

研究简报

$\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 交互四元体系 298 K 介稳相平衡研究

闫书一* 陈 婷 梁 渠 殷辉安 曾 英

(成都理工大学材料与化学化工学院, 成都 610059)

关键词: 四元体系 $\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$; 介稳相平衡; 扎布耶盐湖

中图分类号: O614.11; TQ131.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)07-1164-04

Metastable Phase Equilibria of the Quaternary Reciprocal System $\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 298 K

YAN Shu-Yi* CHEN Ting LIANG Qu YIN Hui-An ZENG Ying

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

Abstract: This paper reports experimental data of metastable phase equilibria and the corresponding phase diagram of the quaternary system $\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$, a subsystem of the brine system of Zhabuye Salt Lake, Tibet at 298 K. The results indicate that this quaternary system is of simple eutectic-type and no double salt or solid solution is formed. The isothermal diagram consists of two invariant points, five univariant curves and four crystallization fields. These fields correspond to $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and Li_2CO_3 salts, respectively. It is found that: (1) under the metastable equilibrium conditions the crystallization species of $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$, and Li_2CO_3 are the same as those under the stable equilibrium ones; (2) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ found in the stable equilibrium case is replaced by $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in the metastable equilibrium conditions, so does the crystallization region in the phase diagram.

Key words: $\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ system; metastable equilibrium; Zhabuye Salt-Lake

我国西藏扎布耶盐湖卤水中蕴藏的锂、钾、硼等资源是如此之丰富,实属世界罕见^[1,2]。该盐湖卤水体系可简化为 $\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+/\text{B}_4\text{O}_7^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 。而 $\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 是该多元体系的一个四元子体系。对扎布耶盐湖卤水体系中特征体系及子体系开展多温稳定和介稳相平衡研究,不仅可以对这类复杂水盐体系化学行为的理论和实验描述提供科学依据,而且对于从该盐湖卤水中提取锂、钾、硼等有用成分的工艺过程制定和设计具有重要的现实意义^[3]。殷辉安等已开展过该体

系及其子体系 298 K(288 K)稳定相关系研究、五元体系 $\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 298 K 稳定相关系研究^[4-9]。然而,针对该盐湖地处无人区、干旱、强日照特点,卤水就地自然蒸发加工才是当前的最佳选择。在自然蒸发条件下,盐类组分间的相关系通常为介稳关系。显然,开展介稳相关系研究对于该盐湖卤水开发利用更具实际指导意义。本文将对文献中还未见报导的 $\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 四元体系 298 K 介稳相平衡关系进行实验研究。

收稿日期:2008-01-21。收修改稿日期:2008-04-11。

国家自然科学基金资助项目(No.49773200,40673050)。

*通讯联系人。E-mail: yanshu-yi@cdut.cn

第一作者:闫书一,女,51岁,副教授,研究方向:化学热力学。

1 实验部分

1.1 实验方法

在自制的恒温恒定风速的蒸发室内进行等温蒸发实验。由分析纯的碳酸锂、碳酸钾、五水硼酸钾、无水硼酸锂等试剂分别按照预计相点的组成配制成的卤水,即根据实验盐类 298 K 下的溶解度,根据三元体系的共饱和和对应组成配制初始试液点,再按照预计相图点的组成添加第三种盐类,配制成实验试液,置于硬质塑料盒(长 15 cm,宽 10 cm,高 5 cm)中进行等温蒸发实验。观察卤水蒸发过程中析出固相的变化。当有新的固相盐析出时,在恒温下分离固液两相,并取液相样品分析,确定液相组成,

同时取固相样品在偏光显微镜下观察固相晶体,用 X 射线粉晶衍射方法做进一步物相鉴定。实验条件为:温度 $298 \text{ K} \pm 0.1 \text{ K}$,风量 $90 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。

1.2 样品化学分析和物相鉴定

定期取液相及析出固相进行化学成分分析和物相鉴定。测定方法: Li^+ ,原子吸收分光光度法,辅以差减法; CO_3^{2-} ,酸碱滴定法; K^+ ,四苯硼钠-季铵盐返滴定法; $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$,碱量法^[10]。

2 结果与讨论

2.1 介稳相平衡实验数据

四元体系 $\text{Li}^+, \text{K}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 在 298 K 时的介稳溶解度数据列于表 1。

表 1 $\text{Li}^+, \text{K}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 四元体系介稳平衡溶解度测定值(298 K)

Table 1 Metastable equilibrium solubilities in the quaternary system $\text{Li}^+, \text{K}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 298 K

No.	Comp. of solution, $w(\text{B}) / \%$				Janecke index $J(\text{B}) [(n(\text{B})/100 \text{ mol})] n(\text{Li}_2^{2+}) + n(\text{K}_2^{2+}) = 100 \text{ mol}$					Solid phase
	$w(\text{Li}^+)$	$w(\text{K}^+)$	$w(\text{CO}_3^{2-})$	$w(\text{B}_4\text{O}_7^{2-})$	$J(\text{Li}_2^{2+})$	$J(\text{K}_2^{2+})$	$J(\text{CO}_3^{2-})$	$J(\text{B}_4\text{O}_7^{2-})$	$J(\text{H}_2\text{O})$	
1	0.00	30.42	22.60	1.92	0.00	100.0	96.82	3.18	643	kc+kb
2	0.001	31.08	23.09	1.96	0.014	99.99	96.82	3.18	613	kc+kb
3	0.018	33.43	24.92	2.08	0.30	99.70	96.87	3.13	512	kc+kb
4	0.02	33.74	25.17	2.10	0.34	99.66	96.87	3.13	500	kc+kb+lic
5	0.052	33.80	25.52	1.64	0.86	99.14	97.58	2.42	497	lic+kc
6	0.079	31.89	24.45	0.92	1.37	98.63	98.57	1.43	5 737	lic+kc
7	0.09	32.97	25.49	0.52	1.51	98.49	99.22	0.78	5 317	lic+kc
8	0.10	31.93	24.84	0.27	1.79	98.21	99.58	0.42	5 727	lic+kc
9	0.14	30.14	23.75	0.00	2.62	97.38	100.0	0.00	6 457	lic+kc
10	0.41	0.00	0.98	2.07	100.0	0.00	55.04	44.96	18 105	lic+lib
11	0.38	1.89	1.43	4.27	52.94	47.06	46.50	53.50	9 948	lic+lib
12	0.35	2.58	1.62	4.87	43.55	56.45	46.28	53.72	8 611	lic+lib
13	0.32	3.23	1.84	5.24	35.95	64.05	47.68	52.32	7 701	lic+lib
14	0.30	4.60	2.58	5.82	27.02	72.98	53.44	46.56	5 979	lic+lib
15	0.29	4.91	2.75	5.93	25.28	74.72	54.55	45.45	5 697	lic+lib+kb
16	0.26	4.72	2.16	6.67	23.60	76.40	45.56	54.44	6 063	lib+kb
17	0.24	4.70	1.79	7.33	22.06	77.94	38.75	61.25	6 199	lib+kb
18	0.23	4.64	1.65	7.50	21.73	78.27	36.23	63.77	6 306	lib+kb
19	0.22	4.52	1.45	7.68	21.59	78.41	32.90	67.10	6 494	lib+kb
20	0.21	4.31	1.02	8.26	21.60	78.40	24.28	75.72	6 815	lib+kb
21	0.18	3.69	0.00	9.38	21.56	78.44	0.00	100.00	7 984	kb+lib
22	0.08	17.47	12.21	3.98	2.52	97.49	88.81	11.19	1 607	kb+lic
23	0.12	12.45	8.25	4.71	5.15	94.85	81.92	18.08	2 465	kb+lic
24	0.22	6.44	3.67	5.74	16.15	83.85	62.32	37.68	4 751	kb+lic

lic: Li_2CO_3 ; kc: $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$; lib: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; kb: $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $w(\text{B})$: mass fraction of B.

2.2 $\text{Li}^+, \text{K}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 四元体系 298 K 的介稳相图

由表 1 中所列介稳相平衡溶解度数据绘制了

298 K 时该四元体系 $\text{Li}^+, \text{K}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 的介稳平衡相图(图 1)。

由图 1 可见:该体系由 5 条单变度曲线 E_1E 、

E_2E 、 E_3F 、 E_4F 、 EF 构成,并将体系划分为 4 个相区,分别对应 $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ 、 $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 、 Li_2CO_3 和 $Li_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ 的结晶区;2 个无变度点,分别是共饱点 E 和 F。其中共饱点 E 为不相称共饱点,所对应的介稳平衡固相为 $Li_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ 、 $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 及 Li_2CO_3 ,其介稳平衡液相组成为: $w(Li^+)$ 0.29%, $w(K^+)$ 4.91%, $w(CO_3^{2-})$ 2.75%, $w(B_4O_7^{2-})$ 5.93%。共饱点 F 为相称共饱点,所对应的介稳平衡固相为: $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ 、 $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 及 Li_2CO_3 ,其介稳平衡液相组成为: $w(Li^+)$ 0.020%, $w(K^+)$ 33.74%, $w(CO_3^{2-})$ 25.17%, $w(B_4O_7^{2-})$

2.10%。该体系属于简单共饱型,无复盐和固溶体形成,也未发现有脱水作用。由于 K_2CO_3 的溶解度很大,对 $Li_2B_4O_7$ 、 $K_2B_4O_7$ 、 Li_2CO_3 又有很强盐析作用,因而 $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$ 的结晶区非常小。 Li_2CO_3 、 $Li_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ 、 $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 的结晶区依次缩小。

2.3 Li^+ , K^+ // CO_3^{2-} , $B_4O_7^{2-}$ - H_2O 四元体系 298 K 介稳相图与稳定相图比较

图 3 为四元体系 Li^+ , K^+ // CO_3^{2-} , $B_4O_7^{2-}$ - H_2O 298 K 下的平衡相图^[7]。对照图 1 和图 3 可见:介稳相图中 $Li_2B_4O_7$ 的结晶形式为 $Li_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$,而平衡相图中 $Li_2B_4O_7$ 的结晶形式则为 $Li_2B_4O_7 \cdot 3H_2O$,共饱点 E 向 $Li_2B_4O_7$ 相区移动,导致 $Li_2B_4O_7$ 相区有所减小,则 $Li_2B_4O_7$ 含量增大;介稳相图中, K_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 $K_2B_4O_7$

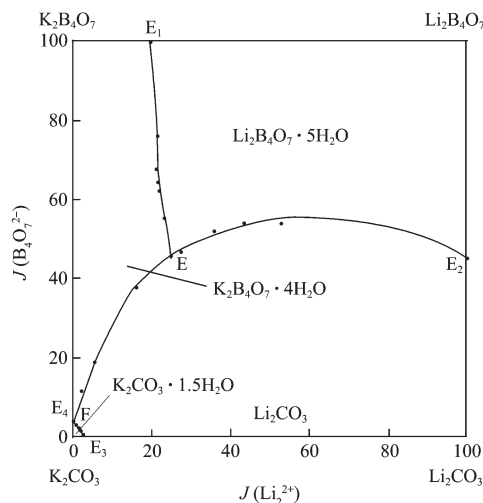


图 1 四元体系 Li^+ , K^+ // CO_3^{2-} , $B_4O_7^{2-}$ - H_2O 298 K 介稳等温溶解度图

Fig.1 Metastable equilibrium phase diagram of the quaternary system Li^+ , K^+ // CO_3^{2-} , $B_4O_7^{2-}$ - H_2O at 298 K

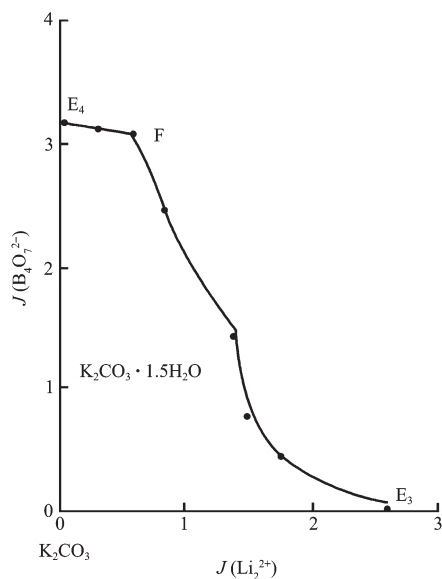


图 2 图 1 的局部放大图

Fig.2 Partial enlarged diagram of Fig.1

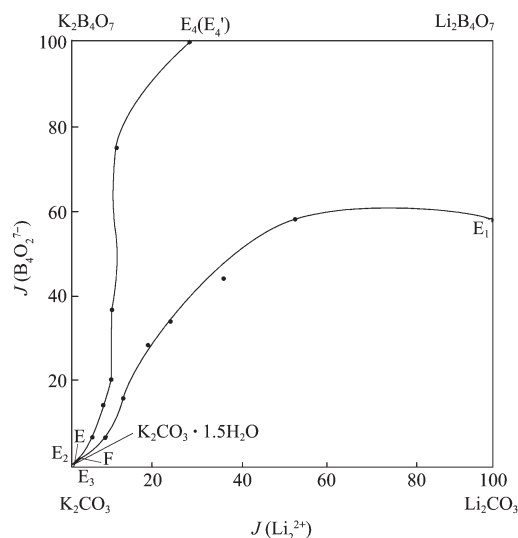


图 3 四元体系 Li^+ , K^+ // CO_3^{2-} , $B_4O_7^{2-}$ - H_2O 298 K 平衡溶解度图^[7]

Fig.3 Equilibrium phase diagram of the quaternary system Li^+ , K^+ // CO_3^{2-} , $B_4O_7^{2-}$ - H_2O at 298 K

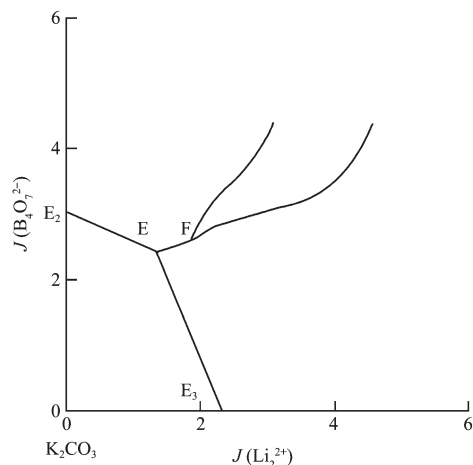


图 4 图 3 的局部放大图^[7]

Fig.4 Partial enlarged diagram of Fig.3

的结晶形式不变; K_2CO_3 结晶区域相对大小基本不变, $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的结晶区域稍有增加, Li_2CO_3 的结晶区域有一定程度增加。但从共饱点 E 向 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 相区发生移动看出, 在 E 点硼酸盐仍表现出较强的介稳性。

3 结 论

四元交互体系 $\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 298 K 时的介稳相平衡属于简单共饱型, 没有发现任何形式的复盐或固溶体形成。

介稳相图中 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的结晶形式为 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 而平衡相图中 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的结晶形式则为 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。介稳相图中 Li_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的结晶形式不变。

参考文献:

- [1] ZHENG Xi-Yu(郑喜玉), TANG Yuan(唐 渊), XU Chang(徐 昶) et al. *Salt Lakes of Tibet*(西藏盐湖). Beijing: Science and Technology Press, **1988**.
- [2] ZHENG Man-Ping(郑绵平), XIANG Jun(向 军), WEI Xin-Jun(魏新俊), et al. *Salt Lakes of Qinghai-tibet Plateau*(青藏高原盐湖). Beijing: Science and Technology Press, **1989**.
- [3] SONG Peng-Sheng(宋彭生). *J. Salt Lake Science*(Yanhu Yanjiu), **1993**, **1**(3):68~80
- [4] YIN Hui-An(殷辉安), SANG Shi-Hua(桑世华), TANG Ming-Ling(唐明林), et al. *J. Chem. Ind. Eng. (Huagong Xuebao)*, **2004**, **55**(3):464~467
- [5] ZENG Ying(曾 英), TANG Ming-Ling(唐明林), YIN Hui-An(殷辉安), et al. *J. Mineral. Petrol. (Kuangwu Yanshi)*, **1999**, **19**(2):89~92
- [6] YU Tao(于 涛), TANG Ming-Ling(唐明林), DENG Tian-Long(邓天龙), et al. *J. Mineral. Petrol. (Kuangwu Yanshi)*, **1997**, **17**(4):105~109
- [7] ZENG Ying(曾 英), XIAO Xia(肖 霞), YIN Hui-an(殷辉安), et al. *J. Chem. Engineering of Chinese Univ. (Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao)*, **2002**, **16**(6):591~596
- [8] WANG Zhi-Jian(王志坚), ZENG Ying(曾 英), TANG Ming-Ling(唐明林), et al. *J. Chengdu Inst Technol (Chengdu Ligong Xueyuan Xuebao)*, **2001**, **28**(2):204~208
- [9] SANG Shi-Hua(桑世华), TANG Ming-Ling(唐明林), YIN Hui-An(殷辉安), et al. *J. Ind. Miner. Procecc (Huagong Kuangwu Yu Jiagong)*, **2002**, **31**:7~10
- [10] Analytical Section of Qinghai Institute of Salt-lake, Academia in China(中国科学院青海盐湖研究所分析室). *The Analyses of Brines and Salts*(卤水和盐的分析方法). Beijing: Science Press, **1988**.