

$\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 (n=4, 5) - 20\% \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ 过饱和溶液 20℃ 结晶动力学研究

朱黎霞, 高世扬, 夏树屏

(中国科学院青海盐湖研究所西安二部, 陕西 西安 710043)

摘要: 采用结晶动力学方法对 $\text{Li}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3=1:4$ 和 $1:5$ 在 $20\% \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ 中的过饱和溶液在 20℃ 时的结晶动力学过程进行了研究, 两种不同 $\text{Li}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ (摩尔比) 配比的过饱和溶液均析出 $\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 一种固相, 通过 X-ray 粉末衍射、IR 光谱和热分析对结晶析出固相进行了表征。同时拟合给出了结晶动力学方程, 并对结晶反应机理进行了探讨。

关键词: 结晶动力学; 锂硼酸盐; 过饱和溶液

中图分类号: O643.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2002)01-0061-05

硼酸盐存在明显的过饱和和溶解度现象, 对镁硼酸盐在 $\text{MgCl}_2(\text{MgSO}_4) - \text{H}_2\text{O}$ 中的过饱和溶液, 在不同 MgCl_2 和 MgSO_4 浓度及不同温度条件下的结晶动力学过程进行了报道^[1-5], 获得一些新结果。根据结晶路线勾绘出 $\text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3 - 28\% \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 20℃ 时的热力学非平衡态相图^[6]。这些工作对于认识水盐体系过饱和和溶解度现象具有重要意义, 同时对青藏高原水合镁硼酸盐的物理化学成盐提供依据。

青藏高原某些硫酸镁亚型硼酸盐盐湖卤水, 经蒸发浓缩析出钠盐和钾盐以后, 可以看作 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系。为了从盐湖中分离提取锂盐, 进一步认识和了解不同硼酸盐水溶液的过饱和和溶解度现象, 本文对 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 (n=4 \text{ 和 } 5) - 20\% \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ 过饱和溶液 20℃ 时的结晶动力学过程进行了研究。

1 实验

1.1 试剂和仪器

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为天津化学试剂厂生产的分析纯试剂, $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 H_3BO_3 为西安化学试剂厂生产的分析纯试剂, H_2O 为二次蒸馏水。PHS-10A 数字酸度计 (萧山科学分析仪器厂生产), 用 $0.05 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (20℃ 时 $\text{pH} = 4.00$) 标准溶液、 $0.025 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4 + 0.025 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (20℃ 时 $\text{pH} = 6.88$) 标准溶液和 $0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (20℃ 时 $\text{pH} = 9.88$) 标准溶液校正 pH 计。5mL 比重瓶的容积用蒸馏水进行校正, 计算密度时使用校正容积。X-ray 粉末衍射仪为日本理学 DMAX/III, Fe 靶, 工作电压 40kV, 扫描速率 $6^\circ/\text{min}$, IR 光谱仪为 PE-683 (KBr 压片)。

1.2 分析方法

Li_2O 的测定以甲基红作为指示剂, 用 HCl 标准溶液滴定。 B_2O_3 的测定采用甘露醇法, 用 NaOH 标准溶液滴定。 LiCl 的测定以二苯偶氮碳酰肼和溴酚蓝作为指示剂, 用 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液滴定。

收稿日期: 2001-12-10

基金项目: 国家自然科学基金资助课题 (29971032)

作者简介: 朱黎霞 (1966-), 女, 助研, 主要从事溶液化学研究。

1.3 实验

按 $\text{Li}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ (摩尔比)=1,4 和 1,5, LiCl 浓度为 20%, 分别称取需要量的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3BO_3 、 $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和二次蒸馏水。首先用二次蒸馏水将 $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解, 然后分几次加入 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 最后加入硼酸搅拌使其完全溶解。用 4[#] 玻璃砂芯漏斗过滤, 滤液转入带磨口塞的反应瓶中, 放入 $20\pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温水槽中。当溶液中开始析出固相时, 每隔一定时间取液样, 测定密度、pH 和化学组成。待溶液化学组成不再变化时, 进行固液分离, 固相

依次用乙醇、乙醚洗涤后, 放入真空干燥器中恒重, 用作物相鉴定和化学分析。

2 结果与讨论

2.1 结晶析出固相

$n(\text{Li}_2\text{O}):n(\text{B}_2\text{O}_3)=1,4$ 和 1,5 在 20% $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ 中的过饱和的溶液在 20°C 时均结晶析出 $\text{LiB}_5\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 一种固相, 固相化学分析结果列于表 1, 实验值与理论值相吻合。

表 1 析出固相的化学组成
Table 1 Chemical composition of solid phases

Li ₂ O:B ₂ O ₃ mol/mol	Chemical composition			mol ratio			Formula
	Li ₂ O	B ₂ O ₃	H ₂ O	Li ₂ O:B ₂ O ₃ :H ₂ O			
	w/%	w/%	w/%	n/mol	n/mol	n/mol	
1,4	5.42	62.56	32.02	1	4.95	9.81	Li ₂ O•5B ₂ O ₃ •10H ₂ O
1,5	5.36	62.02	32.62	1	4.97	10.01	Li ₂ O•5B ₂ O ₃ •10H ₂ O
Theoretical	5.35	62.37	32.28	1	5.00	10.00	Li ₂ O•5B ₂ O ₃ •10H ₂ O

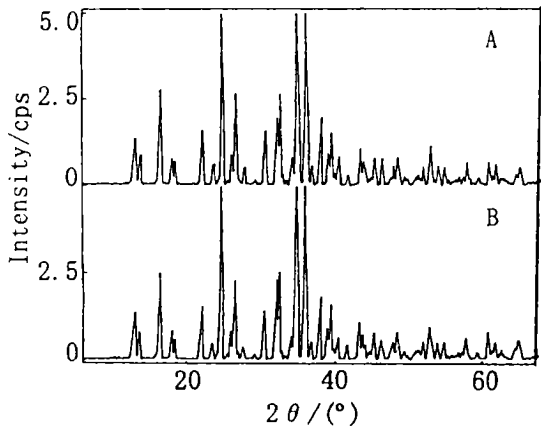


图 1 结晶析出固相的 XRD

Fig.1 XRD patterns of the crystallized solid phase
A: $n(\text{Li}_2\text{O}):n(\text{B}_2\text{O}_3)=1,4$ B: $n(\text{Li}_2\text{O}):n(\text{B}_2\text{O}_3)=1,5$

结晶析出固相的 X-ray 粉末衍射图见图 1, 图 1-A 和 1-B 衍射峰的位置及强度完全一致, 说明结晶析出固相是同一种物质, 与 JCPDS 中的 $\text{LiB}_5\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的谱图一致。图 2 中 A 和 B 红外光谱图完全相同, 也说明结晶析出固相组成相同, 与文献^[8]报道的 $\text{LiB}_5\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 红外光谱结果一致。

2.2 结晶动力学

2.2.1 结晶动力学曲线

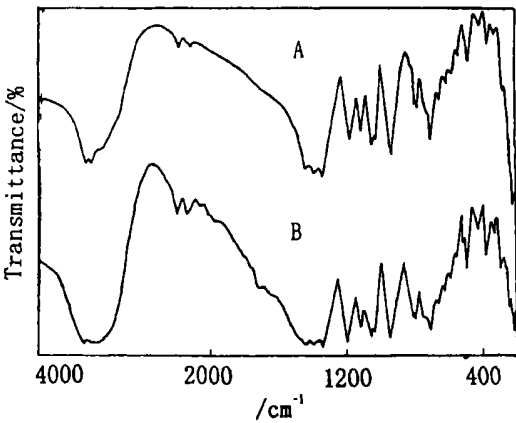


图 2 结晶析出固相的 IR 光谱

Fig.2 IR-spectra of the crystallized solid phase
A: $n(\text{Li}_2\text{O}):n(\text{B}_2\text{O}_3)=1,4$ B: $n(\text{Li}_2\text{O}):n(\text{B}_2\text{O}_3)=1,5$

$\text{Li}_2\text{O}\cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ ($n=4,5$)-20% $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ 过饱和溶液 20°C 时的结晶动力学实验结果列于表(1), 图 3 为 $n(\text{Li}_2\text{O}):n(\text{B}_2\text{O}_3)=1,4$ 和 1,5 在 20% $\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ 中过饱和溶液的结晶动力学曲线。结晶过程一般由诱导期、晶体生长期和结晶平衡期三个阶段组

成。诱导期即形成晶核阶段,没有晶体析出,液相组成不发生变化,相应于平行于时间轴的开始阶段。

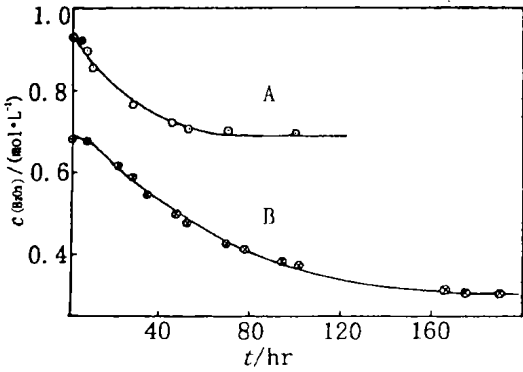


图 3 Li₂O·nB₂O₃-20%LiCl-H₂O 过饱和溶液 20℃ 时结晶动力学曲线 (c_{B₂O₃}-t)

Fig.3 c_{B₂O₃}-t curves of Li₂O·nB₂O₃

-20%LiCl-H₂O supersaturated solution at 20℃

A: n(Li₂O): n(B₂O₃)=1:4 B: n(Li₂O): n(B₂O₃)=1:5

晶体生长期是结晶过程的主要阶段,晶体不断生长。结晶平衡期液相浓度不再变化,达到固液结晶平衡,此时液相浓度是热力学平衡溶解度(t=∞)。n=4 的诱导期长于n=5,这是由于n=5 时的过饱和度大于n=4。

n(Li₂O): n(B₂O₃)=1:4 和 1:5 的过饱和溶液在结晶过程中 pH 值逐渐升高。

2.2.2 结晶动力学方程

采用文献^[1]中的数学模型和计算方法对 c_{B₂O₃}-t 实验数据进行动力学方程拟合。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选取标准。结晶析出 LiB₅O₈·5H₂O 的结晶动力学方程为:

$$-dc/dt=3.5145(0.9220-c)^{2/3}(c-0.6100)^3$$

(n=4)

$$-dc/dt=0.2226(0.6820-c)^{2/3}(c-0.2561)^2$$

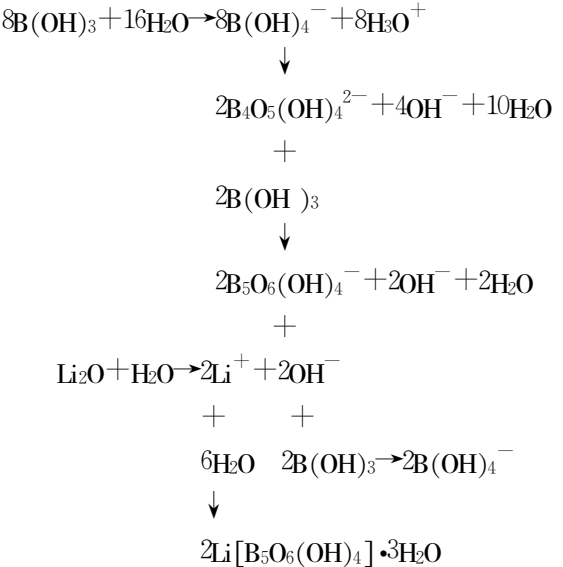
(n=5)

由上述结晶动力学方程可以看出,结晶反应均受控于多核表面控制生长。

2.3 结晶反应机理

Li₂O·nB₂O₃(n=4,5)-20%LiCl-H₂O 过

饱和溶液中存在多种硼氧配阴离子,如: B(OH)₃、B(OH)₄⁻、B₂O(OH)₆²⁻、B₃O₃(OH)₄⁻、B₄O₅(OH)₄²⁻、B₅O₆(OH)₄⁻和 B₆O₇(OH)₆²⁻。水溶液中硼浓度高时形成多聚硼氧配阴离子之间的平衡,这种平衡受硼浓度、pH 和温度等因素影响而发生移动。一般认为硼浓度低而电解质浓度高,有利于形成三聚硼氧配阴离子,而硼浓度高电解质浓度低时,有利于形成四聚硼氧配阴离子。高世扬院士领导的研究集体,利用差示 FT-IR 红外光谱研究硼酸盐过饱和溶液中硼氧配阴离子的存在形式^[8-10],在室温模拟合成了四硼酸盐和六硼酸盐过饱和溶液,分别结晶析出 MgB₄O₇·9H₂O 和 MgB₆O₁₀·7H₂O。将这两种固体的振动光谱与过饱和溶液中的振动光谱相比较可以看出,几乎所有的硼氧配阴离子的振动峰都非常接近,这说明硼酸盐在溶液中结晶析出以前,首先形成与其晶体结构相同的结构模块,然后堆砌形成晶体。LiB₅O₈·5H₂O 的结构式为 Li[B₅O₆(OH)₄]⁻·3H₂O^[11],因而在结晶析出 LiB₅O₈·5H₂O 的过饱和溶液中必然存在 [B₅O₆(OH)₄]⁻ 硼氧配阴离子。LiB₅O₈·5H₂O 的结晶反应机理为:



结晶析出 Li[B₅O₆(OH)₄]⁻·3H₂O 的过程中,生成 B(OH)₄⁻使溶液 pH 略有升高,这与实验结果一致,溶液中硼氧配阴离子主要存在形式可能为 B₄O₅(OH)₄²⁻和 B₅O₆(OH)₄⁻。

表 2 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 - 20\% \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ 过饱和溶液 20°C 结晶过程中溶液组成

Table 2 Chemical composition of $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 - 20\% \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ supersaturated solution during crystallization of Li-borates at 20°C

$n(\text{Li}_2\text{O}) : n(\text{B}_2\text{O}_3)$ No		Liquid Composition					Density $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	Solid
		Time t/hr	Li_2O $w/\%$	B_2O_3 $w/\%$	LiCl $w/\%$	$\text{c}_{\text{B}_2\text{O}_3}$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$			
1,4	1	0	0.60	5.54	19.54	0.925 5	1.163 0	5.18	
	2	1.0	0.60	5.52	19.50	0.922 0	1.162 9	5.17	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	3	2.0	0.60	5.52	19.54	0.921 9	1.162 8	5.16	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	4	3.0	0.60	5.50	19.52	0.918 5	1.162 7	5.18	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	5	4.0	0.60	5.51	19.54	0.919 8	1.162 3	5.16	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	6	5.0	0.59	5.45	19.53	0.909 5	1.161 8	5.18	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	7	6.0	0.59	5.43	19.56	0.905 9	1.161 5	5.20	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	8	7.0	0.58	5.37	19.64	0.895 7	1.161 3	5.24	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	9	9.0	0.57	5.22	19.63	0.870 4	1.160 9	5.26	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	10	10.0	0.57	5.13	19.79	0.854 9	1.160 2	5.28	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	11	11.0	0.56	5.01	19.74	0.834 3	1.159 3	5.30	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	12	28.0	0.52	4.57	19.86	0.759 3	1.156 7	5.38	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	13	46.0	0.50	4.34	19.91	0.720 0	1.155 1	5.45	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	14	48.0	0.49	4.26	19.97	0.706 6	1.154 7	5.48	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	15	52.0	0.49	4.27	19.97	0.708 0	1.154 4	5.52	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	16	70.0	0.49	4.25	19.98	0.704 7	1.154 5	5.53	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	17	100.0	0.49	4.23	19.99	0.701 4	1.154 4	5.52	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1,5	1	0	0.35	4.13	19.94	0.683 7	1.152 5	4.85	
	2	3.5	0.35	4.12	19.95	0.682 0	1.152 4	4.85	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	3	7.0	0.34	4.05	19.45	0.670 2	1.152 1	4.86	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	4	10.5	0.34	4.03	19.96	0.666 7	1.151 8	4.88	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	5	22.0	0.31	3.73	20.10	0.616 1	1.149 9	4.90	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	6	25.0	0.30	3.62	20.13	0.597 5	1.149 2	4.90	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	7	28.0	0.30	3.55	20.11	0.585 7	1.148 7	4.92	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	8	31.0	0.29	3.46	20.18	0.570 6	1.148 2	4.94	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	9	34.5	0.28	3.32	20.22	0.547 0	1.147 0	4.97	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	10	46.5	0.25	3.00	20.33	0.493 4	1.145 1	5.03	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	11	52.0	0.24	2.91	20.38	0.478 3	1.144 2	5.06	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	12	55.0	0.24	2.90	20.41	0.476 6	1.144 2	5.08	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	13	70.5	0.22	2.61	20.49	0.428 4	1.142 7	5.11	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	14	78.5	0.21	2.54	20.50	0.416 6	1.141 8	5.14	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	15	95.5	0.19	2.32	20.56	0.380 1	1.140 5	5.19	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	16	101.5	0.18	2.31	20.64	0.378 4	1.140 3	5.20	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	17	166.5	0.15	1.91	20.74	0.312 2	1.137 8	5.30	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	18	174.5	0.15	1.87	20.78	0.305 5	1.137 5	5.32	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
	19	190.5	0.15	1.85	20.79	0.302 2	1.137 4	5.32	$\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

参考文献:

[1] 高世扬,陈学安,夏树屏. $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结晶动力学研究[J]. 化学学报, 1990, 48: 1049—1056.

[2] 高世扬,李气新,夏树屏. $\text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 浓盐溶液在 20°C 时硼酸盐的结晶动力学研究[J]. 无机化学学报, 1984, 4 (2): 64—73.

[3] 朱黎霞,高世扬,夏树屏,张逢星. $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - 18\% \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 过饱和溶液结晶动力学[J]. 无机化学学报, 2000, 16 (5): 722—728.

[4] 马玉涛,高世扬,夏树屏. 硼酸盐化学 XX XI. $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - 18\% \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 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.

[5] 马玉涛,高世扬,夏树屏. $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 - 18\% \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 过饱和溶液结晶动力学研究[J]. 物理化学学报, 2001, 17 (11): 1021

—1026.

[6] 高世扬, 姚占力, 夏树屏. $\text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3 - 28\% \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 20°C 热力学非平衡态液固相关系研究[J]. 化学学报, 1994, 52, 10—22.

[7] 李军. 水合硼酸盐化学: 硼同位素化学、振动光谱学和热化学[D]. 兰州大学博士论文, 1994.

[8] Jia Yongzhong, Gao Shiyang, Xia Shuping and Li Jun. FT—IR spectroscopy of supersaturated aqueous solutions of magnesium borate[J]. spectrochimica Acta-Part A, 2000, 56, 1291—1297.

[9] 贾永忠, 高世扬, 夏树屏, 李军. $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 过饱和溶液中硼氧配阴离子的 FT—IR 光谱分析[J]. 无机化学学报, 1999, 15 (6), 766—771.

[10] 高世扬, 夏树屏, 朱黎霞. 含硼水溶液中硼氧配阴离子存在形式及其相互作用[J]. 陕西师范大学学报, 2000, 28(3), 70—78.

[11] Gemlin Handbook of Inorganic Chemistry, B Boron Compounds, 1st supplement vol. 1[M]. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1980. 224.

Chemistry of Borate

Crystallization Kinetics of Li—borates from $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 (n=4, 5) - 20\% \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ Supersaturated Solution at 20°C

ZHU Li—xia, GAO Shi—yang, XIA Shu—ping

(Xi'an branch, Institute of salt lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710043 China)

Abstract :The $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 (n=4, 5) - 20\% \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ supersaturated solution were prepared and kept in thermostat at $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$. The crystallization processes of $\text{LiB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ from above supersaturated solution have been studied by kinetic method. The solid phases were characterized by XRD, IR—spectra and Chemical analysis. The crystallization kinetic equation of these compounds were fitted with experimental data by computer, and the crystallization reaction mechanism has been proposed.

Key words :Li—borate ;Crystallization kinetics ;Supersaturated solution