

三元体系 $K^+, Mg^{2+}/B_4O_7^{2-}-H_2O$ 25℃ 相关系研究

靳治良, 孙 柏, 李 刚, 李 武
(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘 要:对三元体系 $K^+, Mg^{2+}/B_4O_7^{2-}-H_2O$ 25℃ 的溶解度进行了研究, 该体系属简单共饱型, 两段溶解度曲线对应于体系的两种原始组分 $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 、 $MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$ 的结晶区, 共饱点组成为 $K_2B_4O_7$ 13.96%, MgB_4O_7 0.53%。
关键词:硼酸盐; 相平衡; 溶解度
中图分类号: O642.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2004)02-0019-04

在我国丰富的盐湖资源中, 硫酸盐型盐湖是非常典型的一种, 其卤水组成和盐类结晶路线较为复杂。硫酸盐型盐湖在蒸发浓缩过程初期卤水中的硼酸盐主要是以四硼酸盐 $B_4O_7^{2-}$ 的“综合统计”形式存在的^[1], 为此我们研究了 $Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}/Cl^-, SO_4^{2-}, B_4O_7^{2-}-H_2O$ 这一复杂交互体系的一个次级体系即三元体系 $K^+, Mg^{2+}/B_4O_7^{2-}-H_2O$, 这对于认识卤水在蒸发浓缩过程中的行为及卤水综合利用具有理论意义和一定的实际应用价值。

1 实验部分

实验中所用的四硼酸钾($K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$)为 C·R· 级试剂, 经两次重结晶并置烘箱内于 50℃ 烘干后备用, 化学组成为 ($w/\%$): K_2O 30.85, B_2O_3 45.60, H_2O 23.55, B_2O_3/K_2O (物质的量比) = 2.00 (理论值分别为 30.83, 45.58, 23.59, 2.00)。四硼酸镁($MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$)系实验室合成产物, 化学组成为 ($w/\%$): MgO 11.80, B_2O_3 40.75, H_2O 47.45, B_2O_3/MgO (物质的量比) = 1.99 (理论值分别为 11.80, 40.75, 47.45, 2.00)。

上述样品经 X-射线粉晶衍射、热重分析鉴定分别与 $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 和章氏硼镁石(hungtsaoite, $MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$)一致。

液固相样品中的硼是在甘露醇存在下减量法测定, 以 B_2O_3 表示的。钾是采用四苯硼钠重量法测定, 以 $K^+\%$ 表示并折算成 $K_2O\%$, $K_2B_4O_7\%$ 。样品中镁是采用 EDTA 络合滴定法, 以 $MgO\%$ 表示并折算成 $MgB_4O_7\%$ 。同时以甲基红为指示剂酸量法测定 MgO 和 K_2O 总量。计算 B_2O_3/K_2O (物质的量比) 和 B_2O_3/MgO (物质的量比), 以考察溶解过程中四硼酸钾($K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$)和四硼酸镁($MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$)是否发生相转化。

体系的研究是采用等温溶解法在硬质玻璃平衡管中进行溶解平衡的测定。恒温水浴温度波动小于 $\pm 0.03^\circ C$, 以 4# 磨砂过滤头汲取澄清的溶液进行化学分析, 液相化学组成不变作为达到平衡的标志, 平衡固相以湿渣法确定。

$MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$ 在纯水中 8h 可达到溶解平衡, 其溶解度是于一周内经数次取样测得的未发生转化时的平衡浓度值。当章氏硼镁石与四硼酸钾共存时, 由于 $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 的存在,

使溶液呈碱性,导致章氏硼镁石发生相转化,经实验反复对照考察,溶液平衡 20h 以上即发生相转化。故本实验所研究平衡体系的平衡时间最终确定为 8h~16h。本文中三元体系所有的液相组成都是在约 8h~16h 之内经 2 次取样确认组成不变时的浓度值。

2 结果与讨论

2.1 三元体系 $K^+, Mg^{2+}/B_4O_7^{2-}-H_2O$ 相图的构成

三元体系 $K^+, Mg^{2+}/B_4O_7^{2-}-H_2O$ 25℃ 溶

解度的部分测定结果列在表 1 中。体系的 25℃ 溶解度等温线由两条溶解度分支组成,分别对应于 $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 和 $MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$ 的结晶区。共饱点组成为 MgB_4O_7 0.53%, $K_2B_4O_7$ 13.96%(见图 1 所示)。由于两种原始组分在水中溶解度相差甚远,而且在三元体系中 $K_2B_4O_7$ 表现出对 MgB_4O_7 有强烈的盐析作用,故 $MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$ 结晶区占有较大的面积,为 7.28%。而 $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 则相对很小,为 0.04%。体系属简单共饱型。

表 1 三元体系 $K_2B_4O_7-MgB_4O_7-H_2O$ 25℃ 的溶解度

Table 1 Solubility data of the ternary system					
No.	液相组成(w/%)		湿渣组成(w/%)		平衡固相
	MgB_4O_7	$K_2B_4O_7$	MgB_4O_7	$K_2B_4O_7$	
1	0.00	13.55	—	35.93	$K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$
2	0.17	13.57	0.16	18.07	同上
3	0.46	13.81	0.37	30.17	同上
4	0.53	13.96	1.57	14.67	$K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O + MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$
5	0.47	12.12	2.69	11.35	$MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$
6	0.42	10.45	2.24	10.06	同上
7	0.42	6.18	3.90	5.78	同上
8	0.43	4.13	—	—	同上
9	0.51	1.73	0.74	0.68	同上
10	0.64	0.00	9.47	0.00	同上

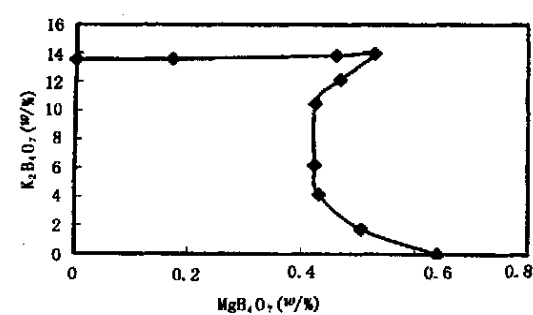


图 1 三元体系 $K^+, Mg^{2+}/B_4O_7^{2-}-H_2O$ 25℃ 溶解度等温图

Fig.1 Solubility isotherms of the ternary system $K^+, Mg^{2+}/B_4O_7^{2-}-H_2O$ at 25℃

2.2 四硼酸镁在四硼酸钾存在下的溶解度

复杂体系溶解度线的图形是溶液中溶质、溶剂间微观相互作用的一种宏观表现。该体系在用酸滴定总碱度时有滞后现象,这是由于在

硼酸盐体系中离子缔合所致。在 $K^+, Mg^{2+}/B_4O_7^{2-}-H_2O$ 体系中,随着液相 $K_2B_4O_7$ 浓度的增加, MgB_4O_7 的平衡溶解度总体上呈变小局势,即 $K_2B_4O_7$ 对 MgB_4O_7 有盐析作用,且这种盐析作用是非线性的;另外,还可以看到,随着液相 $K_2B_4O_7$ 浓度的增加, MgB_4O_7 的平衡溶解度有一个由变小到变大的过程,我们认为在该体系中,存在着两种作用力,一是同离子效应所致的盐析作用,二是氢键作用使硼酸根离子缔合所致的盐溶作用,一开始加入 $K_2B_4O_7$ 时,同离子效应作用力大于氢键作用力,故使 MgB_4O_7 的平衡溶解度呈变小局势;随着 $K_2B_4O_7$ 的持续加入,氢键作用力逐渐增强以至大于同离子效应作用力,故又使 MgB_4O_7 的平衡溶解度呈变大局势。

有人研究了 $MgB_4O_7-MgSO_4-H_2O$ 三元体

系^[2],与上述体系相反,在该体系中随着液相 $MgSO_4$ 浓度的增加, MgB_4O_7 的平衡溶解度也增加,即 $MgSO_4$ 对 MgB_4O_7 有盐溶作用。一般而言,同离子盐之间大多具有盐析作用,但在该体系中例外,有人认为可能是 $MgSO_4$ 对 MgB_4O_7 起复杂的相互作用,改变了溶液中硼氧阳离子的平衡所致^[3]。尽管这种盐溶、盐析作用目前尚难用机理模型进行研究,但无疑它是其水溶液微观结构在平衡性质方面的反映。

以质量摩尔浓度 m 表示的体系中 MgB_4O_7 的溶解度线,可以拟合成下面的二次方程:

$$m_{MgB_4O_7} = a_0 + a_1 \times m_{K_2B_4O_7} + a_2 \times (m_{K_2B_4O_7})^2$$

式中 $a_0 = 0.03465, a_1 = -0.06278, a_2 = 0.09064$ 。计算值与测定值的对比列在表 2 中,偏差的绝对值皆不超过 0.0013mol/kg。

表 2 计算的溶解度与实测值的对比
Table 2 Comparison of the calculated solubility data with the detected values

No.	$K_2B_4O_7$ $m/(mol/kg)$	实测的 MgB_4O_7 $m/(mol/kg)$	计算的 MgB_4O_7 $m/(mol/kg)$	差值
1	0.6714	0.0000	—	—
2	0.6739	0.0110	—	—
3	0.6901	0.0299	—	—
4	0.6994	0.0345	0.03508	0.00058
5	0.5940	0.0299	0.02933	0.00056
6	0.5023	0.0262	0.02598	0.00022
7	0.2834	0.0250	0.02413	0.00087
8	0.1854	0.0251	0.02612	0.00102
9	0.0758	0.0291	0.03041	0.00131
10	0.0000	0.0359	0.03465	0.00125

2.3 镁硼酸盐在含钾硼酸盐型盐湖中的存在形式

2.3.1 pH 值对硼酸根存在形式的影响

硼酸盐的形式多种多样,组成十分复杂,这

种多样性主要是由于在不同 pH 值条件下聚合硼酸根种类繁多而致。有足够的证据表明^[4],在介于偏硼酸盐和硼酸之间的各种硼酸盐溶液中,有许多种类的聚硼酸盐离子存在。这些聚合离子可以考虑是从游离的硼酸分子 $B(OH)_3$ 间和硼酸离子 $B(OH)_4^-$ 间或二者之间脱除水而形成的。

在 Me_2O (或 MeO) $-B_2O_3-H_2O$ 体系相关系的研究中,溶液的 pH 值是个重要的数据,因为一种类型的硼酸盐只能在溶液的一定 pH 范围内存在。 $A.Б.Никлаев$ 等^[5]对 $MgO-B_2O_3-H_2O$ 25℃ 体系进行了研究,得出表 3 所列各共饱点的 pH 值。

在三元体系 $K^+, Mg^{2+}/B_4O_7^{2-}-H_2O$ 25℃ 中,溶液的 pH 值介于 9.4~9.8 之间,该 pH 值条件下,镁硼酸盐对应于 d~e 段组成,即镁硼酸盐应以多水硼镁石 $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$ 形式存在。

2.3.2 镁硼酸盐的转化结果

有人在对 $K_2O-MgO-B_2O_3-H_2O$ 25℃ 体系的研究中认为^[6],该体系存在的镁硼酸盐有三方硼镁石 $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7.5H_2O$,多水硼镁石 $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$,钾硼酸盐有四硼酸钾。该体系 25℃ 下合成硼钾镁石的实验没有成功,当将三方硼镁石和五硼酸钾加上硼酸溶液在一起平衡 3 个月以后,三方硼镁石并没有转变,仍然存在;当把多水硼镁石加到二硼酸钾溶液中经 140 天后也没有变化,如果把多水硼镁石加到一硼酸钾溶液中时,多水硼镁石很快被破坏而分解成无定型 $Mg(OH)_2$ 。因此他们认为在这一体系中不能形成硼钾镁石。本实验研究也未发现有复盐、固溶体生成。

表 3 $MgO-B_2O_3-H_2O$ 25℃ 体系各共饱点的 pH 值及组成

Table 3 pH and compositions of the eutectic points of the $MgO-B_2O_3-H_2O$ system at 25℃

点	液相	溶液组成 $w/\%$		平衡固相
	pH 值	MgO	B_2O_3	
A	4.27	—	3.06	H_3BO_3
B	5.84	0.27	4.75	H_3BO_3 十 三方硼镁石 $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7.5H_2O$
C	6.60	0.21	2.87	三方硼镁石 $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7.5H_2O$ 十 章氏硼镁石 $MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O$
D	7.34	0.12	1.49	章氏硼镁石 $MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 9H_2O$ 多水硼镁石 $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$
E	10.02	0.22	0.1	多水硼镁石 $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$ 十 $Mg(OH)_2$

经对平衡时间为 20h 以上的平衡固相取样,考虑到 $K_2B_4O_7$ 溶解度较大,故用去离子水淋洗数次以洗去母液夹带的 $K_2B_4O_7$,然后对剩余固相进行化学组分分析,结果为 $MgO\% = 14.79\%$, $B_2O_3\% = 45.27\%$, $H_2O\% = 39.93\%$,拟合其分子式为 $MgO \cdot 1.77B_2O_3 \cdot 6.04H_2O$ 。考虑到夹带 $K_2B_4O_7$ 的影响,该式与多水硼镁石 $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$ 已较为接近;同时对该固相作 X-射线粉晶衍射鉴定,所得谱图与多水硼镁石($2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$)标准谱图一致。综上所述,证明该物质转化为多水硼镁石($2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$)。

由此实验研究结果可以推断,硫酸盐型盐湖在蒸发浓缩初期,由于钾硼酸盐的存在,使得章氏硼镁石发生相转化,故卤水中镁的硼酸盐

不大可能以章氏硼镁石的形式存在,而是以多水硼镁石的形式存在。

参考文献:

[1] 高世扬,夏树屏.盐卤硼酸盐化学研究进展[J].化学通报,1999,(12):12-16.

[2] 宋彭生,杜宪惠,孙柏.三元体系 $MgB_4O_7 - MgSO_4 - H_2O$ 25℃的研究[J].科学通报,1987,19:1492.

[3] 宋彭生,肖高懿,顾宁申,夏树屏.盐卤硼酸盐化学Ⅱ. $MgO_3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ 的热行为和脱水动力学[J].无机化学学报,1991,(7):344.

[4] Adams, R. M. Boron- Metallo- Boron Compounds and Boranse [M]. New York. 1964. 53-231.

[5] Никлаев, А. Б. 等. ДАН, ххшш[М]. 1940. 123-126.

[6] А. Г. Курнакова. Химия бортов, изд[J]. АНЛатвССР, стр. 1953, 55.

Study on the Ternary System $K^{+}, Mg^{2+}/B_4O_7^{2-} - H_2O$ at 25℃

JIN Zhi-liang, SUN Bai, LI Gang, LI Wu
(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: The result of study on the ternary system $K^{+}, Mg^{2+}/B_4O_7^{2-} - H_2O$ at 25℃ has been reported. The system is of a simple eutectic type. The solubility isotherm of the system consists of two branches and has two crystallization areas, corresponding to $MgB_4O_7 \cdot 9H_2O$ and $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$. The composition of the eutectic point is 13.96 weight percent of $K_2B_4O_7$ and 0.53 weight percent of MgB_4O_7 , respectively.

Key words: Borate;Phase equilibrium;Solubility