

纤维硼镁石的高温水热合成研究

李 武 高世扬 夏树屏

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

V. M. Valyashko, M. A. Urugova

(Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry

Russian Academy of Sciences, GSP-1, Moscow, 117907, Russia)

摘要 本文报道在 $553 \pm 5\text{K}$ 的水热密封条件下用氯柱硼镁石合成 β -纤维硼镁石, 用该法制备 β -纤维硼镁石的条件非常温和, 所得产品纯度高, 有可能取代高温熔融法成为一种可行的低成本制备工艺方法, 也为青藏高原盐湖含硼卤水的高值化利用找到一种新的途径。

关键词 水热合成 β -纤维硼镁石 氯柱硼镁石 高值化

青藏高原盐湖, 特别是新类型硼酸盐盐湖中含有丰富的硼资源, 现在只能以硼酸和硼砂等少数几种低值硼化合物的形式加以利用, 氯柱硼镁石是高世扬等人最先从浓缩盐湖卤水中获得并模拟盐湖卤水组成采用合成方法制得的一种新硼酸镁盐, 然后又在 $0 \sim 60^\circ\text{C}$ 之间研究了该化合物的溶解和结晶动力学, 在不同温度区域得到纯多水硼镁石, 柱硼镁石等硼化物^[1,2], 考虑到氯柱硼镁石这种合适的中间产物性质, 本文在 $553 \pm 5\text{K}$ 的高温密封水热条件下对氯柱硼镁石进行了研究, 合成了一种具有利用价值的高值化晶须材料 β -纤维硼镁石, 而该晶须材料现阶段的合成条件是比较苛刻的—— 700°C 以上的高温熔盐中生长, 且产率很低——只有 10—15%, 所以, 水热合成法可能替代高温熔盐生长法成为一种新的合成 β -纤维硼镁石的方法。

β -纤维硼镁石的水热合成

1 实验:

用于进行水热合成的两舱容器如图 1 所示, 将称量好的氯柱硼镁石和蒸馏水装入舱 1 中, 然后密闭(通过阀门针将舱之间的通道阻断, 直到取样时开启), 将该水热容器放入能够进行摇摆以便水热弹中的液—固相能尽快达到平衡的加热炉膛中, 在该系统中水热弹中的液—固相得以平衡, 然后将容器翻转, 将阀门针抽去, 达到平衡的液—固相在蒸气压下通过银丝滤网 3 进入空取样器 5, 迅速将阀门针插入以阻止液相的回流, 冷却到室温后, 将取样器 5 中的金属杯 9 取出, 称重进行样品的分析测定工作, 同时将残留于压力舱 1 中的湿固样取出进行固相的处理和分析鉴定。

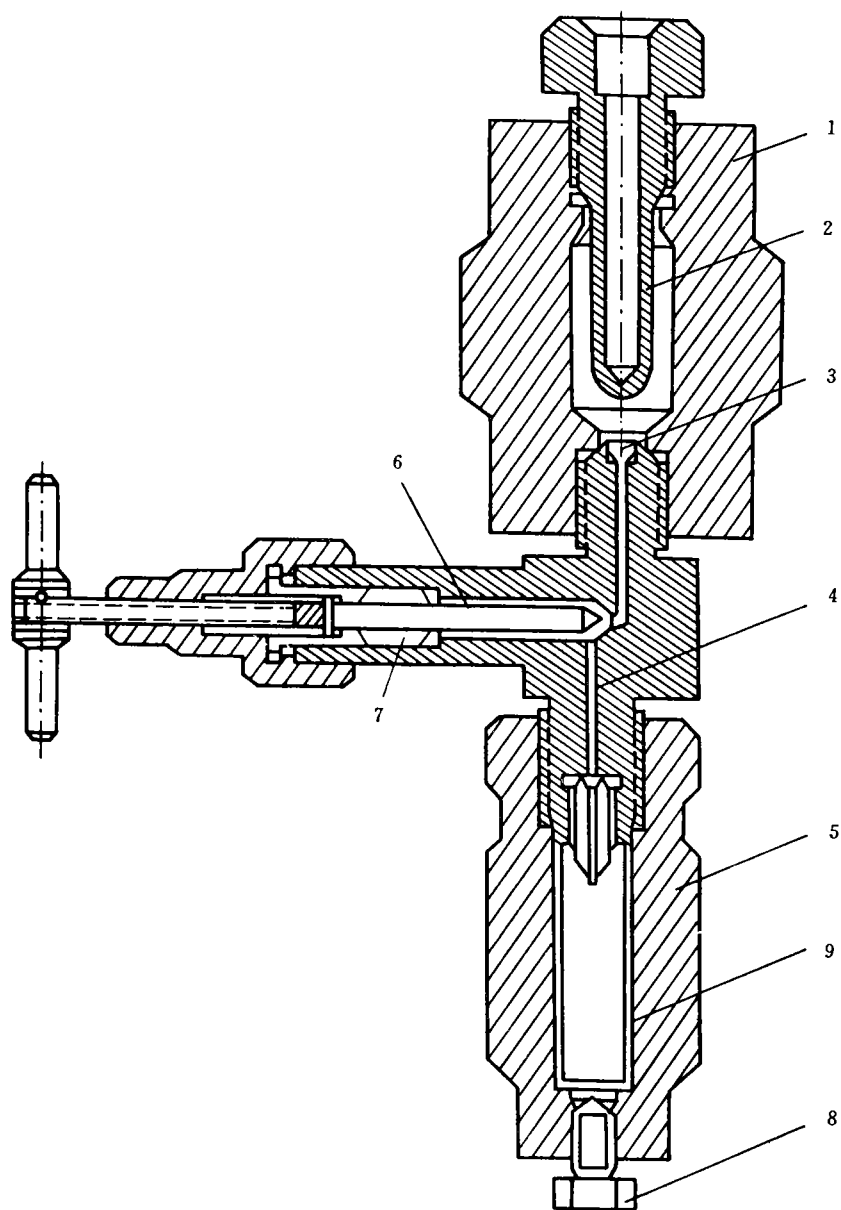


图 1 高温水热反应应用两舱容器示意图

- | | | | |
|-------------|--------|-----------|----------|
| 1. 压力舱(装样处) | 2. 热偶井 | 3. 细银丝过滤网 | 4. 两舱通道 |
| 5. 取样器 | 6. 阀门针 | 7. 阀门座 | 8. 螺丝 |
| | | | 9. 金属取样杯 |

表 1 填充混和物及平衡液固相(T=553±5K)的化学分析结果

RUN	填充混和物				平衡液相				平衡固相	
	B ₂ O ₃ wt%	MgO wt%	MgCl ₂ wt%	H ₂ O wt%	B ₂ O ₃ wt%	MgO wt%	MgCl ₂ wt%	H ₂ O wt%	MgO : B ₂ O ₃ mole ratio	
1	1.18	0.61	0.78	97.43	0.64	/	0.78	98.58	1.971*	2.100**
2	1.74	0.91	1.16	96.18	0.96	/	1.16	97.88	2.000	1.995
3	2.21	1.16	1.48	95.15	1.20	/	1.48	97.32	1.985	2.001
4	2.25	1.18	1.50	95.07	1.34	0.04	1.50	97.12	2.150	2.098

* 根据溶液组成的计算值; ** 固相化学分析结果

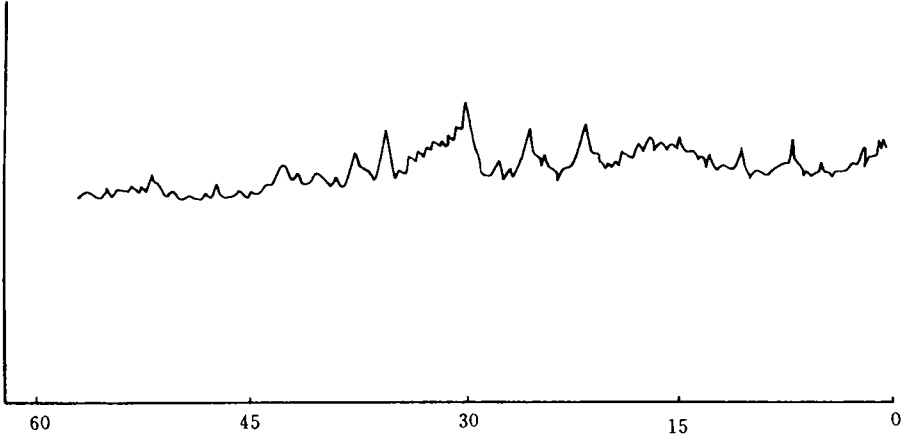


图 2 部分残余固相(1#)的 X-ray 粉末衍射图

表 2 部分残余固相的
X-射线粉末衍射结果(1#)

N	2θ	θ	d
1	14.0	7.0	6.3255
2	17.3	8.65	5.1257
3	23.0	11.5	3.8667
4	26.8	13.4	3.3264
5	30.0	15.0	2.9785
6	34.0	17.0	2.6367
7	39.0	19.5	2.3094
8	40.8	20.4	2.2116
9	43.5	21.75	2.0804
10	45.7	22.85	1.9852
11	53.0	26.5	1.7277

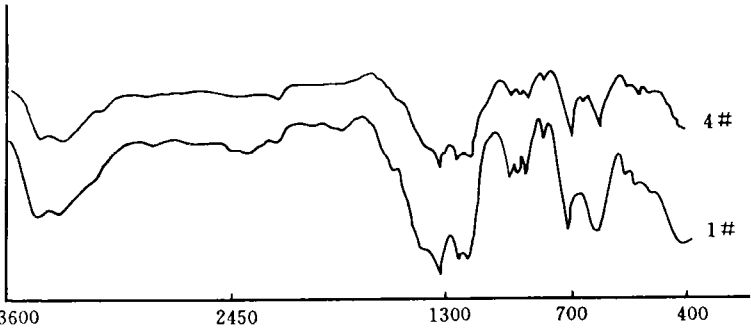


图 3 部分残余固相的 IR 光谱

2 结果

平衡后液固相的化学分析结

果列于表 1 中,部分湿固相的 X-射线粉末衍射和 IR 光谱见图 2 和 3,数据分别列于表 2 和 3,将这些图谱和数据与文献结果^[3]相比较,可以认为在 553±5K 的水热条件下,氯柱硼镁石

与水的相作用产物是β-纤维硼镁石。

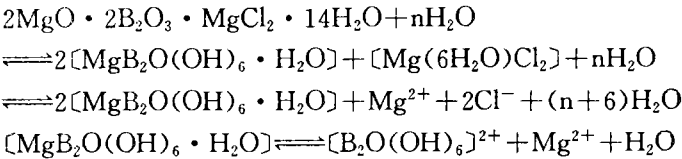
3 讨论:β-纤维硼镁石的合成机理

在研究氯柱硼镁石 0~60℃溶解和结晶动力学时,高世扬等人^[1,2]得出结论,认为存在一个无定形中间产物 $MgB_2O(OH)_6 \cdot H_2O$,该中间产物可认为是镁硼酸盐向不同结构转化的基本单体,在不同温度和条件下使镁硼酸盐之间的转化得以完成:

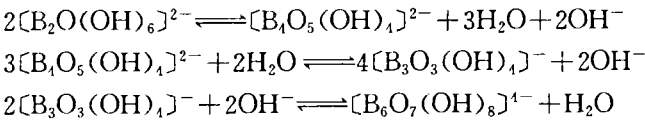
第一步:氯柱硼镁石的溶解

表 3 部分残余固相的
IR 光谱频率

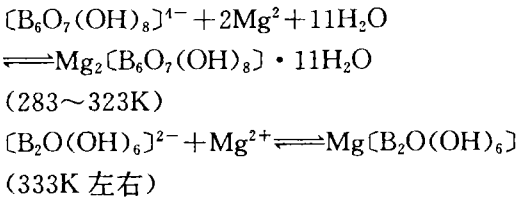
1 #	4 #
407m	430m
490m	490m
540m	540m
568m	568m
629s	630s
681m	682w
710vs	710vs
780w	830w
845m	845m
930s	930s
985m	985m
1020m	1020m
1220m	1220m
1287m	1290m
1380s	1380m
1495m	1495w
1650m	1650m
1815w	1950w
2540w	2530b,m
3440b,m	3430b,m
3560b,m	3560b,m



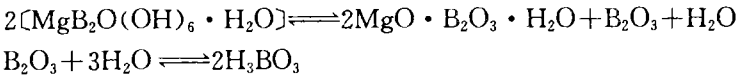
第二步:硼氧配阴离子之间的转化:



第三步:不同温度下硼氧酸盐的生成:



在高温 553±5K 及蒸汽压条件下,溶液中进行的相作用可能是:氯柱硼镁石与水作用生成的两分子的无定形中间产物水热烧结成一分子β-纤维硼镁石并结晶析出,同时游离出一分子 B_2O_3 , B_2O_3 在这种情况下与水反应生成并以 H_3BO_3 的形式进入溶液,反应方程式如下:



结 论

- 1. 在水热条件下, $MgCl_2$ 被水从氯柱硼镁石中溶滤出。
- 2. 在 553±5K 及水热蒸汽压下β-纤维硼镁石是氯柱硼镁石和水发生相作用的最主要平衡固相,可以认为水热合成法有可能是一种可行的合成β-纤维硼镁石的方法。
- 3. 本研究工作还启示一个新的思路,有可能通过氯柱硼镁石在不同条件下与水的相作用合成不同的水合镁硼酸盐。

参 考 文 献

- [1] 高世扬,陈志刚,冯九宁,无机化学,1986,2(1),4.
- [2] Gao Shiyang ,Chen Jingqing,Zheng Mianping,Advances in Science of China,Chemistry ,1992,(4),163.
- [3] Пэн-Чжун-Чжун,Чэн-Юн-ю,Чжэн-Пин-Чин,Scientia Sinica,1963,12(11).

The Synthesis of Asharite at High Temperature

Li Wu Gao Shiyang Xia Shuping

*(Qinghai Institute of Salt Lakes,Chinese Academy of Sciences
Xining,810008)*

V. M. Valyashko,M. A. Urusova

*(Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry
Russian Academy of Sciences,GSP-1,Moscow,117907,Russia)*

Abstract

The synthesis of asharite by the phase interaction of chloropinnoite with water at $553 \pm 5\text{K}$ is reported. The synthesizing of asharite is very easy under experimental condition and it's purity is good,it is reasonable to use this method insteading of the melting salt method . On the other hand,it is a possible path to utilize the boron—containing brine in Qinghai—Xizang Plateau in a high value way.

Keywords Thermohydro synthesis,Asharite,Chloropinnoite,High value.