

学位论文简介

$\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-28\%\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 溶液 0°C 结晶动力学和热力学非平衡态溶解度现象

该论文为硕士学位论文,于1999年5月在中国科学院青海盐湖研究所完成。

硼及其化合物的应用越来越广泛,尤其是在精细化学品和功能材料方面日益受到重视。我国青藏高原丰富的盐湖硼资源为我们研究和开发利用这一资源提供了明确的课题,展现了广阔的前景。盐湖湖区硼酸盐沉积物主要是镁硼酸盐。在浓缩盐卤中,硼酸镁的动态极限溶解度可达 $7.5\%\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$,甚至更高。这些浓缩盐卤可视为 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 的过饱和浓盐溶液,不同温度下、恒温静置过程中可析出不同的水合硼酸镁盐。

在 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-28\%\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 浓盐溶液中,粒子之间的相互作用是比较复杂的。目前不能确切描述这些粒子间的相互作用。该论文主要通过对这些粒子间相互作用的表现结果—晶体形成和生长过程的结晶动力学行为进行考察,推测其作用机理,从而能对硼在浓盐溶液中的存在形式进一步有所了解。

该研究采用碱式碳酸镁高温焙烧得到的具较高溶解活性的 MgO ,配成 $\text{MgO} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ ($n = 0, 1/3, 1, 2$) 过饱和浓盐($28\%\text{MgCl}_2$)水溶液在 $0^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温静置条件下进行结晶动力学研究,测定不同时间溶液的密度、溶液中的 pH 值及 MgO 、 B_2O_3 和 MgCl_2 的浓度变化;观察固相的析出条件,分离出平衡固相,得到 $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 和 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 两种复盐。用化学分析方法确定固相组成,并用 $\text{X}-\text{ray}$ 粉末衍射法、红外光谱法和热分析法等物理方法鉴定固相;绘制出该体系过饱和范围内析出各种不同固相的结晶区和结晶动力学曲线;用 C 语言编写计算机程序,采用单纯形优化法配合龙格—库塔微分方程组数值解法,拟合出结晶动力学曲线,其中 $n = 1, 1/3$ 的体系晶体生长属多核层表面核晶控制生长的机理;对结晶析出固相的机理进行了解释和讨论,根据结晶产物和结晶过程中溶液 pH 值的变化,初步认为硼的主要存在形式是 $\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_2^{2-}$ 。将 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-28\%\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系 0°C 热力学非平衡态溶解度行为与该体系 20°C 时的热力学非平衡态溶解度行为进行比较,发现该体系在不同温度时,受不同结晶驱动力作用,可以析出不同的镁硼氧酸盐化合物。

该论文对低温时硼酸盐过饱和溶解度相图进行研究,进而研究在过饱和溶液中发生的各种反应过程及其机理,这对水溶液中硼酸盐存在形态及性质的研究具有重要意义,并且丰富了“盐卤硼酸盐化学”的研究内容。

论文完成者:李新。

论文导师:高世扬(中国科学院院士,中国科学院青海盐湖研究所,研究员)。

Crystallization Kinetics and Thermodynamic non Equilibrium Solubility $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-28\%\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ Solution

(整理供稿 宋粤华)