

四元体系($\text{NaB}_5\text{O}_8+\text{KB}_5\text{O}_8+\text{RbB}_5\text{O}_8+\text{H}_2\text{O}$) 288.15 K 固液相平衡与相图研究

陈 燕¹⁾, 王佳悦¹⁾, 王丹阳¹⁾, 郭亚飞^{1,2)}, 王士强^{1,2)*}, 邓天龙^{1,2)}

1)天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457;

2)天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津 300457

摘 要: 我国东台吉乃尔盐湖卤水中锂钾硼含量显著, 水盐体系相平衡与相图对盐湖矿物的分离提取提供了理论基础。本文对四元体系($\text{NaB}_5\text{O}_8+\text{KB}_5\text{O}_8+\text{RbB}_5\text{O}_8+\text{H}_2\text{O}$)在 288.15 K 时的相平衡与相图采用等温溶解平衡法研究, 实验得出溶解度以及平衡液相的密度和折光率这两个主要物化性质, 分析且鉴定出存在的盐湖矿物种类。研究发现: 288.15 K 时, 该体系稳定相图中的共饱点($\text{NaB}_5\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}+\text{KB}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}+\text{RbB}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)的液相组成为 $w(\text{NaB}_5\text{O}_8)=9.02\%$ 、 $w(\text{KB}_5\text{O}_8)=0.47\%$ 、 $w(\text{RbB}_5\text{O}_8)=0.21\%$, 且 3 种盐类矿物($\text{NaB}_5\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KB}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{RbB}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)的体系没有固溶体或复盐生成。三个矿物中 $\text{RbB}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区面积最大, 溶解度最小。液相的折光率和密度均随 $Z(\text{NaB}_5\text{O}_8)$ 的增加呈规律性变化, 密度和折光率均采用经验公式进行相对误差计算, 所得计算值与实验值吻合较好。

关键词: 水盐体系; 固液相平衡与相图; 盐类矿物; 溶解度; 五硼酸盐

中图分类号: O642.42 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2024.081501

Solid-liquid Phase Equilibrium and Phase Diagram of the Quaternary System ($\text{NaB}_5\text{O}_8+\text{KB}_5\text{O}_8+\text{RbB}_5\text{O}_8+\text{H}_2\text{O}$) at 288.15 K

CHEN Yan¹⁾, WANG Jiayue¹⁾, WANG Danyang¹⁾, GUO Yafei^{1,2)},
WANG Shiqiang^{1,2)*}, DENG Tianlong^{1,2)}

1) College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457;

2) Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, Tianjin 300457

Abstract: There are abundant reserves of lithium, potassium, and boron in many salt lake brines on the East Taijinaier salt lake, and the phase equilibrium of the water and salt system and the phase diagram provide a research basis and theoretical support for the separation and extraction of salt lake minerals. In this study, the phase equilibrium diagram of the quaternary system ($\text{NaB}_5\text{O}_8+\text{KB}_5\text{O}_8+\text{RbB}_5\text{O}_8+\text{H}_2\text{O}$) at 288.15 K was explored by the isothermal solution equilibrium method. Solubility and two principal physicochemical properties of the system, equilibrium liquid phase density and refractive index, were obtained by experiments, and the existing mineral species of the salt lake were analyzed and identified. The results showed that the saturation point in the stable phase diagram of the system ($\text{NaB}_5\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}+\text{KB}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}+\text{RbB}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) at 288.15 K is characterized by a liquid phase composition of $w(\text{NaB}_5\text{O}_8)=9.02\%$, $w(\text{KB}_5\text{O}_8)=0.47\%$, $w(\text{RbB}_5\text{O}_8)=0.21\%$. There are three salt minerals, $\text{NaB}_5\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KB}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and $\text{RbB}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and the system has no solid solution or double salt formation. Among the three minerals, $\text{RbB}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ has the largest crystal area and the smallest solubility. The refractive index and density of the liquid phase changes regularly with the increase of the dry base mass fraction $Z(\text{NaB}_5\text{O}_8)$ in the solution. The relative errors of density and refractive index were calculated by empirical formula, and the calculated values agree well with the experimental ones.

Key words: water-salt system; solid-liquid equilibrium and phase diagram; salt minerals; solubility; pentaborate

本文由国家自然科学基金项目(编号: 22078247; U1507109)资助。

收稿日期: 2024-07-11; 改回日期: 2024-08-01; 网络首发日期: 2024-08-16。责任编辑: 马铭株。

第一作者简介: 陈燕, 女, 1999 年生。硕士研究生。研究方向为水盐体系相平衡与相图。E-mail: chenyan19990523@163.com。

*通信作者: 王士强, 男, 1980 年生。博士, 研究员。主要研究领域为盐湖卤水资源综合利用。E-mail: wangshiqiang@tust.edu.cn。

我国盐湖数量众多,资源类型齐全,其卤水中除蕴含丰富的钾盐、钠盐、镁盐矿物资源外,锂、铷、铯、硼酸盐类矿物等储量颇为可观(Xiang et al., 2016; Zhou et al., 2023)。然而,目前有关元素面临资源耗竭、提取过程复杂、成本高、能耗大等问题(刘海宁等, 2019),因此,高效开发盐湖矿物资源,健全盐湖资源保护利用的任务已迫在眉睫(Bi et al., 2014)。水盐体系相平衡与相图可以为盐湖液体矿产资源的分离提取、有效开发提供理论基础(邓天龙等, 2020)。

东台吉乃尔盐湖位于我国青海省柴达木盆地中,富含众多锂、钠、钾、铷、硼等元素(唐发满等, 2012; Shi et al., 2017)。盐湖卤水矿物中硼酸盐的形式多样,主要有 BO_2^- 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6^{2-}$ 、 B_5O_8^- , 在一定条件下,硼酸盐的形式会发生转化,而五硼酸根(B_5O_8^-)是一种稳定存在形态(李玉婷等, 2020)。对于部分含碱金属的硼酸盐体系已有相关研究和报道,宋江涛等(2021)发现四元体系($\text{LiB}_5\text{O}_8+\text{NaB}_5\text{O}_8+\text{KB}_5\text{O}_8+\text{H}_2\text{O}$)在 298.15 K 下会出现三种结晶矿物,分别为溶解度较大的 $\text{LiB}_5\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaB}_5\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和溶解度特别小的 $\text{KB}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 在溶解过程中没有出现固溶体亦无复盐产生。Zhang et al.(2023)测定了 RbB_5O_8 的溶解度,发现在两个所研究的三元体系($\text{LiB}_5\text{O}_8+\text{RbB}_5\text{O}_8+\text{H}_2\text{O}$)和($\text{NaB}_5\text{O}_8+\text{RbB}_5\text{O}_8+\text{H}_2\text{O}$)中 RbB_5O_8 的溶解度最小。Feng et al.(2014)发现 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 比 $\text{RbB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度更小。Sun et al.(2019)发现五硼酸钾的溶解度与五硼酸钠和五硼酸锂差异明显,五硼酸钾的溶解度最小。Guo et al.(2020)展开交互四元体系(Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, $\text{B}_5\text{O}_8^- - \text{H}_2\text{O}$)和(Li^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, $\text{B}_5\text{O}_8^- - \text{H}_2\text{O}$)在 298.15 K 下的稳定相平衡研究,发现均未形成固溶体或复盐,两个体系中结晶矿物 $\text{KB}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的结晶面积大,溶解度最小。Yu et al.(2021)报道了四元体系(K^+ , $\text{Rb}^+//\text{Cl}^-$, borate- H_2O)在 323.15 K 下的固液相平衡研究,发现生成(K, Rb)Cl 固溶体。截至目前,简单四元体系($\text{NaB}_5\text{O}_8+\text{KB}_5\text{O}_8+\text{RbB}_5\text{O}_8+\text{H}_2\text{O}$)在 288.15 K 下的相平衡研究尚无报道。本文开展四元体系($\text{NaB}_5\text{O}_8+\text{KB}_5\text{O}_8+\text{RbB}_5\text{O}_8+\text{H}_2\text{O}$)在 288.15 K 下的相平衡研究不仅可以补充含碱金属的五硼酸盐体系部分溶解度数据空缺问题,还有助于推进盐湖有价矿产资源的合理开发和利用(程芳琴等, 2011),为积极推动相关产业的工艺流程技术创新奠定了理论基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂: $\text{KB}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 试剂为分析纯,购于阿

法艾莎(中国)化学有限公司。 $\text{NaB}_5\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 使用 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3BO_3 和 H_2O 按质量比 1:7.3:4.2 进行合成,在 60 °C 下连续搅拌、蒸发至 $\text{NaB}_5\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体析出,进行抽滤时,先用去离子水洗涤,再用无水乙醇洗涤,最后烘干(张思思等, 2017)。 $\text{RbB}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 使用 Rb_2CO_3 、 H_3BO_3 和 H_2O 按质量比 3:8:32 进行合成,碳酸铷,硼酸需要干燥至恒重,硼酸加入去二氧化碳水中,在 60 °C 油浴中搅拌 3 h 后,得到硼酸溶液,将碳酸铷粉末少量多次加入硼酸溶液中,连续搅拌、蒸发至 $\text{RbB}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体析出,进行抽滤时,先用去离子水洗涤,再用无水乙醇洗涤,最后烘干。分别对其液相组成进行化学分析、固相进行 XRD 图谱鉴定,化学分析结果见表 1、表 2, XRD 扫描图谱与标准谱线对比见图 1 和图 2, $\text{NaB}_5\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{RbB}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的纯度 $\geq 99.0\%$; 实验用水均为去离子水,其电导率 $< 1.0 \times 10^{-4}$ S/m,是专用于实验平衡溶液和分析的标准液。

主要仪器: HXG-500-12A 型恒温磁力水浴搅拌槽(北京惠城嘉仪科技有限公司,控温精度 ± 0.01 °C); Abbemat 550 型高精度折光率仪(奥地利 Anton Paar,精度 ± 0.0002); DMA4500 型高精度密度计(奥地利 Anton Paar 精度 ± 0.05 mg/cm³); pH 7310 型精密 pH 计(德国 WTW,精度 ± 0.02); CC-K6

表 1 $\text{NaB}_5\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 液相的化学分析数据
Table 1 Chemical analysis data of $\text{NaB}_5\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ liquid phase

类型	w(Na ₂ O)/%	w(B ₂ O ₃)/%	w(H ₂ O)/%	n(Na ₂ O:B ₂ O ₃ :H ₂ O)
理论值	0.105 0	0.589 8	0.305 2	1:5:10
实验值	0.104 2	0.587 5	0.308 3	1:5.02:10.20

表 2 $\text{RbB}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 液相的化学分析数据
Table 2 Chemical analysis data of $\text{RbB}_5\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ liquid phase

类型	w(Rb ₂ O)/%	w(B ₂ O ₃)/%	w(H ₂ O)/%	n(Rb ₂ O:B ₂ O ₃ :H ₂ O)
理论值	0.275 2	0.512 6	0.212 2	1:5:8
实验值	0.276 0	0.510 4	0.213 6	1:4.93:8.02

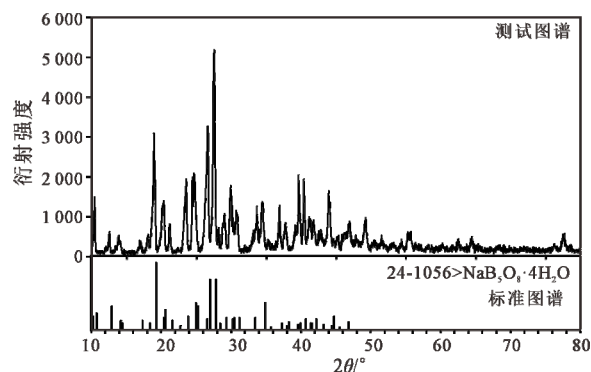


图 1 $\text{NaB}_5\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 固相的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of $\text{NaB}_5\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solid phase

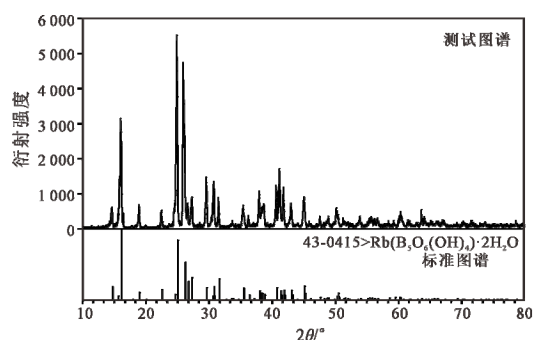


图2 $\text{RbB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 固相的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD pattern of $\text{RbB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solid phase

型超级恒温水浴(德国 Huber, 控温精度 $\pm 0.01^\circ\text{C}$); Lab XRD-6000 型 X 射线粉晶衍射仪 XRD(日本岛津有限责任公司); 艾科埔超纯水机(AWL-0502-U, 重庆颐洋企业发展有限公司); Prodigy-H 型等离子体发射光谱(ICP-OES)生产厂家为美国利曼-徕伯斯。

1.2 实验方法

四元体系($\text{NaB}_5\text{O}_8 + \text{KB}_5\text{O}_8 + \text{RbB}_5\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$) 在 288.15 K 下的稳定相平衡研究通过等温溶解平衡法展开研究, 在三元体系达到饱和时, 另一种盐按达到饱和时的溶解度梯度加入到该三元体系中, 进行充分搅拌, 达到平衡后, 配成一系列复体点。例如: $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 按溶解度从小到大梯度加于三元体系($\text{KB}_5\text{O}_8 + \text{RbB}_5\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$)的共饱点 A 中, 至三种盐都处于完全饱和状态, $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{RbB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 也按各自的溶解度采用合适的梯度加入到另两种盐饱和点中, 直至完全饱和。溶液均配制于 300 mL 的玻璃配盐瓶中, 加入磁子, 并进行编号, 溶解过程在恒温水浴磁力搅拌槽中进行, 将其温度设为(288.15 ± 0.01) K, 以适当的转速充分搅拌, 转速不能太快, 避免液体飞溅到瓶身上, 对实验造成误差。为确保盐类矿物已经充分溶解, 搅拌后静置一段时间, 对配盐瓶上层清液的组分进行化学分析, 把液相中各组分化学组成不变作为判定溶液达到平衡的标准。实验平衡时间为 50 天, 溶液平衡后, 分别对液相和固相进行分析, 分析液相中的盐类矿物组分, 测定主要物化性质(密度、折光率), 测定过程中注意控温, 避免温度对实验的影响造成误差, 固相的表征采用 X 射线粉晶衍射法进行鉴定分析。

1.3 分析方法

B_5O_8^- 通过改进的甘露醇重量法进行滴定分析, 误差范围 $\leq 0.05\%$; K^+ 通过四苯硼化钠重量法进行分析, 误差范围 $\leq 0.05\%$; Rb^+ 通过等离子体发射光谱(ICP-OES)法进行分析, 误差范围 $\leq 0.5\%$; Na^+ 的浓度通过差减法得到, 并用等离子体发射光谱(ICP-OES)法进行分析, 误差范围 $\leq 0.5\%$, 实验结果取 3 次平行值的均值。

2 结果和讨论

2.1 ($\text{NaB}_5\text{O}_8 + \text{KB}_5\text{O}_8 + \text{RbB}_5\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$) 体系固液相平衡数据

通过实验得出四元体系($\text{NaB}_5\text{O}_8 + \text{KB}_5\text{O}_8 + \text{RbB}_5\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$) 在 288.15 K 时的溶解度数据 $w(b)$ 与各种盐湖矿物的干基组成质量分数 $Z(b)$ 如表 3 所示。在 288.15 K 时, 四元体系($\text{NaB}_5\text{O}_8 + \text{KB}_5\text{O}_8 + \text{RbB}_5\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$) 的相图和局部放大图见图 3, 图 4 是根据该四元体系组分中五硼酸钠的干基组成质量分数绘制的水含量图。以下是该体系中各种单盐矿物组分干基质量分数的计算公式:

$$Z(\text{NaB}_5\text{O}_8) = \frac{w(\text{NaB}_5\text{O}_8)}{w(\text{NaB}_5\text{O}_8) + w(\text{KB}_5\text{O}_8) + w(\text{RbB}_5\text{O}_8)} \times 100 \quad (1)$$

$$Z(\text{KB}_5\text{O}_8) = \frac{w(\text{KB}_5\text{O}_8)}{w(\text{NaB}_5\text{O}_8) + w(\text{KB}_5\text{O}_8) + w(\text{RbB}_5\text{O}_8)} \times 100 \quad (2)$$

$$Z(\text{RbB}_5\text{O}_8) = \frac{w(\text{RbB}_5\text{O}_8)}{w(\text{NaB}_5\text{O}_8) + w(\text{KB}_5\text{O}_8) + w(\text{RbB}_5\text{O}_8)} \times 100 \quad (3)$$

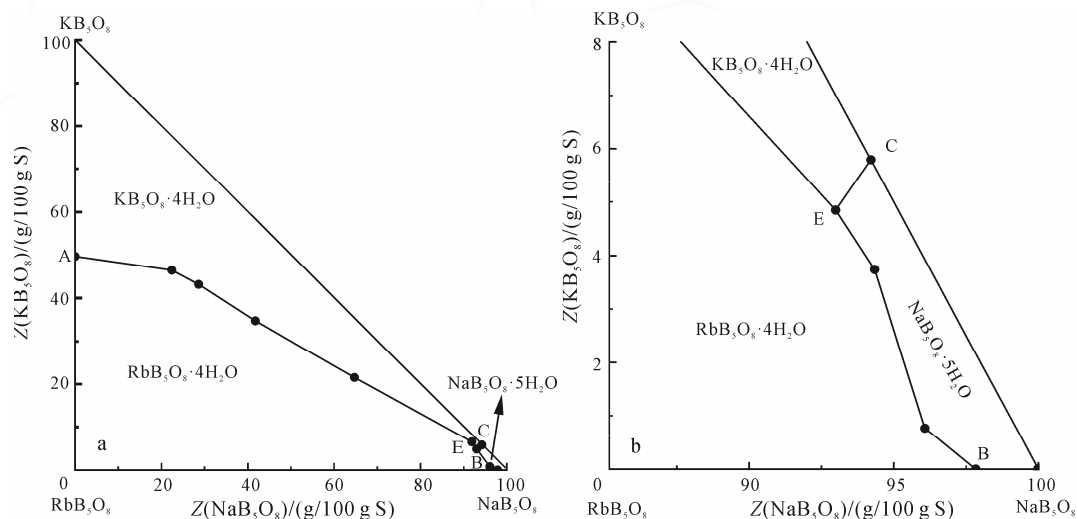
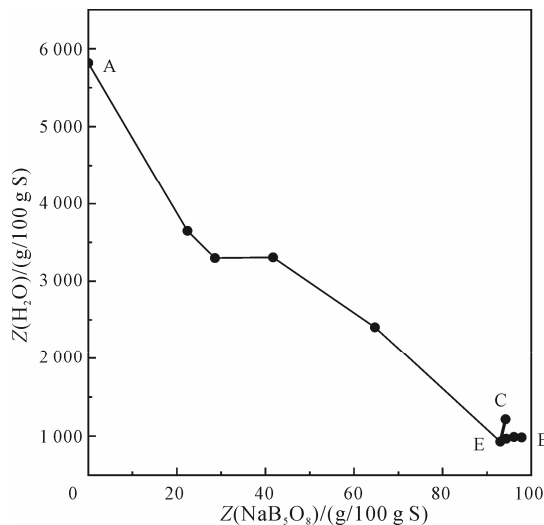
$$Z(\text{H}_2\text{O}) = \frac{w(\text{H}_2\text{O})}{w(\text{NaB}_5\text{O}_8) + w(\text{KB}_5\text{O}_8) + w(\text{RbB}_5\text{O}_8)} \times 100 \quad (4)$$

由图 3 可见, 该简单四元体系干基图中的 3 个边界点 A、B 和 C 也是 3 个三元子体系的共饱点: (1) 三元体系($\text{KB}_5\text{O}_8 + \text{RbB}_5\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$) 共饱点 A, 它的固相组分有 $\text{RbB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 液相组成: $w(\text{KB}_5\text{O}_8) = 0.84\%$, $w(\text{RbB}_5\text{O}_8) = 0.85\%$; (2) ($\text{NaB}_5\text{O}_8 + \text{RbB}_5\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$) 共饱点 B, 它的固相组分有 $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{RbB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 液相组成: $w(\text{NaB}_5\text{O}_8) = 9.02\%$, $w(\text{RbB}_5\text{O}_8) = 0.20\%$; (3) ($\text{NaB}_5\text{O}_8 + \text{KB}_5\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$) 共饱点 C, 它的固相组分有 $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 液相组成: $w(\text{NaB}_5\text{O}_8) = 7.16\%$, $w(\text{KB}_5\text{O}_8) = 0.44\%$; 共饱点 E 即为零变量点, 液相组成为: $w(\text{NaB}_5\text{O}_8) = 9.02\%$, $w(\text{KB}_5\text{O}_8) = 0.47\%$, $w(\text{RbB}_5\text{O}_8) = 0.21\%$, 固相组分是 3 种单盐矿物物质 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{RbB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; AE 单变量溶解度曲线: $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{RbB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的共饱和线; BE 单变量溶解度曲线: $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{RbB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的共饱和线; CE 单变量溶解度曲线: $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的共饱和线。3 个单盐矿物结晶区: $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{RbB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 它们的面积大小顺序为: $\text{RbB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O} > \text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O} > \text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。在溶解过程中, B_5O_8^- 没有改变结构, 没有转化为其他硼酸盐形式, 说明五硼酸盐的形式稳定。在 288.15 K 下,

表3 (NaB₅O₈+KB₅O₈+RbB₅O₈+H₂O)四元体系 288.15 K 溶解度数据和平衡固相Table 3 Solubilities and equilibrium solid phase of the quaternary system (NaB₅O₈+KB₅O₈+RbB₅O₈+H₂O) at 288.15 K

No.	液相组成, w(b)/%				Z(b)/(g/100 g S)				平衡固相
	w(NaB ₅ O ₈)	w(KB ₅ O ₈)	w(RbB ₅ O ₈)	w(H ₂ O)	Z(NaB ₅ O ₈)	Z(KB ₅ O ₈)	Z(RbB ₅ O ₈)	Z(H ₂ O)	
1, A	0.00	0.84	0.85	98.31	0.00	49.70	50.30	5 817.16	KBO+RBO
2	0.60	1.24	0.83	97.33	22.40	46.48	31.11	3 648.74	KBO+RBO
3	0.84	1.27	0.83	97.06	28.62	43.17	28.21	3 299.20	KBO+RBO
4	1.22	1.02	0.69	97.07	41.73	34.76	23.51	3 307.59	KBO+RBO
5	2.58	0.86	0.55	96.01	64.69	21.54	13.77	2 404.11	KBO+RBO
6, B	9.02	0.00	0.20	90.78	97.83	0.00	2.17	984.60	RBO+NBO
7	8.81	0.07	0.29	90.83	96.08	0.76	3.16	990.15	RBO+NBO
8	8.83	0.35	0.18	90.64	94.34	94.34	1.92	968.02	RBO+NBO
9, C	7.16	0.44	0.00	92.40	94.21	5.79	0.00	1 215.79	KBO+NBO
10	8.02	0.57	0.14	91.27	91.86	6.53	1.60	1 046.05	KBO+NBO
11, E	9.02	0.47	0.21	90.30	92.99	4.85	2.16	930.93	KBO+RBO+NBO

注: KBO—KB₅O₈·4H₂O; RBO—RbB₅O₈·4H₂O; NBO—NaB₅O₈·5H₂O; $u(\text{NaB}_5\text{O}_8)=0.002$; $u(\text{KB}_5\text{O}_8)=0.002$; $u(\text{RbB}_5\text{O}_8)=0.002$ 5; u 为标准不确定度。

图3 四元体系(NaB₅O₈+KB₅O₈+RbB₅O₈+H₂O) 288.15 K 相图(a)与局部放大图(b)Fig. 3 Phase diagram (a) and fractionated gain detail (b) of quaternary system (NaB₅O₈+KB₅O₈+RbB₅O₈+H₂O) at 288.15 K图4 四元体系(NaB₅O₈+KB₅O₈+RbB₅O₈+H₂O) 288.15 K 水含量图Fig. 4 Water content diagram for quaternary system (NaB₅O₈+KB₅O₈+RbB₅O₈+H₂O) at 288.15 K

四元体系(NaB₅O₈+KB₅O₈+RbB₅O₈+H₂O)在溶解过程中没有固溶体生成,也没有复盐出现。

四元体系(NaB₅O₈+KB₅O₈+RbB₅O₈+H₂O)中水含量 $Z(\text{H}_2\text{O})$ 随 $Z(\text{NaB}_5\text{O}_8)$ 含量变化的规律如图4所示:在AE曲线上,水指数 $Z(\text{H}_2\text{O})$ 随 $Z(\text{NaB}_5\text{O}_8)$ 的增加而减小,在四元体系共饱和点E处是最小值930.93;在BE和CE曲线上,水指数 $Z(\text{H}_2\text{O})$ 的变化较小。

对共饱和点的平衡固相用X射线粉晶衍射仪表征,测试谱线与标准卡片的峰位基本对应(图5)。由此得出结论:四元体系共饱和点E处由NaB₅O₈·5H₂O、KB₅O₈·4H₂O和RbB₅O₈·4H₂O三种单盐矿物共同组成。

2.2 稳定相平衡物化性质研究

溶液平衡后,液相的折光率 n_D 和密度 ρ 的相关数据见表4。同时,根据电解质水溶液的半经验公式(式5、6)计算得出实验值、理论值和相对误差(表4)。

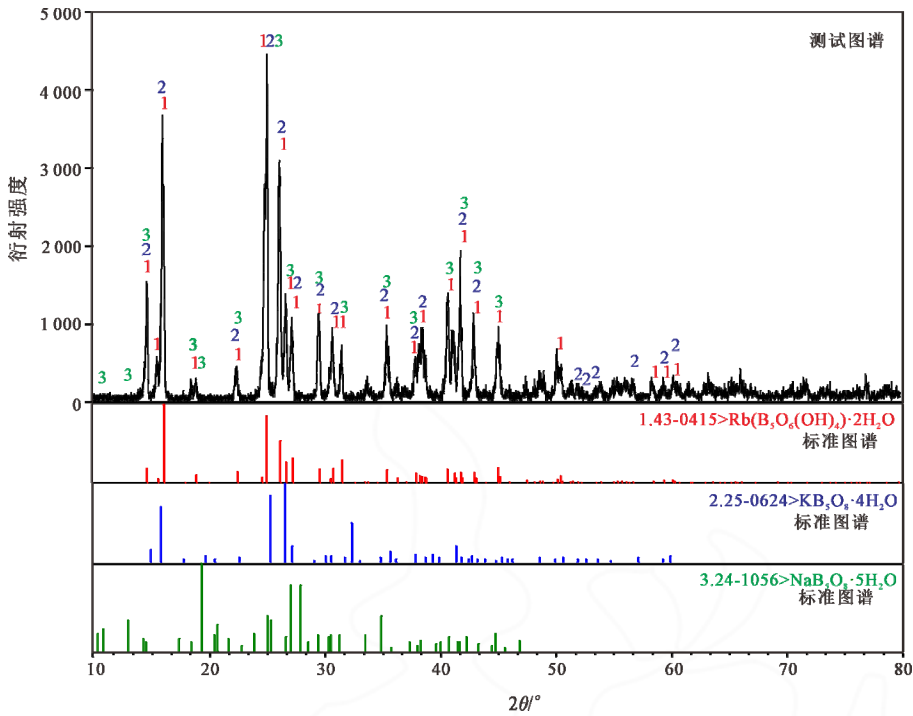


图 5 四元体系(NaB₅O₈+KB₅O₈+RbB₅O₈+H₂O)288.15 K 零变量点 XRD 图谱
Fig. 5 XRD pattern of invariant point E (NaB₅O₈+KB₅O₈+RbB₅O₈+H₂O)

$$\ln \frac{\rho_t}{\rho_o} = \sum A_i \times w_i \quad (5)$$

$$\ln \frac{n_{D_t}}{n_{D_o}} = \sum B_i \times w_i \quad (6)$$

由公式可见, n_{D_o} 是 288.15 K 下纯水的折光率 ($n_{D_o}=1.333\ 39$), n_{D_t} 是 288.15 K 下平衡液相的复体点折光率。 ρ_o 是 288.15 K 下纯水的密度 ($\rho_o=0.999\ 098\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), ρ_t 是 288.15 K 下平衡液相的复体点密度。 A_i 为平衡液相密度系数, B_i 为平衡液相折光率系数, w_i 为液相中某组分质量分数。

根据表 4 物化性质数据分别绘制了折光率 n_D 、密度 ρ 与五硼酸钠的干基组分质量分数 $Z(\text{NaB}_5\text{O}_8)$ 组成图。溶液折光率 n_D 随干基组分质量分数 $Z(\text{NaB}_5\text{O}_8)$ 的增加而增加, 总体趋势是逐渐增大的,

共饱点 E 是最大值点, 折光率 n_D 值为 1.346 646。在 EB 段折光率也是逐渐增加, 最大值在 B 点处为 1.346 651; 在 EC 段小幅度下降, 在 C 点降至 1.343 998(图 6a)。折光率 n_D 的变化与密度 ρ 随 $Z(\text{NaB}_5\text{O}_8)$ 的波动变化相近, 溶液密度 ρ 随着五硼酸钠的干基组分质量分数的增加而逐渐增大, 拐点即为最大值, 在共饱点 E 处, 该点的密度 ρ 为 $1.072\ 16\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。共饱点 E 到 B 点, 密度 ρ 出现小幅度的下降, B 点密度为 $1.070\ 80\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 共饱点 E 到 C 点, 密度 ρ 随 $Z(\text{NaB}_5\text{O}_8)$ 的增加而降低, 由 $1.072\ 16\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 急剧降至 $1.056\ 35\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (图 6b)。

3 结论

本文对四元体系(NaB₅O₈+KB₅O₈+RbB₅O₈+H₂O)

表 4 四元体系(NaB₅O₈+KB₅O₈+RbB₅O₈+H₂O)在 288.15 K 下的物化性质
Table 4 Physicochemical properties of quaternary system (NaB₅O₈+KB₅O₈+RbB₅O₈+H₂O) at 288.15 K

No.	n_D			$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$		
	实验值	理论值	相对误差	实验值	理论值	相对误差
1, A	1.336 999	1.336 759	-0.02	1.019 44	1.017 32	-0.21
2	1.337 433	1.337 354	-0.01	1.022 04	1.021 69	-0.03
3	1.337 388	1.337 638	0.02	1.021 29	1.023 34	0.20
4	1.338 122	1.337 914	-0.02	1.025 42	1.024 23	-0.12
5	1.338 960	1.339 356	0.03	1.029 43	1.031 87	0.24
6, B	1.346 651	1.346 781	0.01	1.070 80	1.071 76	0.09
7	1.346 599	1.346 666	0.00	1.070 69	1.071 28	0.06
8	1.346 612	1.346 429	-0.01	1.071 55	1.070 72	-0.08
9, C	1.343 998	1.344 058	0.00	1.056 35	1.057 39	0.10
10	1.345 551	1.345 319	-0.02	1.067 93	1.064 95	-0.28
11, E	1.346 646	1.346 685	0.00	1.072 16	1.072 53	0.03

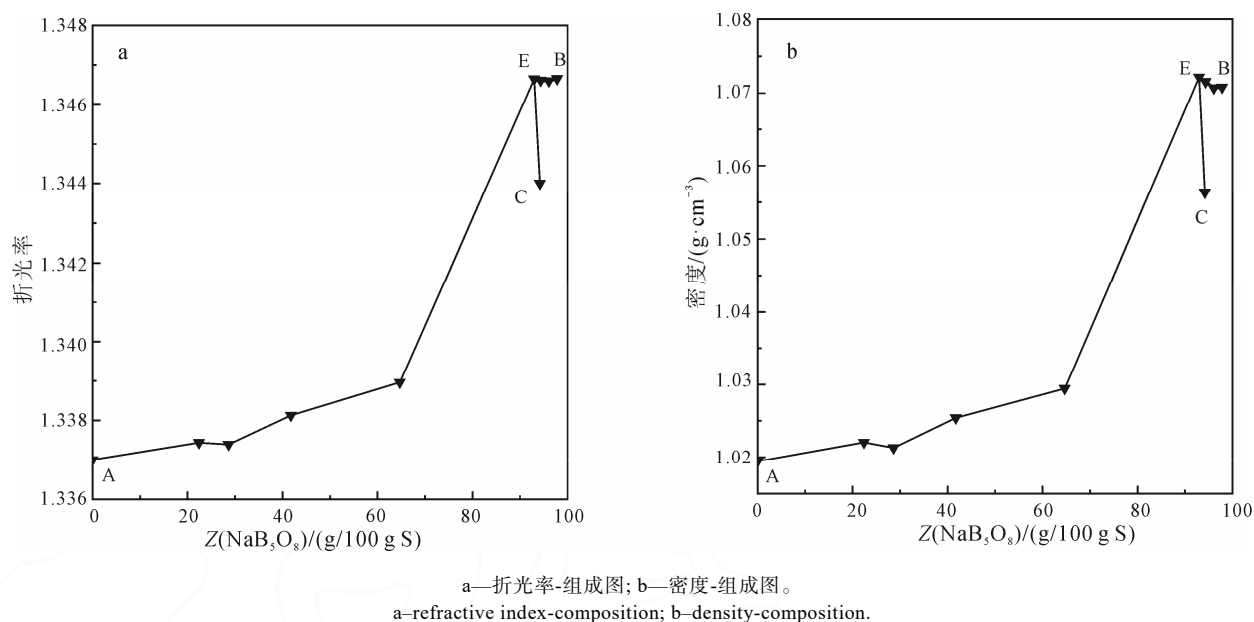


图6 四元体系($\text{NaB}_5\text{O}_8+\text{KB}_5\text{O}_8+\text{RbB}_5\text{O}_8+\text{H}_2\text{O}$)在 288.15 K 下物化性质与组成图

Fig. 6 Physiochemical property versus composition diagram of titled quaternary system ($\text{NaB}_5\text{O}_8+\text{KB}_5\text{O}_8+\text{RbB}_5\text{O}_8+\text{H}_2\text{O}$) at 288.15 K

在 288.15 K 下的稳定相平衡展开研究,采用等温溶解平衡法,得到了该四元体系 288.15 K 下的溶解度数据及折光率 n_D 和密度 ρ 相关数据。由相图可知:该体系($\text{NaB}_5\text{O}_8+\text{KB}_5\text{O}_8+\text{RbB}_5\text{O}_8+\text{H}_2\text{O}$)在 288.15 K 下的有 1 个共饱点,3 条单变量溶解度曲线和 3 个单盐矿物结晶区($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{RbB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)。该体系在平衡过程中无固溶体生成,也没有复盐出现。该四元体系的物化性质随着五硼酸钠干基组分质量分数的增加表现出规律性变化。该研究为盐湖矿物中钠、钾和铷资源难分离,提取成本高,利用效率低等难题提供了理论分析,有助于研发相应的新工艺、新流程和新产品。

Acknowledgements:

This study was supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 22078247 and U1507109).

参考文献:

- 程芳琴,成怀刚,崔香梅,2011. 中国盐湖资源的开发历程及现状[J]. 无机盐工业, 43(7): 1-4, 12.
- 邓天龙,周恒,陈侠,2020. 水盐体系相图及应用[M]. 北京:化学工业出版社.
- 李玉婷,李禾禾,倪颖,等,2020. 国内盐湖卤水硼资源提取专利分析[J]. 盐湖研究, 28(3): 109-114.
- 刘海宁,叶秀深,张慧芳,等,2019. 盐湖稀有元素吸附分离提取研究[J]. 盐湖研究, 27(3): 11-20.
- 宋江涛,袁菲,余艳,等,2021. 四元体系 $\text{LiB}_5\text{O}_8+\text{NaB}_5\text{O}_8+\text{KB}_5\text{O}_8+\text{H}_2\text{O}$ 在 298.15 K 实验与理论预测相平衡研究[J]. 化工学报, 72(6): 3179-3187.

唐发满,邓天龙,桑青山,等,2012. 东台吉乃尔盐湖夏季卤水 25 °C 等温蒸发实验研究[J]. 世界科技研究与发展, 34(4): 547-550.

张思思,李珑,郭亚飞,等,2017. 碱金属五硼酸盐的合成研究[J]. 盐科学与化工, 46(6): 31-34.

References:

- BI Sifeng, CUI Xiangmei, 2014. The exploitation and comprehensive utilization of magnesium resources in salt lakes of China[J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 88(S1): 294-295.
- CHENG Fangqin, CHENG Huaigang, CUI Xiangmei, 2011. Development history and present status of salt lake resources in China[J]. Inorganic Chemicals Industry, 43(7): 1-4, 12(in Chinese with English abstract).
- DENG Tianlong, ZHOU Huan, CHEN Xia, 2020. Phase diagram of water and salt system and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press(in Chinese).
- GUO Yafei, SONG Jiangtao, ZHAO Kaiyu, et al., 2020. Solubilities, densities and refractive indices of the reciprocal quaternary systems (Na^+ , K^+/Cl^- , $\text{B}_5\text{O}_8^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) and (Li^+ , K^+/Cl^- , $\text{B}_5\text{O}_8^{2-}-\text{H}_2\text{O}$) at 298.15 K and atmospheric pressure[J]. Fluid Phase Equilibria, 516: 112594.
- LI Yuting, LI Hehe, NI Ying, et al., 2020. Chinese patent analysis of boron extraction technology from salt lake[J]. Journal of Salt Lake Research, 28(3): 109-114(in Chinese with English abstract).
- LIU Haining, YE Xiushen, ZHANG Huifang, et al., 2019.

- Separation and extraction of rare elements in salt lake brine[J]. Journal of Salt Lake Research, 27(3): 11-20(in Chinese with English abstract).
- SHI Zhen, DU Xuemin, WANG Shiqiang, et al., 2017. Application status of rubidium, cesium and research situation of its separation from brine with solvent extraction[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 274: 012081.
- SONG Jiangtao, YUAN Fei, YU Yan, et al., 2021. Experimental predictive phase equilibria for the quaternary system $\text{LiB}_5\text{O}_8+\text{NaB}_5\text{O}_8+\text{KB}_5\text{O}_8+\text{H}_2\text{O}$ at 298.15 K[J]. CIESC Journal, 72(6): 3179-3187(in Chinese with English abstract).
- SUN Kangrui, ZHAO Kaiyu, LI Long, et al., 2019. Solid-Liquid phase equilibria in the ternary aqueous systems ($\text{NaB}_5\text{O}_8+\text{KB}_5\text{O}_8+\text{H}_2\text{O}$) and ($\text{LiB}_5\text{O}_8+\text{KB}_5\text{O}_8+\text{H}_2\text{O}$) at 298.15 K and 101.325 kPa[J]. Journal of Solution Chemistry, 48: 1105-1118.
- TANG Faman, DENG Tianlong, SANG Qingshan, et al., 2012. Isothermal evaporation study for summer brine in Dongtaijinaier Salt Lake at 25 °C[J]. World Sci-tech R and D, 34(4): 547-550(in Chinese with English abstract).
- XIANG Wei, LIANG Shengke, ZHOU Zhiyong, et al., 2016. Extraction of lithium from salt lake brine containing borate anion and high concentration of magnesium[J]. Hydrometallurgy, 166: 9-15.
- YAN Fengping, YU Xudong, YIN Qinghong, et al., 2014. The solubilities and physicochemical properties of the aqueous quaternary system $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+/\text{Borate}-\text{H}_2\text{O}$ at 348 K[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 59: 110-115.
- YU Xudong, CHEN Niancu, FENG Shan, et al., 2021. Phase equilibria on the reciprocal quaternary system $\text{K}^+, \text{Rb}^+/\text{Cl}^-$, and borate- H_2O at $T=323.2$ K and $p=94.77$ kPa[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 66(9): 3576-3581.
- ZHANG Sisi, LI Long, GUO Yafei, et al., 2017. Studies on syntheses of alkalis pentaborates[J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 46(6): 31-34(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Su, CHENG Huihui, GUO Yafei, et al., 2023. Solubilities, Densities, and Refractive Indices of Ternary Systems ($\text{LiB}_5\text{O}_8+\text{RbB}_5\text{O}_8+\text{H}_2\text{O}$) and ($\text{NaB}_5\text{O}_8+\text{RbB}_5\text{O}_8+\text{H}_2\text{O}$) at 308.15 K and 0.1 MPa[J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 68(13): 1896-1902.
- ZHOU Huidong, LIU Yubo, MA Baozhong, et al., 2023. Strengthening extraction of lithium and rubidium from activated α -spodumene concentrate via sodium carbonate roasting[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 123: 248-259.