

三元体系 $K_2B_4O_7$ - KBr - H_2O 在 323 K 的相平衡研究

赵向阳, 桑世华, 孙明亮

(成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059)

摘 要: 采用等温溶解平衡法研究了三元体系 $K_2B_4O_7$ - KBr - H_2O 在 323 K 的相平衡关系及密度。研究发现, 该三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, 相图中有一个共饱和点, 两条单变曲线, 单变量曲线所对应的平衡固相分别为 $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 和 KBr 。实验结果表明 KBr 对 $K_2B_4O_7$ 有较强的盐析作用。并简要讨论了密度变化规律。

关键词: 水盐体系; 相平衡; 硼酸钾; 溴化钾

中图分类号: O642.42

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2011)01-0035-05

近年来随着四川油气勘查开发工作的深入, 于川西盆地又发现一处高品质富钾富硼气田卤水, K^+ 、 B^{3+} 质量浓度分别高达 53.27 g/L 和 4 994 mg/L, 远超过综合利用和单独开采品位, 成为当今世界上罕见的液态钾硼资源。而四川盆地西部富钾富硼气田卤水是当今世界上罕见的液态钾硼矿资源, 又是一种可贵的优势化工原料水, 具有极高的经济价值。大力加强四川盆地西部富钾富硼气田卤水的勘查开发, 不仅可一定程度上弥补我国钾盐矿资源短缺局面, 提供优质钾肥, 同时还可为国家提供多种紧缺、紧俏的无机化工产品, 发挥出重大的社会效益^[1-2]。卤水主要成分为 Li^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 $B_4O_7^{2-}$ 、 Br^- 和 H_2O 。该卤水组成除含有高浓度 $NaCl$ 外, 硼钾的含量之高, 世界罕见。四川盆地西部富硼钾的气田卤水多产于地下白云岩储层中, 在气田的开采中卤水可自流溢出井口, 卤水的开采极为方便。该卤水中钾的质量浓度高达 53.27 g/L^[2], 钙镁含量低。卤水开采

出来后, $NaCl$ 接近饱和而大量析出。卤水的蒸发导致钾硼溴锂资源进一步浓缩富集, 非常有利于资源的开发。

迄今为止, 关于四川盆地西部的气田卤水的含溴硼相平衡与相图的研究尚未开展工作。因此开展 323 K 时该卤水复杂多组分体系相平衡及平衡溶液物化性质基础研究, 对于开发该卤水资源, 制定卤水综合利用方案, 揭示卤水的地球化学平衡行为, 是必不可少的基础性研究工作。该三元体系相平衡的完成对于从卤水中提取硼酸钾和溴化钾有指导意义。

该三元体系为川西地下卤水复杂多组分体系中的三元子体系, 桑世华等研究过 $K_2B_4O_7$ - KBr - H_2O 和 $Na_2B_4O_7$ - $NaBr$ - H_2O 在 298 K 的溶解度^[3-4], 还有文献^[5-7]涉及了 298 K 时其他含硼溴三元体系 $Na_2B_4O_7$ - $NaCl$ - H_2O 、 $K_2B_4O_7$ - KCl - H_2O 、 $NaBr$ - KBr - H_2O 的相平衡研究, 但 $K_2B_4O_7$ - KBr - H_2O 三元体系 323 K 相平衡研究尚未见报道; 本文对该三元体系进行了详细研究, 测定了

收稿日期: 2010-07-30

基金项目: 国家自然科学基金 (40973047)、四川省杰出青年学科带头人培养资助计划 (08ZQ026-017) 及教育部新世纪优秀人才资助计划 (NCET-07-0125) 联合资助项目

作者简介: 赵向阳 (1982-) 男, 硕士研究生, 主要研究方向为矿产资源化学。E-mail: 254439645@qq.com。

通信作者: 桑世华。Email: sangsh@cdu.edu.cn

323 K时的溶解度数据及相关的主要物化性质。

1 实验部分

1.1 实验试剂及实验仪器

实验中所用试剂, $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KBr 均为分析纯。去离子水 $\text{pH} \approx 6.6$, 电导率 $< 1 \times 10^{-4} \text{ S/m}$, 实验过程中配制溶液和分析用标液均用此水, 配制溶液前煮沸除去 CO_2 。

实验仪器, AL104 型电子天平 (Mettler-Toledo 公司, 精度值 0.0001 g), HZSH 恒温水浴振荡器 ($\pm 0.1 \text{ K}$)。

1.2 实验方法

在硬质塑料瓶中进行等温溶解平衡实验。从二元体系共饱点开始逐渐加入第二种盐, 如从 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 共饱点开始逐渐加入 KBr 放入恒温

水浴振荡器中, 振荡一定时间后静置以达平衡, 定期取上层清液进行化学分析, 以其化学组成不变作为达到平衡的标志。平衡时间 15 d 左右, 平衡后取液相进行化学分析。平衡液相密度的测定采用密度瓶法。

1.3 分析方法^[8]

K^+ 四苯硼酸钠—季铵盐返滴定法; $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, 甘露醇存在下, 碱量法滴定; Br^- , 碘量法滴定。

2 结果与讨论

2.1 相平衡实验结果

三元体系溶解度测定结果列于表 1 中, 由其溶解度数据绘制了相图, 图 1 为其 323 K 等温溶解度图。

表 1 三元体系 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - KBr - H_2O 在 323 K 溶解度和密度
Table 1 Solubility and density of the ternary system $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - KBr - H_2O at 323 K

编号	$\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$	$w_{(\text{KBr})}/\%$	$w_{(\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7)}/\%$	固相平衡
1	1.179 3	0	24.11	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2	1.196 9	5.99	15.56	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3	1.202 3	10.08	13.88	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
4	1.295 2	21.62	8.98	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
5	1.348 7	30.54	6.91	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
6	1.430 9	38.24	5.24	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
7	1.439 7	38.73	5.03	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{KBr}$
8	1.433 2	39.95	4.40	KBr
9	1.429 8	40.44	4.27	KBr
10	1.423 0	41.33	3.79	KBr
11	1.418 3	41.38	3.69	KBr
12	1.415 2	42.33	1.64	KBr
13	1.407 4	44.75	0.00	KBr

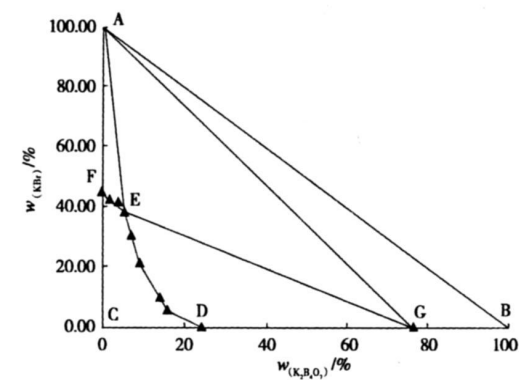


图 1 三元体系 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-KBrH}_2\text{O}$ 在 323 K 等温溶解度图

Fig. 1 Isothermal solubility of the ternary system $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-KBrH}_2\text{O}$ at 323 K

由图 1 可见,该三元体系属简单共饱和型,无复盐及固溶体生成。其中,共饱和点 E 的组成为 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 5.03%, KBr 38.73%;两条单变度曲线 ED 和 EF 所对应的平衡固相分别为 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KBr}\cdot \text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 有较大结晶区 (DEG),而 KBr 有最小结晶区 (AEF),最小的结晶区对应 KBr 在该三元体系中有最大的溶解度;AEG 区为 KBr 和 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 共同结晶区,ABG 区为 KBr 和 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 共结晶区。结合图 1 及表 1 还可知, KBr 对 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 有较强盐析作用, $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 二元体系饱和溶解度为 24.11%,共饱和点 G 处则下降为 5.03%。

表 2 单盐 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 KBr 在不同温度下的溶解度数据^[9-10]

Table 2 Solubility data of the $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and KBr at different temperatures

$t/^{\circ}\text{C}$	0.0	14.5	19.6	25	34.7	50	56.8
溶解度 ($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	8.9	15	18.3	22	29.6	31.8	54.6

$t/^{\circ}\text{C}$	0.0	10	20	30	40	50	60
溶解度 (KBr)	53.6	59.5	65.3	70.7	75.4	79.7	85.5

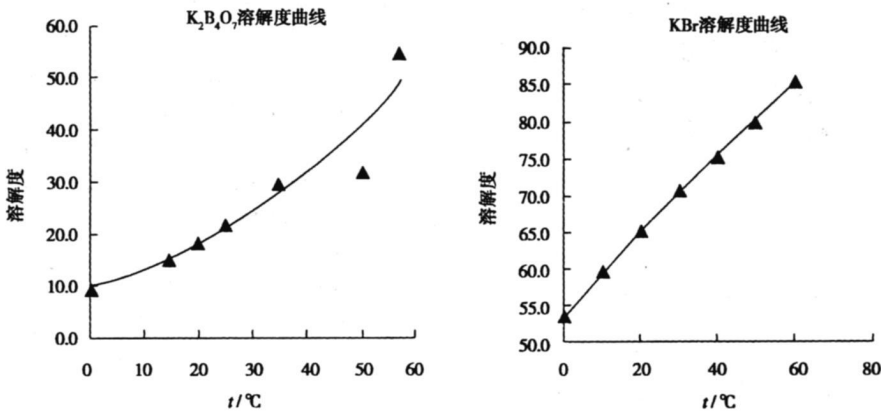


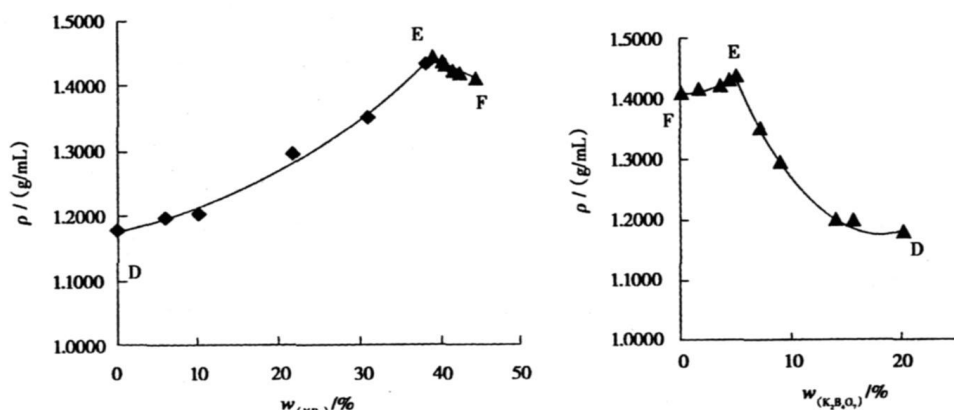
图 2 单盐 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 KBr 在不同温度下的溶解度图

Fig. 2 Solubility diagram of the $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and KBr at different temperatures

2.2 不同温度下该体系单盐的溶解度对比

由表 2 和图 2 可见, KBr 和 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 单盐在 100 g 水中的溶解度,分别随着温度的增加而逐渐增加。图中 50 $^{\circ}\text{C}$ 时的溶解度,是该三元体系

$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-KBrH}_2\text{O}$ 中所测的单盐溶解度, KBr 的实验结果与其溶解度趋势吻合较好,而 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 单盐的实验结果与其溶解度趋势吻合不是很理想。

图 3 KBr和 $K_2B_4O_7$ 在 323 K 密度图Fig. 3 Densities of the $K_2B_4O_7$ and KBr vs. concentration (mass percent) at 323 K

2.3 密度性质研究结果

结合表 1 密度数据,绘制了 KBr 和 $K_2B_4O_7$ 的组成-物化性质图,纵坐标为物化性质密度数据,横坐标为 KBr 和 $K_2B_4O_7$ 的质量分数(图 3)。由图 3 可见,对于 KBr 在 DE 单变度线上,其密度随 KBr 质量分数的增加而呈逐渐增大的趋势,在共饱点 E 处达到最大值;在 EF 单变度线上,其密度变化较小。对于 $K_2B_4O_7$,在 FE 单变度线上,其密度变化较小,在共饱点 E 处达到最大值,在 DE 单变度线上,其密度随 KBr 质量分数的增加而呈逐渐减小的趋势。

3 结 论

1) 通过等温溶解平衡法获取了三元体系 $K_2B_4O_7$ -KBr- H_2O 在 323 K 时溶解度数据,并测定了相应的平衡液相的物化性质,绘制了相图及组成-物化性质图。

2) 研究发现,该三元体系为简单共饱和型,平衡固相为 KBr 和 $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ 。

3) KBr 对 $K_2B_4O_7$ 有较强盐析作用。无机盐一般为离子晶体,溶解后能和水产生强烈的水合作用。盐类的溶解度的大小则与离子电荷数、离子半径及结构等因素都有关系,离子电荷数高,正负离子之间的吸引力也愈大,则溶解度就愈小。所以,该三元体系中 $K_2B_4O_7$ 溶解度

小,而 KBr 溶解度大,KBr 水合能力大于 $K_2B_4O_7$,使得在 KBr 浓度增大时, $K_2B_4O_7$ 溶解度就降低而从溶液中析出,表现为 KBr 对 $K_2B_4O_7$ 有较强的盐析作用。

参考文献:

- [1] 林耀庭,曹善行.四川盆地西部发现罕见的富钾富硼气田卤水[J].中国地质,2001,28(7):45-47.
- [2] 林耀庭.四川盆地卤水钾硼溴碘资源开发利用可持续发展的对策思考[J].盐湖研究,2001,9(2):56-60.
- [3] 桑世华,殷辉安,倪师军,等.三元体系 $K_2B_4O_7$ -KBr- H_2O 在 298K 的相平衡研究[J].成都理工大学学报:自然科学版,2006,33(4):414-416.
- [4] 桑世华,虞海燕.三元体系 $Na_2B_4O_7$ -NaBr- H_2O 298 K 相平衡研究[J].海湖盐与化工,2006,35(2):4-8.
- [5] 阎树旺,唐明林,邓天龙.三元体系 $NaCl$ - $Na_2B_4O_7$ - H_2O 25℃ 相平衡研究[J].海湖盐与化工,1993,22(5):7-9.
- [6] 阎树旺,唐明林,邓天龙.三元体系 KCl - $K_2B_4O_7$ - H_2O 25℃ 相平衡研究[J].矿物岩石,1994,14(1):101-103.
- [7] Stephen H. Stephen T. Solubilities of inorganic and organic compounds[M]. Oxford: pergamon Press 1979.
- [8] 中国科学院青海盐湖所分析室.卤水和盐的分析方法[M].第 2 版.北京:科学出版社,1993.
- [9] 迪安 J.A. 兰氏化学手册[M].第 13 版,尚久方,操时杰,等译.北京:科学出版社,1991.
- [10] Kaurah A. 硼酸盐在水溶液中的合成及其研究[M].成思危,译.北京:科学出版社,1962.

Phase Equilibrium of the Ternary System

 $K_2B_4O_7-KBr-H_2O$ at 323 KZHAO Xiang-yang¹, SANG Shi-hua¹, SUN Ming-liang¹(1. College of Materials, Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology,
Chengdu 610059, China)

Abstract In this paper, equilibrium relationship and densities of solution in the ternary system $K_2B_4O_7-KBr-H_2O$ at 323 K were studied by isothermal equilibrium method. The experimental results show that the system is a type of simple common saturation and without complex salt and solid solution. Based on the solubility data, the phase diagram of the ternary system was plotted, which consists of one invariant point, two univariant curves and two crystallization fields $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ and KBr . The experimental results show that KBr has the salting-out effect on $K_2B_4O_7$. Densities transformation rules were also discussed.

Key words Saltwater system; Phase equilibrium; Potassium borate; Potassium bromide

《盐湖研究》2011年征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993年创刊并在国内外公开发行。

《盐湖研究》是国内唯一的研究盐湖科学和技术的专业性期刊。面向国内外报导交流盐湖、地下卤水、油田水、海水等基础、应用、开发和技术及管理的研究报告、论文和成果,探讨其资源的分离提取技术与综合利用途径。

《盐湖研究》为季刊, A4 开本, 72 页, 每季末月 5 日出版发行。单价: 8.00 元/本, 全年订价: 32.00 元。中国标准刊号: ISSN1008-858X; CN63-1026/P。邮发代号: 56-20。全国各地邮局均可订阅, 也可直接与《盐湖研究》编辑部联系, 联系电话: 0971-6301683