

• 研究论文 •

$\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 交互四元体系 288 K 介稳相平衡研究

桑世华* 殷辉安 曾 英 刘凤英

(成都理工大学材料与化学化工学院 成都 610059)

摘要 采用等温蒸发法研究了四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288 K 介稳相平衡及平衡液相的密度、电导率、折光率、粘度和 pH 值, 测定了该四元体系 288 K 条件下介稳平衡溶液溶解度及物化性质. 根据实验数据绘制了相应的介稳相图. 研究发现: 该体系介稳平衡中有复盐 $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形成. 其介稳相图中有 3 个共饱点, 7 条单变量曲线, 平衡固相为: $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. 复盐 $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和一水硫酸锂 ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 的结晶区较小, 而 Li_2CO_3 的结晶区最大; 该四元体系介稳平衡条件下未发现 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区.

关键词 介稳相平衡; 碳酸盐; 硫酸盐; 溶解度

Study on Metastable Equilibria in Quaternary System

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

SANG, Shi-Hua* YIN, Hui-An ZENG, Ying LIU, Feng-Ying

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

Abstract An experimental study on metastable equilibria at 288 K in the quaternary system $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ was done by isothermal evaporation method. Metastable equilibrium solubilities and physico-chemical properties such as density, conductivity, pH, refractive index and viscosity of the solution were determined experimentally. The experimental results of the metastable equilibria show that the double salt $[\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ forms in the quaternary system $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 288 K. According to the experimental data, the metastable equilibrium phase diagram and the physico-chemical composition diagram were plotted. In the metastable phase diagram, the quaternary system has three invariant points, seven univariant curves, five fields of crystallization [$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , Li_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]. The double salt $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ have smaller crystallization fields than the others. The crystallization field of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ was not found in the metastable equilibria.

Keywords metastable equilibrium; carbonate; sulfate; solubility

在我国青藏高原有大量富含锂的盐湖卤水. 在众多盐湖中, 以西藏扎布耶盐湖最具特色, 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^[1~3]. 成为建设中的中国最大的碳酸锂生产基地. 建立太阳池初步分离富集碳酸锂初级产品需要相应含碳酸锂卤水体系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.

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程度不同地存在介稳平衡现象. 早在 20 世纪 20 年代, Teeple 博士^[4]为了开发美国西尔斯(Searles)

* E-mail: sangsh@cdu.edu.cn

Received September 8, 2005; revised February 6, 2006; accepted July 3, 2006.

国家自然科学基金(No. 40303010)资助项目.

盐湖, 完成了五元体系 Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 在 20, 35, 50, 75 $^\circ\text{C}$ 的稳定相图, 并且进行了 20 $^\circ\text{C}$ 该体系部分介稳点的实验研究; 近年来, 金作美, 苏裕光等^[5~7]分别完成了 25, 15, 35 $^\circ\text{C}$ 海水型五元体系 Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}//\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 介稳相图; 房春晖等^[8]进一步进行了 25 $^\circ\text{C}$ 碳酸盐型介稳相平衡的研究: Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$; 郭智忠和刘子琴等^[9]进行了四元体系 Li^+ , $\text{Mg}^{2+}//\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 25 $^\circ\text{C}$ 含 Li^+ 介稳相平衡体系的研究. 综上所述可见, 介稳相平衡的研究主要集中于 Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}//\text{Cl}^-$, 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. 针对扎布耶盐湖卤水的组成已开展了相应部分四元及五元体系含硼酸盐的介稳相平衡研究^[10,11], 但该盐湖卤水四元子体系 Li^+ , $\text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-}$, $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288 K 介稳相平衡的研究尚未涉及.

本文所研究的四元体系 Li^+ , $\text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-}$, $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 为该盐湖复杂多组分体系中的一个四元子体系, 其介稳相平衡研究未见文献报道, 因此本文对该四元体系进行详细的研究, 测定了 288 K 各组溶解度及相应平衡液相的主要物化性质密度、电导率、粘度、折光率和 pH 值, 绘制出该体系相图.

1 实验

1.1 实验试剂

去离子水 $\text{pH}\approx 6.6$, 电导率 $<1\times 10^{-4}\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 实验过程中配制料液和分析用的标液均用此水; 配制料液前煮沸除去 CO_2 . 所用试剂 Na_2SO_4 , $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 均为 A.R. 级, Na_2CO_3 高温除去 NaHCO_3 .

1.2 实验仪器及设备

恒温蒸发控制室. PHS-3C 数字式酸度计 1/100, DDS-11A 型电导仪 $2.0\times 10^{-6}\sim 10\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 阿贝折光仪, 毛细管粘度计.

1.3 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(24 cm \times 14 cm \times 7 cm)中进行等温蒸发实验. 实验条件为: 温度(15 ± 0.1) $^\circ\text{C}$, 风量为 $90\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$.

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.

平衡液相物化性质的测定: 密度用密度瓶法测定; 电导率用 DDS-11A 型电导仪测定; pH 值用 PHS-3C 数字式酸度计测定. 粘度用乌式毛细管粘度计测定(秒表精度 0.1 s), 折光率用阿贝折光仪测定(± 0.0001); 所有物化性质测定均在(288 ± 0.1) K 条件下进行.

1.4 分析方法^[12]

CO_3^{2-} : 酸碱滴定法; SO_4^{2-} : EDTA-钡容量法; Li^+ : 原子吸收分光光度法; Na^+ : 差减法.

2 结果与讨论

2.1 体系的相平衡实验结果

四元体系 Li^+ , $\text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-}$, $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288 K 介稳相平衡实验结果列于表 1 中, 由其干盐组成绘制了该体系的相图, 图 1 为其 288 K 介稳平衡相图.

表 1 四元体系 Li^+ , $\text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-}$, $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288 K 介稳平衡液相中各组分的溶解度数据

Table 1 Experimental solubility values of metastable equilibrium in the quaternary system Li^+ , $\text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-}$, $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 288 K

No.	Composition of solution				Janecke index 干盐组成			Solid phase
	液相组成 $w/\%$				$Y/[\text{mol}/100 \text{ mol } (2\text{Li}^+ + 2\text{Na}^+)]$			
	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	Li^+	Na^+	$Y(2\text{Na}^+)$	$Y(\text{CO}_3^{2-})$	$Y(\text{H}_2\text{O})$	
1(E1)	0.00	8.97	0.18	6.28	91.41	100.00	3143.58	Lc+Natr
2	0.69	9.01	0.30	6.24	86.17	95.42	2958.25	Lc+Natr
3	1.75	9.37	0.34	6.91	86.10	89.52	2600.44	Lc+Natr
4	2.17	9.01	0.36	6.75	84.89	86.90	2625.19	Lc+Natr
5	2.58	9.09	0.39	6.91	84.21	84.95	2525.14	Lc+Natr
6	2.94	9.17	0.43	7.00	82.93	83.30	2437.37	Lc+Natr
7	3.15	8.69	0.44	6.72	82.21	81.53	2533.21	Lc+Natr
8	4.03	8.58	0.37	7.30	85.76	77.31	2392.89	Lc+Natr
9	6.98	8.52	0.39	8.60	87.00	66.15	1953.20	Lc+Natr
10	7.42	8.22	0.40	8.53	86.47	63.92	1954.91	Lc+Natr

续表

No.	Composition of solution 液相组成 w/%				Janecke index 干盐组成 $Y/[\text{mol}/100 \text{ mol } (2\text{Li}^+ + 2\text{Na}^+)]$			Solid phase
	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	Li^+	Na^+	$Y(2\text{Na}^+)$	$Y(\text{CO}_3^{2-})$	$Y(\text{H}_2\text{O})$	
11(E2)	7.43	6.72	0.00	8.71	100.00	59.13	2261.78	Natr+Then
12	7.98	7.03	0.03	9.12	99.03	58.48	2103.59	Natr+Then
13	8.89	7.76	0.04	10.06	98.62	58.27	1834.19	Natr+Then
14	9.50	7.41	0.08	9.97	97.48	55.49	1824.38	Natr+Then
15	9.03	7.51	0.08	9.81	97.28	57.11	1863.66	Natr+Then
16	9.58	7.13	0.17	9.49	94.36	54.35	1871.58	Natr+Then
17(F1)	11.70	7.99	0.23	10.97	93.48	52.22	1504.85	Lc+Natr+Then
18	15.36	7.68	0.13	12.82	96.77	44.45	1234.63	Lc+Then
19	19.91	7.76	0.57	13.61	87.89	38.42	959.39	Lc+Then
20	25.97	8.44	0.73	16.49	87.18	34.20	653.88	Lc+Then
21	26.06	6.30	0.90	14.34	82.82	27.89	773.23	Lc+Then
22(E3)	11.79	0.00	0.58	3.72	65.85	0.00	3797.39	Then+Lns
23	12.22	0.35	0.60	4.15	67.72	4.42	3448.35	Then+Lns
24	19.53	0.64	0.98	6.60	67.05	5.00	1874.81	Then+Lns
25(F2)	26.09	0.88	1.05	9.70	73.60	5.13	1208.19	Then+Lc+Lns
26(E4)	17.75	0.00	1.24	4.40	51.73	0.00	2301.23	Ls+Lns
27	24.56	0.28	1.82	5.94	49.59	1.79	1437.17	Ls+Lns
28	25.99	0.32	1.92	6.32	49.76	1.92	1317.22	Ls+Lns
29	33.57	0.39	2.26	8.90	54.32	1.84	855.93	Ls+Lns
30(F3)	34.26	0.50	2.29	9.20	54.75	2.28	817.80	Ls+Lns+Lc
31(E5)	33.08	0.26	4.84	0.00	0.00	1.22	984.33	Ls+Lc
32	29.07	0.25	3.81	1.49	10.52	1.37	1183.02	Ls+Lc
33	24.43	0.37	2.72	2.98	24.85	2.34	1481.89	Ls+Lc
34	27.97	0.28	2.10	6.65	48.82	1.58	1182.32	Lns+Lc
35	27.64	0.84	1.72	8.17	58.85	4.63	1133.79	Lns+Lc

Note: Then—Thenardite (Na_2SO_4), Natr—Natron ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), Lns— $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Lc— Li_2CO_3 , Ls— $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, w: mass fraction.

由表1及图1可见, 该四元体系介稳平衡条件下有复盐 $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 生成, 其等温溶解度图有5个相区, 分别为 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (E5BE4F3E5), Na_2SO_4 (E2F1F2E3C), Li_2CO_3 (AE5F3F2F1E1A), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (DE1F1E2D), $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (E4F3F2E3E4)的结晶区, 7条单变量曲线 E1F1, E2F1, E3F2, E4F3, E5F3, F1F2, F2F3; 3个共饱点 F1, F2, F3, 共饱点 F1 所对应的平衡固相为 $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$; 共饱点 F2 的平衡固相为 $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 共饱点 F3 的平衡固相为 $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 由图1可见, 在该四元体系中, $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 有较小结晶区面积, 其所对应的介稳平衡溶解度较大, Li_2CO_3 有较大的结晶区, 其所对应的溶解度在该四

元体系中最小。

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。

在等温蒸发过程中, 由于溶解了少量空气中的 CO_2 , 因此在该体系中发现少量天然碱(Trona) $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 存在, 但不能构成独立相区; 同时发现有少量的碳钠矾[$\text{Na}_6\text{CO}_3(\text{SO}_4)_2$]与大量的无水芒硝共存, 但不能成为独立相区。

2.2 介稳平衡与稳定相平衡的比较

前人有关学者已完成了该四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 的 10, 25, 50, 75, 100 °C 及部分低温稳定相平衡研究^[13~15], 上述研究结果表明, 硫酸锂、硫酸钠、碳

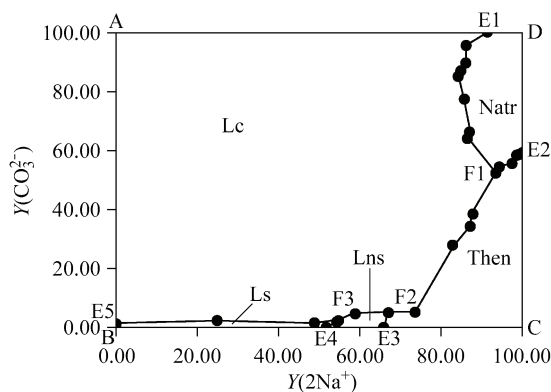


图1 四元体系 Li^+ , $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288 K 介稳平衡相图

Figure 1 Metastable equilibrium phase diagram of the quaternary system Li^+ , $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 288 K

酸钠和碳酸锂在不同的温度条件和不同的体系中均可形成复盐及不同结晶水的盐, 由众多该稳定体系试验结果发现:

(1) 当温度大于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时在该四元体系中形成了复盐碳酸钠矾 $[\text{Na}_6\text{CO}_3(\text{SO}_4)_2]$ 和无水硫酸锂钠复盐 $(\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4)$, 当温度在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时该四元体系稳定相图中出现复盐 $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的结晶相区, 而复盐碳酸钠矾 $[\text{Na}_6\text{CO}_3(\text{SO}_4)_2]$ 和无水硫酸锂钠复盐 $(\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4)$ 的结晶相区消失, 由此可见, 复盐碳酸钠矾 $[\text{Na}_6\text{CO}_3(\text{SO}_4)_2]$ 和无水硫酸锂钠复盐 $(\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4)$ 的形成温度在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 低于此温度则只有复盐 $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的相区存在; 在该体系介稳平衡中只发现了复盐 $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 未见复盐碳酸钠矾 $[\text{Na}_6\text{CO}_3(\text{SO}_4)_2]$ 和无水硫酸锂钠

复盐 $(\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4)$ 的结晶相区.

(2) 碳酸钠的结晶水合物有 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 在该四元体系 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 稳定相图中, 均以 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结晶析出, 虽然在 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ $25\text{ }^\circ\text{C}$ 三元体系的相图中有 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 出现, 但相区非常小^[16], 房春晖等^[8]进一步进行了 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 碳酸盐型介稳平衡的 Na^+ , K^+/Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 的研究, 结果表明碳酸钠以 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 析出, 由此可见 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 主要存在于温度大于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 在该介稳平衡体系 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 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.

(3) 由文献^[17] $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 二元体系介稳平衡数据可知, 硫酸钠的结晶水有 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和无水 Na_2SO_4 , 其中 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2SO_4 为其介稳平衡固相, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为稳定平衡固相, 在该四元体系 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 介稳相图和五元体系 Na^+ , K^+/Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ $25\text{ }^\circ\text{C}$ 相图中^[8], 均以无水硫酸钠的形式存在, 未发现 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区, 由研究结果可以初步推断无水 Na_2SO_4 在介稳复杂平衡溶液体系中较 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 更易形成晶核而从溶液中析出, 由于介稳平衡体系盐类的结晶过程复杂, 其机理还需进一步研究.

2.3 体系平衡液相的物化性质

介稳平衡溶液的物化性质实验结果列于表 2 中, 根据实验结果绘制了物化性质组成图, 纵坐标为物化性质数据, 横坐标为 SO_4^{2-} 的质量分数, 见图 2.

表2 四元体系 Li^+ , $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 288 K 介稳平衡液相物化性质数据

Table 2 Physico-chemical properties of the quaternary system Li^+ , $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ in the metastable equilibrium solutions at 288 K

No.	Density $\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	pH	Refractive index	Conductivity $\kappa/(\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$	Viscosity $\mu/(\text{mPa} \cdot \text{s})$
1(E1)	1.1511	11.32	1.3746	17.98	3.1895
2	1.1656	11.19	1.3751	17.27	3.3537
3	1.1829	11.23	1.3790	16.06	3.7395
4	1.1839	11.33	1.3800	16.06	3.8358
5	1.1936	11.27	1.3808	15.76	3.9545
6	1.2025	11.19	1.3820	15.76	4.3026
7	1.2079	10.96	1.3839	14.04	4.2842
8	1.2301	10.92	1.3851	13.95	4.6504
9	1.2387	11.03	1.3856	13.88	4.8254
10	1.2420	10.96	1.3864	13.84	4.9882

续表

No.	Density $\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	pH	Refractive index	Conductivity $\kappa/(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$	Viscosity $\mu/(\text{mPa}\cdot\text{s})$
11(E2)	1.1888	11.16	1.3770	17.25	3.0804
12	1.2033	11.02	1.3789	17.17	3.6752
13	1.2105	11.15	1.3821	16.06	4.0814
14	1.2129	11.27	1.3819	15.45	4.3229
15	1.2341	11.26	1.3830	15.15	4.5347
16	1.2436	11.20	1.3829	14.16	4.6809
17(F1)	1.2477	11.04	1.3875	13.84	5.0600
18	1.2509	10.80	1.3870	14.07	5.0709
19	1.2548	11.09	1.3875	14.06	5.1865
20	1.2578	10.15	1.3871	13.04	5.2710
21	1.2586	10.14	1.3875	12.83	5.3699
22(E3)	1.1411	8.68	1.3760	11.62	2.1430
23	1.1561	10.12	1.3795	12.73	2.6106
24	1.1807	10.30	1.3849	14.04	4.0059
25(F2)	1.2597	10.09	1.3870	12.53	5.3758
26(E4)	1.1903	8.94	1.3753	11.62	3.4123
27	1.2515	9.86	1.3837	11.31	5.4035
28	1.2566	9.90	1.3820	12.42	5.6026
29	1.2592	9.85	1.3859	10.61	5.7275
30(F3)	1.2603	8.98	1.3877	9.83	6.1444
31(E5)	1.2775	9.22	1.3932	11.72	11.1227
32	1.2693	8.56	1.3904	12.38	8.8335
33	1.2582	8.61	1.3903	10.81	8.6795
34	1.2506	9.95	1.3850	12.12	5.2619
35	1.2510	9.82	1.3864	12.02	5.6241

由表 2 及图 2 可见, 溶液的物化性质随着溶液浓度的变化而呈现有规律的变化. 其密度、粘度、折光率均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; 而随着溶液 SO_4^{2-} 浓度的增加, 溶液的 pH、电导率整体呈逐渐降低的趋势, 共饱和点 F3 处具有最小值, 溶液的 $\text{pH}>8$, 总体呈较明显的碱性, 在碳酸根浓度大时, 溶液的 pH 在 11 以上, 随着碳酸根浓度的降低, 硫酸根浓度的增大, 溶液 pH 整体呈逐渐降低的趋势.

一般地溶液的电导率随着浓度增大而增大, 但该四元体系介稳平衡溶液电导率总体随着溶液浓度增大而减小, 这是由于强电解质溶液的电导率随浓度的增加而升高, 但当浓度增加到一定程度以后, 由于正负离子之间的相互作用力增大, 因而使离子的运动速度降低, 电导率反而下降, 所以在该体系电导率与浓度的关系曲线上在共饱和点处电导率出现最低点.

3 结论

(1) 通过等温蒸发法获得了四元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 的介稳溶解度数据, 测定了相应的平衡液相的物化性质, 绘制了该四元体系介稳相图及组成-物化性质图.

(2) 研究发现, 该体系介稳平衡中有复盐 $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形成. 其介稳相图中有 3 个共饱和点, 7 条单变量曲线, 平衡固相为: $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , $\text{Na}_3\text{Li}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

(3) 介稳平衡溶液的密度、粘度、折光率随着溶液浓度的增大而逐渐增大, 电导率随着溶液浓度的增大而逐渐减小, 溶液的 pH 值随着 SO_4^{2-} 浓度增大而呈逐渐降低的趋势.

(4) 该体系介稳平衡未发现 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区, Li_2CO_3 具有最大结晶区.

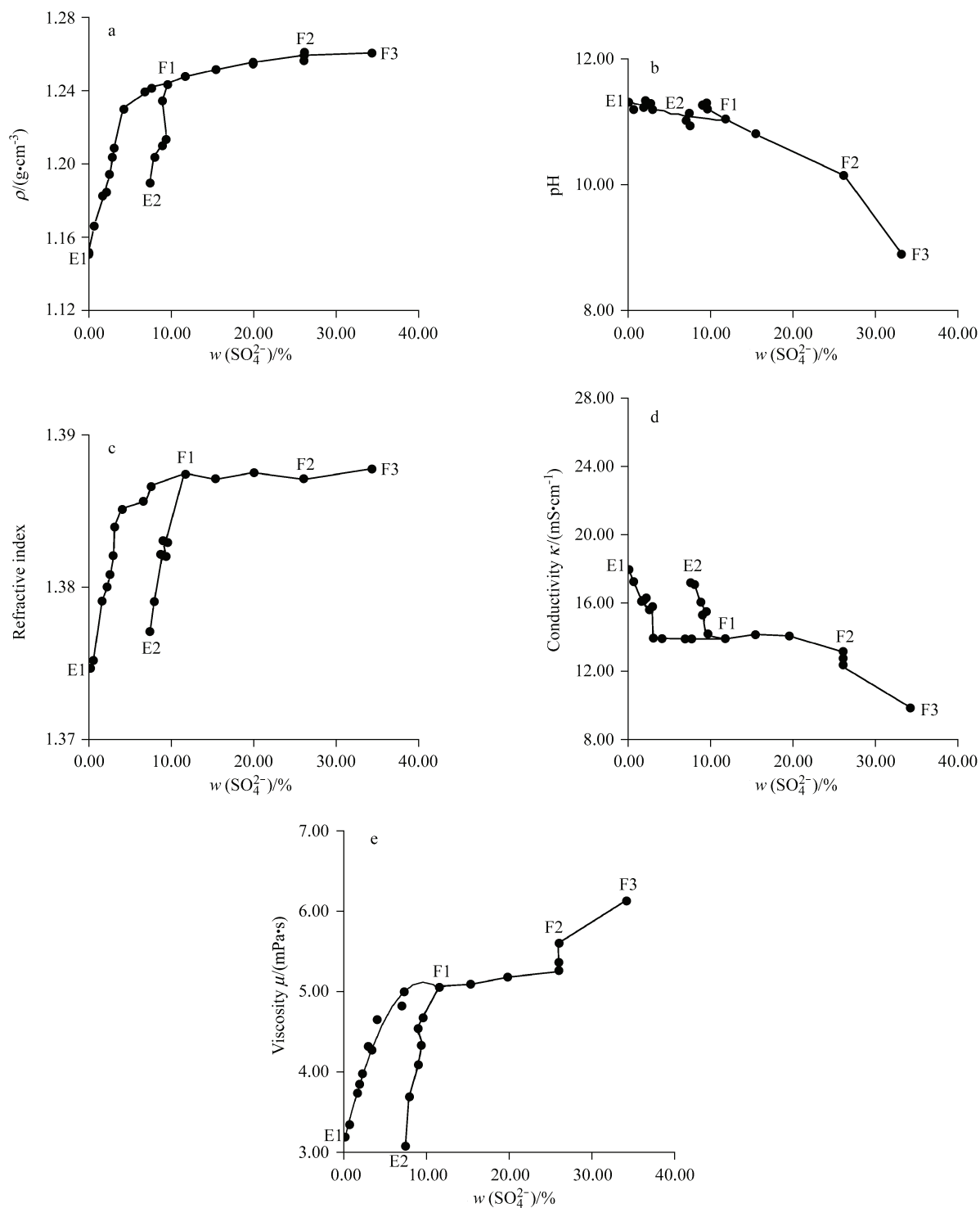


图2 四元介稳相平衡体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 在 288 K 的物化性质-组成图

Figure 2 Physico-chemical property-composition diagram curves in the metastable equilibrium quaternary system $\text{Li}^+, \text{Na}^+//\text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 288 K

References

- 1 Zheng, X.-Y.; Zhang, M.-G.; Xu, C.; Li, B.-X. *Salt Lakes of China*, Science Press, Beijing, 2002 (in Chinese). (郑喜玉, 张明刚, 徐昶, 李秉孝, 中国盐湖志, 科学出版社, 北京, 2002.)
- 2 Zheng, X.-Y.; Tang, Y.; Xu, C.; Li, B.-X.; Zhang, B.-Z.; Yu, S.-S. *Salt Lakes of Tibet*, Science and Technology Press, Beijing, 1988 (in Chinese). (郑喜玉, 唐渊, 徐昶, 李秉孝, 张保珍, 于昇松, 西藏盐湖, 科学技术出版社, 北京, 1988.)
- 3 Zheng, M.-P.; Xiang, J. *Salt Lakes of Qingzang Plateau*,

- Beijing Science & Technology Press, Beijing, **1989** (in Chinese).
(郑绵平, 向军, 青藏高原盐湖, 北京科技出版社, 北京, **1989**.)
- 4 Teeple, J. E. *The Industrial Development of Searles Lake Brines, with Equilibrium Data*, The Chemical Catalog Company Inc., New York, **1929**.
- 5 Jin, Z.-M.; Xiao, X.-Z.; Liang, S.-M. *Acta Chim. Sinica* **1980**, 38, 313 (in Chinese).
(金作美, 肖显志, 梁式梅, 化学学报, **1980**, 38, 313.)
- 6 Su, Y.-G.; Li, J.; Jiang, C.-F. *J. Chem. Ind. Eng.* **1992**, 43, 549 (in Chinese).
(苏裕光, 李军, 江成发, 化工学报, **1992**, 43, 549.)
- 7 Jin, Z.-M.; Zhou, H.-N.; Wang, L.-S. *Chem. J. Chin. Univ.* **2001**, 22, 634 (in Chinese).
(金作美, 周惠南, 王励生, 高等学校化学学报, **2001**, 22, 634.)
- 8 Fang, C.-H.; Niu, Z.-D.; Liu, Z.-Q. *Acta Chim. Sinica* **1991**, 49, 1062 (in Chinese).
(房春晖, 牛自得, 刘子琴, 化学学报, **1991**, 49, 1062.)
- 9 Guo, Z.-Z.; Liu, Z.-Q.; Chen, J.-Q. *Acta Chim. Sinica* **1991**, 49, 937 (in Chinese).
(郭智忠, 刘子琴, 陈敬清, 化学学报, **1991**, 49, 937.)
- 10 Sang, S.-H.; Yin, H.-A.; Tang, M.-L.; Zhang, Y.-X. *J. Chem. Thermodyn.* **2003**, 35, 1513.
- 11 Zeng, Y.; Sang, S.-H.; Li, Y.-Q. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 928.
- 12 Institute of Qinghai Salt-Lake, Chinese Academy of Sciences, *Analytical Methods of Brines and Salts*, 2nd ed., Science Press, Beijing, **1988** (in Chinese).
(青海盐湖研究所编, 卤水合盐的分析方法(第二版), 科学出版社, 北京, **1988**.)
- 13 Lepeshchikov, I. N.; Fradkina, K. V. *Russian J. Inorg. Chem.* **1961**, 6, 203.
- 14 Kindyakov, P. S.; Kurtova, L. V.; Apraksina, G. Z. *Russian J. Inorg. Chem.* **1961**, 6, 2763.
- 15 Lepeshchikov, I. N.; Fradkina, K. V. *Russian J. Inorg. Chem.* **1963**, 8, 203.
- 16 Harvie, C. E.; Moller, N.; Weare, J. H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1984**, 48, 723.
- 17 Niu, Z.-D.; Cheng, F.-Q. *The Phase Diagram of Salt-Water System and Its Application*, Tianjin University Press, Tianjin, **2002** (in Chinese).
(牛自得, 程芳琴, 水盐体系相图及其应用, 天津大学出版社, 天津, **2002**.)

(A0509086 CHENG, B.; ZHENG, G. C.)