

$\text{Na}^+、\text{K}^+//\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系 273 K 介稳相平衡研究

林晓峰, 曾 英*, 郑志远

(成都理工大学材料与化学化工学院化工系, 四川 成都 610059)

摘 要:采用等温蒸发法研究了三元体系 $\text{Na}^+、\text{K}^+//\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 273 K 时介稳相平衡, 测定了该体系的溶解度和液相密度。根据溶解度数据绘制了相图。该体系的介稳相图由 2 条单变量曲线、2 个结晶相区和 1 个共饱点组成。2 个结晶区分别对应于盐 K_2SO_4 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区; 共饱点液相组成为 $w(\text{K}_2\text{SO}_4) 7.56\%$ 、 $w(\text{Na}_2\text{SO}_4) 5.14\%$ 。该体系属简单共饱型, 无复盐及固溶体形成。

关键词:三元体系; $\text{Na}^+、\text{K}^+//\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$; 273 K; 介稳相平衡

中图分类号: TQ131.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2007)03-0024-04

我国青藏高原盐湖众多, 除富含巨量的石盐、芒硝、镁盐等普通盐外, 还富含锂、硼、钾等元素, 具重要开发前景。特别是位于其中的西藏扎布耶盐湖, 其锂、硼、钾含量之高, 在世界盐湖卤水中实属罕见^[1]。该盐湖属碱性盐湖, 卤水主要成份为 $\text{Li}^+、\text{K}^+、\text{Na}^+、\text{B}_4\text{O}_7^{2-}、\text{CO}_3^{2-}、\text{SO}_4^{2-}、\text{H}_2\text{O}$ 等。

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不同程度地存在介稳平衡现象。关于介稳相图的研究, 国内外进行了较多研究工作, 近年来, 苏裕光、金作美和肖显志等^[2-4]分别完成 15 °C、25 °C、35 °C 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; O. K. ЯНатъева 和 B. T. ОРЛОВА^[5]完成了五元体系 $\text{Na}^+、\text{K}^+、\text{Mg}^{2+}//\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 0 °C 相关关系研究。房春晖和牛自得^[6]进行了五元体系 $\text{Na}^+、\text{K}^+//\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 25 °C 介稳相平衡的研究; 郭智忠和刘子琴^[7]进行了四元体系 $\text{Li}^+、\text{Mg}^{2+}//\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 25 °C 介稳相关系

的研究; 桑世华和虞海燕^[8]开展了交互四元体系 $\text{Li}^+、\text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288 K 介稳相平衡的研究。可见, 介稳相平衡的研究主要集中于 $\text{Li}^+、\text{Na}^+、\text{K}^+、\text{Mg}^{2+}//\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的子体系常温下的相关关系, 而对于低温下的介稳相平衡研究较少。

由于扎布耶盐湖湖区干旱少雨, 日蒸发量大, 且平均气温为 -0.4 °C^[9]。因此针对该盐湖卤水组成特征, 开展水盐体系 273 K 下的介稳相关关系研究, 对于低温下该盐湖卤水资源的开发更具实际指导意义。

三元体系 $\text{Na}^+、\text{K}^+//\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 为扎布耶盐湖卤水组成的一个子体系。本研究工作将采用等温蒸发法测定这个三元体系 273 K 时的介稳相平衡的溶解度, 同时测定其饱和溶液的密度。

1 实 验

收稿日期: 2006-10-27; 修回日期: 2007-07-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 40303010、40673050

作者简介: 林晓峰(1982-), 男, 硕士研究生, 主要研究领域为相平衡与分离技术。

* 通讯作者: 曾英, 教授, 博士(后); 主要研究领域: 相平衡与相图; 环境分析化学。

1.1 试剂和仪器

实验中全部采用分析纯(AR 级)的 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 试剂。所用水为电导率 k 小于 1.5×10^{-4} S/m 的去离子水,配制溶液前煮沸赶去 CO_2 。

所用仪器:SHH250 型恒温箱(精度 ± 0.1 K,重庆英博实验仪器有限公司);AL104 电子分析天平(精度 0.0001 g ,上海梅特勒-托利多仪器有限公司);GGX-A 型原子吸收分光光度计(北京地质仪器厂)。

1.2 实验方法

目前,对于水盐体系相平衡主要采用等温溶解平衡法和等温蒸发法分别研究稳定相图和介稳相图。因此本体系介稳相平衡的研究采用等温蒸发法。即从二元体系的共饱点开始,加入少量第 2 种盐,所配料液置于硬质塑料盒($24\text{ cm}\times 14\text{ cm}\times 7\text{ cm}$)中,并放在 SHH250 型恒温箱中进行蒸发。控制温度 $273\pm 0.1\text{ K}$,空气相对湿度 $60\%\sim 85\%$,蒸发速率为 $0.03\sim 0.09\text{ g}/(\text{d}\cdot\text{cm}^2)$ 。

观察卤水蒸发过程中析出固相的变化,根据固相析出情况将固液两相分离,并分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,并辅以 X-ray 粉晶衍射进一步鉴定。

平衡液相物化性质的测定:密度用称量瓶法测定,平行测定 3 次取平均值。平衡溶液性质均在 $(273\pm 0.1\text{ K})$ 进行测定。

1.3 分析方法

K^+ 四苯硼钠季胺盐返滴定法; SO_4^{2-} EDTA-钡容量法; Na^+ 差减法,加以原子吸收法进行验证。具体方法参见文献[10]。

2 结果与讨论

三元体系 $\text{Na}^+,\text{K}^+//\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 273 K 时的溶解度及平衡液相密度的测定结果见表 1。利用表 1 的溶解度数据,绘制了该体系 273 K 时介稳相图,见图 1a。图 1b 为图 1a 的局部放大图。图 2 为该体系的密度组成图。

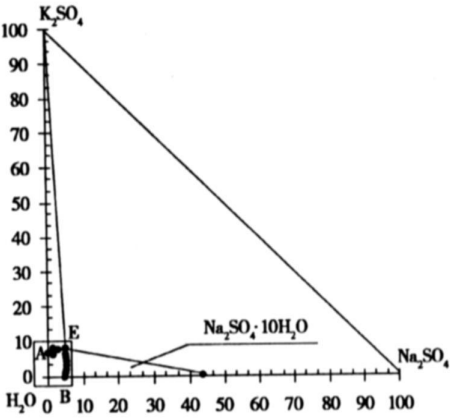


图 1a 三元体系 $\text{Na}^+,\text{K}^+//\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 273 K 介稳相图
Fig. 1a Metastable phase diagram of $\text{Na}^+,\text{K}^+//\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ ternary system at 273 K

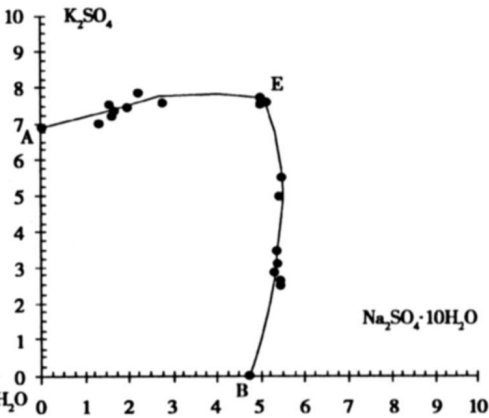


图 1b 图 1a 局部放大图
Fig. 1b Partial enlarged diagram of Fig. 1a

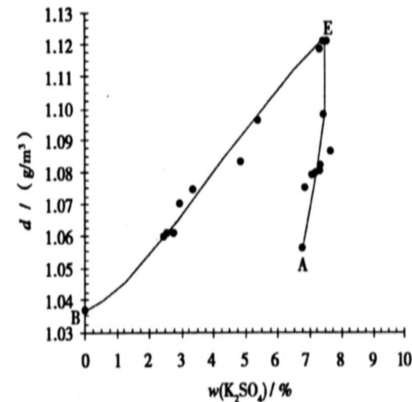


图 2 三元体系 $\text{Na}^+,\text{K}^+//\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 273 K 下的密度组成图
Fig. 2 Density-composition diagram of $\text{Na}^+,\text{K}^+//\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ ternary system at 273 K

由图 1a 可知,该三元体系属简单共饱和型,没有形成任何形式的复盐或固溶体,也未发生脱水作用。该体系介稳相图由两条溶解度单变量曲线、2 个分别对应盐 K_2SO_4 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的结晶相区及 1 个共饱点组成。共饱点

E 对应的液相组成为 $w(\text{K}_2\text{SO}_4) 7.56\%$, $w(\text{Na}_2\text{SO}_4) 5.14\%$ 。两种盐的溶解度相互影响较小,在此体系中二者相互有盐溶效应,最后稳定在共饱点 E 处。

牛自得和程芳琴^[11] 研究发现,该体系在

表 1 三元体系 $\text{Na}^+ \cdot \text{K}^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 273 K 溶解度及密度测定值
Table 1 Solubilities and densities of $\text{Na}^+ \cdot \text{K}^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ ternary system at 273 K

NO.	平衡液相组成		液相密度 $d/(\text{kg/L})$	平衡固相
	$w(\text{Na}_2\text{SO}_4)/\%$	$w(\text{K}_2\text{SO}_4)/\%$		
1(B)	4.76	0.00	1.037 2	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
2	5.46	2.49	1.060 4	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
3	5.44	2.57	1.060 9	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
4	5.35	2.81	1.061 1	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
5	5.41	3.04	1.070 5	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
6	5.40	3.40	1.074 7	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
7	5.42	4.93	1.083 7	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
8	5.49	5.50	1.096 4	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
9	5.03	7.65	1.121 0	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
10(E)	5.14	7.56	1.120 9	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$
11	5.03	7.48	1.118 5	K_2SO_4
12	2.79	7.57	1.098 1	K_2SO_4
13	2.26	7.78	1.087 0	K_2SO_4
14	2.01	7.44	1.081 1	K_2SO_4
15	1.61	7.45	1.082 0	K_2SO_4
16	1.67	7.33	1.080 0	K_2SO_4
17	1.68	7.23	1.079 0	K_2SO_4
18	1.34	6.95	1.075 3	K_2SO_4
19(A)	0.00	6.85	1.056 0	K_2SO_4

288 K 以上形成 $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 复盐,而在 308 K 以上形成无水 Na_2SO_4 ; 通常情况下 K_2SO_4 不含结晶水。而我们研究发现,该体系在 273 K 下只析出了 K_2SO_4 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 未发现 $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 复盐,说明有无复盐生成的转变温度就在 0℃ 到 15℃ 之间,这将有利于指导芒硝和钾肥的生产。

O. K. ЯНатлева 和 B. T. Орлюба^[5] 所进行的 273 K 时该体系中也没有发现复盐,但却发现了 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 因此存在两个共饱点; 两个共饱点的组成分别为 $w(\text{K}_2\text{SO}_4)$ 为 7.81%, $w(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 为 5.46% 和 $w(\text{K}_2\text{SO}_4)$ 为 7.66%, $w(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 为 5.55%; 所对应的平衡固相分别为 K_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot$

$10\text{H}_2\text{O}$ 。以上不同可能是由于 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 极易失水,加之两共饱点数据相差很小之故。

从体系密度组成图(图 2)可见,溶液的密度随溶液浓度变化呈现有规律的变化。溶液的密度值在 Na_2SO_4 的饱和溶解度曲线上,由于 K_2SO_4 的存在而趋于平稳上升; 而在 K_2SO_4 的饱和溶解度曲线上,则随着 Na_2SO_4 的溶解急剧上升,在共饱点 E 处密度达到最大值。

3 结 论

(1) 三元体系 $\text{Na}^+ \cdot \text{K}^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 273 K 时的介稳相图由一个无变量点、2 条溶解度单变量线和 2 个结晶区组成。两个单盐结晶相区

分别对应盐 K₂SO₄ 和 Na₂SO₄·10H₂O。体系中的一个零变点为 Na₂SO₄·10H₂O 和 K₂SO₄ 的共饱点,共饱点组成为 $w(K_2SO_4)$ 为 7.56%, $w(Na_2SO_4)$ 为 5.14%;

(2) 该体系属简单共饱型,未有复盐或固溶体形成,也未发生脱水作用;

(3) 该三元体系的饱和溶液密度随组成变化而呈现规律性变化。

参考文献:

[1] 郑喜玉,唐渊,徐昶,等. 西藏盐湖[M]. 北京:科学出版社,1988. 5—20.

[2] 苏裕光,李军,江成发,等. 15℃时 K⁺, Na⁺, Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻-H₂O 五元体系介稳相平衡研究[J]. 化工学报, 1992, 43(5): 549—555.

[3] 金作美,肖显志,梁式梅,等. Na⁺, K⁺, Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻-H₂O 五元体系 25℃介稳相图研究[J]. 化学学报, 1980, 38(4): 313—321.

[4] 金作美,周惠南,王励生,等. Na⁺, K⁺, Mg²⁺//Cl⁻,

SO₄²⁻-H₂O 五元体系 35℃介稳相图研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(4): 634—638.

[5] О.К. ЯНатъева 和 В.Т. Орлова. ОЪ УСЛОВИЯХ СУЩЕСТВОВАНИЯ ГЛАЗЕРИТА В СИСТЕМЕ Na, K, Mg//Cl, SO₄-H₂O при 0°* [J]. ЖНХ, 1959, 4(8): 1903—1909.

[6] 房春晖,牛自得,刘子琴,等. Na⁺, K⁺//Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻-H₂O 五元体系 25℃介稳相图的研究[J]. 化学学报, 1991(49): 1062—1070.

[7] 郭智忠,刘子琴,陈敬清,等. Li⁺ Mg²⁺//Cl⁻, SO₄²⁻-H₂O 四元体系 25℃介稳相关关系的研究[J]. 化学学报, 1991(49): 937—943.

[8] 桑世华,虞海燕,蔡冬珠,等. Li⁺, Na⁺//SO₄²⁻, B₄O₇²⁻-H₂O 交互四元体系 288 K 介稳相平衡的研究[J]. 无机化学学报, 2005, 21(9): 1316—1321.

[9] 乜贞,郑绵平. 西藏扎布耶盐湖夏季卤水盐田晒制研究[J]. 地球学报, 2001, 22(3): 271—275.

[10] 中国科学院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法[M]. 北京:科学出版社, 1988. 20—35.

[11] 牛自得,程芳琴. 水盐体系相图及其应用[M]. 天津:天津大学出版社, 2002. 239—240.

Study on Metastable Phase Equilibrium of Na⁺, K⁺//SO₄²⁻-H₂O Ternary System at 273 K

LIN Xiao-feng, ZENG Ying, ZHENG Zhi-yuan

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

Abstract: The metastable phase equilibrium of Na⁺, K⁺//SO₄²⁻-H₂O ternary system was studied by isothermal evaporation method at 273 K, and the solubilities and densities of this system were measured. Phase diagram was plotted according to the solubility data. There exist two univariant curves, two crystallization fields and one co-saturation point in the isothermal metastable diagram. The two crystallization fields are corresponding to K₂SO₄ and Na₂SO₄·10H₂O respectively, and the composition of the co-saturation point is $w(K_2SO_4)$ 7.56% and $w(Na_2SO_4)$ 5.14%. This ternary system was simple eutonic type, without double-salt or solid solution formed.

Key words: Ternary system; Na⁺, K⁺//SO₄²⁻-H₂O; 273K; Metastable phase equilibrium