

MgO·3B₂O₃-18%MgSO₄-H₂O 过饱和溶液析出固相组成和机理研究*

闫长领^{1,2} 卢雁^{1,2} 周建国¹¹ 河南师范大学化学与环境科学学院, 河南 新乡 453007; ² 兰州大学化学化工学院, 兰州 730000

摘要 针对青藏高原盐湖卤水析盐过程的特点, 模拟合成 MgO·3B₂O₃-18%MgSO₄-H₂O 过饱和溶液, 在 150 °C 水热条件下对析出固相进行研究. 用化学分析方法、X 射线衍射、红外光谱进行物相鉴定. 提出了可能的结晶反应机理, 分析了水热温度对析出物相的影响及 MgSO₄ 对硼酸镁盐的盐溶效应随水热温度的变化.

关键词: 水热温度, 过饱和溶液, 硼酸镁盐, 结晶机理

中图分类号: O643.1

卤水富含硼、锂是我国青藏高原盐湖资源的特点. 卤水在蒸发浓缩后期, 钾盐和钠盐几乎全部析出, 硼、锂一般并不以固体盐形式析出, 而是富存于浓缩卤水中. 浓缩卤水可看成为 Li⁺、Mg²⁺/Cl⁻、SO₄²⁻、borate-H₂O 盐湖卤水体系, 盐卤中的硼酸盐是以四硼酸镁“综合统计”形式存在^[1]. 为了探索不同水合硼酸镁盐的形成条件, 高世扬等^[2-3]在常温常压下模拟合成了硼酸镁在 MgSO₄-H₂O 中的过饱和溶液, 跟踪动力学过程研究盐湖卤水中 MgSO₄ 对析出硼酸镁盐物相组成的影响.

我们曾对 120 °C 水热条件下该体系过饱和溶液析出固相进行了研究^[4-5]. 为探讨水热温度对 MgO·3B₂O₃-18%MgSO₄-H₂O 过饱和溶液析出固相的影响, 在不同水热温度下对该过饱和溶液析出固相过程进行跟踪, 发现 150 °C 水热条件下析出固相有其特殊性, 得到了一些新的有意义的结果.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

MgSO₄·7H₂O 和 H₃BO₃ (A.R., 河南省焦作市化工三厂), 有溶解活性的 MgO 用碱式碳酸镁 [Mg(OH)₂·4MgCO₃·6H₂O (A.R., 天津市博迪化工有限公司)] 在 650 °C 下灼烧 3 h 制得, 所用水为二次蒸馏水.

Perkin-Elmer 683 红外光谱仪, KBr 压片. D8ADVANCE (BRUKER, axs, Cu 靶) X 射线衍射仪.

1.2 实验过程及物相分析

称取 255.5 g MgSO₄·7H₂O 放入烧杯中, 加入 369.4 g 水将烧杯置于可控温磁力搅拌器上在 40 °C 下搅拌, 使 MgSO₄·7H₂O 溶解后, 加入 60.50 g H₃BO₃, 再分次加入 6.560 g 活性 MgO, 搅拌直至溶解完全, 趁热用 4# 砂芯漏斗过滤. 取定量滤液于不锈钢高压反应釜中, 使其填充度为 60%, 密封后放入 150 °C 恒温箱. 在 0~7 天期间每隔一天取一个样, 以后每周取一个样 (一个反应釜为一个样).

水热实验后从烘箱中取出反应釜, 冷却、过滤, 用乙醇水溶液 (体积比 1:1) 洗涤固相至无 SO₄²⁻ (用 BaCl₂ 检验, 发现 6 天以后的样品经多次处理后其溶液仍使 BaCl₂ 溶液变混浊, 故继续下面的实验), 然后依次用无水乙醇和无水乙醚各洗涤二次, 于室温下放置一天使之松散, 转入真空干燥箱中, 在低于 40 °C 下干燥至恒重. 干燥恒重后的固相用文献 [6] 中的方法进行化学分析, 以铬黑 T 作指示剂, 用 EDTA 络合滴定镁; 加入甘露醇用 NaOH 滴定硼; 用 X 射线粉末衍射仪、FT-IR 光谱仪进行物相鉴定.

2 结果与讨论

2.1 析出固相的组成、结构

固相化学分析结果 (表 1) (从第 6 天开始有水合硫酸镁析出, 未做化学分析) 表明, 在水热合成 1~5 天内析出固相化学组成没有明显变化, MgO、B₂O₃ 和 H₂O 的摩尔比为 2:1:1, 与硼镁石中的理论值相符.

图 1 为样品的 XRD 图. 由图 1 知前 5 天内析出

表 1 固相化学组成

Table 1 Chemical composition of solid phases

t/d	Composition(w)			Molar ratio
	MgO	B ₂ O ₃	H ₂ O	n(MgO):n(B ₂ O ₃):n(H ₂ O)
1	0.4698	0.4240	0.1062	1.914:1:0.969
2	0.4762	0.4223	0.1015	1.943:1:0.927
3	0.4788	0.4251	0.0961	1.944:1:0.874
4	0.4774	0.4230	0.0996	1.948:1:0.878
5	0.4746	0.4192	0.1062	1.956:1:0.980

w: mass fraction

固相的衍射图基本相同,与标准卡片 71-0725 相符,固相应是硼镁石(Szaibelyite).第 6 天之后开始有杂质出现,并且硼镁石的衍射峰逐渐变弱,至 35 天时已基本消失,完全变为另外一种物质的衍射峰,该物质的衍射图与标准卡片 70-2156(C)相符,说明其为一水合硫酸镁,化学式为 MgSO₄·H₂O.从第 6 天的衍射峰可以看出,第 6 天的固相除硼镁石和 MgSO₄·H₂O 外,另一种物质是含量较少的 MgSO₄·1.25H₂O (* 是其一条特征峰,且没有 \$ 峰,其余与 MgSO₄·H₂O 的重合),在 21 天时其含量更少,35 天时完全消失.

图 2 为样品的 FT-IR 光谱图.根据文献^[7-9],特征吸收峰归属如下:3562 cm⁻¹, 3392 cm⁻¹ 和 3195 cm⁻¹ 处为 O—H 键的伸缩振动,1648 cm⁻¹ 处为 H—O—H 键的弯曲振动.前 5 天的 FT-IR 光谱图基本相同,1458 cm⁻¹ 和 1379 cm⁻¹ 处为三配位硼氧键 (B₍₃₎—O) 的反对称伸缩振动;1205 cm⁻¹ 处为 B—O—H 键的面弯曲振动,1045 cm⁻¹, 967 cm⁻¹ 和 919 cm⁻¹ 处为三配位硼氧键(B₍₃₎—O)的对称伸缩振动;713 cm⁻¹ 和 626 cm⁻¹ 处为三配位硼氧键(B₍₃₎—O)的面外弯曲振动.第 6 天的光谱图开始有所变化,21 天、35 天时出现明显变化,说明一水合硫酸镁的含量增大,1119

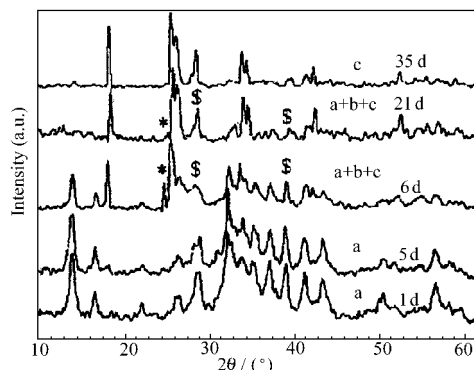


图 1 不同时间固相的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of separated solid phases at different times

a: szaibelyite; b=c+*; MgSO₄·1.25H₂O; c: MgSO₄·H₂O

*, \$: the peak marked

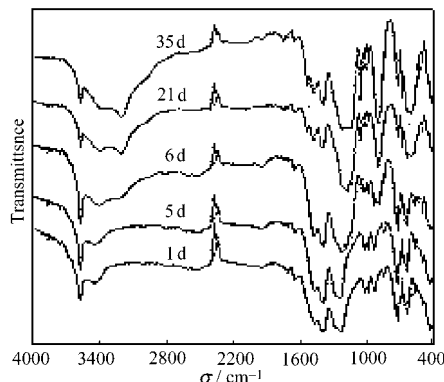


图 2 不同时间固相的红外光谱图

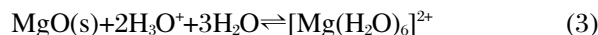
Fig.2 IR patterns of separated solid phases at different times

cm⁻¹ 和 640 cm⁻¹ 处为 SO₄²⁻ 的伸缩振动.

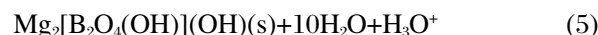
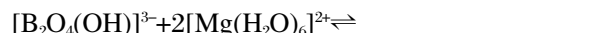
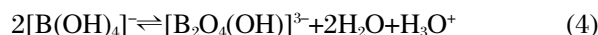
综合上述结果得知,前 5 天的固相产物基本上是比较纯净的硼镁石,6 天后开始有水合硫酸镁析出,固相为混合物,并且硼镁石逐渐溶解,中间产物是 MgSO₄·1.25H₂O,最终产物是 MgSO₄·H₂O,这与 120 °C 水热条件下该体系整个反应过程只析出硼镁石有明显不同.

2.2 硼镁石的水热合成机理

硼酸盐水溶液中有与固体硼酸盐中相同的聚合硼氧配阴离子^[9],多种硼氧配阴离子之间存在着分布平衡^[9].因此,水热条件下硼酸盐水溶液中可能亦存在多种硼氧配阴离子的平衡分布,此平衡体系中存在双三角形[B₂O₄(OH)]³⁻离子.然而在水热条件下,该离子可能有较大的浓度,易使硼镁石达到饱和而析出.高世扬等^[1-3]在低温常压下对各种硼酸盐的反应机理已有报道.在水热条件下, MgSO₄·7H₂O、H₃BO₃ 和 MgO 溶于水的过程可能发生下列反应:



当 H₃BO₃ 浓度较高时, [B(OH)₄]⁻ 可能进一步缩聚成不同的硼氧配阴离子.硼镁石中存在 [B₂O₄(OH)]³⁻ 结构单元,据此推测水热条件下硼镁石的结晶过程可能为:



2.3 水热温度对析出固相的影响

将该体系在 150 °C 和 120 °C 水热条件下的反应过程^[9]进行比较可以发现,在其它条件相同时,150 °C 水热条件下固相析出的反应具有以下特点:一是

析出的产物在反应初期与 120 °C 时析出的物质相同, 但析出固相的时间提前; 二是在反应后期析出一种新物相, 一水合硫酸镁, 并随反应时间的延长最初析出的硼镁石逐渐溶解。

出现上述第一种情况的原因可能是, 温度的升高使得生成硼镁石的反应速率变大, 从而使硼镁石较早析出; 出现第二种情况可能是硼镁石在 150 °C 时溶解度增大, 溶液中镁离子浓度较大, 对一水合硫酸镁的盐析效应增强, 生成硫酸镁的反应能够发生, 一水合硫酸镁析出。随着一水合硫酸镁从溶液中逐渐析出, 溶液中镁离子浓度减小, 使得硼镁石的溶解平衡遭到破坏, 向溶解方向移动。同时随硼镁石逐渐溶解, 溶液中镁离子浓度增大, 对硫酸镁的盐析作用增强, 反过来又可促使一水合硫酸镁析出。另外, 温度升高硫酸镁对硼镁石的盐溶效应增强^[9], 也可促使硼镁石的溶解。

总之, 上述现象的产生是温度升高导致反应速率增大, 硼镁石溶解度及其盐析效应和硫酸镁盐溶效应增强等共同作用的结果。

3 结论

$\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ -18% $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 过饱和溶液, 在 150 °C 水热条件下反应, 析出固相通过化学分析、X 射线衍射和红外光谱鉴定表明, 在不同的反应阶段析出不同的固相。硼镁石存在于反应初期, 在反应中期则有少量 $\text{MgSO}_4 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ 出现, 最终产物是 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 说明水热温度对该过饱和溶液析出固

相的组成及反应过程有较大影响。

References

- 1 Ma, Y. T.; Xia, S. P.; Gao, S. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, **17** (11):1021 [马玉涛, 夏树屏, 高世扬, 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, **17**(11):1021]
- 2 Ma, Y. T.; Xia, S. P.; Gao, S. Y. *Chm. J. Chin. Univ.*, **2002**, **23**(1): 18 [马玉涛, 夏树屏, 高世扬, 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2002**, **23**(1):18]
- 3 Ma, Y. T.; Xia, S. P.; Gao, S. Y. *Chemical Research and Application*, **2001**, **13**(6):636 [马玉涛, 夏树屏, 高世扬, 化学研究与应用(*Huaxue Yanjiu yu Yingyong*), **2001**, **13**(6):636]
- 4 Zhou, J. G.; Yan, C. L.; Lu, Y.; Gao, S. Y.; Xia, S. P. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2003**, **19**(12):1335 [周建国, 闫长领, 卢雁, 高世扬, 夏树屏. 无机化学学报(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2003**, **19** (12), 1335]
- 5 Zhou, J. G.; Yan, C. L.; Lu, Y.; Gao, S. Y.; Xia, S. P. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(3):306 [周建国, 闫长领, 卢雁, 高世扬, 夏树屏. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**(3):306]
- 6 Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences. *Analysis methods of salts and brine*. Beijing: Science Press, 1988: 55, 289 [中国科学院青海盐湖研究所, 卤水和盐的分析方法. 北京: 科学出版社, 1988:55, 289]
- 7 Li, W.; Gao, S. Y.; Xia, S. P. *J. Salt Lake Science*, **1996**, **4**(3~4): 43 [李武, 高世扬, 夏树屏. 盐湖研究(*Yanhu Yanjiu*), **1996**, **4** (3~4):43]
- 8 Jia, Y. Z.; Gao, S. Y.; Li, J. *Spectrochimica Acta*, **2000**, **Part A56**:1291
- 9 Li, W.; Li, J.; Li, B. *J. Salt Lake Science*, **1996**, **4** (2):18 [李武, 李军, 李冰. 盐湖研究(*Yanhu Yanjiu*), **1996**, **4**(2):18]
- 10 Song, P. S.; Du, X. H.; Sun, B. *Chin. Sci. Bull.*, **1987**, **19**:1492 [宋彭生, 杜宪惠, 孙柏. 科学通报(*Kexue Tongbao*), **1987**, **19**: 1492]

Study on the Composition and Mechanism of Precipitated Solid Phases from $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ -18% $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Supersaturated Solution *

YAN, Chang -Ling^{1,2} LU, Yan^{1,2} ZHOU, Jian-Guo¹

(¹College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxing Henan 453007;

²Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract The supersaturated solution of $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ -18% $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was prepared and reacted under hydrothermal conditions at 150 °C. The solid phases precipitated from the supersaturated solution at different times were identified by chemical analysis, XRD, FT-IR. The results show that the reaction process is unique. The precipitated solid phases of 1 to 5 days were mainly szaibelyite and they gradually dissolved with reaction proceeded. At the same time new solid phases also appeared which composed of $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgSO}_4 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$. The latter was an intermediate with less amount. The former was final product. Based on these results the crystallization mechanism of szaibelyite under the hydrothermal conditions and discussed the effects of hydrothermal temperature on the composition of precipitated solid phases was proposed.

Keywords: Hydrothermal temperature, Supersaturated solution, Mg-borate, Crystallization mechanism

Received: January 21, 2005; Revised: April 5, 2005. Correspondent: LU, Yan(E-mail: yanlu2001@sohu.com; Tel: 13603731736).

*The Project Supported by NSFC(20271051)