

MgO 活性及其在 MgCl₂ 溶液中溶度的研究

朱黎霞, 夏树屏^{*}, 邢丕峰, 高世扬
(中国科学院青海盐湖研究所西 安二部, 陕西 西 安 710043)

摘要: 测定了不同 MgO 的碘值和比表面积, 给出了 MgO 活性与煅烧温度之间的关系式。研究了 MgO 活性、煅烧温度、溶解温度和 MgCl₂ 浓度等对 MgO 溶解的影响。并讨论了活性 MgO 在含不同硼碱比 [$n(\text{B}_2\text{O}_3):n(\text{MgO})=n$] 的 MgCl₂ 溶液中形成硼酸镁盐过饱和溶液与增溶的 MgO 关系。
关键词: MgO 活性; 溶解度; 硼酸镁; 过饱和溶液
中图分类号: TP 393.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008—858X(2002)02—0018—06

氧化镁因密度不同而有轻质和重质之分, 重质 MgO 又叫镁砂, 轻质又可称为活性氧化镁。重质氧化镁有 α 和 β 两种构型。它的物理化学性质随不同原料来源与不同煅烧温度所得氧化镁的密度有较大的差别^[1]。天然氧化镁密度为 3.6743, 人工合成或由镁化合物在高温 1200℃下煅烧所得到的氧化镁密度只能达到 3.56。用菱镁矿在 600℃、1000℃、1200℃和 1450℃下煅烧得到的氧化镁, 放在水蒸汽中进行水化实验详细的研究^[1], 发现水化曲线与煅烧温度有密切关系。600℃下制得的氧化镁在两周内吸收水份就会达到平衡, 而在 1450℃下煅烧得到的氧化镁在两年后仍然没有达到平衡。这就表明它们的稳定性存在明显差别。一般市售氧化镁是在高温下煅烧后制得, 它在水中的溶解度很小, 在 100 克水中仅溶解 0.0006 克。用作高温耐火材料的镁砂, 要求是非活性的, 稳定的氧化镁。而其它用途(如作为橡胶, 胶凝材料和医药用)则要求氧化镁具有活性。氧化镁的活性随不同原料、制备条件和制备方法而有明显的差别^[2], 用碱式碳酸镁在不同温度下煅烧得到的氧化镁, 随煅烧温度不同直接影响它在水中的溶解度。特别是在不同盐溶液

液中的溶解度也不相同。我们关注不同活性氧化镁在含氯化镁水溶液中的溶解度, 对氯氧镁水泥组成的形成以及对氯化镁水溶液中不同硼碱比 $n(\text{MgO}):n(\text{B}_2\text{O}_3)$ 过饱和溶液的形成有重要意义。本文报道这方面的研究结果。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

碱式碳酸镁(Ⅰ)(A. R. 北京试剂厂), 碱式碳酸镁(Ⅱ)(C. P. 泗联化工厂), 六水氯化镁(A. R. 北京试剂厂)等。硼酸等化学试剂都选用分析纯。

用 0.025mol/L 邻苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液(pH=3.998, 20℃)和 0.01mol/L 的硼酸标准缓冲溶液(pH=9.226, 20℃)校正玻璃电极的斜率。

用 5.00ml 的比重瓶测定溶液密度(在测量温度下校正比重瓶的体积)。HZ-24 型恒温回转振荡槽(辽阳恒温仪器厂), SL-2 型数字式离子计(苏州计量仪器厂), ZD-1, ZD-2 型自动电位滴定装置(上海第二分析仪器厂), 恒温水槽(控温精度 0.1℃)。

1.2 实验

1.2.1 氧化镁的制备

将称过质量的碱式碳酸镁放在瓷皿中(样厚约 1cm), 放入马福炉, 升温至设定温度后, 煅烧 3h。冷至室温把 MgO 样转移到带有磨口塞的瓶中备用。两种碱式碳酸镁在 600℃以上煅烧 3h 即完全分解。碱式碳酸镁(I) 和碱式碳酸镁(II) 制得的 MgO 分别标记为 B 系列 MgO 和 S 系列 MgO^[3]。

1.2.2 氧化镁的活性测定

碘值法: 将一定量的 MgO 样与一定体积 I₂—CCl₄ 溶液混合。放在 26±0.5℃下, 在恒温回转振荡槽中振荡 4h, MgO 对 I₂ 的吸附达到平衡(一般 2 小时 MgO 对 I₂ 吸附就已达到平衡)。根据吸附前后 I₂—CCl₄ 溶液中 I₂ 的浓度按下式计算 MgO 的吸附碘值(I):

$$I=[(N_0-N_e)M_{I_2}/250.00]w_{MgO}$$

式中, I 代表 MgO 碘值, 单位: mg/g; N₀, N_e 分别是空白和被 MgO 吸附达到平衡后的 I₂—CCl₄ 溶液中 I₂ 的浓度; M_{I₂} 是 I₂ 的相对分子质量; w_{MgO} 为 MgO 样的质量。

1.2.3 MgO 在 MgCl₂ 水溶液中的溶解度

MgO 在 MgCl₂ 水溶液中的溶解是在 250ml 的三颈瓶中, 在恒温搅拌条件下进行。具体操作过程如下: 把盛有一定体积某浓度 MgCl₂ 水溶液的三颈瓶放在所需控制的恒温水浴中, 调整搅拌速率到 80r/min。把校正过的玻璃电极和参比电极插入到溶液中待 pH 值稳定后, 在溶液中加入一定量的 MgO, 这时候的时间 t₀=0。随着 MgO 的溶解, pH 值经过增大、平稳和减小三个阶段。pH 值下降时的时间为 t_e, 溶液的 pH 为 pH_e。用 4 号玻璃沙芯漏斗过滤, 测定滤液在相应温度下的密度, 用盐酸标准溶液滴定滤液中的 OH⁻, 以 ZD-1, ZD-2 型自动电位滴定仪测定溶液中 pH 值的变化(终点 pH=5.4), 按下式计算 MgO 的溶解度 S_e:

$$S_e=(c_{HCl}\times V_{HCl})\times M_{MgO}/2$$

式中, c_{HCl} 为盐酸溶液的浓度 mol/L; V_{HCl} 为滴定 V ml 滤液所消耗盐酸的体积; M_{MgO} 是氧化镁的分子量。

2 结果与讨论

2.1 MgO 的煅烧温度对活性的影响

用碘值来判别 MgO 的活性, 测得的 B 系列和 S 系列 MgO 的碘值(I) 和比表面积(S_r) 列于表 1 中, 其中 S_r=0.95I。

表 1 不同煅烧温度 MgO 的碘值和比表面积

Table 1 I amount and specific surfact of MgO at calcining temperature

T/ K	B 系列氧化镁		S 系列氧化镁	
	I(mg/ g)	S _r (m ²)	I(mg/ g)	S _r (m ²)
873. 15	138. 4	131. 5	144. 2	137. 0
973. 15	66. 7	63. 3	99. 2	94. 0
1073. 15	40. 1	38. 1	56. 3	53. 5
1173. 15	27. 9	26. 5	34. 2	32. 5
1273. 15	14. 0	13. 3	26. 2	24. 9

I 和 S_r 的自然对数与 MgO 的煅烧温度倒数(1/ T) 之间成直线关系(见图 1)。求出各直线方程如下:

对于 B 系列氧化镁

$$\ln I=5959.5/ T-1.9037 \tag{1}$$

$$\ln S_r=5964.5/ T-1.9595 \tag{2}$$

对于 S 系列氧化镁

$$\ln I=4873.9/ T-0.5549 \tag{3}$$

$$\ln S_r=4954.2/ T-0.6819 \tag{4}$$

方程(1) 和(3) 中的线性回归系数分别为 0.99 和 0.99。各方程中 T 的单位为 K, 变化范围 873K~1273K。

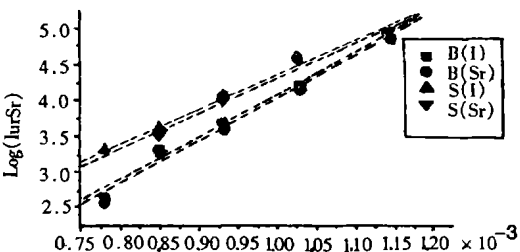


图 1 氧化镁的活性与煅烧温度关系

Fig. 1 The relative activity of MgO with temperature

S_e , I 都是 MgO 的活性指标, 所以方程 (1) ~ (4) 反映了 MgO 的活性与煅烧温度之间的关系。温度越高 MgO 的活性越小, 873K 制得 MgO 的活性最大。由图 1 看出不同原料煅烧制得的 MgO 的活性不同。

2.2 MgO 在 $MgCl_2$ 水溶液中的溶解度

2.2.1 温度对溶解度的影响

不同温度时, MgO (由碱式碳酸镁(I) 在 600℃制得, 简称 B_6) 在 2.452mol/L $MgCl_2$ 水溶液中的溶解数据见表 2。 S_e 、 pH_e 与溶解温度的关系是从 293.13K ~ 325.13K 之间随溶液温度的升高, pH 值升高, S_e 增大。由 $pH=(E-E_0)/RT \cdot nF$ 知, 温度升高 pH 值降低, 在 40~50℃之间 S_e 随温度升高 pH 值反而减小。这是各因素共同作用的结果。如表 2 所示。

表 2 不同温度时 MgO 在 $MgCl_2$ 溶液中的溶解数据

Table 2 The solubility data of MgO dissolution in $MgCl_2-H_2O$ solution at different temperature				
T/K	t_e	pH	ρ	S_e
	/min		$/(g \cdot ml^{-3})$	$(g \cdot L^{-1})$
293.15	110	7.78	1.1766	5.826
303.15	53	7.48	1.1787	8.648
313.15	22	7.49	1.1800	10.705
323.15	10	7.10	1.1910	8.377

$MgCl_2$ 溶液的浓度: 2.445mol/L

2.2.2 MgO 活性对 MgO 在 $MgCl_2$ 水溶液中溶解度的影响

40℃时, B 系列 MgO 在 2.452mol/L 和 4.564mol/L $MgCl_2$ 水溶液中的溶解数据见表 3a、表 3b, S 系列 MgO 在 4.564mol/L $MgCl_2$ 水溶液中的溶解数据见表 4。

根据以上各表中数据绘制的 LnS_e-1/T 曲线($T=t+273.15$), 可以得出 LnS_e-1/T 直线关系式。B 系列 MgO , 40℃在 2.452mol/L 和 4.564mol/L 的 $MgCl_2$ 水溶液中的溶解度 S_e 与煅烧温度 T 的关系方程式分别为

$LnS_e=2038.51/T+0.2512$ (5)

$LnS_e=1609.27/T+1.3734$ (6)

S 系列 MgO , 40℃时在 4.564mol/L $MgCl_2$ 溶液中的溶解度与煅烧温度的关系方程式为

$LnS_e=1673.74/T+1.3707$ (7)

方程(5), (6), (7) 的线性关系系数分别为:

表 3a B 系列不同煅烧 MgO 在 $MgCl_2$ 溶液中 40℃的溶解度数据

Table 3a The solubility data of B serie MgO of different calcining temperature dissolution in $MgCl_2-H_2O$ solution at 40℃

T/K	t_e	pH	ρ	S_e
	/min		$/(g \cdot ml^{-3})$	$(g \cdot L^{-1})$
873.15	22	7.49	1.1800	10.705
973.15	32	7.48	1.1796	10.482
1073.15	66	7.40	1.1779	8.431
1173.15	115	7.40	1.1764	7.515
1273.15	165	7.41	1.1756	6.294

$MgCl_2$ 溶液的浓度: 2.445mol/L

表 3b B 系列不同煅烧 MgO 在 $MgCl_2$ 水溶液中 40℃的溶解度数据

Table 3b The solubility data of B serie MgO of different calcining temperature dissolution in $MgCl_2-H_2O$ solution at 40℃

T/K	pH	ρ	S_e	t_e
		$/(g \cdot ml^{-3})$	$(g \cdot L^{-1})$	/min
873.15	6.60	1.2909	24.995	25
973.15	6.44	1.2376	20.858	42
1073.15	6.37	1.2841	17.416	52
1173.15	6.29	1.2835	15.320	99
1273.15	6.30	1.2832	14.243	139

$MgCl_2$ 溶液的浓度: 4.526mol/L

表 4 S 系列不同煅烧温度时 MgO 在 $MgCl_2$ 水溶液中的溶解度数据

Table 4 The solubility data of S serie MgO of different calcining temperature dissolution in $MgCl_2-H_2O$ solution at 40℃

T/K	t_e	pH	ρ	S_e
	/min		$/(g \cdot ml^{-3})$	$(g \cdot L^{-1})$
873.15	28	6.68	1.2915	26.856
973.15	46	6.55	1.2886	22.090
1073.15	66	6.44	1.2865	18.393
1173.15	105	6.37	1.2844	16.528
1273.15	134	6.35	1.2833	14.708

$MgCl_2$ 溶液的浓度: 4.526mol/L, 303.15K

0.9977, 0.9991, 0.9951。在(5)式中 $973K \leq T \leq 1273K$, 在(6), (7)式中 $873K \leq T \leq 1273K$ 。由(5), (6), (7)知, MgO 的溶解度随煅烧温度升高

而降低, 873K 制得的 MgO 溶解度最大。S_e 随 T 的变化趋势与 MgO 的活性随 T 的变化趋势一致。

MgO 溶解度与 MgCl₂ 浓度有关, 同样活性的 MgO(如 B₆) 在 4. 564mol/ L MgCl₂ 溶液中的溶解度比在 2. 452mol/ L 的 MgCl₂ 水溶液中的溶解度大很多(表 3a 和表 3b)。由表 3a、表 3b、表 4 知, MgO 溶解液的 pH 值, 随煅烧温度增大而减小。

2.2.3 MgO 在 MgCl₂ 水溶液中的溶解速率

MgO 在 MgCl₂ 水溶液中的溶解度(S_e) 与溶解时间 t_e 之比为 MgO 的平均溶解速率, 用 S_e/ t_e 表示, 单位为 g/min。S_e/ t_e 随 MgO 的煅烧温度升高而减小, 在低温下减小的幅度较大(600 ~ 800 ℃); 高温下(800 ~ 1000 ℃), 减小较平缓, MgO 的来源不同, S_e/ t_e 也不同。因此, MgO 在一定温度和一定 MgCl₂ 浓度水溶液中的平均溶解速率, 反映氧化镁的某些特性。

由于原料不同, 在相同条件下制得的 MgO, 其活性不同, S_e 也有差异(见表 3b、表 4), 溶解温度(20 ~ 40 ℃) 越高, MgO 的溶解度越大。由同种原料制得的 MgO, 其溶解度随活性减小而降低。MgO 的来源不同, S_e 也不同。

活性 MgO 与烧结 MgO(稳定态) 相比, 活性 MgO 处于亚稳态, 它有较强的比表面积和晶格不完整性(包括晶格缺陷, 位错和协变)。前者增大了 MgO 的表面能, 后者使 MgO 的总能量增

大。因此活性 MgO 较稳定态 MgO 的内能高, 这可能是活性 MgO 具有某些物化特性的原因。碘值和比表面积是表面能的反映, 用它们来表示 MgO 的活性是合适的。

由于活性大的 MgO 内能较高, 与 MgCl₂ 水溶液作用形成中间体所需要的活化能较小, 所以在 MgCl₂ 水溶液中的溶解速率较大, 反之亦然。MgO 在 MgCl₂ 水溶液中发生的反应与镁水泥中的反应较接近。因此用 S_e/ t_e 评价 MgO 的活性是合适的, 氯氧镁水泥主要组成为 5Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O 和 3Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O, 对材料的耐压和抗折贡献是 5Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O, 在水中它是介稳相。MgO 与 MgCl 水溶液作用主要靠 MgO 的活性。因而氯氧镁水泥生产中对 MgO 的活性要求是重要的指标。

2.3 MgO 在含硼的 MgCl₂ 水溶液中的溶解现象

活性 MgO 在含硼的 MgCl₂ 水溶液中溶解的量, 与它们的硼碱比[n(MgO) : n(B₂O₃) = n]、溶解温度和 MgCl₂ 溶液浓度有关, 在不同温度下都能形成过饱和溶液。下面给出在 0 ℃和 20 ℃时在 28% MgCl₂^[4] 和 18% MgCl₂^[5] 的水溶液中溶解的 MgO 浓度, 如表 5 和表 6 所示。在表的末列用 ΔMgO 表示过饱和度, 即是过饱和溶液和平衡溶液中的 MgO 减少。

表 5 MgO—nB₂O₃—28% MgCl₂—H₂O 过饱和水溶液 20 ℃时结晶过程动力学数据

Table 5 The kinetic data of MgO—B₂O₃—28% MgCl₂—H₂O supersaturated solution during crystallization of Mg—borates at 20 ℃

n(MgO): n(B ₂ O ₃)	t/ d	solution composition			density (g° cm ⁻¹)	ΔMgO w/ %
		MgO w/ %	MgCl ₂ w/ %	B ₂ O ₃ w/ %		
1: 1	0	0. 598	28. 56	0. 707	1. 28	
	20. 8	0. 293	28. 94	0. 5098	1. 27	0. 305
1: 2	0	1. 248	27. 85	4. 334	1. 33	
	53	0. 332	31. 11	1. 707	1. 31	0. 916
1: 3	0	0. 988	27. 78	1. 707	1. 30	
	9	0. 242	30. 61	0. 418	1. 30	0. 746
1: 4	0	0. 487	28. 12	3. 020	1. 28	
	30. 4	0. 044	29. 53	1. 206	1. 28	0. 443
1: 6	0	0. 024	28. 04	0. 973	1. 27	
	35. 9	0. 057	28. 94	0. 099	1. 27	0. 189

表 6 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-18\%\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 过饱和溶液 0°C 时结晶过程动力学数据

Table 6 The kinetic data of $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-18\%\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ supersaturated solution during crystallization of Mg-borates at 0°C

$n(\text{MgO}):$ $n(\text{B}_2\text{O}_3)$	t/h	solution composition			density ($\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$)	ΔMgO $w/\%$
		MgO $w/\%$	MgCl ₂ $w/\%$	B ₂ O ₃ $w/\%$		
3: 1	0	0.46	17.55	0.33	1.1619	
	1336	0.25	17.57	0.26	1.1594	0.21
1: 0	0	0.230	17.51		1.0792	
	50.0	0.090	17.50		1.0778	0.14
1: 1	0	0.85	17.90	1.49	1.1863	
	204	0.65	18.15	1.37	1.1833	0.21
1: 2	0	1.01	17.90	3.46	1.2100	
	80	0.24	19.17	0.69	1.1780	0.83
1: 3	0	0.86	18.02	4.25	1.2011	
	974	0.33	18.97	1.61	1.1833	0.763
1: 5	0	0.55	17.44	4.52	1.1958	
	166	0.06	18.78	0.98	1.1712	0.48
1: 7	0	0.182	17.71	2.20	1.1749	
	303	0.128	17.92	1.39	1.1712	0.058

用硼碱比为 X 轴, 过饱和度 ΔMgO 为 Y 轴作图 2。由图 2 可以看出, 当 $n=2$ 和 $n=3$ 时, 过饱和度最大, 析出的硼酸镁盐量较多。

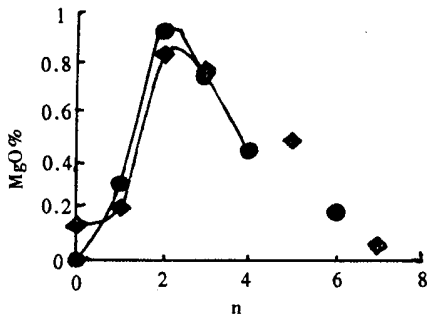


图 2 n 值与 $\Delta\text{MgO}\%$ 关系

Fig. 2 The Relation of n value with ΔMgO

由于活性 MgO 在含硼的 MgCl_2 溶液中溶解的量要比不含硼的 MgCl_2 溶液中溶解的量较多, 不同硼碱比即 $n(\text{MgO}):n(\text{B}_2\text{O}_3)=n$ 与溶液的浓度 ($28\%\text{MgCl}_2$ 和 $18\%\text{MgCl}_2$) 不同, 过饱和度也不同。我们应用这一特性进行了多种镁硼酸盐的结晶动力学研究。由表 5 和表 6 中的密

度, $w(\text{MgO})$ 和 $w(\text{B}_2\text{O}_3)$ 的变化表明有镁硼酸盐形成。根据结晶动力学曲线和析出化合物的物相鉴定结果, 确定了镁硼酸盐的物种。用这种方法制备了一系列的纯镁硼酸盐。

参考文献:

[1] 厦树屏, 火焱, 等. 氧化镁的活性测定[J]. 菱镁硷科技, 1987, 16: 18; 1988, 12: 36.

[2] 王佩玲, 王心磊, 等. 煅烧氧化镁活性的研究[A]. 镁水泥物化基础和物征论文选集[C]. 1990, 18-20.

[3] 邢丕峰. $5\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $3\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 结晶动力学研究[D]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 1991. 7.

[4] 高世扬, 姚占力, 厦树屏. 盐卤硼酸盐化学 X X II $\text{MgO}-n\text{B}_2\text{O}_3-28\%\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 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.

[5] 朱黎霞, 高世扬, 厦树屏. 盐卤硼酸盐化学 X X VI $\text{MgO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3-18\%\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 过饱和溶液结晶动力学[J]. 无机化学学报, 2000, 10(5): 722-726.

Study on the Activity and Dissolution of MgO in MgCl₂ Solution

ZHU Li-xia, XIA Shu-ping, XING Pi-feng, GAO Shi-yang

(Xi'an Branch, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710043, China)

Abstract: In this paper, the activities (amount of iodine and specific surface) of MgO were determined. The activity of MgO in relation to calcining temperature was presented. The influences of the MgO activity, the calcining temperature, the dissolution temperature and the concentration of MgCl₂ on the solubility of MgO were discussed. Also covered was the relation between various B₂O₃ to MgO ratios in the MgCl₂ solution and the solubility augmentation of MgO in the supersaturated magnesium borate solution.

Key words: Activity MgO; Solubility; Supersaturated solution; Mg—borate