

水合碱式硫酸镁晶须材料的水热合成

魏钟晴 马培华 保积庆 徐 刚

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

摘要 本文研究了水合碱式硫酸镁 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (以下称 MOS) 晶须的水热合成。良好的晶须可通过 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 间的水热反应生成。文中研究了各种合成条件对合成过程和产物品质的影响。当反应体系在温度为 $130^\circ\text{C} \sim 170^\circ\text{C}$ 、压力为 $304.0 \sim 810.4\text{kPa}$ 的条件下, 合成出的晶须具有很高的纯度, 产率达 90% 以上, 纤维长可达 $200\mu\text{m}$, 纤维直径为 $0.8 \sim 1.2\mu\text{m}$ 。

关键词 水合碱式硫酸镁 晶须 水热合成

一、引言

丰富的盐湖资源堪称巨大的无机盐宝库, 深层次的盐湖资源开发应着重于资源的综合利用, 实现产品的高值化和精细化, 以合理地、高附加值地利用盐湖资源, 同时满足现代化工业和科学技术的发展对新型材料和高新化工产品的要求。

随着对无机盐类的结构和性质认识的深化, 随着现代无机合成技术的发展, 以及有机金属化学和复合材料化学的发展, 近年来发展迅速的纤维状、层状、片状和超细粉粒体等无机物被广泛应用于材料的改性和高性能复合材料的制备等方面。针对盐湖资源的综合利用, 密切联系结构增强、隔热、阻燃、粘结等复合材料的应用实际, 开展晶须盐类的制备、结构、物性和在复合材料制造等方面的研究, 有助于开拓新型无机制备方法, 对于发展盐湖成盐元素化学, 实现盐湖丰产元素的高值化以及盐湖资源开发工作的技术储备都将产生重要影响。

以镁资源为原料的镁盐晶须 MOS 在材料的改良和改性方面发挥了巨大的作用, 但其制备方法、结构、性能、用途等诸方面还有待进一步作深入研究。本论文研究的镁盐晶须化学名称为 Magnesium Oxysulfate (以下简称 MOS), 其化学式为 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 其制备原料为盐湖丰产镁资源。由于它及其脱水产物的耐水性和高强度, 被大量地用作橡胶、树脂、金属、陶瓷等复合材料的增强剂、添加剂等等。因此, 以丰富的盐湖镁资源为原料制备镁盐晶须, 原料易得且价格低廉、制备方便且应用前景广阔, 不失为盐湖镁资源综合利用的一条重要途径。

二、MOS 的相态和形态

对晶须状 MOS 研究的最早报道见于本世纪 80 年代初期⁽¹⁾, 至今的十多年中一直报道未断, 但这类报道大多偏重于粗线条地描述 MOS 的制备方法以及 MOS 在塑料、树脂、橡胶等复

合材料中的比例和使用的技术细节,却对 MOS 晶须的形成机理及其结构和物理化学性质研究甚少。MOS 有多种存在形式,如 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等,其中见诸报道以晶须形态制备出来的有 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,并且前者已大范围地用作复合材料中增强剂和添加剂。但由于它的某种缺陷,现逐渐被最新报道的脱水 MOS 所取。

MOS 有多种存在形式,随着认识手段的不断提高,人们对 MOS 结构的了解也逐渐加深。早在 1892 年,Thugutt 就发现了 MOS 的第一种存在形式 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。在此后的几十年中,经过许多化学家的努力^[2-9],相继发现了 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等各种存在形式。在这些研究中,Demediuk Thaisa and Cole W. F. 在 1957 年对 MgSO_4 — MgO — H_2O 体系的研究是对 MOS 各种存在形式的系统概括。他们详细研究了在该体系中,在 MgSO_4 溶液达到饱和状态以下的温度范围内和温度从 30℃ 至 120℃ 的温度区间内所形成的相态,在这种条件下发现了 MOS 的四种存在形式: $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,并且通过平衡图绘出了每种形式稳定存在的区域,给出了每种 MOS 的 X—射线粉末衍射数据,简要讨论了每种形式存在的稳定性,图 1 为他们通过实验绘制的三元体系 MgSO_4 — MgO — H_2O 平衡组成图。

在该图绘制过程中,相与相之间的界线基于 X—射线衍射的结果,曲线 1 和 2 的确定基于 X—射线证据,同时忽略了化学分析检出的少量的 MgSO_4 ,这两条线确立了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 单独存在的上限。在 MgSO_4 浓度高于曲线 1 和 2 区域,是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和晶态 MOS 共存的区域;在曲线 3 和 5 的上方,是纯 MOS 存在的区域,MOS 的类型依赖于 MgSO_4 溶液的浓度和温度。在曲线 1 和 2 的上方随温度增加依次出现下列区域:(1) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, (2) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, (3) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。3—form [$\text{Mg}(\text{OH})_2$: MgSO_4 =3:1] 的 MOS 仅在低温下稳定,并且它的纯态形式只占据一个非常有限的区域,5—form 的 MOS 主要高温下稳定并且它的纯态形式占据一个由曲线 5 和 6 围成的广大区域。在曲线 6 的上方,温度高于 45℃ 至 50℃ 时,随温度增加,依次有下列区域:(1) $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, (2) $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 2\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, (3) $2\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,这意味着随温度增加,反应产物中的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$: MgSO_4 的比值降低,不象 3—form、纯态的 1/2—form 在曲线 4 的右方却占据一个广大区域。高度精确地画出刚才讨论的区域的边界线是非常困难的,原因有二:其一,与其低水合物一样,1—form 的 MOS 易形成单晶,并且 MgSO_4 的低水合物难以洗水,故而不清楚一个样品中是否包含少量的 1—form MOS 或水合物;其二,由于受洗涤时间延长的影响,样品易于水解从而产生比从 X—射线结果预期高的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$: MgSO_4 比值,在该图的左下角没有数据,因为在这一区域正常的大气条件下,低浓度 MgSO_4 溶液要沸腾,曲线 2 和 5 应该终止延长,因为这两条线在任何准确度得以保证的前提下还没有被绘出。

从该图可明显看出:3—form 形成于低温,5—form 既形成于低温又形成于高温,1—form 形成于中间温度和高浓度,1/2—form 形成于高温和高浓度。另外的单独实验又证实,5—form 的 MOS 的形成总要先于 1—form 或 1/2—form,这说明含 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 量低的 MOS 形式可通过含高 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 MOS 形式结晶得到。

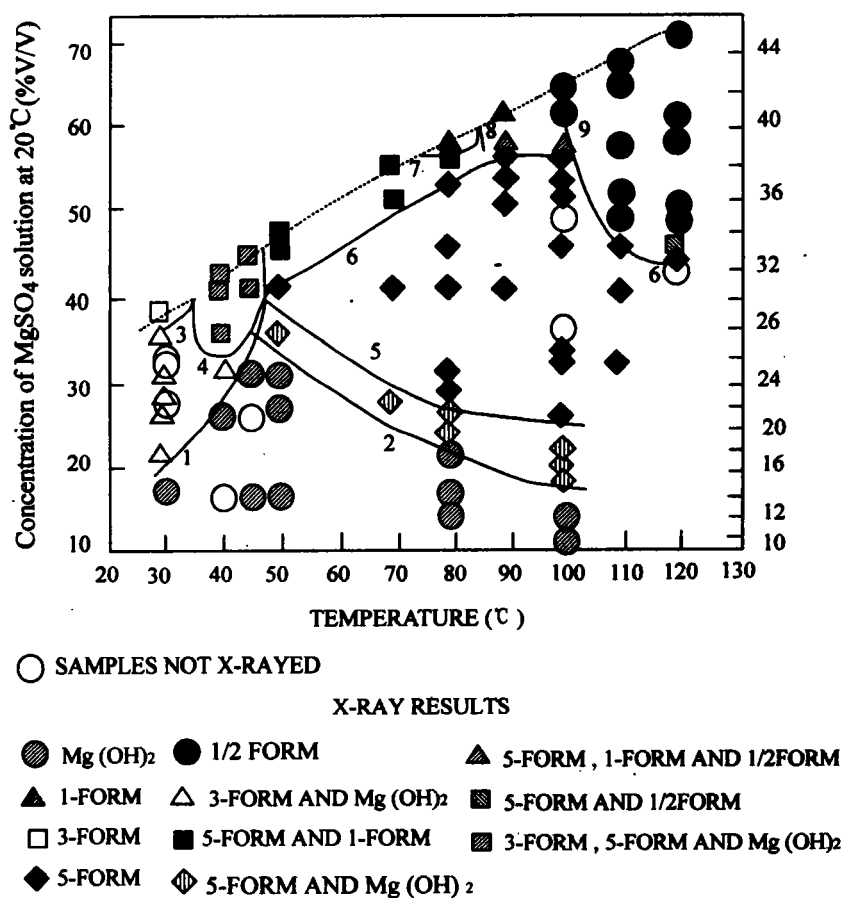


图1 MgSO_4 - MgO - H_2O 体系在 30°C~110°C 区间的平衡组成图

80 年代初期, MOS 的纤维状形态首次见诸报道。迄今十多年中, 有多篇文献报道这种纤维状 MOS。但是这种报道大多侧重于 MOS 在树脂中的应用, 对于 153MOS 本身的合成和性质的研究并不彻底完全。后来欧洲专利报道了一种新型无水 MOS 的制备方法, 这种无水 MOS 在用作复合物增强剂时有更大的优越性。这种方法主要分为三大步: 一是将原料在一定温度和压力下混和反应制得针状的中间产物 213MOS——MOS 相态之一; 二是将 213MOS 稀释转化成 158MOS; 三是将 158MOS 脱水制成无水 MOS。然而, 综合有关文献和 X-Ray PDF 卡, 并未发现有 158MOS 这种相态。即使有这种相态, 制备时也至少需三步, 这就为工业规模的连续化生产带来了不便(与一步直接合成相比)。然而我们的实验证明, 153MOS 可一步合成, 并且产率也很高。

由上面的相图可以看出, 153MOS 形式存在于 5 线和 6 线围成的区域, 在温度为 110°C 以下时可以形成, 但实验证明费时太长, 一般需几天时间甚至更长。能否在高于 110°C 的情况下生成 153MOS 呢? 从上述的平衡组成图中并不能得到答案, 本文对此作了探索和研究。

三、MOS 晶须的水热合成

1、实验装置

该合成实验所用仪器为大连第四仪器厂生产的 GD-05 型电磁搅拌高压釜, 这种高压釜是一种间歇运行的化工反应器, 可供多种物质在高压 20.3MPa 和 350℃ 的范围内进行化学反应。为保证该釜的正常运行, 配有 GDK-4 控制器, 用作控制单相加热电炉和电磁铁搅拌器, 它采用可控硅调压技术, 根据给定温度进行调整, 达到自动恒温控制的目的, 同理采用可控硅整流原件, 根据搅拌速度和搅拌负荷的给定, 达到理想搅拌控制的要求。

2、水热合成条件的控制

为使温度和压力控制在所要求的范围内并保证使体系发生液相反应, 对水在釜内的装满度有一定的要求。

水的临界温度是 374℃, 临界压力 22.0MPa, 临界密度是 0.32g/ml, 临界装满度为 32%。在水的最初装满度小于 32% 的情况下, 当温度升高时, 气相—液相之界面稍有上升, 随着温度的继续升高至某一值时, 液面就转而下降, 直至升至临界温度液相完全消失为止。如果最初装满度大于临界装满度, 在升高温度时, 气相—液相界面就会迅速升高, 直至容器全部为液相所充满。因此, 为使反应保持在液相中进行, 必须使反应容器的装满度在 32% 以上。

3. 合成步骤及影响因素

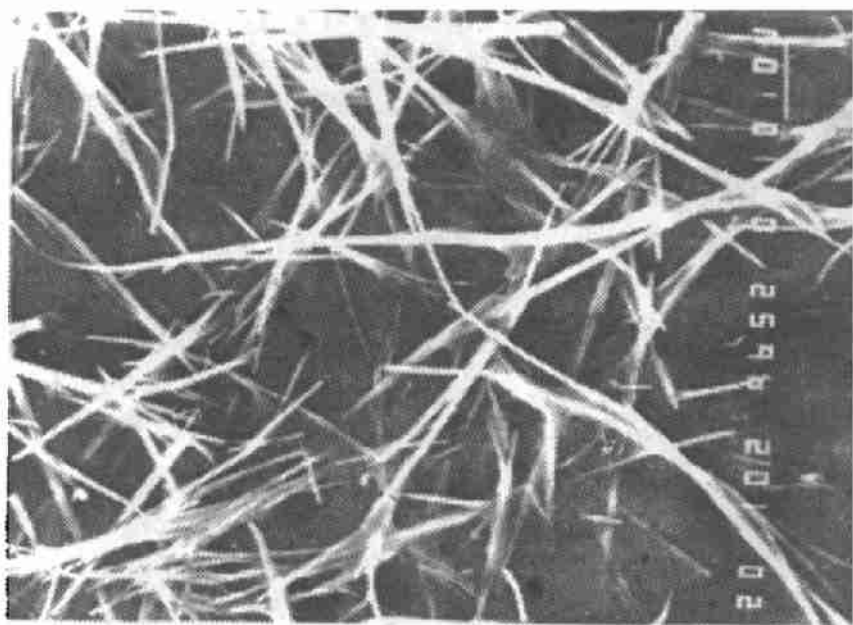
将一定数量的 MgSO_4 和一定数量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 放至高压釜的容器中, 加入一定量的溶剂水, 将反应体系密封。接通电源, 用温度控制仪控制一定的温度和压力, 同时搅拌反应体系。经过一定的反应时间, 将反应混合物取出, 水洗过滤, 显微镜观察反应产物, 这样可得 153MOS 晶须。图 2 所示为最佳条件下制得的 153MOS 晶须。其中(1)为生物显微镜照片; (2)为扫描电子显微镜照片, 使用日本 JAX-733 型扫描电镜和电子探针 X 射线显微分析仪组成的综合型仪器拍摄。影响溶液系统中晶须生长的因素复杂且多样。反应物浓度、温度、压力、搅拌程度(搅拌频率和强度)、反应时间以及洗涤等均可成为影响 MOS 晶须生长的重要因素。通过大量的合成实验探讨了这些因素对合成反应和 MOS 晶须形态和分布的影响。

3.1 反应物浓度的影响

晶须作为晶体的特殊形态, 它生长时所处的反应体系必须达到一定的过饱和度, 反应物浓度低时, 不能长成晶须, 而且反应速度慢; 反应物浓度高时, 虽能长成晶须, 但过量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 又会掺杂在生成的 MOS 中使产物呈凝胶状, 洗涤时不易除去, 造成产物纯度降低。另一方面, 从经济观点来看也是不利的。因此, 寻找最佳的反应物浓度条件成为必要。



(1)生物显微镜照片



(2)扫描电镜照片

图 2 153MOS 晶须照片

作为反应物的 MgSO_4 在显微镜下观察呈柱状,并且在水中快速溶解, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 呈毛团状,不溶于水,因此要调整这两种反应物的浓度,使这两种反应物反应后的产物易于洗涤并且达到较高的纯度,产物中不会出现不易洗去的毛团状物。

3.2 搅拌因素的影响

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 呈凝胶状,具有一定的粘度,粘度的加大,将妨碍体系涡流的产生。溶质的供给只能以扩散的方式进行,晶须将在物质供给十分困难的条件下生成,为使 MgSO_4 能与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 充分混合以避免在产物中因未充分混合而导致的毛团状物的存在,对反应体系进行搅拌是必要的。图 3 表示出了搅拌和未搅拌时产物的照片。



(1) 搅拌



(2) 未搅拌

图 3 搅拌对 153MOS 晶须分布和形态的影响

当搅拌速度太慢时,水热反应容器中尽管多数为晶须,但有明显的毛团状物,晶须也有缠绕成团现象,加快搅拌速度可克服上述现象的发生,获得分散均匀的晶须。另一方面,由于晶须的长度不是很大,所以过度的搅拌容易造成晶须折断,从而使晶须长度减小。对特定的体系,适宜的搅拌条件(搅拌强度和频率)要通过实验来准确确定。

3.3 温度和压力

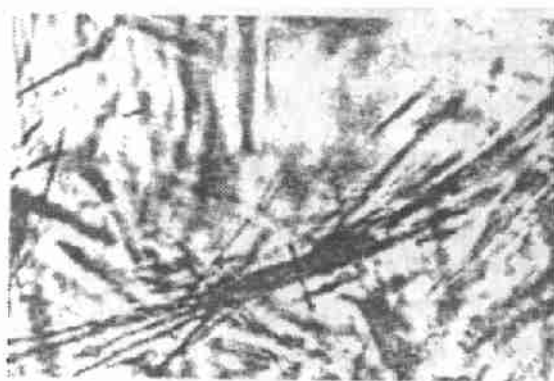
有关文献^[6-7]指出,153MOS 在温度大于 100°C 时也能形成稳定相,在 $110-240^\circ\text{C}$ 下的高压釜中均能形成 153MOS。另一方面,热分析数据也表明,153MOS 在大约 240°C 时即已发生脱水分解。所以要得到 153MOS,需控制反应体系的温度在 240°C 以下。而在 100°C 以下时,虽然通过控制 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的用量可以得到 153MOS,但费时太长,一般需几天时间。所以一般来讲,在 134°C 以上、 240°C 以下,压力在 $304.0-1013.3\text{kPa}$ 下均能应得能得到较好的 153MOS,本实验在 $134^\circ\text{C}-170^\circ\text{C}$ 下证明了这一结果,制得的晶须分散性好,无毛团状物,洗涤后呈疏松的多孔性固体,悬浮于水上。

3.4 洗涤的影响

由于 MOS 晶须纤细且具有高纵横比,所以它很容易缠绕在一起并且易发生聚束成团,这将会使 MOS 晶须用作增强材料时带来一些棘手的技术问题,使得其与基质混和时发生一些困难,所以在以水作为洗涤剂抽滤洗涤时,不必过度搅拌被洗涤体系,否则易引起聚束成团。图 4 表示了洗涤时搅拌和未搅拌情况下的晶须状况。



(1) 搅拌



(2) 未搅拌

图4 洗涤操作对153MOS晶须分布的影响

四、结论

1. $\text{MgSO}_4\text{—MgO—H}_2\text{O}$ 三元体系相图指明了153MOS在低于110℃时形成的浓度区间,但这一过程时间过长,而且图中并未给出在高于110℃时能否形成的信息。本文实验探讨了在温度高于130℃、压力大于304.0kPa下,晶须态153MOS的合成,通过反应2—6小时,得到了纤维长达200 μm ,纤维径为0.8—1.2 μm 的153MOS晶须,缩短了反应时间。

2. 为确保合成反应在液相中进行,反应体系的装满度必须在32%以上,为制得高纯度的153MOS晶须,要控制反应物的浓度,避免出现毛团状和凝胶状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,发生粘性给后继的洗涤操作带来困难。

3. 本实验探讨了合成的温度、压力条件。在134℃—170℃,压力在304.0—890.6kPa之间均得到了较好的晶须。温度不要大于200℃,否则会引起153MOS晶须的脱水。

4. 合成时搅拌反应体系是必要的,否则会因反应物供给困难而导致不能充分混合进而影

响产物的纯度,出现毛团状物。

5. 洗涤合成产物时,不要过度搅拌反应体系,否则易引起晶须的聚束成团。

6. 本实验探索出的最佳合成条件是:温度 140—170℃,压力 304.0—890.6kPa,搅拌强度中等,反应时间 2—6 小时,在此条件下可得到完全的晶须,无毛团状物且分散性好,反率达 90%以上。

参 考 文 献

- [1] Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP81149318.
- [2] Thaisa Demediuk and W. F. Cole, A study on the preparation of oxysulphates, Aust. J. Chem. 1957, 287—294.
- [3] Formation de l'oxysulfate de magnesium, M. L. DELYON, MEMOIRES PRESENTES A LA SOCIETE CHIMIQUE, 1936. 2.
- [4] L. Delyon, Formation de l'oxysulfate de magnesium, Memiores presents A LA SOCIETE CHIMIQUE, 1936, 1811—1817.
- [5] Leone Walter—Levy, Compt. rend. 1936, 202, 1857—9.
- [6] Thaisa Demedink and W. F. Cole, Australian J. Chem. 1957, 10, 287—94.
- [7] Kahle, Klaus. , Neue Bergbautech, 1972, 2(3), 224—7(Ger).
- [8] Danilov, V. P. , Lepeshkov, I. N. , Litvinov, S. D. , Krasnobaeva, O. N. Zh. Neorg. Khim. 1980, 25(5), 1432—4.
- [9] Litvinov, S. D. , Danilov, V. P. ; Lepeshkov, J. N. Zh. Neorg. Khim, 1983, 28(12) , 3201—2.

Hydrothermal Synthesis of Hydrus Magnesium Oxysulfate

Zhongqin Wei, Peihua Ma, Jiqing Bao and Gang Xu

(Qinghai institute of Saline Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008)

Abstract

The hydrothermal synthesis of hydrus magnesium oxysulfate (MOS) whisker has been investigated. The optimum MOS whisker was synthesized via the hydrothermal reaction between $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ at a temperature range of 130—170℃ and at a pressure range of 304.0—890.6kPa. The effect of various reaction conditions and factors have been investigated to optimize the quality of the whisker. The synthesized MOS whisker has a high purity and the production yield exceeded 90%. The whisker shows a length of 200 μm and a diameter of 0.8—1.2 μm.

Key words magnesium oxysulfate (MOS), whisker, hydrothermal synthesis.