted lines: calculated)

参 考 文 献

- [1] YAN Shu-Wang(阎树旺), TANG Ming-Lin(唐明林), DONG Tian-Long(邓天龙) *The 6th World Salt Meeting* (第六届世界盐会议论文集), Beijing, 1995, p132.
- [2] ZENG Ying(曾 英), YIN Hui-An(殷辉安), TANG Ming-Lin(唐明林), WANG Li-Shen(王励生) *Sichuan Daxue Xuebao(Gongcheng Kexue Ban)(J. of Sichuan Univ. (Engineering Science Edition)*, 1999, 3(6), 135.
- [3] ZENG Ying(曾 英), TANG Ming-Lin(唐明林), YIN Hui-An(殷辉安) *Haihu Yanyu Huagong(Sea-Lake Salt and Chem. Industry)*, 1999, 28(2), 25.
- [4] ZENG Ying(曾 英), YIN Hui-An(殷辉安), TANG Ming-Lin(唐明林), WANG Li-Shen(王励生) *Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao(J. of Chem. Engineering of Chinese Univ.)*, 2000, 14(1), 77.
- [5] Teeple J. E. *The Industrial Development of Searles Lake Brines*, American Chemical Society: New York, 1928.
- [6] Urazov G. G. (Уразов Г. Г.), Lifadova Z. E. (Лифамова З. И.) *J. of Applied Chem.*, 1944, 17(1), 16.
- [7] Harvie C. E., Nancy Moller, Weare J. H. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, 48, 723.
- [8] Lang A. A. *Can. J. Chem.*, 1958, 36, 1068.
- [9] Carbonnel L. *Bull. Soc. Chim. France*, 1959, 248, 1990.
- [10] Arthur E. H., Frederick W. M. *J. Phys. Chem.*, 1927, 49, 669.

[11] YIN Jing-Zhi(尹敬执), SHEN Yuan-Long(沈源龙), SHEN Jin-Ming(沈晋明), CHEN Xiang-Quan(陈祥泉), LIU Tong(刘 栋) *Huaxue Xuebao (Acta Chimica Sinica)*, **1964**, **30**(6), 570.

A Study on the Phase Equilibrium of the Quaternary System Na^+ , $\text{K}^+ // \text{CO}_3^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ - H_2O at 298K

ZENG Ying YIN Hui-An TANG Ming-Lin

(*Department of Applied Chemistry, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059*)

Zabuye saline lake, Tibet, China, is unrivalled in the world for its high concentration of chloride, sulfate, carbonate and borate of lithium, sodium and potassium. The composition of the brine can be regarded as 7-component system Li^+ , Na^+ , $\text{K}^+ // \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ - H_2O . As a part of study on the phase equilibrium of the 7-component system, the equilibrium solubility and phase diagram of Na^+ , $\text{K}^+ // \text{CO}_3^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ - H_2O quaternary reciprocal system at 298K were studied by isothermal method. The isothermal solubility of this quaternary system consists of five crystallization fields ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), seven univariant curves and three invariant points (two of them are incongruent points and another is congruent). A new kind of complex salt- $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is found in the Na^+ , $\text{K}^+ // \text{CO}_3^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ - H_2O quaternary system, and this complex salt also exists in the others quaternary or higher-component systems which contain the Na^+ , $\text{K}^+ // \text{CO}_3^{2-}$ - H_2O ternary system.

Keywords: quaternary system solubility determination isothermal method