

研究简报

钠硼解石在水中的溶解及相转化研究

陈若愚^{1,2} 夏树屏² 冯守华³ 高世扬^{1,2,*}¹ 兰州大学化学系, 兰州 710000; ² 中科院盐湖研究所西安二部, 西安 710043³ 吉林大学化学系无机水热合成实验室, 吉林 130023

关键词: 钠硼解石 溶解 相转化

分类号: O642.4 O613.8

钠硼解石($\text{NaCa}[\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)是青藏高原盐湖中的重要工业硼酸盐矿物, 俄罗斯学者对该矿物与各种酸(H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_3PO_4 和 HAC)和碱(NaHCO_3)的反应过程及其机理进行过研究^[1,2]。对钠硼解石的热行为也有过报道^[3,4]。至今对钠硼解石在水中较大温度范围内的溶解行为了解甚少。

我们系统地研究了钠硼解石在水中 10℃-240℃ 的溶解过程和相转化, 获得一些新结果。这对盐湖中硼的分布, 硼酸盐的形成和开发利用具有重要意义。

1 实验部分

1.1 样品

实验用钠硼解石是从小柴旦盐湖中采集、纯化处理, 化学分析方法见前文^[5]。

1.2 实验方法

在 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0℃ 恒温条件的实验方法参见文献^[5]。

称取 1.0 g 钠硼解石放到盛有 50.0 mL 水的碘量瓶中, 分别放置在 40.0, 50.0, 60.0, 65.0, 68.0 和 71.0℃ 的恒温水浴中, 不时摇动, 直到液-固相达到平衡。将 1.0 g 钠硼解石和 50.0 mL 水加入到带有回馏装置的三颈瓶中, 分别在 75.0℃ 和 93℃ (西宁 580 mmHg 大气压下的沸点) 的加热套上恒温达到平衡。

120℃ 和 240℃ 的实验则是将 0.5 g 钠硼解石和 25.0 mL 水放入高压反应釜(约 40 mL)内, 在 120℃ 和 240℃ ($\pm 1^\circ\text{C}$) 恒温取出, 自然冷却, 进行液固分离, 液样和固样取样进行化学分析。X-射线粉晶衍射(Rigaku D/MAX-2400, Ni-滤波, Cu 靶)和红外光谱(Nicolet 170SX FTIR, KBr 压片)进行物相鉴定。

收稿日期: 1997-10-25。 收修改稿日期: 1998-03-08。

国家自然科学基金资助课题(No. 29671032)。

* 通讯联系人。通讯联系地址: 西安市, 西影路 6 号。

第一作者: 陈若愚, 男, 31 岁, 博士研究生, 研究方向: 硼酸盐化学。

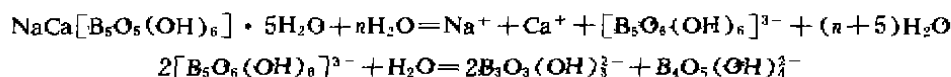
(23) 125-127
P578.93

2 结果和讨论

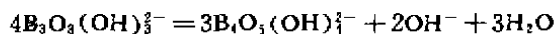
不同温度平衡固相中的 B_2O_3/CaO (摩尔比) 与温度的关系绘于图 1。

2.1 钠硼解石在水中的同步溶解

钠硼解石分别在 10, 15, 20, 25, 30 和 35 °C 时溶解实验的结果表明, 液相中 Na^+ 和 Ca^{2+} 在溶解开始至平衡的整个过程中的任一时刻浓度均相同。说明二者以相同的溶解速率, 相同的摩尔比进入溶液。中间取样的固相和平衡固相的化学分析结果和固相鉴定都是钠硼解石 (图 1 中的 AB 段)。溶液 pH 值在开始溶解的 1 分钟迅速达到 9.5, 直至平衡, pH 值保持不变。根据溶液中不同 pH 下硼氧配阴离子的存在形式的研究结果^[6], 可以认为钠硼解石溶解在水中会发生如下反应:



同时也可能存在如下缓冲反应, 从而使溶液在整个溶解过程中 pH 值保持恒定:



2.2 钠硼解石在水中的不同步溶解

钠硼解石在 40-93 °C 温度范围内水中溶解过程的研究表明, 固相出现如下三个相变过程。

(1) 在 40 °C 时, $NaCa[B_5O_6(OH)_6] \cdot 5H_2O$ 脱水形成 $NaCa[B_5O_6(OH)_6] \cdot H_2O$, 脱水后的产物在 50-65 °C 温度范围稳定存在, 如图 1 中的 BC 段所示。

(2) 在 68 °C, $NaCa[B_5O_6(OH)_6] \cdot H_2O$ 转化成为无定形固相, 该固相在 68-71 °C 温度范围稳定存在, 如图 1 中的 CD 段所示。

(3) 在 71 °C, 无定形固相转化为 $Ca[B_5O_6(OH)_6] \cdot 2H_2O$ 。该固相随温度升高, 晶形不断完善, 如图 1 中的 DE 段所示。

在脱水过程中, 由于钠硼解石的结晶水都是与钠和钙以不同的形式配位^[7], 温度升高配位水脱失对 B-O 骨架影响甚小, 因而 $[B_5O_6(OH)_6]^{3-}$ 可以在 15-65 °C 温度范围内稳定存在。第二个相转化过程显然是由于 B-O 骨架被破坏的结果。第三个相转化的 XRD 和 IR 结果表明 71 °C 以后的固相是白硼钙石。但是, 在 71 °C 和 75 °C 时固相中的 B_2O_3/CaO 比值并不符合白硼钙石 ($4CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 7H_2O$) 中 B_2O_3/CaO 的比值 1.25, 这表明在重排过程中, 首先形成的是 $[B_5O_6(OH)_6]^{3-}$ 硼氧骨架, 随后钙离子才进入骨架。

2.3 白硼钙石从高温水溶液中结晶析出

从 120 至 240 °C, 钠硼解石在水中的溶解结果表明, 溶解分如下几个阶段进行: (1) 在不同步溶解过程中, 硼氧配阴离子未被破坏。(2) 无定形固相的形成。(3) 无定形固相转化形成白硼钙石。(4) 白硼钙石从溶液中结晶析出。

温度升至 120 °C 时的固、液化学分析结果可以明显地说明, 从溶液中结晶析出白硼钙石的

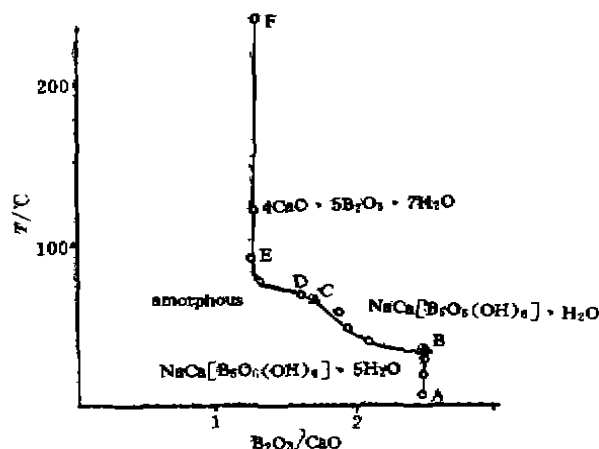


图 1 固相中的 B_2O_3/CaO 随温度的变化

Fig. 1 Relation of B_2O_3/CaO of solid phase vs temperature

过程, B_2O_3 -CaO- H_2O 体系从 200 到 400 °C 时的研究结果中并未发现有白硼钙石固相存在^[6]。

参 考 文 献

- [1] Imamudinova V. M. *Zh. Prikl. Khim.*, 1987, 20(8), 3593.
- [2] Zdanovskii A. B. *Zh. Prikl. Khim.*, 1981, 40(12), 2659.
- [3] Hutriyet Ersahan, Mehmet T. *Thermochimica Acta*, 1995, 250, 1255.
- [4] Stoch L., Wacławska I. *J. Therm. Anal.*, 1990, 38(6), 2045.
- [5] CHENG Ruo-Yu(陈若愚), XIA Shu-Ping(夏树屏), GAO Shi-Yang(高世扬) *Kuangwu Xuebao(Chinese J. Mineral)*, 13(1), 52.
- [6] Michail G. Valyashko *Jena, Rev.* 1989, 14(1), 3.
- [7] Subrata G., Cheng Wang *Am. Mineralogist*, 1978, 63(1-2), 160.
- [8] Hart P. B., Brown C. S. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1962, 24, 1057.

STUDY ON DISSOLUTION AND TRANSFORMATION OF ULEXITE IN WATER

CHENG Ruo-Yu^{1,2} XIA Shu-Ping² FENG Shou-Hua³ GAO Shi-Yang^{1,2}

^{(1)Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000;}

^{(2)Xi'an Branch, Institute of Salt Lake, Academia Sinica, Xi'an 710043;}

^(3)Key Laboratory of Hydrothermal Inorganic Synthesis, Jilin University, Changchun 130023)

The dissolution of ulexite in water has been studied. The results showed that there exists congruent dissolution, incongruent dissolution phase transformation and crystallization during dissolution of ulexite in temperature range of 10 °C to 240 °C.

Keywords: borate ulexite dissolution phase transformation