

五元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288 K 介稳相平衡研究

桑世华^{*,1} 倪师军² 殷辉安¹

(¹ 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: 采用等温蒸发法研究五元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288 K 介稳相平衡关系, 测定在 288 K 条件下的介稳平衡溶液中各组分的溶解度和溶液密度, 根据实验数据绘制相应的介稳平衡相图及密度组成图。研究结果表明该五元体系介稳相平衡中有复盐 $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 生成, 其介稳相图中有 4 个共饱点, 9 条单变量曲线, 6 个 Li_2CO_3 饱和的结晶区分别为 $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和复盐 $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

关键词: 介稳相平衡; 碳酸盐; 硫酸盐; 硼酸盐; 溶解度

中图分类号: O642.42

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)06-1095-05

Metastable Equilibria of the Quinary System $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 288 K

SANG Shi-Hua^{*,1} NI Shi-Jun² YIN Hui-An¹

(¹ College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059)

(² Department of Geochemistry, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059)

Abstract: An experimental study on metastable equilibria of the quinary system $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 288 K was done by the isothermal evaporation method. Metastable equilibrium solubilities and densities of the solution were determined experimentally. Using the experimental data, the metastable equilibrium phase diagram and the density-composition diagram were plotted, respectively. The experimental results of the metastable equilibria show that the double salt $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ formed in the quinary system $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 288 K. The metastable equilibrium phase diagram has four invariant points, nine univariant curves, six fields of crystallization saturated with Li_2CO_3 corresponding to $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

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

我国西藏扎布耶盐湖卤水主要成分为 $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ 和 H_2O , 为碳酸盐型卤水, 并以 Li, B, K 含量高而闻名世界^[1], 盐湖开发过程中, 可通过建立盐田自然蒸发的方式获得钾盐、锂盐和硼酸盐等盐湖初级无机盐产品, 盐湖卤水介稳相平衡研究结果可用于指导盐田的蒸发结晶路线。

关于介稳相图的实验研究, 国内外进行了较多研究工作, 如国外库尔纳科夫早在上个世纪初就对海水体系进行了介稳平衡实验, 我国陈郁华对黄海进行介稳研究^[2], 并给出了介稳相图。为了开发 Searle 盐湖, 美国 Teeple 博士主持研究了 20 °C 时 $\text{Na}^+, \text{K}^+//\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 五元体系部分介稳点的

收稿日期: 2009-11-25。收修改稿日期: 2010-03-15。

国家自然科学基金(No.40303010, 40973047), 教育部新世纪优秀人才计划(No.NCET-07-0125)及四川省青年科技基金(No.08ZQ026-017)项目资助。

*通讯联系人。E-mail: sangsh@cdu.edu.cn, sangshihua@sina.com.cn; 会员登记号: S060016319M。

第一作者: 桑世华, 女, 39 岁, 教授; 研究方向: 相平衡与相图及其应用。

实验研究^[3]。目前国内介稳平衡体系相平衡的研究由我国金作美于20世纪80年代初首次对海水体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 开展了25℃介稳相平衡^[4],其研究表明介稳相平衡条件下,软钾镁矾的结晶相区比稳定相平衡条件下的结晶相区增大了近20倍,该研究成果广泛的应用在察尔汉盐湖资源的开发;金作美,苏裕光等在此基础上又分别完成15℃,35℃海水型五元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 介稳相图^[5-6];房春晖进一步进行了25℃碳酸盐型介稳相平衡的研究; $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ ^[7];郭智忠,刘子琴等进行了四元体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 25℃含 Li^+ 介稳相平衡体系的研究^[8];高世扬在含硼卤水蒸发实验中绘出了含硼盐卤蒸发相图^[9],发现硼在卤水中以硼酸镁形式高度富集,其相图中并未绘出硼酸盐的相区。由文献资料的研究报道可见,介稳相平衡的研究主要集中于 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 的体系下的有关子体系的研究。且研究人员发现在对青藏高原盐湖卤水等温蒸发实验过程中发现硼酸盐水溶液具明显的过饱和现象^[10-12],因此,研究含硼介稳相平衡对于开发含硼酸盐的盐湖资源具有重要意义。此外,近年邓天龙等研究者针对柴达木盆地老卤展开了氯化物和硫酸盐的多温介稳相平衡的研究^[13-14]。

我们在前期的研究工作中,针对扎布耶盐湖卤水已开展了部分体系288K介稳相平衡研究:例如 $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ ^[15], $\text{Li}_2\text{SO}_4+\text{K}_2\text{SO}_4+\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7+\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7+\text{H}_2\text{O}$ ^[16], $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ ^[17], $\text{Li}^+, \text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 四元体系288K介稳相平衡研究等等^[18],系统完善的开展不同组成子体系介稳相平衡的研究是开发该盐湖资源的基础,该五元子体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288K介稳相平衡的研究至今未见文献报道。在前期研究工作的基础上,我们对该五元体系进行详细的研究,测定了288K各组溶解度及相应平衡液相的密度,鉴定了相应的平衡固相,绘制出该体系288K介稳平衡相图。

1 实验部分

1.1 实验试剂

实验过程中配制料液和分析用的标液均用去离子水,配制料液前煮沸除去 CO_2 。所用试剂 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7, \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{Li}_2\text{CO}_3$ 和 Na_2CO_3 ,均为市售A.R.级。其中 Na_2CO_3 试剂经高温

除去 NaHCO_3 。

1.2 仪器及设备

AL104型电子天平(美国Mettler-Toledo公司,精度值0.1mg);SHH250恒温箱($\pm 0.1^\circ\text{C}$);(重庆英博实验仪器有限公司,温度范围: $-15\sim 60^\circ\text{C}$,精度0.1℃);HZZ-H恒温水浴振荡器($\pm 0.1^\circ\text{C}$);硬质蒸发用塑料盒(24cm长,14cm宽,7cm高)。

1.3 实验方法

在恒温恒定风速的恒温箱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(24cm长,14cm宽,7cm高)中进行等温蒸发实验。实验条件为:温度(288 ± 0.1)K。观察卤水蒸发过程的析出固相的变化,定期取液相及析出固相进行化学分析,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鉴定。平衡液相的密度用密度瓶法测定。

1.4 分析方法

CO_3^{2-} :酸碱滴定法; SO_4^{2-} :EDTA-钡容量法; $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$:甘露醇存在下,碱量法滴定; Li^+ :原子吸收分光光度法; Na^+ :差减法。

2 结果与讨论

2.1 介稳相平衡研究

五元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288K时的介稳相平衡实验结果列于表1中(其中Janecke index为五元体系绘制相图的干盐指数,即干盐物质的量百分数),用于盐组成绘制该体系288K时的介稳平衡相图,如图1;水含量图,如图2。由图1和图2可见,五元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288K时的介稳平衡相图有4个共饱点,9条单变量曲线,6个结晶区均为固相 Li_2CO_3 饱和。

根据介稳相图图1和水图图2可见,该五元体系介稳相图在288K时6个 Li_2CO_3 饱和的结晶区分别为: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (E1F2F1E2区), $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (AE1F2F3F4E6区), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (E2F1E3E2区), Na_2SO_4 (F1F2F3E4E3区), $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (E6F4E5C区), $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (F3F4E5E4区)。

4个五元体系共饱点F1,F2,F3和F4;9条单变量曲线E1F2,E2F1,E3F1,E4F3,E5F4,E6F4,F1F2,F2F3和F3F4。

介稳相图中复盐 $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区最小,其介稳平衡溶解度相对最大;而 $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 结晶区最大,所对应的溶解度相对较小。

表 1 五元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 介稳平衡 288K 液相溶解度和密度数据

Table 1 Metastable equilibrium solubilities and densities of the quinary system

 $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 288 K

No.	Composition solution 100.w(b)					Density $\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	Janecke index $Y / (\text{mol}/100 \text{ mol}(2\text{Na}^+ + \text{B}_4\text{O}_7^{2-} + \text{SO}_4^{2-}))$					Solid phase
	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	Li^+	Na^+		2Na^+	SO_4^{2-}	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	H_2O	2Li^+	
1(E1)	1.76	10.93	0.00	0.19	8.27	1.1951	94.06	0.00	5.94	2 291.17	7.16	nc+nb+lc
2	1.78	10.96	0.84	0.25	8.50	1.2010	90.14	4.27	5.60	2 103.48	8.78	nc+nb+lc
3	1.79	11.29	1.75	0.31	9.00	1.210 2	86.79	8.09	5.12	1 869.91	9.91	nc+nb+lc
4	1.63	11.55	3.02	0.47	9.23	1.208 6	82.70	12.97	4.33	1 697.03	13.96	nc+nb+lc
5(F1)	1.76	10.40	8.61	1.02	9.24	1.223 7	66.53	29.70	3.76	1 269.04	24.34	nc+nb+lc+ns
6	1.68	10.82	10.01	1.42	8.88	1.235 9	62.66	33.83	3.52	1 210.89	33.19	ns+nb+lc
7(F2)	1.63	10.67	20.15	3.58	6.45	1.258 4	38.90	58.19	2.92	885.78	71.50	nc+nb+lc+lb
8(F3)	1.82	10.70	30.13	4.55	8.10	1.279 7	35.10	62.56	2.34	494.95	65.34	ns+lns+lc+lb
9(E2)	2.32	3.75	0.00	0.59	1.61	1.063 7	70.02	0.00	29.98	1 0207.07	85.14	lb+nb+lc
10	2.29	3.53	1.43	0.73	1.65	1.073 6	54.76	22.71	22.53	7 655.50	80.20	lb+nb+lc
11	2.24	3.33	3.69	0.84	2.20	1.079 8	47.51	38.15	14.34	4 835.38	60.06	lb+nb+lc
12	2.67	2.74	6.77	1.01	2.79	1.092 4	40.87	47.52	11.61	3 145.55	49.04	lb+nb+lc
13	2.43	2.51	18.13	1.53	6.26	1.211 3	39.96	55.44	4.60	1 127.49	32.36	lb+nb+lc
14(E5)	0.00	0.50	34.26	2.29	9.21	1.260 3	35.94	64.06	0.00	535.91	29.62	ls+lns+lc3
15	0.24	0.57	39.60	3.31	8.51	1.310 0	30.89	68.85	0.26	442.93	39.80	ls+lns+lc
16	0.52	0.57	44.66	3.30	11.05	1.312 1	33.90	65.63	0.47	312.67	33.54	ls+lns+lc
17	0.92	0.70	37.21	3.04	8.56	1.290 7	32.12	66.86	1.02	474.99	37.78	ls+lns+lc
18(E4)	0.00	0.88	26.09	1.05	9.70	1.259 7	43.68	56.32	0.00	717.05	15.68	lns+ns+lc4
19	0.18	1.05	31.06	1.64	10.31	1.237 3	40.83	58.96	0.21	564.55	21.53	lns+ns+lc
20	0.54	0.99	25.17	1.85	6.85	1.259 4	35.91	63.25	0.84	865.73	32.15	lns+ns+lc
21	0.43	1.18	27.38	1.92	7.79	1.266 3	37.03	62.37	0.61	744.72	30.25	lns+ns+lc
22	0.52	1.10	28.85	1.68	9.25	1.269 3	39.83	59.50	0.66	644.56	23.97	lns+ns+lc
23	1.04	1.11	32.03	1.65	11.04	1.259 5	41.35	57.49	1.16	508.62	20.48	lns+ns+lc
24	0.95	1.17	33.18	2.17	9.89	1.274 0	37.93	60.99	1.08	516.12	27.59	lns+ns+lc
25(E3)	0.00	8.89	14.31	0.21	12.98	1.233 7	65.43	34.57	0.00	819.66	3.51	nc+ns+lc
26	0.37	8.80	12.60	0.25	12.07	1.223 6	66.25	33.15	0.60	924.89	4.55	nc+ns+lc
27	0.76	9.40	10.61	0.32	11.46	1.224 1	68.33	30.32	1.35	1 028.22	6.33	nc+ns+lc
28	1.13	9.83	9.09	0.26	11.37	1.223 8	70.78	27.13	2.09	1 087.44	5.37	nc+ns+lc
29	1.65	9.93	9.25	0.22	11.81	1.245 7	70.58	26.50	2.93	1 025.78	4.36	nc+ns+lc
30(E6)	1.34	0.44	30.36	4.61	0.00	1.261 5	0.00	97.34	2.66	1 081.15	100.00	lb+ls+lc
31	1.83	0.43	31.96	4.07	2.70	1.262 3	14.54	82.53	2.93	812.73	72.69	lb+ls+lc
32	2.02	1.02	30.34	3.28	5.05	1.264 5	25.01	72.02	2.97	737.95	53.85	lb+ls+lc
33(F4)	1.92	1.90	31.98	3.24	6.61	1.267 7	29.38	68.09	2.53	617.12	47.71	lb+ls+lc+lns

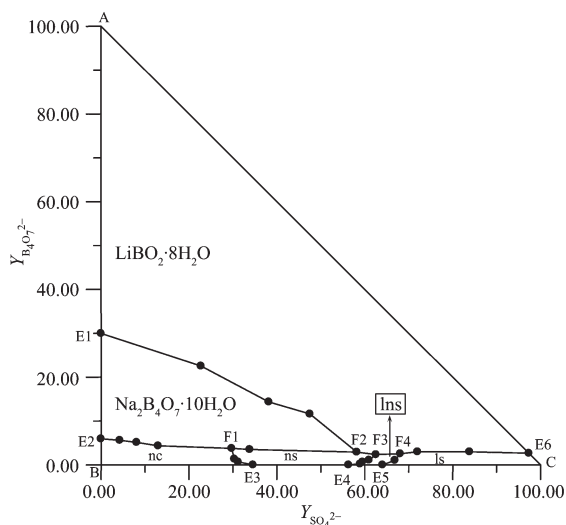
Note: w (b): mass fraction; lc: Li_2CO_3 , ls: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nb: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, nc: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ns: Na_2SO_4 , lb: $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, lns: $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

根据该五元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288 K 介稳相平衡溶解度结果可见, Li_2CO_3 溶解度最小, 极易从溶液中析出, 所以在该五元体系介稳平衡相图中 Li_2CO_3 处处饱和。

分析水含量图(图 2)可知, 在 F3 和 F4 点处水的含量为最低, 共饱和点 F3 平衡固相为 Na_2SO_4 ,

$\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Li_2CO_3 组成, 共饱和点 F4 平衡固相为 $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 Li_2CO_3 , 根据表 1 中溶解度数据可知 F3 点处 SO_4^{2-} 离子浓度为 30.13%, F4 点处 SO_4^{2-} 离子浓度为 31.98%, 所以, 该五元体系锂盐($\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)的溶解度相对最大; 同时, 从图

2 中可见, E1 点处的水含量最高, 该点处溶液离子浓度也最低, 所对应的盐 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 Li_2CO_3 的溶解度均较小; 由水含量图(图 2)分析可知硼酸盐和碳酸锂在该五元体系介稳平衡溶液中溶解度低, 对应介稳平衡相图(图 1)和水含量图(图 2), 我们就可以完整的分析和描述该五元体系相图体系点的变化。



nc: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; ns: Na_2SO_4 ; lns: $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; ls: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

图 1 五元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288 K 介稳平衡相图

Fig.1 Meatstable equilibrium diagram of the quinary system $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 288 K

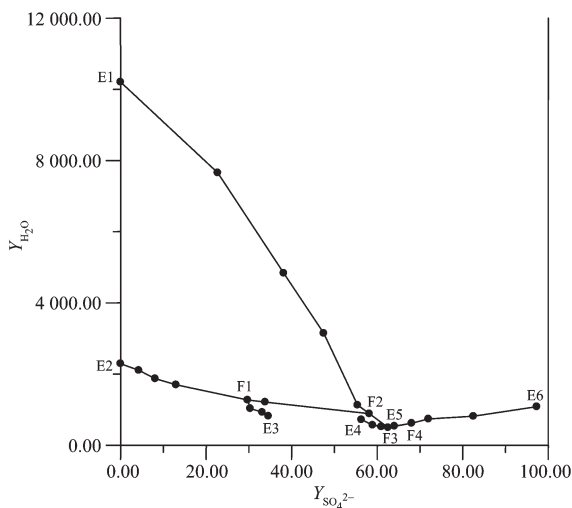


图 2 五元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288 K 水图

Fig.2 Meatstable equilibrium water content diagram of the quinary system $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 288 K

2.2 介稳平衡液相的密度

介稳平衡溶液的密度实验结果列于表 1 中, 根据实验结果绘制了密度组成图, 纵坐标为溶液密度数据, 横坐标为 SO_4^{2-} 的质量分数, 见图 3。

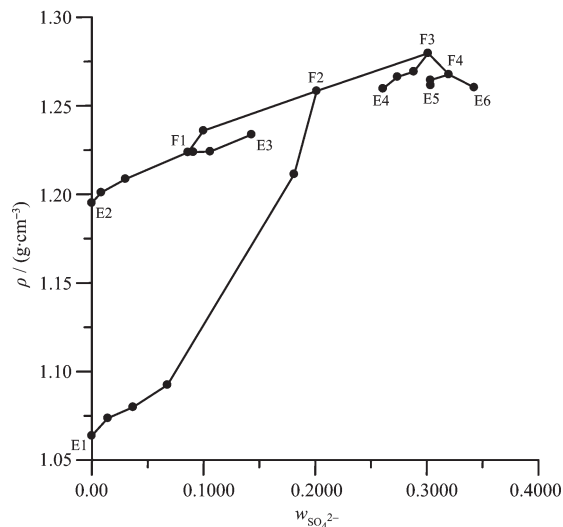


图 3 五元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 的密度组成图

Fig.3 Density-composition diagram of the quinary system $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 288 K

由表 1 及图 3 可见, 溶液的密度随着溶液浓度的变化而呈现有规律的变化。其密度随溶液浓度的增大而逐渐增大, 在共饱和点 F3 处具有最大值。F3 对应的平衡固相为 Na_2SO_4 , $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Li_2CO_3 , 由溶解度数据和介稳相图可知复盐 $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在该五元体系中溶解度相对较大 ($w_{\text{SO}_4^{2-}}=30.13\%$), 因此, 该点处的溶液的密度也达到 $1.2797 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。E1 点处的密度最小, 为 $1.1951 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 对应了该点处溶液浓度较小。

2.3 讨论

该五元体系中硼酸钠以四硼酸盐 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 的形式从溶液中析出, 而硼酸锂则以偏硼酸盐 ($\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 的形式析出, 该五元体系固相鉴定结果表明在 288 K 介稳平衡条件下, 硼酸根以 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 和 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 形式进入固相, 硼酸锂 ($\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 的完整形式为 $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{B}(\text{OH})_4]$ ^[19], 而硼酸钠的结构形式为 $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ^[20]。根据硼酸根的溶解度数据和结晶相区的大小可见四硼酸钠 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 和偏硼酸盐 ($\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 在介稳平衡体系中均易析出, 介稳平衡程度低。

研究结果表明硫酸锂在介稳平衡中有明显的介稳性, 表现在平衡时间长, 且其介稳平衡的溶解

度明显大于其稳定平衡时的溶解度;同时,在硫酸锂存在体系中对其他盐类均有程度不同的盐析作用,表现为其他盐类溶解度显著降低和结晶相区明显增大。

无水硫酸钠 (Thenardite) 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Natron) 具有较小的结晶相区。在该介稳平衡体系 15 °C 条件下只有 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 析出,未发现 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 结晶相区。

在该体系介稳条件下,硫酸钠的介稳平衡固相为无水硫酸钠,未发现十水硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)的结晶相区。一般在稳定相平衡常温条件下,硫酸钠主要以 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和无水 Na_2SO_4 形式从固相中析出,例如三元体系 $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 在低于 288 K 条件下时以 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 析出,未见无水 Na_2SO_4 结晶相区,在 298 K 时,该三元体系稳定平衡条件下同时存在 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和无水 Na_2SO_4 结晶相区^[20],但在介稳平衡条件下,即使在较低温度(低于 15 °C),硫酸钠以 Na_2SO_4 从溶液中析出。与前人研究结果一致, Na_2SO_4 在该五元体系介稳平衡溶液体系中以无水 Na_2SO_4 析出,未见 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 结晶区。

3 结 论

通过等温蒸发法获得了五元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 在 288 K 时的溶解度数据,绘制了介稳平衡相图和密度组成图。研究结果表明该交互五元体系介稳相图有 4 个五元共饱点,6 个碳酸锂饱和的结晶相区,9 条单变度曲线,平衡固相分别为: Li_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , 和 $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 其中 $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的结晶区较小, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区较大。288K 时该五元体系硫酸锂钠复盐以 $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 存在; 硼酸盐分别以 $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 从溶液中析出。

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] HE Fa-Ming(何法明), LIU Shi-Chang(刘世昌), BAI Chong-Qing(白崇庆), et al. *An Identification Methods Handbook for Salt Mineral*(盐类矿物鉴定工作方法手册). Beijing: Chemical industry Press, **1985**.
- [3] Teeple J E. *The Industrial Development of Seales Lake Brines, with Equilibrium Data*. New York: Chem. Catalog Comp. Inc., **1929**.
- [4] JIN Zuo-Mei(金作美), XIAO Xian-Zhi(肖显志), LIANG Shi-Mei(梁式梅). *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **1980**,**38**(4): 313-320
- [5] SU Yu-Guang(苏裕光), Li Yun(李 军), JIANG Chen-Fa(江成发). *J. Chem. Ind. Eng.(Huagong Xuebao)*, **1992**,**43**(5): 549-555
- [6] JIN Zuo-Mei(金作美), ZHOU Hui-Nan(周惠南), WANG Li-Sheng(王励生). *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2001**,**22**(4):634-638
- [7] FANG Chun-Hui(房春晖), NIU Zi-De(牛自得), LIU Zi-Qing(刘子琴). *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **1991**,**49**:1062-1070
- [8] GUO Zhi-Zhong(郭智忠), LIU Zi-Qing(刘子琴), CHEN Jin-Qing(陈敬清). *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **1991**,**49**: 937-943
- [9] GAO Shi-Yang(高世扬). *J. Salt Lake Res.(Yanhu Yanjiu)*, **1993**,**1**(4):39-44
- [10] CHEN Jin-Qing(陈敬清), LIU Zi-Qing(刘子琴). *Geolog. Rev.(Dizhi Lunping)*, **1986**,**32**(5):470-480
- [11] LI Gang(李 刚), GAO Shi-Yang(高世扬). *Sea-Lake Salt Chem. Ind.(Haihuyan Yu Huagong)*, **1996**,**25**(4):16-19
- [12] GAO Shi-Yang(高世扬), CHEN Zhi-Gang(陈志刚). *Oceanolog. Limnolog. Sin.(Haiyang Yu Huzhao)*, **1986**,**2**(1):40-52
- [13] Deng T L, Li D C. *Fluid Phase Equilibria*, **2008**,**269**(1/2): 98-103
- [14] Wang S Q, Deng T L. *J. Chem. Thermodynam.*, **2008**,**40**(6): 1007-1011
- [15] SANG Shi-Hua(桑世华), YU Hai-Yan(虞海燕), CAI Dong-Zhu(蔡冬珠). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(9):1316-1320
- [16] Sang S H, Yin H A, Xing W Z. *J. of Chem. Thermodynam.*, **2006**,**38**:173-178
- [17] SANG Shi-Hua(桑世华), YIN Hui-An(殷辉安), ZENG Ying(曾 英), et al. *Acta Chim. Sin.(Huaxue Xuebao)*, **2006**,**64**: 2247-2252
- [18] Sang S H, Yin H A, Lei N F. *Chem. Res. Chinese Universities*, **2007**,**23**(2):208-210
- [19] YAO Zhan-Li(姚占力), GAO Shi-Yang(高世扬), ZHU Li-Xia(朱黎霞). *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **1995**,**11**:1048-1052
- [20] LI Jun(李 军), GAO Shi-Yang(高世扬). *J. Salt Lake Res.(Yanhu Yanjiu)*, **1993**,**1**(3):62-66
- [21] NIU Zi-De(牛自得), CHENG Fang-Qing(程芳琴). *The Phase Diagram of Salt-Water System and Its Application*(水盐体系相图及其应用). Tianjin: Tianjin University Press, **1999**.