

$\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 交互四元体系 273 K 介稳相平衡研究

桑世华* 虞海燕 彭 江

(成都理工大学材料与化学化工学院, 成都 610059)

关键词: 介稳相平衡; 碳酸盐; 硼酸盐; 溶解度

中图分类号: TQ131.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)07-1152-03

Metastable Equilibria in the Quaternary System $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 273 K

SANG Shi-Hua* YU Hai-Yan PENG Jiang

(Institute of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059)

Abstract: Metastable equilibria at 273 K in the quaternary system $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ was studied by isothermal evaporation method. Metastable equilibrium solubilities and densities of the solution were determined experimentally. According to the experimental data, the metastable equilibrium phase diagram was plotted. In the metastable phase diagram, the quaternary system has two invariant points E and F, five univariant curves E_1E , E_2E , E_3F , E_4F and EF , four fields of crystallization: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ and Li_2CO_3 . Boxe ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) has the biggest crystallization field, and $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ has the smallest crystallization field in the quaternary system.

Key words: metastable phase equilibrium; carbonate; borate; solubility

我国青藏高原由于特殊的地理气候特点而盐湖众多, 西藏境内的扎布耶盐湖卤水中锂、硼、钾浓度之高, 在世界盐湖中也非常罕见^[1-3]。该盐湖属碱性盐湖, 其主要成份为 Li^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2O 等。

应用相化学理论和相图数据, 可以确定卤水在蒸发和冷冻过程中液相的浓缩路线和析盐顺序。因此, 盐湖卤水资源的开发(分离提纯)离不开相应卤水体系相平衡与介稳相平衡的研究。根据青藏高原冬季及夏季气候的特点, 开展扎布耶盐湖复杂多组分体系常温-低温介稳相平衡及平衡溶液物化性质的研究, 对于开发该盐湖资源, 制定卤水综合利用方案, 揭示盐湖卤水的地球化学行为, 具有一定的指导意义。

介稳现象普遍存在于自然界中, 尤其是在卤水蒸发结晶过程中程度不同地存在介稳平衡现象。早在 20 世纪 20 年代, Teeple 博士为了开发美国西尔斯(Searles)碱性盐湖, 进行了五元体系 Na^+ 、 $\text{K}^+//\text{Cl}^-$ 、 SO_4^{2-} 、 $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 20 °C 时部分介稳点的实验研究^[4]; 房春晖等^[5]进一步进行了 25 °C 碳酸盐型 Na^+ 、 $\text{K}^+//\text{Cl}^-$ 、 SO_4^{2-} 、 $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系介稳相平衡的研究; 本课题组前期研究工作中针对扎布耶盐湖卤水的组成已开展了部分四元体系常温 288 K 含硼酸盐的介稳相平衡研究^[6,7], 同时, 该四元体系 Li^+ 、 $\text{Na}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288 K 及 298 K 条件下的稳定相平衡研究已见文献报道^[8,9], 但该四元体系低温 273 K 介稳相平衡的研究尚未涉及。为了开发盐湖卤水资源, 建立自然冷冻蒸发卤水盐田, 开展低温介稳相平衡的研

收稿日期: 2007-12-17。收修改稿日期: 2008-04-07。

国家自然科学基金(No.40303010, 40673050)和教育部新世纪优秀人才资助计划(No.NCET-07-0125)联合资助课题。

*通讯联系人。E-mail: sangsh@cduet.edu.cn; sangshihua@sina.com.cn

第一作者: 桑世华, 女, 37 岁, 博士, 教授, 主要研究领域为相平衡与相图及其应用。

究是必要的。

本文所研究的四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 为盐湖复杂多组分体系中的一个四元子体系, 其低温 273 K 介稳相平衡研究未见文献报道, 在前期工作的基础上, 本文对该四元体系进行详细研究, 测定了 273 K 各组分溶解度及相应平衡液相的密度, 并绘制出该体系介稳相图。

1 实验部分

1.1 实验试剂及实验仪器

实验中所用试剂 $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{CO}_3, \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 均为分析纯试剂。去离子水 $\text{pH} \approx 6.6$, 电导率小于 $1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 实验过程中配制溶液和分析用标液均用此水, 配制溶液前煮沸除去 CO_2 。 Na_2CO_3 高温除去 NaHCO_3 。

实验仪器: 恒温蒸发控制箱($0 \pm 0.1^\circ\text{C}$)

1.2 实验方法

在恒温恒定风速的蒸发室内进行等温蒸发实验, 按照预计相图点的组成配制合成卤水放置于

硬质塑料盒(长 24 cm, 宽 14 cm, 高 7 cm)中进行等温蒸发实验。实验条件为: 温度 $0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

观察卤水蒸发过程析出固相的变化, 定期取液相及析出固相进行化学分析, 在偏光显微镜下观察固相晶形, 并用 X 射线粉晶衍射法进一步鉴定。平衡溶液密度用密度瓶法测定。

1.3 分析方法

CO_3^{2-} : 酸碱滴定法; $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$: 甘露醇存在下, 碱量法滴定; Li^+ : 等离子发射光谱法(ICP-OES)测定; Na^+ : 差减法。

2 介稳相平衡实验结果

交互四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 273 K 时介稳溶解度及密度的测定结果列于表 1 中, 由其干盐组成绘制介稳平衡相图, 如图 1。

由表 1 和图 1 可见, 该四元体系属简单共饱和型, 体系中无复盐亦无固溶体生成, 该体系介稳平衡相图中有 4 个结晶相区, 分别为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (E_1EE_2), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (E_2EFE_3), $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (E_3FE_4)

表 1 四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 273 K 介稳平衡液相中各组分的溶解度数据

Table 1 Solubility data of metastable equilibrium in the quaternary system $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 273 K

No.	Density $\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	Composition of solution / %				Janecke index $J / [\text{mol}/100 \text{ mol}(2\text{Li}^+ + 2\text{Na}^+)]$			Solid phase
		Li^+	Na^+	CO_3^{2-}	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	2Na^+	CO_3^{2-}	H_2O	
1	1 121	0.35	8.02	11.97	0.00	87.36	100.00	2 218.41	lc+nc
2	1 123	0.35	7.29	10.89	0.33	86.27	98.84	2 454.92	lc+nc+nb
3	1 134	0.40	6.26	9.63	0.69	82.53	97.30	2 796.03	lc+nb
4	1 136	0.45	4.20	7.05	0.98	73.82	94.89	3 917.59	lc+nb
5	1 194	0.47	3.77	6.46	1.27	70.77	92.93	4 220.99	lc+nb
6	1 142	0.50	3.44	6.06	1.53	67.51	91.10	4 432.93	lc+nb
7	1 206	0.54	3.30	6.01	1.62	64.83	90.55	4 446.28	lc+nb
8	1 114	0.17	0.02	0.00	1.73	3.18	0.00	48 831.32	lb+nb
9	1 121	0.14	0.69	0.94	1.46	59.79	62.45	21 430.71	lb+nb
10	1 141	0.14	1.50	2.03	1.39	76.43	79.05	12 322.53	lb+nb
11	1 149	0.14	1.56	2.19	1.15	77.03	83.11	12 012.38	lb+nb
12	1 151	0.13	2.60	3.62	0.87	85.80	91.49	7 815.90	lb+nb
13	1 146	0.12	2.83	3.92	0.76	87.69	93.02	7 306.01	lb+nb
14	1 016	0.11	2.96	4.11	0.59	89.04	94.74	7 086.23	lb+nb
15	1 018	0.37	0.00	1.14	1.70	0.00	63.40	17 761.26	lc+lb
16	1 021	0.35	0.37	1.40	1.55	24.35	70.00	16 054.43	lc+lb
17	1 027	0.34	0.89	2.06	1.49	44.26	78.13	12 036.84	lc+lb
18	1 047	0.32	1.29	2.52	1.41	54.88	82.20	10 270.28	lc+lb
19	1 253	0.32	1.61	2.97	1.34	60.35	85.13	8 958.02	lc+lb
20	1 099	0.31	2.35	3.93	1.23	69.59	89.19	6 973.57	lc+lb
21	1 023	0.30	2.71	4.39	1.14	73.16	90.87	6 310.27	lc+lb

续表 1

22	1 025	0.28	3.05	4.82	0.96	76.69	92.84	5 835.55	lc+lb
23	1 027	0.26	3.42	5.23	0.90	79.85	93.75	5 389.55	lc+lb+nb
24	1 029	0.00	3.83	4.48	1.33	100.00	89.69	6 030.27	nc+nb
25	1 031	0.001 7	4.42	5.23	1.39	99.87	90.67	5 141.05	nc+nb
26	1 052	0.001 9	4.97	5.92	1.49	99.87	91.12	4 495.23	nc+nb
27	1 085	0.003 1	4.77	5.73	1.32	99.79	91.81	4 709.34	nc+nb
28	1 081	0.066	4.88	6.13	1.36	95.70	92.09	4 384.71	nc+nb
29	1 122	0.069	4.52	5.70	1.30	95.14	91.89	4 750.51	nc+nb

Note: lb: $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, lc: Li_2CO_3 , nb: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, nc: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

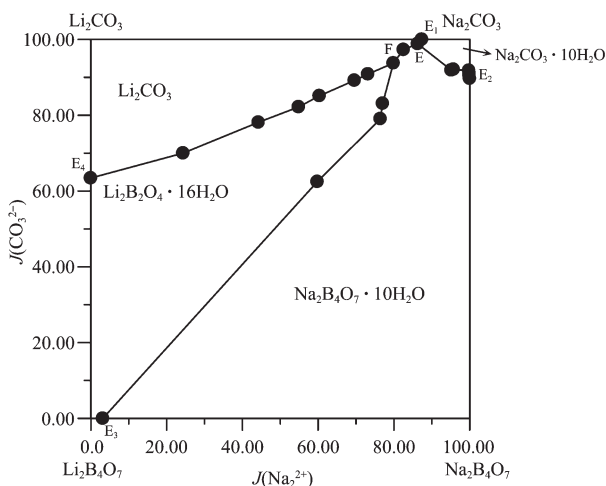


图 1 四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 273 K 介稳平衡相图

Fig.1 Metastable equilibrium phase diagram of the quaternary system $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 273 K

和 $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{E}_1\text{EFE}_4)$ 的结晶区。 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区最小,其所对应的介稳平衡溶解度较大, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 有最大的结晶区,其所对应的溶解度在该四元体系中最小。

该介稳平衡体系中有 2 个共饱点 E 和 F,5 条单变量曲线分别是 E_1E , E_2E , E_3F , E_4F 和 EF ,共饱点 E 所对应的固相为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,共饱点 F 所对应的固相为 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2CO_3 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

3 结果与讨论

四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 298 K^[8]和 288 K^[9]时的稳定相图大体一致,相区大小有所不同,但均有 2 个共饱点,5 条单变量曲线,4 个结晶区: Li_2CO_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,其中 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 结晶区最小。

交互四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 在 273

K 时的介稳相图中,由于 Na_2CO_3 本身溶解度较大,且对其他盐具有一定的盐析作用,所以其结晶区最小。与 298 K^[6]和 288 K^[7]时的稳定相图相比 273K 时的介稳相图中无 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结晶区,取而代之的是 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 结晶区;因为 Li_2CO_3 溶解度随温度降低而增大, Li_2CO_3 结晶区明显减小。因此,低温条件下, Li_2CO_3 在溶液中因溶解度增大而富集。

参考文献:

- [1] ZHENG Xi-Yu(郑喜玉), ZHANG Ming-Gang(张明刚), XU Yong(徐昶), et al. *Salt Lakes of China*(中国盐湖志). Beijing: Science Press, **2002**.
- [2] ZHENG Xi-Yu(郑喜玉), TANG Yan(唐渊), XU Yong(徐昶), et al. *Salt Lakes of Tibet*(西藏盐湖). Beijing: Science and Technology Press, **1988**.
- [3] ZHENG Mian-Ping(郑绵平), XIANG Jun(向军). *Salt Lakes of Qing-Zang Plateau*(青藏高原盐湖). Beijing: Science and Technology Press, **1989**.
- [4] Teeple J E. *The Industrial Development of Seales Lake Brines, with Equilibrium Data*. New York: Chemical Catalog Company Inc., **1929**.
- [5] FANG Chun-Hui(房春晖), NIU Zi-De(牛自得), LIU Zi-Qing(刘子琴). *Acta Chim. Sinica*(Huaxue Xuebao), **1991**,**49**:1062~1070
- [6] SANG Shi-Hua(桑世华), YU Hai-Yan(虞海燕), CAI Dong-Zhu(蔡冬珠). *Chinese J. Inorg. Chem.*(Wuli Huaxue Xuebao), **2005**,**21**(9):1316~1320
- [7] SANG Shi-Hua(桑世华), YIN Hui-An(殷辉安), XING Wen-Zheng(邢文政). *J. of Chem. Thermodyn.*, **2006**,**38**:173~178
- [8] ZENG Ying(曾英), TANG Ming-Lin(唐明林), YIN Hui-An(殷辉安). *Chinese J. Applied Chem.*(Yingyong Huaxue), **2001**,**10**:794~797
- [9] SANG Shi-Hua(桑世华), YIN Hui-An(殷辉安), TANG Ming-Lin(唐明林), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(Wuli Huaxue Xuebao), **2002**,**18**(9):835~837