40 [℃]时 MgO [°]2B₂O₃-18 [%]MgSO₄-H₂O 过饱和溶液结晶动力学研究

马玉涛^{1,3},夏树屏^{1,2},朱黎霞¹,王 波¹

(1.中国科学院青海盐湖研究所西安二部,陕西 西安 710043;

2.陕西师范大学应用化学研究所,陕西 西安 710062;

3. 青海大学化工学院, 青海 西宁 810016)

摘要:针对我国盐湖硼资源的特点,模拟合成MgO°2B2O3-18%MgSO4-H2O 过饱和溶液,在40℃恒温静置条件下,跟踪结晶动力学过程。拟合并给出结晶动力学方程,同时对结晶机制进行了探讨。析出固相采用 X 射线粉末衍射、红外光谱和热分析进行物相鉴定。

关键词: 硼酸盐; 过饱和溶液; 结晶动力学; 章氏硼镁石; 多水硼镁石

中图分类号: 0643. 12 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2002)01-0035-05

卤水富含硼是我国青藏高原盐湖资源的特 点。湖区已发现12种硼酸盐矿物,其中5种是 水合镁硼酸盐: 柱硼镁石(MgO°B₂O₃°3H₂O), 多 水硼镁石(2MgO°3B₂O₃°15H₂O), 库水硼镁石 (2MgO °3B₂O₃ °15H₂O), 三方硼镁石(MgO °3B₂O₃) °7.5H2O) 和章氏硼镁石(MgO °2B2O3 °9H2O)。 盐卤在天然蒸发析出盐类后, 硼酸盐一般并不 以固体盐形式析出,而是富存于浓缩卤水中[1]。 青藏高原新类型硼酸盐盐湖饱和卤水中氯化镁 含量最高达 28%, 硫酸镁含量^[2] 可达 4. 19%。 这种硫酸镁亚型富硼卤水世界上并不多见。高 世扬及其研究集体^[3-1] 模拟合成硼酸镁在 Mg-Cl2-H2O 中的过饱和溶液,在不同温度条件 下, 对不同 MgCl₂ 浓度, 不同硼碱比(B₂O₃/MgO =n)的 MgO °nB₂O₃-x%MgCl₂-H₂O 过饱和溶 液进行一系列研究,在热力学非平衡态结晶动 力学方面做了大量工作,基本上完成了 MgCl2 对结晶析出不同硼酸镁物相组成和结晶速率影响的研究。至今,人们对硼酸镁盐形成的认识仍不完全清楚。为了全面认识在高原环境特点下新类型硼酸盐盐湖中不同水合硼酸镁盐的形成条件、影响因素及其规律,我们在过去工作基础上,模拟合成硼酸镁在 MgSO4 一H2O 中的过饱和溶液,跟踪 MgO – B2O3 – MgSO4 – H2O 结晶动力学过程,探讨 MgSO4 对结晶析出硼酸镁物相组成和结晶速率的影响。

在前文^[18]已对 MgO[•]2B₂O₃-18%MgSO₄-H₂O 过饱和溶液在0[℃]和 20[℃]条件下结晶动力 学进行报道。本文对 MgO[•]2B₂O₃-18%MgSO₄ -H₂O 过饱和溶液在 40[℃]条件下的结晶动力 学过程进行研究,结果表明,结晶诱导期更长, 结晶速率更慢。结晶过程存在两个阶段,第一 阶段析出章氏硼镁石,第二阶段析出一种晶形 完全不同的硼酸镁盐多水硼镁石。

收稿日期: 2001-8-23

基金项目:国家自然科学基金项目(29971032);青海省科技厅特殊基金资助项目

作者简介:马玉涛(1971-),男,讲师,硕士,从事溶液化学和硼酸盐化学研究.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

MgSO4°7H₂O(A.R.)和H₃BO₃(A.R.),西安 化学试剂厂生产。具有溶解活性的 MgO 用碱 式碳酸镁(Mg(OH) 2°4MgCO3°6H₂O, A. R.,北京 化工厂生产)600℃灼烧 3h 制得。H₂O 为二次 蒸馏水。采用玻璃恒温水浴将温度控制在(40 ±0.1)℃。PHS—10A 数字酸度计(萧山科学分 析仪器厂)。0.025mol/L KH₂PO₄+0.025mol/L Na₂HPO4标准溶液(20℃时 pH=6.88)校正 pH 计。5mL 比重瓶(容积用蒸馏水进行校正,计算 密度时使用校正容积)。WCJ—802 型控温磁力 搅拌器。美国 Perkin—Elmer683 型红外光谱仪, KBr 压片。日本理学 DMAX—2400 型 X 射线粉 末衍射仪, Cu 靶,管电压 40kV,管电流 35mA。 德国 Netzsch—Geratebau STA449C 型热 分析仪, 氮气气氛,升温速率 10℃/min。

1.2 分析方法

固、液样化学分析按文献^{19]}中的方法进行:镁用铬黑 T 指示剂, EDTA 络合滴定; 硼在加入甘露醇后用 NaOH 滴定;硫酸钡重量法测定硫酸根。

1.3 实验步骤

1.3.1 结晶动力学实验

称取需要量分析纯 MgSO4°7H2O 和 H3BO3, 具溶解活性的 MgO 和二次蒸馏水。先将MgSO4 °7H2O 溶于一定量的水中, 置于可控温磁力搅 拌器上, 于 60℃左右搅拌, 加入 H3BO3, 分多次 加入 MgO, 直至完全溶解。用 4 [‡]玻璃砂芯漏 斗趁热抽滤, 滤液转入带磨口塞的玻璃瓶中, 在 恒温槽中密封静置。在无外界扰动情况下, 当 见到硼酸盐开始结晶析出时, 每隔一定时间, 通 过3 [‡]玻璃砂芯管吸取液样进行化学分析。同 时用比重瓶法测定溶液密度, PHS-10A 数字酸 度计测定溶液 pH 值, 一直进行到溶液中硼的 含量不变为止。

1.3.2 固相鉴定

结晶动力学实验结束后,用4 [#]玻璃砂芯 漏斗进行固液分离,用乙醇水(体积比1 [:]1) 溶 液洗涤固相至无 SO²⁻(用 BaCl2 检查),然后分 别用无水乙醇和乙醚洗涤 2 次,室温放置 1d, 使之松散,转入真空干燥器中,在低于 40 [℃]恒 重后进行化学分析。用红外光谱仪、X 射线粉 末衍射仪和热分析仪进行物相鉴定。

2 结果与讨论

2.1 结晶析出固相

为了获得单一结晶固相, MgO[°]2B₂O₃-18 % MgSO₄ - H₂O 过饱和溶液在进行 40 ℃结晶 动力学测定实验过程中,同时用另一反应瓶(盛 有相同组成的起始溶液)专门观察并处理析出 固相。当固相开始析出后,间隔给定时间取固 样,经有机溶剂处理后进行物相鉴定,确定结晶 析出固相的组成。前后析出的两种固相在外观 上有明显差异, 第一阶段析出的固相 Si 是白色 松散的细小晶粒,在第二种固相 S2 析出之前, 将其分离。第二种固相 S_2 是无色透明晶体,在 结晶动力学实验结束后,分离固相。固相化学 分析结果(表1)与理论值吻合。X射线粉末衍 射与文献^[10,14] 中章氏硼镁石和多水硼镁石相 吻合,没有其它物相的衍射峰出现,说明用两个 反应瓶分别处理两个阶段的析出固相可以制得 纯净产物。红外光谱和热分析结果也表明, Sı 是章氏硼镁石,S2 是多水硼镁石。

2.2 结晶动力学曲线与方程

 $MgO^{\circ}2B_2O_3 - 18\%MgSO_4 - H_2O$ 过饱和溶液 在 40[°]C时结晶动力学实验结果列于表 2。随着 $MgO^{\circ}2B_2O_3^{\circ}9H_2O$ 和 $2MgO^{\circ}3B_2O_3^{\circ}15H_2O$ 的析 出,溶液中 MgO 和 B_2O_3 的浓度不断减小,溶液 密度不断降低,固相带有结晶水且不含硫酸根 使得溶液中 $MgSO_4$ 的浓度不断增高。图 1 中曲 线是 40[°]C时的结晶动力学 c - t 曲线。由图 1 可见结晶过程分为诱导期、晶体形成析出期

Table 1 Chemical composition of solid phases											
	Composition			mol ratio							
No	MgO	B_2O_3	H_2O	MgO	:	B_2O_3	:	H_2O	Formula		
	$(w/\frac{0}{0})$	(w/ %)	$(w/\frac{0}{0})$	(m)		(m)		(m)			
S_1	12 17	40.16	47.67	1. 00		1. 91		8. 67	$MgO°2B_2O_3°9H_2O$		
理论值	11.80	40.75	47. 45	1. 00		2 00		9.00	$MgO°2B_2O_3°9H_2O$		
S_2	14.41	36.78	48.81	1. 00		1.48		7.58	$2MgO^{\circ}3B_2O_3^{\circ}15H_2O$		
理论值	14.40	37. 32	48.28	1.00		1.50		7.50	2MgO ° 3B ₂ O ₃ ° 15H ₂ O		

表1 结晶析出固相的化学组成

表 2 MgO ° 2B₂O₃ - 18 % MgSO₄ - H₂O 体系在 40 ℃结晶过程中的溶液组成

No	т		Liquid pł	nase comp	Donsity		e.1:1	
	(h)	MgO (₩/ %)	MgSO ₄ (w/ %)	B ₂ O ₃ (w/ ⅔)	$\begin{array}{c} B_2O_3\\ (md^\circ L^{-1})\end{array}$	$(\text{kg} \circ \text{L}^{-1})$	рН	phase
1	0	1. 26	18.64	5. 17	0.941	1. 266 3 *	7.58	S_1
2	306	1. 28	18.59	5. 17	0.940	1. 265 9 *	7.56	S_1
3	402	1. 27	18 55	5. 16	0. 938	1. 265 5 *	7.54	S_1
4	450	1. 29	18.52	5. 16	0. 937	1. 265 4 *	7.55	S_2
5	498	1. 25	18.62	5. 13	0. 931	1.2644*	7.53	S_2
6	552	1. 22	18.65	5.06	0. 918	1. 263 1 *	7.52	S_2
7	596	1. 20	18.66	4. 98	0.902	1. 261 7 *	7.53	S_2
8	642	1.14	18.79	4.82	0.872	1. 260 1 *	7.53	S_2
9	690	1. 02	18.99	4.59	0.831	1. 259 7 *	7.47	S_2
10	788	0. 93	19. 13	4.14	0. 746	1. 255 3 *	7.40	S_2
11	1147	0.71	19.47	3. 14	0.562	1. 245 2 *	7.32	S_2
12	1219	0.66	19.57	2 97	0.532	1. 244 0 *	7.32	S_2
13	1290	0.65	19.61	2 96	0. 529	1. 242 9 *	7.30	S_2
14	1362	0. 61	19.76	2 79	0. 498	1. 242 6 *	7. 29	S_2
15	1434	0.60	19.72	2 78	0. 496	1. 242 3 *	7.26	S_2
16	1506	0.54	19.90	2 72	0. 486	1. 242 0 *	7.03	S_2
17	1626	0.49	20.07	2 58	0. 461	1. 241 9 *	6.98	S_2

(* Determined at 20 ℃.)



图 1 MgO[°] 2B₂O₃ - 18% MgSO₄ - H₂O 过饱和溶液 40 [℃]时的结晶动力学 c(B₂O₃) - t 曲线 Fig. 1 c(B₂O₃) - t curve of MgO[°] 2B₂O₃ - 18% Mg-SO₄ - H₂O supersaturated solution at 40[℃] 和结晶平衡期三个阶段。由于章氏硼镁石结晶 过程短暂,在结晶动力学曲线上的显示并不明 显。

采用文献^{8]}中的数学模型和计算方法对 c(B₂O₃) — t 实验数据进行四参数动力学方程拟 合。以计算相对误差一般不大于 5%, 热力学 平衡浓度计算值 c_{∞} 小于结晶终点浓度且相差 不太大为动力学方程拟合用数据选取标准。由 于 MgO[°]2B₂O₃°9H₂O 结晶过程很短, 在此只对 结晶析出 2MgO[°]3B₂O₃°15H₂O 过程进行动力学 处理, 获得析出多水硼镁石的动力学方程为: $-dc/dt=0.0271(0.9400-c)^{0.9}(c-0.4092)^{1.87}$

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnl

2.3 讨论

2.3.1 硼酸镁盐的结晶机制

 $M_{g}SO_{4}$ ^o7H₂O, H₃BO₃ 和 M_gO 溶于水的过程 中可能发生下列反应:

$$\begin{split} \text{MgSO}_{4} \circ 7\text{H}_{2}\text{O}(s) & \checkmark \text{Mg}(\text{H}_{2}\text{O})_{6}^{2+} + \text{SO}_{4}^{2-} + \text{H}_{2}\text{O} \\ & (1) \\ \text{H}_{3}\text{BO}_{3}(s) + 2\text{H}_{2}\text{O} & \checkmark \text{B}(\text{OH})_{4}^{-} + \text{H}_{3}\text{O}^{+} \\ & (2) \\ \text{MgO}(s) + 2\text{H}_{3}\text{O}^{+} + 3\text{H}_{2}\text{O} & \checkmark \text{Mg}(\text{H}_{2}\text{O})_{6}^{2+} \\ & (3) \end{split}$$

在 H_3BO_3 浓度较高时, $B(OH)_4^-$ 可能进一 步缩聚形成不同的硼氧配阴离子。在章氏硼镁 石和 多 水硼 镁石 晶 体 结 构 中 分 别 含 有 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 和 $B_3O_3(OH)_5^{2-}$ 结构单元, 据此推 测两种固相的结晶反应过程。

 $\begin{array}{l} B_{4}O_{5}(\ OH) \ _{4} \ ^{2-} + Mg(\ H_{2}O) \ _{6} \ ^{2+} + H_{2}O & \overbrace{\qquad } \\ Mg[\ B_{4}O_{5}(\ OH) \ _{4}] \ ^{\circ}7H_{2}O(\ s) & (5) \end{array}$

方程(4)有2个 OH^- 产生,按方程(2)消耗 4个 $B(OH)_4^-$ 将产生4个 H_{3O}^+ ,因此总的结果 是 H_{3O}^+ 过剩,溶液 pH 略有下降,与实验结果 一致。

多水硼酸石的结晶反应可能为:

 $3B(OH)_{4}^{-} \longrightarrow B_{3}O_{3}(OH)_{5}^{2-} + OH^{-} + 3H_{2}O$ (6) $B_{3}O_{3}(OH)_{5}^{2-} + Mg(H_{2}O)_{6}^{2+} \longrightarrow$

 $Mg[B_{3}O_{3}(OH)_{5}] ^{\circ}5H_{2}O(s) + H_{2}O$ (7)

方程(6)有一个 OH^- 产生,按方程(2)消耗 3个 $B(OH)_4^-$ 将产生3个 H_{3O}^+ ,因此总的结果 是 H_{3O}^+ 过剩,溶液 pH 略有下降,与实验结果 一致。

2.3.2 温度对硼酸镁过饱和溶液中硼酸镁盐 结晶析出的影响

在配制 MgO^onB₂O₃-MgSO₄-H₂O 溶液时, 随着 H₃BO₃ 不断溶解形成过饱和溶液, B(OH)⁴可能进一步缩聚形成不同的硼氧配阴 离子^[13,14],这些离子之间通过相互作用达到多 离子共存的动态平衡。Ingri 对溶液中硼氧配阴 离子的存在形式进行研究,结果表明,当电解质 浓度较高,硼浓度较低时,易于形成三硼氧配阴 成四硼氧配阴离子。高世扬和贾永忠等模拟合 成四硼酸镁过饱和溶液在室温下析出 MgB4O5°9H2O,在对 MgB4O5°9H2O 及其过饱和溶液的振 动光谱进行研究,观测到四硼酸镁过饱和水溶 液中多数硼氧特征振动频率峰与固体中相应硼 氧特征振动频率峰接近。可以认为盐类化合物 在从水溶液中结晶析出之前,首先形成具有与 其晶体结构相同的结构模块,然后堆砌而成晶 体。由于溶液结晶过程中不同阶段存在不同硼 氧配阴离子,导致析出对应的不同硼酸镁盐。

恒定硼碱比 $n(MgO): n(B_2O_3) = 1:2$ 时,随 着温度 40 °C、20 °C、0 °C降低,析出固相的诱导 期分别为 12d, 7d, 4d。在 40 °C时,结晶过程存 在两个阶段,第一阶段从第 12d 开始结晶析出 少量章氏硼镁石,第二阶段从第 19d 开始析出 多水硼镁石固相,结晶速率较慢,56d 达到平 衡;在 20 °C时,从第 7d 开始析出章氏硼镁石固 相,18d 达到平衡;在 0 °C时,结晶速率更快,从 第 4d 开始析出章氏硼镁石,11d 达到平衡。

本实验结果表明, 在 MgO-B₂O₃-MgSO₄-H₂O 过饱和溶液结晶动力学过程中, 温度对结 晶析出硼酸镁物相组成和结晶速率有显著影 响。在恒定 MgSO₄ 浓度, 恒定硼碱比时, 随着 温度降低, 结晶诱导期缩短, 析出硼酸镁固相的 结晶速率明显加快; 降低温度有利于章氏硼镁 石的析出。

参考文献:

- [1] 高世扬,符廷进,王建中.盐卤硼酸盐化学 III 盐卤在动
 态蒸发条件下硼酸镁的极限溶解度[J].无机化学学报,
 1985,1(1):97-102.
- [2] 李海民,徐晓东,李纪泽.茶卡盐湖湖表卤水模拟动态蒸 发试验研究[J].盐湖研究,1998,6(1):11-17.
- [3] 高世扬,李国英.盐卤硼酸盐化学I.含硼盐卤天然蒸发 过程中硼酸盐的行为[J].高等学校化学学报,1982,3
 (2):141-148.
- [4] 高世扬,赵金福,薛方山等.盐卤硼酸盐化学 II.从含硼浓缩氯化镁卤水中析出的六硼酸镁 MgO^{°3}B₂O₃^{°7}.5H₂O
 [J].化学学报,1983,41(3):217-221.
- [5] 高世扬, 许开芬, 李刚, 等. 盐卤 硼酸盐化学 V. 含硼浓缩 盐卤稀释过程中硼酸盐的行为[J].化学学报, 1986, 44 (12): 1229-1233.

离子, 电解质浓度较低而硼浓度较高时, 易于形, 16, 高世扬, 李气新, 夏树屏, 盐肉硼酸盐化学, X. MeO。

2B₂O₃-M_gCl₂-H₂O 浓盐溶液在 20 [℃]时硼酸盐的结晶动 力学研究I J. 无机化学学报, 1988, 4(2):64-73.

- [7] 高世扬,王建中,夏树屏,等.盐卤硼酸盐化学 VII.盐卤中
 硼酸盐的存在形式和表示方式[J].海洋与湖沼,1989,20
 (5):429-436.
- [8] 高世扬,陈学安,夏树屏.盐卤硼酸盐化学 X III. 2MgO[°]
 2B₂O₃[°]MgCl₂[°]14H₂O 结晶动力学研究[J].化学学报,
 1990,48:1049-1056.
- [9] 姚占力,高世扬,夏树屏.盐卤硼酸盐化学 X XI. MgO-B₂O₃-8%MgCl₂-H₂O 体系 20[℃]热力学非平衡态液固相 关系研究[J].盐湖研究,1993,1(3):14-20.
- [10] 高世扬,姚占力,夏树屏. 盐卤硼酸盐化学 X Ⅶ MgO-B₂O₃-28%MgCl₂-H₂O 体系 20[℃]热力学非平衡态液固 相关系研究[J].化学学报,1994,52(1):10-22
- [11] 李武,高世扬,曾忠民,等.模拟合成盐卤与盐酸反应的 热化学研究[J].物理化学学报,1995,11(12):1101 1104.
- [12] 刘志宏,夏树屏,高世扬.2MgO[°]2B₂O₃[°]MgCl₂[°]14H₂O在
 60[°]℃水中的溶解及相转化动力学研究[J].高等学校化学
 学报,1999,20(2):186⁻⁻189.

- [13] 高世扬,夏树屏.盐卤硼酸盐化学研究进展[J].化学通报,1999,12:12-17.
- [14] 朱黎霞,高世扬,夏树屏,等. MgO°1.5B₂O₃—18% MgCl₂
 -H₂O 过饱和溶液 0[℃]的结晶动力学研究[J].盐湖研究, 2000,8(2):11—15.
- [15] 朱黎霞,高世扬,夏树屏.盐卤硼酸盐化学XXIX.MgO。
 B₂O₃-18% MgCl₂-H₂O 过饱和溶液结晶动力学[J].无机
 化学学报,2000,16(5):722-728.
- [16] 高世扬, 贾永忠, 夏树屏等. 盐卤硼酸盐化学XXX. 含 硼水溶液中硼氧配阴离子的存在形式及其相互作用
 [1],陕西师范大学学报自然科学版.2000.28(3):70-78.
- [17] 贾永忠,高世扬,夏树屏,等.过饱和硼酸盐水溶液的 Raman光谱[J].高等学校化学学报,2001,22(1):99 103.
- [18] 马玉涛,高世扬,夏树屏.硼酸盐化学XXXI.MgO°
 2B₂O₃-18%MgSO₄-H₂O过饱和溶液结晶动力学研究
 [J].高等学校化学学报,2002,23(1):18-21.
- [19] 中国科学院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法[M]. 北京:科学出版社,1988.

Crystallization Kinetics of Mg-borates from MgO $^{\circ}2B_2O_3$ -18 $^{\circ}_0MgSO_4$ -H₂O Supersaturated Solution at 40 $^{\circ}$ C

MA Yu-tao^{1,3}, XIA Shu-ping^{1,2}, ZHU Li-xia¹, WANG Bo¹

(1. Xi' an Branch, Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi' an 710043, China

2. Institute of Applied Chemistry, Shaanxi Normal University, Xi' an 710062, China

3. College of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, China)

Abstract: The supersaturated solution of MgO $^{\circ}2B_2O_3 - 18\%$ MgSO₄ - H₂O was prepared and then kept in the thermostat of (40 ±0. 1) $^{\circ}$ C. The crystallization processes of Mg- borates from the solution have been studied by the kinetic method. The crystallization kinetic equation was fitted from the experimental data the two solid phases, were crystallized out from the solution firstly Hungchaoite(MgO $^{\circ}2B_2O_3 \,^{\circ}9H_2O$) and then Inderite (2MgO $^{\circ}3B_2O_3 \,^{\circ}15H_2O$). The solid phases were identified by IR- spectra, X- ray powder diffraction and TG - DSC thermal analysis.

Key words: Borate; Supersaturated solution; Crystallization kinetics; Hungchaoite; Inderite