

纤维水镁石在无机铵盐中的溶解行为研究^{*}

董发勤¹⁾ John Huang²⁾ 万朴¹⁾

(1—西南工学院, 四川绵阳 621002; 2—Laurentian University, Canada)

主题词 纤维水镁石 铵盐 反应 溶解 提纯 体液

提 要 纤维水镁石在水中可放出自由基,其在酸性环境中呈现化学活性,在体液环境中具有细胞毒性。在水体环境中,它与一切释放出铵离子的物质反应并使自身发生溶解,其机理是可溶性铵盐在溶液中可离解出铵离子并放出质子,而水镁石在水中可电离出羟基。二价铁的存在使氧化还原反应常常伴生,最终形成三价铁铵盐复盐。因此,人体内的可溶性铵盐和体液中存在铵离子可与水镁石粉尘作用并使之部分溶解。粒度增大和温度升高有利于镁元素在平衡体系中溶解量的增加。高浓度铵盐在较高温度下具有良好的溶解能力。平衡溶液中镁、铁离子的总量取决于生成复盐的溶解度,反应的速度是由铵盐电离的速度和水镁石电离的速度共同决定的。 NH_4Cl (1.25 mol/L)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0.5 mol/L)、 NH_4HSO_4 (1.25 mol/L) 在40~80℃条件下是既能防止 Fe^{2+} 氧化或产生沉淀,又能使水镁石很好溶解的铵盐。

人体体液中常含有 NH_4^+ 离子和氨态氮及一些含有这两种组分的化合物,如氨基酸、蛋白质、季铵盐及其水解产物^[1],而且水溶性铵盐在细胞膜上具有较好的通透性和迁移率^[2]。临床中也常使用含有铵基的有机化合物治疗各种疾病^[3]。James L. 等^[4]研究过水镁石在海水[SO_4^- 、 Cl^- 、 CO_2 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-)$ —(Na—Mg—Ca—K)体系]中的溶解和生成。关于粘土矿物和土壤对铵盐的表面吸附、阳离子交换、铵离子固定等方面也有研究^[5],但对铵盐水溶液中的溶解作用没有提及。研究无机铵盐与水镁石的反应,对水镁石粉尘及其纤维的职业疾病预防,探索从橄榄石-蛇纹石-B/L/C(水镁石/利蛇纹石/绿泥石混层)、方解石和碳酸盐中清除水镁石的有效而经济的方式等方面有实用价值。简单的剔除水镁石的方式是用酸溶解。本文研究的目的是在基本不破坏水镁石伴生组分且不氧化其中类质同象 Fe^{2+} 的前提下分离水镁石,特别是处理像B/L/C这样的含有水镁石晶层的共生矿物。同时,也探讨纤维水镁石粉尘在铵盐中溶解的最佳条件以及这种溶解行为的环境卫生学方面的意义。

1 样 品

纤维水镁石采自陕南石棉矿,经盘磨至100目,在劳伦丁大学(Laurentian University)化学测试中心振动球磨机上球磨40 min备用。对照组氢氧化镁用分析纯试剂。氢氧化亚铁为自制品,制取方法为:将纯铁粉用 $w(\text{HCl}) = 20\%$ 的盐酸溶解,收取滤液加入 $w(\text{NaOH}) = 20\%$ 的氢氧化钠,生成氢氧化亚铁沉淀,反复洗涤5次后备用。

* 本文得到国家自然科学基金(编号:49502025)和CIDA联合资助

第一作者简介 董发勤,男,1963年生,博士,教授,主要从事材料物理与环境矿物学研究与教学工作。

收稿日期 1999-12-21, 改回日期 2000-07-21

天然纤维水镁石束的 pH 值介于 8~ 9, 在冷热水中的溶度积介于 $10^{-18} \sim 10^{-15.2}$; 合成水镁石的 pH 值介于 8~ 10, 溶度积介于 $10^{-18} \sim 10^{-13}$, 与研磨后的天然样品基本一致^[6,7]。

选用的无机铵盐有 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4VO_3 、 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 另有 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 作为具有氧化性的对照化合物, 以上化合物均为分析纯。

2 实验

铵盐、氢氧化镁和自制的氢氧化铁均由 X 射线衍射仪(XRD)检测。每种铵盐分别配制成 4~ 5 种浓度的溶液(详见表 3)。在 50 ml 的带盖容量瓶内加入 30 ml 盐液, 按液固体积比为 30: 1 加入氢氧化镁和氢氧化铁。环境温度为 40 °C(与体温接近), 水浴控温, 作用时间 2 h, 每 0.5 h 振荡 5 次。滤上清液, 蒸干后用 XRD 分析结晶产物。

在蒸馏水和不同的铵盐中按上述固液比加入氢氧化镁(合成水镁石), 选取温度区间为 0~ 100 °C, 温度间隔为 10 °C, 其他条件和实验操作同上。取离心后的上清液用原子吸收光谱测定 Mg、Fe 浓度。

所有样品的分析测试均在加拿大劳伦丁大学完成。

3 结果与讨论

3.1 与几种无机铵盐的反应

表 1、表 2 分别是水镁石和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与无机铵盐的反应产物 XRD 检测结果。表中也同时给出了 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在热水或受热条件下的分解中间产物的信息, 即 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 可热分解为 NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 可热分解

表 1 铵盐与水镁石(Br)反应产物的 XRD 分析结果

Table 1 Results of XRD analysis of the product of reaction of brucite(Br) with ammonia salts

反 应	产 物	反 应	产 物
1. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Br}$	$\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \downarrow$ [白], $\text{Fe-OH-PO}_4 \downarrow$	7. $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{Br}$	$(\text{Mg, Fe})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [白]
2. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{Br}$	$\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \downarrow$ [白], $\text{NH}_3 \uparrow$, $\text{Fe-OH-PO}_4 \downarrow$	8. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Br}$	$(\text{Mg, Fe})(\text{NH}_4)_2(\text{CrO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [黑黄], $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ (微量), MgCrO_4 (微量)
3. $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Br}$	$(\text{Mg, Fe})(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [白], $\text{NH}_3 \uparrow$	9. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{Br}$	$(\text{Mg, Fe})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [白], $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (微量), $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (微量)
4. $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{Br}$	$\text{Mg}(\text{VO}_3)_2$ [黄], $\text{NH}_3 \uparrow$	10. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}$	$\text{MgMoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgMo}_3\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \uparrow$
5. $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Br}$	$(\text{Mg, Fe})\text{Cl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [白], $\text{NH}_3 \uparrow$	11. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Br}$	$\text{K}_2(\text{Mg, Fe})_3(\text{CrO}_4)_8$ [黄]
6. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Br}$	$(\text{Mg, Fe})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \uparrow$		

注: Br—水镁石。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为具氧化性的对照化合物。

测试单位及测试者: 劳伦丁大学(Laurentian University) John Huang、董发勤、Andre Bourrie。下同。

为 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 可热分解为 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。由于它们的热解产物也是可溶性铵盐, 如 NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 在反应溶液中也继续参与反应, 因此, 在表1、表2中的最终反应产物中可以看到它们新的非铵盐化合物。

表1中重铬酸钾也可与水镁石反应生成黄色铬酸镁(铁)钾矾。可溶性重铬酸盐与水镁石的反应产物主要取决于重铬酸根的氧化性以及反应物中是否含有可氧化的变价元素。

可溶性无机铵盐与人工合成的氢氧化镁的反应产物与表1中的结果十分接近, 只是其成分中不含有铁元素。为了进一步了解天然水镁石中类质同象二价铁元素的反应行为, 对同结构的亚铁端员反应产物进行了研究(见表2)。

表2 铵盐与氢氧化亚铁反应产物的 XRD 分析结果

Table 2 Results of XRD analysis of the product of reaction of ferrous hydroxide with ammonia salts

反 应	产 物	反 应	产 物
1. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + $\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}-\text{OH}-\text{PO}_4 \downarrow$ [灰白]	6. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Fe}(\text{OH})_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [黄褐], $\text{NH}_3 \uparrow$
2. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ + $\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}-\text{OH}-\text{PO}_4 \downarrow$	7. $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{Fe}(\text{OH})_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [灰]
3. $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{O}, \text{OH}) \downarrow$	8. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + $\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [褐], $\text{NH}_3 \uparrow$
4. $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \downarrow$ [黑褐]	9. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ + $\text{Fe}(\text{OH})_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [褐], $\text{NH}_3 \uparrow$, $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [黄褐], $\text{NH}_3 \uparrow$	10. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Fe}(\text{OH})_2$	$(\text{NH}_4)_3\text{H}_6[\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [灰黄], $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \uparrow$

3.2 粉尘在无机铵盐中的平衡溶解度

3.2.1 合成水镁石的平衡溶解度

在 $(\text{NH}_4)_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的0.05、0.1、0.25、0.5、1.0 mol/L及饱和溶液中, 合成水镁石在0.5 mol/L的溶液中平衡溶解能力随温度的上升稳定增强, 90℃时达到最大; 在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的0.25、0.5、1.0、2.0 mol/L及饱和溶液中, 以1.0 mol/L溶解能力最强, 60℃达到峰值; 在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的0.1、0.25、1.25、2.50 mol/L和饱和溶液中, 以饱和溶液的溶解能力最强, 低浓度以60℃为峰值, 高浓度以100℃为最大; 在 NH_4Cl 的0.1、0.5、1.25、2.50、5 mol/L及饱和溶液中, 以5 mol/L及饱和溶液溶解能力最强, 5 mol/L在高温时稍优, 饱和溶液在低温时稍优; 在 NH_4HSO_4 的0.1、0.5、1.25、2.50、5 mol/L及饱和溶液中, 以2.50 mol/L及饱和溶液溶解能力最强, 2.50 mol/L低温稍优, 饱和溶液以高温稍优; 在 NH_4NO_3 的0.5、1.25、2.5、5.0、10 mol/L及饱和溶液中, 以10 mol/L的溶解能力最强; 在 NH_4VO_3 的0.005、0.01、0.02、0.04 mol/L及饱和溶液中, 以饱和溶液溶解能力最强, 且在40℃以上时溶解量大幅上升。

实验数据表明, 合成水镁石在无机铵盐中的溶解能力与其溶解度、离子的化学活度、生成产物的溶解度以及温度有关, 多数情况下与上述单个因素呈正相关。

3.2.2 纤维水镁石的平衡溶解度

选择上述合成水镁石与无机铵盐作用中累积溶解性好的7种铵盐及相应的温度范围、浓度范围,加入天然纤维水镁石粉体,测定反应溶液中的镁与铁的平衡溶解量(w_{Mg}/ρ_{Fe}),结果见表3。实验数据表明,合成水镁石与天然纤维水镁石的溶解总趋势是一致的,但在浓度系列和铵盐种类上有差别。在 $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 的0.5 mol/L溶液中,天然纤维水镁石的溶解量稍低于合成样品,但同样随温度的上升呈现稳定的线性增长,而0.1、0.25、1.0 mol/L的溶液中均在60℃处出现溶解曲线拐点(图1a),且在此点之后天然样的溶解量超过合成样(下称交叉点)。在 $(NH_4)_2S_2O_8$ 1.0、2.0 mol/L溶液中均在70℃出现交叉点。在 NH_4HSO_4 0.5、2.5、5 mol/L的溶液中分别在90℃、80℃、70℃出现交叉点(图1b)。在 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 溶液中天然纤维水镁石的溶解量均稍低于合成样品(图2)。

纤维水镁石中铁元素的溶解变化较大。总体可分为两种情况:一种是具有一定氧化性的 $(NH_4)_4Cr_2O_7$ 、 $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液中铁元素的溶解量基本与镁元素的成正比,但在40~

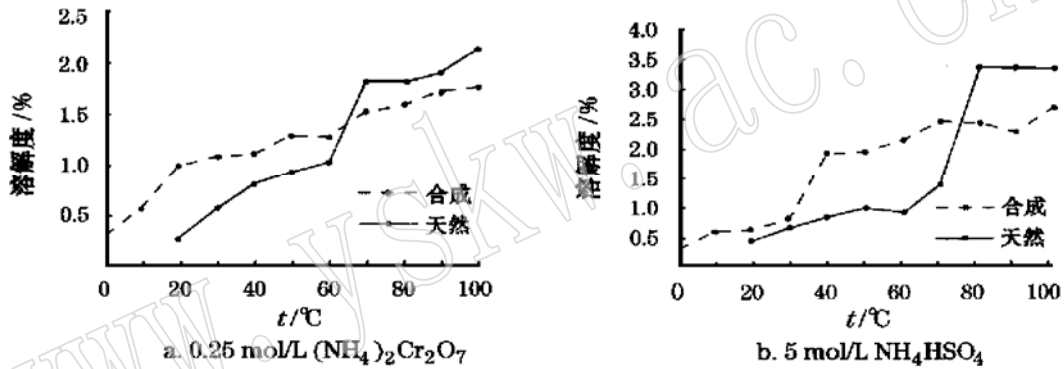


图1 变温条件下合成和天然水镁石在铵盐中的溶解度对比

Fig. 1 The comparative curves of natural and synthetic brucite solubilities in ammonia salts at variable temperature

表3 天然纤维水镁石在6种铵盐中的平衡溶解量

Table 3 Balance solubility of natural fibrous brucite in 6 ammonia salts

a. $(NH_4)_2Cr_2O_7$

$t/^\circ C$	1 mol/L	0.5 mol/L	0.25 mol/L	0.1 mol/L
20	0.418/18 [深褐]	0.313/7 [浅褐]	0.268/4 [黄]	0.277/4 [黄]
30	1.104/13	0.800/10	0.588/4	0.375/3
40	1.749/17	1.170/8	0.814/2	0.385/2
50	1.87/10 [黑褐]	1.491/6 [褐]	0.938/6 [深黄]	0.499/7 [黄]
60	1.980/11	1.824/6	1.026/5	0.540/5
70	1.985/6	2.05/5	1.818/5	1.004/4
80	2.515/16 [黑褐]	2.28/13 [褐]	1.815/11 [灰黄]	1.005/14 [灰黄]
100	2.845/21 [黑褐]	2.355/17 [深褐]	2.155/17 [褐]	1.519/17 [褐]

注:表中数值为 $w_{Mg}(\%)/\rho_{Fe}(mg \cdot L^{-1})$ 。下同。

b. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

$t/^\circ\text{C}$	2 mol/L	1 mol/L	0.5 mol/L	0.25 mol/L
20	0.868/3512 [灰黄]	1.256/4 [黄褐]	0.996/6 [灰黄]	0.660/2 [浅黄]
30	0.870/3333	1.695/5	1.164/5	0.622/5
40	1.422/4286	1.693/7	1.044/6	0.540/10
50	1.745/3571 [褐黄]	1.860/11 [褐黄]	1.035/7 [褐黄]	0.586/6 [褐黄]
60	1.970/2589	1.710/171	1.050/5	0.646/4
70	3.813/22 [褐黄]	2.365/2768 [深褐]	1.206/5 [褐]	0.698/4 [浅褐]
80	4.310/628 [深褐]	4.240/1200 [蓝褐]	1.221/12 [褐]	0.710/2 [浅褐]
100	4.280/1069 [蓝褐]	4.232/1067 [蓝]	2.085/18 [褐]	0.965/17 [浅褐]

c. NH_4Cl

$t/^\circ\text{C}$	5 mol/L	2.5 mol/L	1.25 mol/L	0.5 mol/L
20	0.221/1 [浅黄]	0.199/1 [浅黄]	0.148/1 [浅黄]	0.128/1 [白]
30	0.574/35	0.349/3	0.270/3	0.219/3
40	0.840/14	0.393/3	0.289/3	0.245/3
50	1.299/60 [浅蓝]	0.646/10 [浅蓝]	0.464/5 [淡蓝]	0.357/6 [白]
60	1.413/162	0.928/29	0.598/4	0.377/5
70	1.509/213 [蓝]	1.128/30 [蓝]	0.624/13 [淡蓝]	0.389/5 [白]
80	2.015/246 [深蓝]	1.290/41 [深蓝]	0.660/21 [深蓝]	0.411/14 [白]
100	2.460/1.44 [深蓝]	1.289/94 [深蓝]	0.813/21 [蓝]	0.503/15 [淡蓝]

d. NH_4NO_3

$t/^\circ\text{C}$	10 mol/L	5 mol/L	2.5 mol/L	1.25 mol/L	0.5 mol/L
20	0.148/20 [黄白]	0.161/20 [黄白]	0.187/17 [黄白]	0.125/13 [白]	0.113/10 [白]
30	0.326/13	0.349/5	0.360/4	0.233/2	0.191/2
40	0.408/11	0.458/2	0.356/2	0.273/1	0.273/1
50	0.823/23 [淡蓝]	0.958/18 [淡蓝]	0.604/5 [白]	0.437/5 [白]	0.424/5 [白]
60	0.866/18	1.221/15	0.862/6	0.506/5	0.480/4
70	1.023/6 [淡蓝]	1.440/5 [蓝]	0.888/4 [淡蓝]	0.574/4 [淡蓝]	0.516/4 [白]
80	1.095/13 [蓝]	1.535/14 [深蓝]	0.906/13 [蓝]	0.654/11 [淡蓝]	0.502/11 [白]
100	1.560/27 [蓝]	1.605/19 [深蓝]	1.428/18 [蓝]	1.148/18 [蓝]	0.640/17 [白]

e. NH_4HSO_4

$t/^\circ\text{C}$	5 mol/L	2.5 mol/L	1.25 mol/L	0.5 mol/L
20	0.416/506 [淡蓝]	1.392/135 [深蓝]	1.108/80 [蓝]	0.628/11 [淡蓝]
30	0.660/1161	2.085/98	1.585/48	0.602/48
40	0.864/1607	1.815/146	1.280/131	0.554/3
50	0.987/1429 [淡蓝]	2.215/119 [深蓝]	0.485/18 [蓝]	0.536/7 [淡蓝]
60	0.919/1161	2.070/131	1.355/32	0.622/4
70	1.425/1071 [白]	2.094/3300 [黑褐]	1.405/86 [深蓝]	0.644/4 [褐蓝]
80	3.384/664 [白]	3.192/640 [黑]	1.415/37 [蓝黑]	0.662/24 [蓝]
100	3.381/1052 [白]	3.176/956 [褐]	1.505/249 [褐]	0.813/15 [浅黑]

f. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$t/^\circ\text{C}$	2.5 mol/L	1.25 mol/L	0.5 mol/L	0.25 mol/L
20	0.157/5 [灰黄]	0.142/3 [黄]	0.141/2 [白]	0.115/2 [白]
30	0.277/27	0.278/6	0.222/3	0.146/3
40	0.323/14	0.271/3	0.254/3	0.257/3
50	0.471/0.25 [浅褐]	0.454/12 [淡蓝]	0.341/6 [淡蓝]	0.415/7 [淡蓝]
60	0.636/56	0.630/19	0.460/5	0.574/6
70	1.040/104 [黑]	0.770/49 [蓝黑]	0.526/4 [浅蓝]	0.584/8 [淡蓝]
80	1.140/69 [深黑]	0.780/41 [浅黑]	0.542/16 [蓝]	0.594/18 [浅蓝]
100	1.245/67 [黑]	0.973/74 [浅黑]	0.725/15 [蓝]	0.753/54 [蓝]

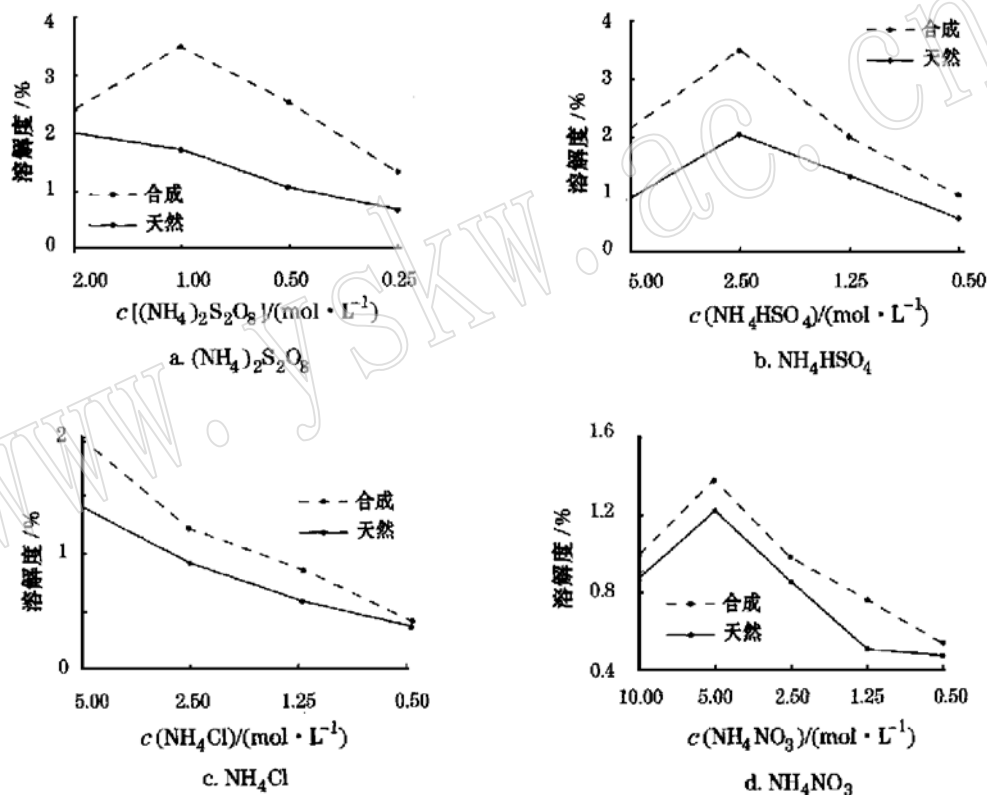


图2 天然纤维水镁石和合成水镁石在60℃时的溶解度对比曲线

Fig. 2 The comparative curves of natural and synthetic brucite solubilities at 60 °C

70℃之间出现溶解低谷;另一种情况是没有氧化性的溶液中铁元素的溶解量基本与镁元素的成正比,在个别浓度的溶液中铁元素的溶解量在50~80℃之间出现峰值,这与溶液中铁的价态转化有关。

在氧化性溶液中,沉淀物的颜色随浓度的升高而加深;在同一浓度下沉淀物颜色也随温度的升高而加深,表明氧化溶液在高浓度和高于室温的环境中氧化性稍强。由于沉淀物和溶液的颜色主要与铁元素的价态转化和各价态的比例有关,温度升高有利于铁元素向高价

转化并使固体和溶液的颜色加深。在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中出现沉淀物颜色反常现象,如在1 mol/L 溶液中沉淀物100℃时呈天蓝色,这主要是由于三价铁的铵复盐在该温度下溶解度增大而基本进入溶液所致。在其他溶液中,沉淀物以天蓝色为主,高温时有时会出现褐色,60℃下颜色较为稳定。

3.2.3 粒度对纤维水镁石的平衡溶解度的影响

表4列出了粒度对纤维水镁石溶解度影响的实验结果。数据表明,粒度对镁元素溶解度的影响主要在前两个小时。由于受溶解度的限制和粉体中均有细粒体,随着时间的延长,溶解量趋于一致。但剩余粉体的粒度差异较大。

表4 60℃时天然纤维水镁石在硫酸铵中的溶解度
Table 4 FB solubility in ammonium sulfate at 60℃

t/h	Fe 溶解度/ $\times 10^2(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$								
	100 目			150 目			200 目		
	2.5 mol/L	1.5 mol/L	0.5 mol/L	2.5 mol/L	1.5 mol/L	0.5 mol/L	2.5 mol/L	1.5 mol/L	0.5 mol/L
0	[白]			[白]			[白]		
0.5	0.81 [浅褐]	0.70 [浅褐]	0.33 [浅灰]	0.94 [浅褐]	0.57 [灰色]	0.40 [浅灰]	1.15 [浅灰]	0.55 [浅褐]	0.36 [浅灰]
1	2.21	1.00	0.33	1.74	0.67	0.32	2.00	1.05	0.32
2	2.18	1.35	0.34	2.19	0.35	0.31	2.10	0.87	0.35
4	0.63	0.25	0.11	0.50	0.20	0.15	0.59	0.22	0.17
8	0.90	0.31	0.11	0.73	0.35	0.18	0.64	0.36	0.16
16	0.98	0.39	0.13	0.81	0.41	0.19	0.73	0.47	0.18
	Mg 溶解度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$								
0.5	[褐] 34.2	[褐] 19.4	[浅蓝] 16.2	[浅褐] 32.7	[蓝] 31.8	[浅蓝] 19.4	[浅褐] 96.7	[黄褐] 23.4	[浅蓝] 17.4
1	70.4	52.2	42.8	81.3	68.0	41.2	97.0	58.0	38.0
2	106.5	64.2	52.8	141.3	105.3	45.2	112.2	94.5	46.4
4	117.1	67.4	50.2	138.5	109.4	44.2	110.7	92.6	46.8
8	116.7	127.5	58.5	131.4	108.6	61.8	119.1	101.4	59.7
16	119.4	122.7	74.1	132.8	110.2	78.3	123.8	110.2	75.5

铁元素的溶解与镁元素的溶解同步,因为两者处于类质同象的结构位上。但水镁石中以二价铁为主,其溶出后氧化而导致溶液中游离铁离子减少。因此,作用2 h后,溶液中铁元素的含量明显减少。

4 结 论

(1) 纤维水镁石在水中可放出自由基,在酸性环境中具有化学活性,在体液环境中具有细胞毒性。纤维水镁石可与一切在水体环境中释放出铵离子的物质反应,并发生溶解。如果有沉淀物的生成,则水镁石与铵盐的反应可快速完成。二价铁的存在使氧化还原反应常常伴生,最终形成的铵盐复盐中多为三价铁(有氧环境)。因此,人体内的可溶性铵盐和体液中铵离子的存在可与水镁石粉尘作用并使之部分溶解。

(2) 除发生相变外,温度的升高和粒度的增大有利于镁元素在平衡体系中溶解量的增

加。高浓度铵盐在较高温度下具有良好的溶解能力。铵盐溶解纤维水镁石的本质是可溶解铵盐在水溶液中可离解出铵离子而放出质子,水镁石在水中可电离出羟基。因此平衡溶液中镁铁离子的总量取决于生成复盐的溶解度,反应的速度是由铵盐电离的速度和水镁石电离的速度共同决定的,可溶性铵盐则主要由水镁石的特性制约。故而凡能释放出羟基的粉尘均可在可溶性铵盐中发生不同程度的反应或溶解,这已被改型实验所证实^[7]。

(3) 在 40~ 80 °C 的温度条件下, NH_4Cl ($c \geq 1.25 \text{ mol/L}$)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($c \geq 0.5 \text{ mol/L}$)、 NH_4HSO_4 ($c \geq 1.25 \text{ mol/L}$) 是既能防止 Fe^{2+} 氧化或产生沉淀,又能使水镁石很好溶解的铵盐。这些铵盐和溶解条件为剔除水镁石杂质提供了适当的选择。

致谢: 这里要特别感谢 Don Trotter 博士、Frank Smith 博士、Irvine G. Reily 博士、Andre Bourrie 工程师和 Peter David 博士以及 CIDA 项目的支持。

参 考 文 献

- 1 张栖衡主编. 生物化学. 北京: 北京医科大学、中国协和医科大学联合出版社, 1994: 3~ 277.
- 2 孙 颖, 郝美璞. 铵盐通透细胞膜机理的探讨. 河北师范大学学报, 1998, 22(2): 264~ 266.
- 3 Badam L. Ammonium salt of glycyrrhizic acid as an antiviral. National Medicine Journal of India, 1997, 10(2): 98.
- 4 James L B, William E S. Hydrothermal chemistry of seawater from 25 to 350 °C. America Journal of Science, 1997, 278 (June): 838~ 860.
- 5 Saha U K, Inoue K. Ammonium fixation by hydro-interlayered vermiculite and montmorillonite and its relation to potassium fixation. Clay Science, 1997, 10(2): 133~ 150.
- 6 Dong F, John H, Wan P. The solubility and health effect of fibrous brucite. Abstracts of 30th IGC, Vol. 1 of 3, 1996-08, Beijing: 46.
- 7 李国武, 董发勤, 万 朴, 等. 几种多孔矿物的改型效果研究. 非金属矿, 1999(增刊): 65~ 67.

Study on the Dissolving Behavior of Fibrous Brucite in Inorganic Ammonia Salts

Dong Faqin¹, John Huang², Wan Pu¹

(1 Southwest Institute of Technology, Mianyang 621002; 2 Laurentian University, Canada)

Key words: fibrous brucite; ammonia salts; reaction; dissolution; refined; body liquid

Abstract

Fibrous brucite (FB) may release free radicals in water, display chemical activity in acid solution and has cytotoxicity in body liquid. In solution, FB can react with all substances that release ammonia ions and give off protons because of FB can ionize out hydroxyl in water. The

(下转第 242 页)(to be continued on p. 242)

www.yskw.ac.cn

(上接第 219 页)(Continued from p. 219)

existence of ferrous iron in FB usually results in concomitant occurrence of oxidation and reduction, finally forming compound ferric iron ammonia salts. So, the brucite dusts may react with and be dissolved partly in soluble ammonia salts of the human body and ammonia ions of body liquid. The increase in grain size and temperature is beneficial to the increase of dissolved magnesium in the balance system. High-concentration ammonia salts have a large dissolving capacity at high temperature. The total amount of Mg and Fe ions in the equilibrium solution depends on the solubility of resulting double salts. The reaction speed is decided by the speeds of ionization of ammonia salts and brucite together. NH_4Cl (1.25 mol/L), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0.5 mol/L) and NH_4HSO_4 (1.25 mol/L) are the ammonia salts that can not only prevent Fe^{2+} from being oxidized or precipitated but also cause brucite to be dissolved better at 40~ 80 °C.