

某些镁硼酸盐溶解及相转化的研究

孙 柏 宋彭生

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

摘要 进行了章氏硼镁石和三方硼镁石在纯水以及某些盐溶液中的溶解平衡及相转化研究。首次发现三方硼镁石在水中的转化是分两个阶段进行, 从而证明尼古拉耶夫等对 25℃ 时 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系的研究中, 三方硼镁石与章氏硼镁石的共饱点实际上是三方硼镁石向多水硼镁石发生转化的一个中间点。报导了水溶液中的某些盐类对章氏硼镁石和三方硼镁石溶解平衡及相转化有一定的增溶或阻滞相变的作用。从这些溶解转化规律中可以对盐湖镁硼酸盐的形成及其转化规律提供物理化学解释。

关键词 章氏硼镁石 三方硼镁石 溶解 相转化

分类号 O614.220.6 O642.42

我国青藏高原分布有众多的盐湖, 其卤水以富含硼、锂而著称于世。研究镁硼酸盐在不同盐溶液中的溶解及转化规律, 可对盐湖演化过程中不同时期镁硼酸盐的形成进行理论解释和预测, 探索镁硼酸盐在卤水中不同蒸发阶段的存在形式, 为加工利用盐湖资源中的硼酸盐提出理论依据, 对进一步深入研究卤水综合利用有着重要意义。

人们对 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系已进行过一些研究, 但对平衡相的种类尚有不同看法^[1,2]。文献中还没有关于三方硼镁石(以下简称三方)和章氏硼镁石(简称章氏)溶解平衡和相转化的研究报导。

1 实验部分

实验中使用的三方硼镁石和章氏硼镁石都是由重结晶过的 G. R. 试剂合成的, 经 X-ray 粉晶衍射、红外吸收光谱和差热等物相鉴定确证。按照我们以前报导的方法进行化学分析^[3,4,5,6,7]。

实验在硬质玻璃平衡管中进行^[3], 在恒温下不断搅拌管中的物料, 定时取其液相进行各组分分析, 考察溶解及相转化过程中 MgO 、 B_2O_3 浓度以及 $x_{\text{B}_2\text{O}_3}/x_{\text{MgO}}$ (摩尔比) 的变化。考察结束时分离出固相, 用水或乙醇进行快速洗涤, 以除去挟带的母液, 然后将其放置于室温下遮盖好自然风干。对其进行化学组成分析, 并用 X-ray 粉晶衍射、红外吸收光谱和差热进行固相鉴定。

收稿日期: 1999年1月27日

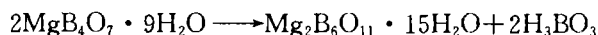
2 结果及讨论

2.1 章氏和三方在纯水中的溶解及相转化

将章氏和三方作为平衡固相,早已被前人在三元体系 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 25 °C 时做过相平衡研究^[1,2]。Николасв А. В. 认为章氏和三方在该体系中均为稳定平衡固相^[1]。而 D'Ans J. 等人却认为三方是稳定平衡固相,章氏为介稳平衡固相^[2],本研究将章氏和三方分别作为单一的组份,考察了它们在纯水中的溶解及相转化规律。

2.1.1 章氏在纯水中的溶解及相转化

章氏在 25 °C 时的纯水中溶解,约四小时即可达到平衡,其溶解度为 $W_{\text{MgO}}=0.143\%$, $W_{\text{B}_2\text{O}_3}=0.495\%$, $W_{\text{MgB}_4\text{O}_7}=0.638\%$ 。5 天左右液相中 MgO 浓度减小、 B_2O_3 浓度和 $x_{\text{B}_2\text{O}_3}/x_{\text{MgO}}$ 增大,约 10 天时, B_2O_3 浓度也开始逐渐减小,章氏开始向另一种镁硼酸盐——多水硼镁石(以下简称多水)转化。该转化反应的方程式可表示为:



章氏转化速度与起始的固液比、搅拌条件以及温度有关,它的溶解度随温度升高而增大。

2.1.2 三方在纯水中的溶解及相转化

三方在水中达到溶解平衡所需时间较章氏少得多,4 小时已达到溶解平衡。发现其溶解平衡持续时间也较章氏短促的多。三方在纯水中溶解度较其它镁硼酸盐大,其溶解度为 $W_{\text{MgO}}=0.37\%$, $W_{\text{B}_2\text{O}_3}=1.937\%$, $W_{\text{MgB}_6\text{O}_{10}}=2.30\%$ 。8 小时左右开始发生转化,其转化分两个阶段进行。

在第一阶段初期液相中 MgO 浓度逐渐减小; B_2O_3 浓度也减小,但随后又增大, $x_{\text{B}_2\text{O}_3}/x_{\text{MgO}}$ 增大。到一定时间后液相中 MgO 和 B_2O_3 浓度以及 $x_{\text{B}_2\text{O}_3}/x_{\text{MgO}}$ 均保持一段时间相对的稳定,此时的液相组成与文献^[1]对 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系 25 °C 时相平衡研究中,三方硼镁石与章氏硼镁石的共饱点组成一致。该阶段所对应的固相,通过处理后化学分析得到其组成为 $W_{\text{MgO}}=11.78-12.74\%$; $W_{\text{B}_2\text{O}_3}=46.25-39.59\%$; $x_{\text{B}_2\text{O}_3}/x_{\text{MgO}}=2.273-1.80$,固相化学组成介于三方与章氏之间。经 X-ray 粉晶鉴定,既不含章氏也不含三方(暂时称为镁硼酸盐 I)。

大约 12 至 16 天之后,液相中 MgO 和 B_2O_3 浓度减小,而 $x_{\text{B}_2\text{O}_3}/x_{\text{MgO}}$ 增大,从而进入相转化的第二阶段。再经 13 天左右,便可达到相转化的第二次平衡。转化后的产物经处理进行化学分析得到它的组成为 $W_{\text{MgO}}=11.78-11.80\%$; $W_{\text{B}_2\text{O}_3}=40.84-40.88\%$; $x_{\text{B}_2\text{O}_3}/x_{\text{MgO}}=2.006-2.007$ 。经 X-ray 粉晶衍射和红外鉴定结果皆与文献^[9]报导的章氏一致。

由上述实验可以证明尼古拉耶夫等^[1]对 25 °C 时 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系的研究中三方硼镁石与章氏硼镁石的共饱和点实际是三方硼镁石向多水硼镁石发生相转化的一个中间点。

章氏和三方在纯水及盐溶液中的溶解平衡及相转化实验结果列于表 1、2 中。

2.2 盐类对章氏和三方溶解及相转化的影响

Рза-заде П. Ф. 等人研究得知 NaCl 的存在与否,竟然可以影响到同分异构体多水硼镁石

与库水硼镁石之间的相转化^[8]。我们也进行了盐类对章氏和三方溶解平衡及相转化的影响研究。

2.2.1 盐类对章氏溶解及相转化的影响

本文考察了章氏在 4.78%、9.15% NaCl;9.30% KCl; 12.01% Na₂SO₄ 溶液中的溶解和相转化。溶液中上述盐类的存在对章氏溶解均有增溶作用,同时上述盐类对相转化有一定的阻滞作用,随着盐浓度的增加相转化延迟。在这些盐溶液中的相转化规律与在纯水中的变化趋势类似,氯化钠阻滞作用较相同浓度硫酸钠大得多。盐湖中常见的钠盐的存在,并没有使章氏硼镁石转化成库水硼镁石。

表 1 章氏硼镁石在纯水及盐溶液中的溶解和相转化

溶液组成	W _{MgO} /%	W _{B₂O₃} /%	x _{B₂O₃} /x _{MgO} /mol	pH 值	溶解平衡 保持时间 t/d	转化考 察时间 t/d	相转化 最终产物
H ₂ O	0.143	0.495	2.01	9.00	5	34	多水硼镁石
NaCl							
4.78%	0.208	0.723	2.01		12	49	多水硼镁石
9.13%	0.234	0.813	2.01	8.67	52	52	章氏硼镁石
KCl							
9.30%	0.245	0.855	2.02	8.91	7	44	多水硼镁石
Na ₂ SO ₄							
12.01%	0.276	0.954	2.00	8.64	13	81	多水硼镁石
MgSO ₄							
2.96%	0.154	0.542	2.00	8.85	8	50	多水硼镁石
5.74%	0.183	0.626	1.98	8.46	16	48	多水硼镁石
9.26%	0.200	0.701	2.01	8.00	50	50	章氏硼镁石
26.54%	0.229	0.789	1.99	7.02	25	25	章氏硼镁石
MgCl ₂							
19.42%	0.133	0.578	2.01		37	37	章氏硼镁石

2.2.2 盐类对三方溶解及相转化的影响

我们进行了三方在 9.26%NaCl,0.74%KCl,11.80%Na₂SO₄,5.55%K₂SO₄ 以及饱和 Li₂SO₄ 溶液中的溶解及相转化。实验表明盐类对三方有增溶作用,与章氏不同的是以上各种盐并不能阻滞三方在水溶液中的相转化,转化规律类似三方在纯水中的变化。它们的转化产物,有的为章氏硼镁石,有的则为镁硼酸盐 I。分别考察了三方在 9.26%NaCl 和 12.01% Na₂SO₄ 溶液中,50、85 天的相变化。前者在第 4 天已经达到了相转化平衡,后者在第 35 天才达到相转化平衡,其最终产物均为章氏硼镁石。三方在 9.74%KCl 和 5.55% K₂SO₄ 溶液中,经 73、65 天得到的只是 x_{B₂O₃}/x_{MgO}为 2.71 和 2.67 的镁硼酸盐。

2.3 同离子盐类对章氏和三方溶解及相转化的影响

2.3.1 同离子盐类对章氏溶解及相转化的影响

我们分别考察了 $W_{MgSO_4}=2.96,5.96,7.62,9.26,16.85,21.76,26.54\%$ (饱和)及 $W_{MgCl_2}=3.20,8.41,19.36\%$ 溶液中章氏的溶解与相转化规律。章氏在以上溶液中达到溶解平衡所需时间较纯水长,溶解平衡持续的时间更长。只是相转化趋势与纯水中一致,较高浓度的氯化镁在水中 对章氏有脱水作用,能阻滞它向多水发生相转化,然而不能阻滞章氏向三方发生相转化^[6]。硫酸镁却能阻滞章氏的转化而达到共饱^[5]。

2.3.2 同离子盐类对三方溶解及相转化的影响

本研究分别考察了 $W_{MgSO_4}=9.72,10.04,23.14,26.41\%$ ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 饱和)以及 $W_{MgCl_2}=6.74,11.14,14.73,25.30,32.78,35.23\%$ ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 饱和)溶液中三方的溶解与相转化规律。随着同离子盐类浓度的增加,三方在溶液中溶解度减小,由于 $MgCl_2$ 的强吸水性,使三方在其水溶液中的溶解度降低较 $MgSO_4$ 多。同离子盐类浓度的增加,对三方的相转化的阻滞作用增强(见图 1)。

表 2 三方硼镁石在纯水及盐溶液中的溶解和相转化

溶液组成	W_{Mgo} /%	$W_{B_2O_3}$ /%	$x_{B_2O_3}/x_{Mgo}$ /mol	pH 值	溶解平衡 保持时间 t/d	转化考 察时间 t/d	相转化 最终产物
H ₂ O	0.370	1.930	3.02	7.56	约 0.33	69	章氏硼镁石
NaCl							
9.26%	0.286	1.710	3.46	7.66		50	章氏硼镁石
KCl							
9.74%	0.444	2.460	3.21	8.06		73	镁硼酸盐 I
Na ₂ SO ₄							
11.80%	0.437	2.944	3.90	7.81		85	章氏硼镁石
K ₂ SO ₄							
5.55%	0.587	3.593	3.54			75	镁硼酸盐 I
MgSO ₄							
9.72%	0.375	1.954	3.02		1	63	镁硼酸盐 I
10.04%	0.356	1.838	2.99	7.61	5	13	镁硼酸盐 I
23.14%	0.264	1.367	3.00	6.76	24	24	三方硼镁石
26.41%	0.230	1.182	2.96	6.52	85	85	三方硼镁石
MgCl ₂							
6.74%	0.256	1.330	3.01		2	52	多水硼镁石
14.73%	0.177	0.920	3.01	6.55	16	16	三方硼镁石
25.30%	0.112	0.582	2.99	6.19	57	57	三方硼镁石
32.78%	0.098	0.501	2.96	4.18	96	96	三方硼镁石
35.23%	0.103	0.524	2.96	3.78	78	78	三方硼镁石

2.4 pH 值对镁硼酸盐存在形式的影响

本研究在考察硼酸盐溶解转化最终变化产物的同时,测定了对应液相的 pH 值,他们分别列在表 1 和表 2 中。从所列的 pH 值和对应的镁硼酸盐的变化规律可以看出,随着 pH 值的增大,镁硼酸盐的存在形式依次为三方硼镁石、章氏硼镁石和多水硼镁石。即多水硼镁石易存在于偏碱性溶液中,章氏硼镁石适应存在于中性到弱碱性溶液之中,三方硼镁石则易与偏酸性溶液共存。这一变化规律正好与 Hи́ко́лаев A. B. 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系相图中发现的盐类存在关系相一致,即多水是由 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 碱性方向而生成的第一个硼酸盐,它们之间可共存,有共饱点。由 H_3BO_3 酸性方向而生成的第一个硼酸盐是三方,它可与 H_3BO_3 共存,有共饱和点,而章氏居于二者之间。

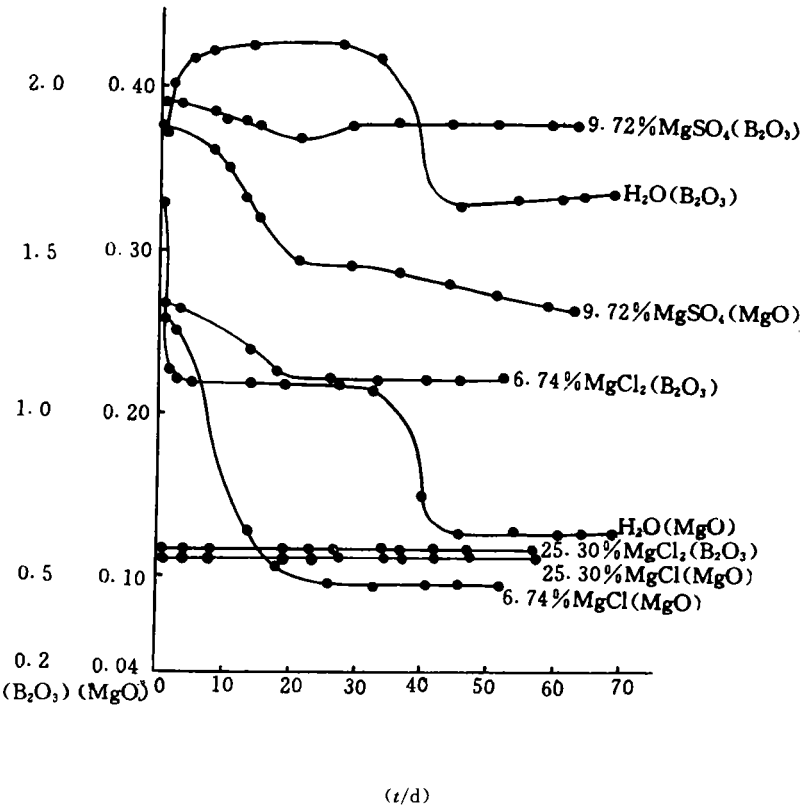


图 1 三方硼镁石在纯水及同离子盐溶液中的溶解和相转化

2.5 镁硼酸盐在不同类型盐湖卤水中的存在形式的预测

根据本文和我们以前研究的结果,可以认为多水易存在于碳酸盐型和硫酸钠亚型盐湖卤水的前期,卤水浓缩,卤水进入硫酸镁亚型阶段,卤水中硫酸镁浓度增大更有利于章氏的生成,但是不利于多聚硼酸镁—三方硼镁石的存在。卤水浓缩后期,当达到氯化物型卤水阶段,钠盐、

钾盐和硫酸盐的大量析出,卤水中硫酸镁趋向饱和,卤水中氯化镁浓度增大,有利于三方硼镁石的存在。进入水氯镁石饱和阶段,氯化镁对镁硼酸盐的脱水作用加强,因而卤水浓缩后期更利于多聚硼酸盐如三方硼镁石等六硼酸镁($\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=7.5, 6, 5\cdots$)或氯硼酸镁复盐的存在。

参 考 文 献

- [1] Николаев, А. В., Физико-химическое изучение природных боратов. 1947, Издат. АН СССР, М.—Л.
- [2] D'Ans, J. 等. Kali und Steinsalz, 1957(2): 121—137.
- [3] 宋彭生, 杜宪惠, 许恒存, 三元体系 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 25 C 相关系和溶液物化性质的研究, 科学通报, 1986(2): 106—110.
- [4] 宋彭生, 杜宪惠, 四元体系 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ 25 C 的研究, 科学通报, 1986(3): 209—213.
- [5] 宋彭生, 杜宪惠, 孙柏, 三元体系 $\text{MgB}_2\text{O}_7-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 25 C 的研究, 科学通报, 1987(19): 1491—1495.
- [6] 凌云, 陈敬清, 宋彭生, 某些镁硼酸盐的溶解转化及盐湖卤水次级体系 25 C 相关系的研究 (硕士论文), 青海西宁, 中科院青海盐湖研究所, 1987 年 4 月.
- [7] 杜宪惠, 宋彭生, 四元体系 $\text{MgB}_4\text{O}_7-\text{MgSO}_4-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 25 C 时相关系的研究, 盐湖研究, 1992(1): 9—15.
- [8] Раа—эде, П. Ф. 等, Азерб. Хим. Ж. 1966, вып. 2, 117—226.
- [9] 何法明, 刘世昌, 白崇庆等, 盐类矿物鉴定工作方法手册, 化学工业出版社, 1988.

Study on Solution and Phase Transformation of Some Magnesium Borates

Sun bai Song Pengsheng

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

Abstract

equilibrium studies on phase transformation for Hungtsaoite and Macalli—sterite were made is this word. The studies indicate first time that the transformation of Maccallistrite in water has two stages. And a conclusion is drawn that the eutonic point of Macallisterite with Hungtsaoitethe in the ternary system $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ at 25 C determined by Nikolaev A. B. actually is a stable intermediate point of the transformation from Macallisterite to Hung-

tasaoite in thermodynamics . The paper also reports the effect of the presence of some salts in solution and equilibrium of the phase transformation process and results.

Keywords Hungtasaoite, Macallisterite, Solution, Phase transformation.

征稿启事

为迎接 21 世纪的到来,回顾 20 世纪中国盐湖科学技术的成果与进步,满怀信心地展望 21 世纪盐湖事业的创新与发展,本刊拟于 2000 年首期专刊发表国内专家学者关于盐湖科学和工程技术的综述、评论和专题论文。向广大盐湖工作者提供盐湖基础研究、工艺技术及资源开发的最新前沿信息和动态,推动中西部科技兴国战略的实施,推动盐湖科学的全面持续发展。特别在新工艺、新技术的工程化和产业化方面迈出巨大而坚实的步伐,利用盐湖资源为我国的经济建设做出更突出和更具特色的贡献。

初步拟定以下论文选题范围:

1. 中国盐湖可持续发展战略。
2. 中国盐湖地球化学展望。
3. 盐湖溶液化学的前沿与创新。
4. 盐湖无机盐化工的发展趋势。
5. 盐湖钾肥资源的综合开发。
6. 盐湖资源的开发和高值化综合利用。
7. 盐湖资源开发中工程化问题。
8. 盐湖资源环境的利用与保护。
9. 盐湖同位素地球化学的发展与进步。
10. 盐湖材料化学的进展。
11. 盐湖盐田自动监测系统的应用与发展。
12. 盐湖硼酸盐物理化学。
13. 盐湖盐田技术的现状与发展。
14. 盐湖镁资源综合利用。
15. 盐湖水盐体系的发展与进步。

请您在第 15 题范围内撰稿。此外,作者也可围绕盐湖科学自拟选题撰稿。为保证期刊按时出版,来稿截止时间 1999 年 10 月 30 日。请于 5 月 31 日前来函或电话通知本编辑部您的选题情况,以备版面。来函请寄:青海省西宁市新宁路 18 号中国科学院青海盐湖研究所<盐湖研究>编辑部收,联系电话:(0971)6101683。

<盐湖研究>编辑部