

盐湖卤水体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$, borate— H_2O 的研究

孙 柏 宋彭生 杜宪惠

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 本文总结了作者对盐卤硼酸盐体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 研究的结果, 对该体系涉及的硼酸盐的合成、鉴定和性质进行了研究, 并对这些盐在纯水及一些盐溶液中的存在形式进行了初步探索. 完成了该体系所包含的一些次级体系的相平衡及溶液物化性质的研究. 提出了一种镁硼酸盐 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 的新合成方法. 首次发现三方硼镁石在水中的相转化是分两个阶段进行, 从而证明了尼古拉耶夫在 25°C $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系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相转化的一个动力学的平衡点, 热力学的介稳点的观点.

前 言

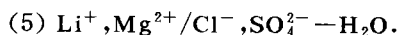
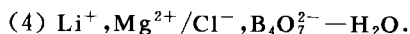
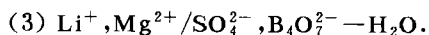
在我国青藏高原上, 分布着大小盐湖, 这些盐湖卤水以富含硼锂而闻名于世. 在卤水蒸发浓缩后期, 钠盐和钾盐几乎全部析出, 但硼、锂却不以固相析出, 从而导致卤水中硼、锂的高度富集, 卤水组成实际变成 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$, borate— H_2O . 由于不同季节盐湖卤水的淡水补给程度和水分蒸发量的不同, 硼浓度和其他共存盐类的种类或浓度改变时, 该体系的‘borate’(硼酸盐)可以不同的形式存在. 因此研究这一复杂体系的相平衡和溶液的物化性质, 对于认识我国这一盐湖特有的卤水在蒸发浓缩过程中的行为、盐湖的演化过程、盐湖矿物形成条件、以及制定卤水综合利用方案, 都有十分重要的意义.

纵观世界水盐体系相平衡的研究历史, 存在有三大水盐体系: (1) 海水体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$; (2) 碳酸盐体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{HCO}_3^-, (\text{CO}_3^{2-}), (\text{BO}_2^-)-\text{H}_2\text{O}$; (3) 硝石体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$. 人们对它们已经开展了近百年的研究, 而今, 具有我国资源特色的“盐湖卤水体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$, borate— H_2O ”可望成为人类化学史上具有重要学术和实际意义的第四大水盐体系.

研究内容

通过初步的研究得知, 在较广泛的卤水浓度范围内, 卤水的硼是以 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ —四硼酸根的“综合统计”形式存在的^[15]. 我们首先研究了 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的相平衡关系. 在该体系中包括有三个四元交互次级体系和两个同离子次级四元体系:

(1) $\text{Li}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$.



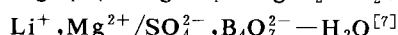
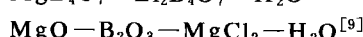
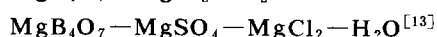
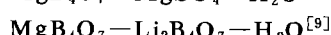
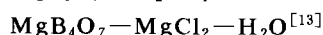
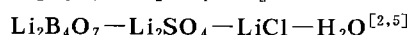
以及九个三元体系: (1) $\text{Li}^{+}/\text{Cl}^{-}, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 、(2) $\text{Li}^{+}/\text{Cl}^{-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 、(3) $\text{Li}^{+}/\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 、(4) $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^{-}, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 、(5) $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^{-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 、(6) $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 、(7) $\text{Li}^{+}, \text{Mg}^{2+}/\text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 、(8) $\text{Li}^{+}, \text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 、(9) $\text{Li}^{+}, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^{-} - \text{H}_2\text{O}$.

鉴于此,我们积极开展了这方面的研究工作. 我们的研究工作情况可以概括如下:

1 实验方法

体系的研究是采用等温溶解平衡法进行. 在硬质玻璃平衡管中进行溶解平衡的测定. 恒温水浴温度波动小于 $\pm 0.03^{\circ}\text{C}$, 以4号磨砂过滤头汲取澄清的溶液进行化学分析, 以液相化学组成不变为达到平衡的标志, 平衡固相以湿渣法确定, 某些样品以X-射线分析进行复证. $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 25 $^{\circ}\text{C}$ 在水中溶解时, 由于它的不相称溶解性, 经一周强烈搅拌后会向 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (Inderite, 多水硼镁石) 转化^[4]. 但当溶液中某些盐存在且达到一定浓度时, 可以阻滞这种转化^[4,9]. 化学分析方法和溶液性质的测定方法如文献^[1]所述.

2 完成了下列九个三元或四元体系 25 $^{\circ}\text{C}$ 相平衡和溶液物化性质研究



3 在研究工作中对多组份盐溶液的密度、粘度、折光率、电导率、pH 值进行了测定和研究. 我们发现多组份盐溶液的折光率与溶液的组成可用简明的方程式表示^[1]. 计算结果精确度极高. 在电解质溶液组成一性质研究上有所开拓.

4 完成了 $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{BO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (章氏硼镁石), $\text{MgB}_6\text{O}_{10} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (三方硼镁石), $\text{MgB}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (多水硼镁石 Inderite), $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (库水硼镁石 Kurnakovite) 等的合成鉴定和性质研究. 找到了简便的实验室合成上述硼酸盐的方法, 并对合成得到的硼酸盐进行了X-射线粉晶衍射、红外吸收光谱、差热和热重等测定, 晶体油浸法显微镜下观测等研究和测定, 并为以下的研究提供了所需原料.

5 实验中拟定了一种镁硼酸盐 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ 新的合成方法. 较文献中报导的合成方法简便快捷, 且合成物组成接近理论值. 但红外吸收光谱与文献报导大不相同, 其原因有可能同 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 一样有多水硼镁石与库水硼镁石两种同分异构体. 因晶体太细碎, 目前尚未进行其晶体结构测定和研究, 但却对它的热熔、生成热等进行了研究^[14].

6 进行了章氏硼镁石、三方硼镁石以及十七水二元六硼酸镁 ($\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$) 等的溶解转化研究, 提出了“溶解介稳平衡”的概念^[9].

获得的某些研究结果

通过对 $\text{Li}^{+}, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^{-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 硼酸盐体系的多个次级体系相关系和物化性

质以及溶解平衡与相转化的研究,从中可以得到如下的一些初步结论:

1 四硼酸锂在水以及盐溶液中的存在形式:

25℃时四硼酸锂是以三水合物— $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在.具有强水化性的 LiCl 并不能使在 150℃才能变成二水合物的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,在溶液中发生脱水, Li_2SO_4 也不能使 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 发生脱水.

2 四硼酸锂在体系中的相行为:

不论在同离子体系 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — Li_2SO_4 — LiCl — H_2O 中,还是在交互体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ — H_2O 中 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在体系中均不形成复盐,也不形成固溶体.

3 Li_2SO_4 和 LiCl 的盐析作用与 MgSO_4 的盐溶作用:

在 LiCl 溶液中 LiCl 对 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的盐析作用主要来自高度水化的 Li^+ 离子对水的争夺,从而表现出一种与 LiCl 浓度成正比的盐析关系.但是在 Li_2SO_4 溶液中由于能够形成离子对 $\text{Li}_2\text{SO}_4^0, \text{LiHSO}_4^0, \text{LiSO}_4^-$,所以溶液中 Li^+ 离子对水的争夺显然要比 LiCl 弱的多,同时溶液中 SO_4^{2-} 的构型比 Cl^- 复杂,溶液中溶质间的相互作用也比较复杂,因此溶液中 Li_2SO_4 对 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的盐析关系不是简单的线性关系. Li_2SO_4 对具有同离子的盐 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 或 MgSO_4 皆有盐析作用,而对不具有同离子的盐 MgB_4O_7 则有增溶作用.

4 硼酸镁在纯水以及盐溶液中的溶解及相转化:

4.1 四硼酸镁— $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (章氏硼镁石)

在 MgO — B_2O_3 — H_2O 25℃体系中章氏硼镁石— $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 是一种不相称溶解固相.在纯水中溶解后经一周的强烈的搅拌会向 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (多水硼镁石, Inderite) 转化. $\text{NaCl}, \text{KCl}, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4$ 等盐类对它的溶解均有增溶作用,对其向多水硼镁石的相转变有一定的阻滞作用,随着上述盐浓度的增加相转化延迟.有趣的是氯化钠的阻滞作用较同浓度的硫酸钠大得多.

4.2 六硼酸镁— $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{17} \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (三方硼镁石)

我们首次发现三方硼镁石在水中的相转化是分两个阶段进行,从而证明尼古拉耶夫^[16]对 MgO — B_2O_3 — H_2O 25℃体系的研究中阐述的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相转化的一个动力学的平衡点,热力学的介稳点,即此点对应的溶液处于介稳平衡态的观点.

4.3 在我们研究的体系^{[6],[8]}中,发现高浓度 MgCl_2 存在的区域里 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 相转变,使得在 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ — H_2O 体系内无法描述 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 完整的相区.

5 同离子盐对镁硼酸盐的溶解及转化的影响

当溶液中有相同离子的 MgSO_4 存在且达到一定浓度时,可以阻滞章氏硼镁石向多水硼镁石的转化. MgCl_2 与 MgSO_4 对章氏硼镁石向多水硼镁石的转化具有相同的阻滞作用,这可能是同离子效应在起作用.但是,由于 MgCl_2 的强吸水性却又促使章氏硼镁石向三方硼镁石发生相转化.而净作用则表现为在 MgCl_2 溶液中,章氏硼镁石不发生转化.

今后的研究工作

由于平衡固相的硼氧酸根与溶液中的并不完全一致,要想在复杂的 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ — H_2O 体系组成下,同时研究硼酸盐在溶液中的存在形式和固相的种类,单靠经典的实验方法是不可能完成的.必须借助于其它先进的物理分析法来鉴别溶液中硼氧酸根的

存在形式. 我们将在今后的研究工作中进行探索, 继续开展包含多水硼镁石、三方硼镁石在内的复杂体系相平衡和溶液物化性质的研究. 配合硼酸盐在溶液中存在形式研究, 探讨在各种硼浓度和共存盐浓度范围内硼酸盐平衡固相种类与存在形式的关系. 设法构筑整个盐湖卤水体系的平衡相图. 在以上研究基础上, 更深入地研究盐湖卤水中硼酸演变成硼酸盐的物理化学过程.

参 考 文 献

- [1] 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℃相关性和溶液物化性质的研究, 科学通报, 1983, 2: 106—110.
- [2] 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℃相关性和溶液物化性质的研究, 科学通报, 1986, 3: 209—213.
- [3] 宋彭生, 杜宪惠, 孙柏, 三元体系 $\text{MgB}_4\text{O}_7-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 25℃的研究, 科学通报, 1987, 19: 1491—1495.
- [4] 宋彭生, 杜宪惠, 许恒存, Phase Equilibrium and Properties of the Saturated Solutions in the Ternary System $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ at 25℃, Kexue Tongbao, 1985, 29(8): 1072—1076.
- [5] 宋彭生, 杜宪惠, Phase Equilibrium and Properties of the Saturated Solutions in the Quaternary System $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ at 25℃, Kexue Tongbao, 1987, 31(19): 1338—1343.
- [6] 宋彭生, 杜宪惠, 孙柏, Study on the Ternary System $\text{MgB}_4\text{O}_7-\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ at 25℃ Kexue Tongbao, 1988, 33(23): 1971—1973.
- [7] 宋彭生, 傅宏安, 四元交互体系 $\text{Li, Mg/SO}_4, \text{B}_4\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$ 25℃溶解度和溶液物化性质的研究, 无机化学学报, 1991, 7(3): 344—348.
- [8] 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℃相关性和溶液物化性质的研究, 青海化工, 1983, 1: 3—11.
- [9] 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℃相关性的研究(硕士论文), 盐湖研究所, 1987.
- [10] 宋彭生, 杜宪惠, 四元体系 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 25℃的研究, 中国化学会第二届年会论文摘要汇集(中册), D-1, 屯溪, 1983.
- [11] 孙柏, 宋彭生, 杜宪惠, 某些镁硼酸盐溶解及相转化的研究, 第七届全国相图学术会议会议论文集, 1993, 上海, 150—153 页.
- [12] 宋彭生, 浓盐溶液中硼酸盐的相化学与溶液化学, 盐湖科技资料, 1978, 1~2: 55~73.
- [13] 杜宪惠, 宋彭生, 四元体系 $\text{Mg/B}_4\text{O}_7, \text{SO}_4, \text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系 25℃相关性的研究, 盐湖研究, 1992, 1: 9~15.
- [14] 李军, 宋彭生, 孙柏, Synthesis and Properties of Dimagnesium Hexaborate Heptadecahydrate, Thermochimica Acta, 1994, 233: 211~218.
- [15] 高世扬, 李秉孝, 青藏高原盐湖硼酸盐矿物, 矿物学报, 1982, No. (2): 107~112.
- [16] Николаев, А. В., Физико-химическое изучение природных боратов., 1947, Издат. АН СССР, М. — Л.
- [17] 孙柏, 宋彭生, 杜宪惠, 盐湖卤水体系 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{borate}-\text{H}_2\text{O}$ 的研究, 中国化学会第七届三热会议论文摘要汇集, 1994, 西安, 63~64.

A Study on Solution and Phase Transformation of Some Magnesium Borates

Sun Bai, Song Pengsheng and Du Xianhui

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

ABSTRACT

The research result of the system Li^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 25 °C were summarized in this paper. The synthesis, property and identity of borates in the above system were studied. The existence form of these borates in pure water and some salts solution were preliminarily investigated. The phase equilibrium and physico-chemical properties of solution in some subsystem of this system have been determined. A new synthetic method of borate— $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ were designed. The research indicates first time that the transformation of Macallisterite in water has two steps. And a conclusion is drawn that the eutectic point of 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 steady point in kinetics of the transformation from Macallisterite to Inderite, i. e. a metastable point thermodynamically.

Keywords Phase transformation, Magnesium borates, Kinetics and equilibrium