

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

K₂B₄O₇-Na₂B₄O₇-Li₂B₄O₇-H₂O 四元体系 273 K 介稳相平衡桑世华^{1,*} 殷辉安¹ 倪师军² 张成江²¹ 成都理工大学材料与化学化工学院, 成都 610059; ² 成都理工大学地球化学系, 成都 610059)

摘要: 采用等温蒸发平衡法研究了四元体系 K₂B₄O₇-Na₂B₄O₇-Li₂B₄O₇-H₂O 在 273 K 时的介稳相平衡及平衡液相的密度. 研究发现该四元体系为简单共饱和型, 无复盐及固溶体形成, 根据溶解度数据绘制了相图, 相图中有一个共饱点 E, 三条单变度曲线 E₃E, E₂E, E₁E; 三个平衡固相分别为 K₂B₄O₇·4H₂O、Na₂B₄O₇·10H₂O 和 LiBO₂·8H₂O. 并简要讨论了实验结果.

关键词: 水盐体系; 介稳相平衡; 硼酸盐

中图分类号: O642

Metastable Equilibrium Solubilities of Solutions in the Quaternary System of K₂B₄O₇-Na₂B₄O₇-Li₂B₄O₇-H₂O at 273 KSANG Shi-Hua^{1,*} YIN Hui-An¹ NI Shi-Jun² ZHANG Cheng-Jiang²¹Institute of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu 610059, P. R. China;²Department of Geochemistry, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, P. R. China)

Abstract: Metastable equilibrium solubilities and densities of the quaternary system of K₂B₄O₇-Na₂B₄O₇-Li₂B₄O₇-H₂O at 273 K were studied by isothermal evaporation method. Based on the solubility data, the metastable equilibrium phase diagram of the system was plotted, which consists of one invariant point E; three univariant curves E₁E, E₂E, and E₃E, three crystallization fields Na₂B₄O₇·10H₂O, K₂B₄O₇·4H₂O, and LiBO₂·8H₂O. Potassium borate (K₂B₄O₇) had the largest solubility in the system.

Key Words: Salt-water system; Metastable phase equilibrium; Borate

相图与相平衡研究是无机化工生产所必须的基础性研究. 高矿化度的盐湖卤水是重要的液态资源. 我国青藏高原由于特殊的地理气候, 盐湖众多, 除富有巨量的石盐、芒硝、镁盐等普通盐湖外, 还富有锂、硼、钾等元素的特种盐湖. 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卤水中也是非常罕见的^[1-3]. 该盐湖属碱性盐湖, 其主要成份为 Li⁺、K⁺、Na⁺、Rb⁺、Cs⁺、B₄O₇²⁻、CO₃²⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、H₂O 等. 建立太阳池初步分离富集无机盐初级产品需要相应卤水体系的多温介稳相平衡的研究成果做指导. 因此, 开展该盐湖复杂多组分体系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平衡行为, 是必不可少的基础性研究工作.

在相平衡的研究中, 由于条件的改变, 一个相会转变为另一个相, 但在没有干扰或缓慢冷却等条件下, 相转变过程阻滞或延迟, 这时体系处于介稳状态, 体系的介稳状态有转变为稳定态的趋势. 但是, 有的需要在相对较长的时间内完成. 介稳平衡是一种没有达到相平衡的现象, 一般用介稳平衡相图来表达溶液体系的液固介稳平衡关系. 盐湖是天然存在的水和盐类共同存在的复杂体系, 对于水盐体系

Received: February 26, 2007; Revised: April 27, 2007; Published on Web: June 8, 2007.

*Corresponding author. Email: sangsh@cdu.edu.cn, sangshihua@sina.com.cn

国家自然科学基金(40303010)和中国博士后科学基金(20060390324)联合资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

相平衡的研究, 仅仅研究稳定相平衡是不够的, 在盐湖卤水自然蒸发结晶过程中, 不同程度地存在介稳相平衡现象. 对于介稳现象的研究, 能够客观地反映和再现开放体系的自发卤水蒸发结晶过程及液固相相互作用和数量关系. 近年来, 金作美、苏裕光等人^[4-6]分别完成了海水型多温五元体系介稳相图; 房春晖、郭智忠等人^[7,8]进一步进行了 25℃碳酸盐型和硫酸盐型五元 (Na^+ , K^+ // Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} - H_2O) 和四元 (Li^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O) 体系介稳相平衡的研究. 本文作者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, 即 288 K 含硼酸盐的介稳相平衡研究^[9,10], 但该硼酸盐低温四元子体系 273 K 介稳相平衡的研究尚未涉及亦未见文献报道. 本文对该四元体系进行了详细的研究, 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

1.1 实验试剂及仪器

实验中所用试剂 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 均为分析纯. 实验过程中配制溶液和分析用标液均用去离子水 ($\text{pH} \approx 6.6$, 电导率 $< 1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$), 配制溶液前煮沸除去 CO_2 .

实验仪器: 恒温蒸发控制箱, 精度为 $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$.

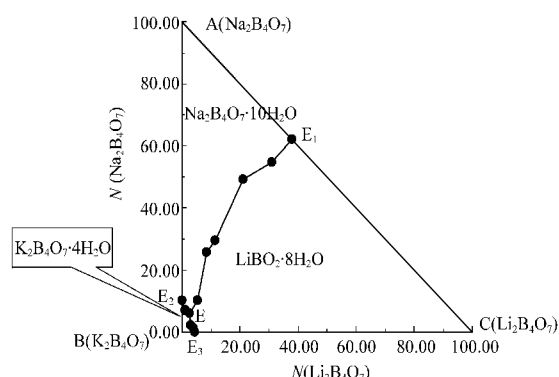


图 1 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - H_2O 四元体系 273 K 介稳平衡相图

Fig.1 Metastable equilibrium phase diagram of the quaternary system of $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - H_2O at 273 K

N: Janecke index

采用密度瓶法测量溶液的密度.

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成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. 实验温度为 $T = (0 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$.

观察卤水蒸发过程中析出固相的变化, 定期取液相及析出的固相样品进行化学分析, 固相在偏光显微镜下观察晶形, 并用 X 射线粉晶衍射法进一步

表 1 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - H_2O 四元体系 273 K 介稳平衡溶解度数据和密度

Table 1 Solubilities and densities of solution in the metastable equilibrium quaternary system of $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - H_2O at 273 K

No.	Composition of solution(100w)			$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$N(\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 100\%$				Solid phase
	$w(\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7)$	$w(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7)$	$w(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$		$N(\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7)$	$N(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$	$N(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7)$	$N(\text{H}_2\text{O})$	
1, E_3	14.30	0.65	0.00	1.0927	95.65	4.35	0.00	568.90	kb+lb
2	13.79	0.56	0.20	1.1180	94.78	3.85	1.37	587.29	kb+lb
3	13.50	0.42	0.31	1.1286	94.87	2.95	2.18	602.74	kb+lb
4	13.20	0.43	0.36	1.1288	94.35	3.07	2.57	614.80	kb+lb
5, E_1	0.00	1.56	2.56	1.0135	0.00	37.86	62.14	2327.18	lb+nb
6	0.68	1.47	2.60	1.0320	14.32	30.95	54.74	2005.26	lb+nb
7	1.33	0.94	2.20	1.0424	29.75	21.03	49.22	2137.14	lb+nb
8	3.26	0.63	1.63	1.0652	59.06	11.41	29.53	1711.59	lb+nb
9	3.28	0.42	1.28	1.0834	65.86	8.43	25.70	1908.03	lb+nb
10	9.36	0.59	1.13	1.0969	84.48	5.32	10.20	802.53	lb+nb
11, E	13.06	0.37	0.86	1.1334	91.39	2.59	6.02	599.79	lb+nb+kb
12, E_2	11.16	0.00	1.26	1.1379	89.86	0.00	10.14	705.15	kb+nb
13	10.96	0.13	0.85	1.1264	91.79	1.09	7.12	737.52	kb+nb
14	11.06	0.13	0.83	1.1267	92.01	1.08	6.91	731.95	kb+nb
15	13.98	0.17	0.49	1.1317	95.49	1.16	3.35	583.06	kb+nb
16	13.71	0.15	0.47	1.1292	95.67	1.05	3.28	597.84	kb+nb

kb: $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; nb: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; lb: $\text{LiBO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; w: mass of fraction in solution; N: Janecke index

鉴定.

1.3 分析方法

K^+ 用四苯硼钠-季胺盐返滴定法分析; $B_4O_7^{2-}$ 在甘露醇存在下,用碱量法滴定分析; Li^+ 用原子吸收分光光度法测定; Na^+ 用差减法分析.

2 结果及讨论

四元体系介稳溶解度及密度的测定结果列于表1中,由其溶解度数据和对应的平衡固相绘制了其273 K介稳平衡相图,见图1.

由图1及表1可见,该四元体系介稳相图属简单共饱和型,无复盐及固溶体生成.其介稳平衡相图有3个结晶区,分别为 $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ (BE_2EE_3B), $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (AE_2EE_1), $LiBO_2 \cdot 8H_2O$ (CE_1EE_3C),其中,共饱点E的组成(质量分数,下同)为13.06% ($K_2B_4O_7$), 0.86% ($Na_2B_4O_7$), 0.37% ($Li_2B_4O_7$), 所对应的平衡固相为 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O + K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O + LiBO_2 \cdot 8H_2O$; 三条单变度曲线为 E_1E 、 E_2E 、 E_3E ; 平衡固相 $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 结晶区最小,对应的溶解度最大,而 $LiBO_2 \cdot 8H_2O$ 所对应的固相结晶区最大,所以在该四元体系介稳273 K相平衡体系中, $Li_2B_4O_7$ 溶解度最小.

低温273 K介稳平衡条件下,与288 K的稳定相图相比, $Li_2B_4O_7$ 和 $Na_2B_4O_7$ 的溶解度下降明显^[1].

硼酸盐溶解行为复杂,在溶液中极易形成过饱和溶液,硼酸根在溶液中随着硼浓度、pH值、溶剂等条件不同而以不同的聚阴离子存在^[12], $B_4O_7^{2-}$ 是溶液中各种可能存在的硼酸根离子的综合统计形式^[13],因此,硼酸盐的溶解度分别以 $Na_2B_4O_7$ 、 $K_2B_4O_7$ 和 $Li_2B_4O_7$ 表示,在该体系中,当溶液与固相达到固液平衡时,不同的聚阴离子发生缩聚或解聚反应而以 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 和 $B(OH)_4^-$ 形式存在,在该四元介稳平衡体系中,平衡固相 $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 完整分子式为 $K_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 2H_2O$ 及 $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$, 而 $LiBO_2 \cdot 8H_2O$ 完整的分子式为 $[Li(H_2O)_6 \cdot B(OH)_4]^{[14]}$.

3 结论

(1) 通过等温蒸发平衡法获取了四元体系 $K_2B_4O_7$ - $Na_2B_4O_7$ - $Li_2B_4O_7$ - H_2O 273 K 时介稳平衡溶解度数据,并测定了相应的平衡液相的密度,绘制了介稳平衡相图.

(2) 研究发现,该四元体系介稳平衡相图为简单共饱和型,1个共饱点,3条单变度曲线,平衡固相为 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 、 $LiBO_2 \cdot 8H_2O$ 和 $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$.

(3) 四元体系 $K_2B_4O_7$ - $Na_2B_4O_7$ - $Li_2B_4O_7$ - H_2O 273 K 时介稳平衡体系中 $K_2B_4O_7$ 溶解度最大; $Li_2B_4O_7$ 和 $Na_2B_4O_7$ 溶解度和 288 K 的稳定相图相比下降明显,而 $K_2B_4O_7$ 溶解度变化较小.

References

- Zheng, X. Y.; Zhang, M. G.; Xu, Y.; Li, B. X. Salt lakes of China. Beijing: Science Press, 2002: 130 [郑喜玉, 张明刚, 徐昶, 李秉孝. 中国盐湖志. 北京: 科学出版社, 2002: 130]
- Zheng, X. Y.; Tang, Y.; Xu, Y.; Li, B. X.; Zhang, B. Z.; Yu, S. S. Salt lakes of Tibet. Beijing: Science Press, 1988: 62 [郑喜玉, 唐渊, 徐昶, 李秉孝, 张保珍, 于昇松. 西藏盐湖. 北京: 科学出版社, 1988: 62]
- Zheng, M. P.; Xiang, J. Salt lakes of Qingzang plateau, Beijing: Science Press, 1989: 149 [郑棉平, 向军, 青藏高原盐湖. 北京: 科学出版社, 1989: 149]
- Jin, Z. M.; Xiao, X. Z.; Liang, S. M. *Acta Chimica Sinica*, **1980**, **38**(4): 313 [金作美, 肖显志, 梁式梅. 化学学报, **1980**, **38**(4): 313]
- Su, Y. G.; Li, Y.; Jiang, C. F. *J. Chem. Ind. Eng.*, **1992**, **43**(5): 549 [苏裕光, 李军, 江成发. 化工学报, **1992**, **43**(5): 549]
- Jin, Z. M.; Zhou, H. N.; Wang, L. S. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2001**, **22**(4): 634 [金作美, 周惠南, 王励生. 高等学校化学学报, **2001**, **22**(4): 634]
- Fang, C. H.; Niu, Z. D.; Liu, Z. Q. *Acta Chimica Sinica*, **1991**, **49**: 1062 [房春晖, 牛自得, 刘子琴. 化学学报, **1991**, **49**: 1062]
- Guo, Z. Z.; Liu, Z. Q.; Chen, J. Q. *Acta Chimica Sinica*, **1991**, **49**: 937 [郭智忠, 刘子琴, 陈敬清. 化学学报, **1991**, **49**: 937]
- Sang, S. H.; Yu, H. Y.; Cai, D. Z. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **2005**, **21**, 1316 [桑世华, 虞海燕, 蔡冬珠. 无机化学学报, **2005**, **21**: 1316]
- Sang, S. H.; Yin, H. A.; Xing, W. Z. *J. Chem. Thermodynamics*, **2006**, **38**: 173
- Sang, S. H.; Yin, H. A.; Tang, M. L.; Zhang, Y. X. *Chem. Engin.*, **2003**, **31**(8): 68 [桑世华, 殷辉安, 唐明林, 张允湘. 化学工程, **2003**, **31**(8): 68]
- Li, J.; Gao, S. Y. *J. Salt Lake Science*, **1993**, **1**(3): 62 [李军, 高世扬. 盐湖研究, **1993**, **1**(3): 62]
- Gao, S. Y.; Li, B. X. *Acta Mineralogica Sinica*, **1982**, **2**: 107 [高世扬, 李秉孝. 矿物学报, **1982**, **2**: 107]
- Yao, Z. L.; Gao, S. Y.; Zhu, L. X. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1995**, **11**: 1048 [姚占力, 高世扬, 朱黎霞. 物理化学学报, **1995**, **11**: 1048]