

DOI:10.12119/j. yhyj. 202204001

Mg(BO₂)₂ 在 MgSO₄ 和 MgCl₂ - MgSO₄ 水溶液中分解的相平衡与物种化学平衡

魏凤单¹, 周 桓^{1*}, 郝 晴¹, 赵 鋈¹, 阎 波²

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学海洋与材料学院, 天津 300457)



作者简介: 周桓, 教授, 博士生导师, 中国盐业专家, 天津市级教学团队教师。研究方向: 卤水化工与热力学研究和盐文化研究。E-mail: zhouhuan@tust.edu.cn。

摘要: 硫酸镁亚型盐湖老卤是 MgCl₂、MgSO₄ 的饱和溶液体系, 富集了 Mg、B、Li 等元素。本文针对含硼水盐体系热力学难以表达的问题, 开展了硼在水盐体系存在形态及其平衡关系的研究。利用易于水解的 Mg(BO₂)₂ 作为硼源, 借助拉曼光谱和 X 射线衍射(XRD)为检测手段, 定量研究 Mg(BO₂)₂ 在 MgSO₄ - H₂O、MgSO₄ - MgCl₂ - H₂O 体系中水解硼物种转化规律。结果表明: (1) Mg(BO₂)₂ 在 MgSO₄ 溶液中的水解固相为 MgB₂O(OH)₆、MgB₄O₇·9H₂O 和 Mg(OH)₂; 在 MgSO₄ - MgCl₂ - H₂O 溶液中水解固相为 Mg₂B₆O₁₁·15H₂O、MgB₄O₇·9H₂O、Mg₂Cl(OH)₃·4H₂O。(2) Mg(BO₂)₂ 在 MgSO₄ 溶液中水解, 液相硼物种主要有 B₃O₃(OH)₄⁻、B₃O₃(OH)₅²⁻、B(OH)₄⁻、B₄O₅(OH)₄²⁻、H₃BO₃, 其分布受 MgSO₄ 浓度影响很大, MgSO₄ 浓度从 0 增加至饱和, B₃O₃(OH)₄⁻ 始终占总硼量的 50.07% 以上, B₃O₃(OH)₅²⁻ 占液相总硼从 4.77% 上升至 37.16% 为第 2 化学物种。(3) 在 MgSO₄ - MgCl₂ - H₂O 溶液中, 硼物种的主要形态有 B₃O₃(OH)₄⁻、B₃O₃(OH)₅²⁻、B(OH)₄⁻, 其分布随 [Cl₂²⁻]/([Cl₂²⁻] + [SO₄²⁻]) 变化很大, 在 MgCl₂ 和 MgSO₄ 的共饱和溶液中, 分别占液相总硼量的 58.91%、14.62% 和 12.81%。(4) 液相硼物种之间平衡关系的活度商 lnQ, 不仅与溶液 pH、水活度有关, 还与 MgSO₄、MgCl₂ 摩尔浓度呈二元线性关系, 这样就可将硼在 H₃BO₃ - NaOH 体系物种分布关系的 lnQ 扩展到 (MgSO₄, MgCl₂, MgSO₄ - MgCl₂) 水溶液的多元体系。由此获得硼物种的量化关系, 可为推算硼在水盐体系的物种分布, 进而计算含硼电解质溶液热力学性质提供依据。

关键词: Mg(BO₂)₂; MgSO₄ 体系; 拉曼光谱; 化学平衡; 溶液结构

中图分类号: 0645.16

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2022)04-0001-14

青藏高原分布着众多硫酸镁亚型盐湖, 富集了 Mg、B、Li 等组分, 被确定为新型硼锂类型盐湖^[1]。由高世扬等开创了硼锂盐湖化学研究^[2], 研究发现硼在盐卤体系中有“超溶解度”、“同离子增溶效应”、“稀释成盐”等特殊现象产生^[3-5], 这些特性为硼的功能开发提供了可能, 也为模型化表达含硼卤水体系的热力学性质带来困难。由此, 硼在卤水中的存在形态、富集与分离规律受到关注。近年借助现代仪器分析手段, 研究硼酸盐水溶液的结构和分子热力学成为热点, 并具有挑

战性。

硼酸盐水溶液结构的研究, 最早通过离子吸附法确定了多聚硼的存在^[6-7], 并由电导/电势滴定法确定了 6 种硼氧配阴离子的化学平衡常数^[8-10], 目前核磁共振^[11]、Raman 光谱^[12-15]、X 射线衍射(XRD)^[16-18]、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)^[19-21]等得到广泛应用。光谱定性研究表明溶液中存在 10 几种多聚硼酸根物种^[19-21], 而 H₃BO₃、B₃O₃(OH)₄⁻、B₃O₃(OH)₅²⁻、B₃O₃(OH)₄⁻、B₄O₅(OH)₄²⁻、B(OH)₄⁻ 等 6 种形

收稿日期: 2022-05-10; 修回日期: 2022-06-12

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: U1707602, U1407204)。

作者简介: 魏凤单(1996-), 女, 硕士, 研究方向: 卤水资源综合利用。

通信作者: 周 桓(1964-), 男, 博士生导师, 教授, 研究方向: 卤水资源综合利用。Email: zhouhuan@tust.edu.cn。

态是其最主要的形态^[22]。在定量研究方面,由于溶剂水的 Raman 散射弱,对谱图影响小,检测硼氧配阴离子特征峰更为明显,因此拉曼光谱研究硼物种的液态分布具有较大的优势^[22],其中 Hirao^[14]利用拉曼光谱定量方法,获得了 6 个物种分布随 pH 的变化,与电位滴定测定平衡常数^[8]一致。

液相硼物种的转化涉及 OH 基增减,因此液相 pH 是硼物种分布的关键因素,同时阳离子种类和浓度对硼氧配阴离子的平衡也有明显的影响,如,硼氧配阴离子之间的化学平衡与阳离子水合倾向有关,阳离子水合倾向顺序为 $\text{Mg} > \text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ ^[23]。对于不容易水解的偏硼酸盐,如 NaBO_2 、 KBO_2 在溶液中解离的物种形态主要为 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ^[24,25],但对于水合倾向较大的 Mg^{2+} 和 Li^+ ,其偏硼酸盐在水溶液中则转化为多种形态共存的复杂状态^[26]。

近年盐湖热力学模型研究取得长足进展^[27-29],但对于含硼卤水体系,必须考虑液相硼物种的多样性和平衡关系,及其受介质环境的影响,因此,量化表达复杂体系中硼物种的分布特征和平衡规律尤为重要。对此,本研究的前期论文^[30],针对氯化物型盐湖老卤体系的特征,利用 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 易于水解的特性,以拉曼光谱为检测手段,定量研究了 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 分别在纯水和 MgCl_2 饱和溶液中水解的物种转化规律,纯水中水解后 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 为主要形式,分别占液相总硼的 49.81% 和 19.54%,而 MgCl_2 溶液则以 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 为主,分别占液相总硼的 44.57% 和 40.00%,从而间接反映了硼物种在氯化物型老卤中的分布特点。

硫酸镁亚型盐湖老卤, MgCl_2 和 MgSO_4 接近共饱,含 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 B_2O_3 等组分。前期对 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 H_2O 体系液相拉曼研究^[31,32]表明: SO_4^{2-} 的 4 种缔合结构随 Mg^{2+} 浓度变化,表现为拉曼特峰形态的变化。这样,受 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 共同作用的硼,也必然表现出不同于氯化物型老卤的特征。本文在量化表达 MgCl_2 饱和溶液中硼物种分布规律^[30]的基础上,考察 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 MgSO_4 和 $\text{MgCl}_2 + \text{MgSO}_4$ 水溶液中的水解转化规律,进而明确和量化表达硫酸镁亚型老卤 $\text{MgCl}_2 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系中硼物种分布状

态、化学平衡与相平衡规律。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

七水硫酸镁 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津索罗门生物技术有限公司; 偏硼酸镁 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$, 分析纯, 天津索罗门生物技术有限公司; QIQIAN - 110X30 型恒温振动摇床, 上海启前电子科技。

1.2 试验方法

(1) MgSO_4 溶液中水解: 298.15 K 下, MgSO_4 浓度从 0 到 $3.3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ (饱和) 范围, 等梯度配制 5 个浓度的 MgSO_4 溶液 (A0 - A5), 按液固比 100:6 加入 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 配制固液混合物, 恒温搅拌 10 天, 取样抽滤并用滤纸吸干湿固相, 得到液相和湿固相样品; 进行样品的化学分析、固相 XRD 物种鉴定、液相的拉曼光谱分析。

(2) $\text{MgCl}_2 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 溶液中水解: 298.15 K 下, 对于 $\text{MgCl}_2 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系, 配制 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 过量, 而 MgCl_2 从 0 到饱和的 6 个固液混合体系。按液固质量比为 100:6 加入 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 固体, 10 天后达到相对平衡状态, 进行与 $\text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系中固液相相同的处理与分析方式。

1.3 分析检测

化学分析: 液相、湿固相中组分 Cl^- 、B、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 的浓度采用化学分析法测定。 Cl^- 采用电位滴定法 (AgCl 沉淀), 使用梅特勒 - 托利多 T70 电位滴定仪滴定, 相对误差小于 $\pm 0.3\%$; B 用电位滴定法, 将液相中硼转化为硼酸后用甘露醇配位进行滴定, 相对误差为 $\pm 0.2\%$; Mg^{2+} 采用 EDTA 配位滴定法, 相对误差为 $\pm 0.2\%$; SO_4^{2-} 使用 BaCl_2 沉淀重量法, 相对误差为 $\pm 0.2\%$ 。

液相物性: 溶液密度采用梅特勒 - 托利多 DE - 51 密度计测定, 溶液 pH 采用梅特勒 - 托利多 Inpro4800i 做在线 pH 检测。

溶液结构: 采用德国耶拿分析仪器股份公司拉曼光谱仪 RAMANRXN2HYBRID 测定溶液结构, 400 mW 的 He - Ne 激光器, 激光波长 785 nm。

固相物种鉴定:XRD与化学分析结合的分析方法,岛津6100,电压为40 kV,电流为30 mA,辐射源为Cu靶K α 辐射,波长为0.154 06 nm,扫描范围为10°~70°,扫速为4° min⁻¹。

1.4 硼物种的浓度及分布

偏硼酸镁分别在H₂O、MgSO₄-H₂O、MgSO₄-MgCl₂-H₂O体系溶液中水解,得到硼酸盐溶液,对液相中硼物种用拉曼光谱判定,有6种硼氧配阴离子H₃BO₃、B₃O₃(OH)₄⁻、B₃O₃(OH)₅²⁻、B₄O₅(OH)₄²⁻、B₅O₆(OH)₄⁻,出峰位置见表1,与文献数据基本相同。

表1 硼物种的拉曼光谱特征峰

Table 1 Characteristic peaks of Raman Spectra of Boron species

Species	This work/cm ⁻¹	Reference/cm ⁻¹
H ₃ BO ₃	877	877 ^[33] 、878 ^[35] 、871~873 ^[15]
B(OH) ₄ ⁻	750	740~750 ^[15]
B ₃ O ₃ (OH) ₄ ⁻	418、450	440~464 ^[34] 、442 ^[15]
B ₃ O ₃ (OH) ₅ ²⁻	615	610~627 ^[15]
B ₄ O ₅ (OH) ₄ ²⁻	577	577 ^[35] 、564~570 ^[33]
B ₅ O ₆ (OH) ₄ ⁻	530	525~526 ^[15]
SO ₄ ²⁻ 自由态	982~984	980 ^[32]

硼物种浓度及分布计算。采用文献[30]的方法,选取多元酸盐的特征吸收带400~1 200 cm⁻¹的范围^[36],对拉曼光谱,采用高斯—洛伦兹去卷积分峰拟合程序进行分峰,以硼物种峰面积(A_i)为基准,计算硼物种*i*占硼物种总量的分配系数 K_i (式1),进而计算物种*i*中硼的摩尔数占总硼摩尔数的比例 R_i (式2),最后通过式3得到物种*i*的摩尔浓度。即

$$K_i = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^5 A_k} (i=1 \sim 5), \quad (1)$$

$$R_i = \frac{N_i K_i}{\sum_{i=1}^5 (N_k k_k)} (i=1 \sim 5), \quad (2)$$

$$m_i = \frac{m_R R_i}{N_i} (i=1 \sim 5)。 \quad (3)$$

其中, i, k 为5种硼氧配阴离子的物种序号; A_i 为物种*i*拉曼光谱特征峰的峰面积; K_i 为物种*i*

的分配系数(按峰面积计算); N_i 为第*i*个物种的硼计量系数(如B₄O₅(OH)₄²⁻的 $N_i=4$); m_i 为含硼物种*i*的物质的量浓度(mol·kg⁻¹); m_B 为实测硼的总物质的量浓度(mol·kg⁻¹)。

2 结果与讨论

2.1 Mg(BO₂)₂在MgSO₄溶液中的水解

2.1.1 水解反应

Mg(BO₂)₂在MgSO₄溶液中水解的固液相组成、液相pH值、密度等数据见表2。液相硼浓度(以B₂O₃计)随着MgSO₄浓度从0至饱和,见图1,从0.16%增加至0.80%;液相pH,见图2,从9.98降至8.41。

水解固相的XRD(图3)显示,5个样品中均有Mg(OH)₂和未分解的Mg(BO₂)₂存在;但Mg(BO₂)₂在水中的水解固相为多水硼镁石Mg₂B₆O₁₁·15H₂O;在MgSO₄溶液中的水解固相,经反复确认没有多水硼镁石存在,但有章氏硼镁石MgB₄O₇·9H₂O(S2)和柱硼镁石MgB₂O(OH)₆(S3)的生成;水解固相中除MgSO₄·7H₂O饱和溶液中,均未发现硫酸盐,由此可见,SO₄²⁻不参与固相成盐,但对硼的成盐种类有影响。其水解方程为,水中水解:3Mg(BO₂)₂+16H₂O⇌Mg₂B₆O₁₁·15H₂O_(s)+Mg(OH)_{2(s)}(R1);MgSO₄溶液中水解:2Mg(BO₂)₂+10H₂O⇌MgB₄O₇·9H₂O_(s)+Mg(OH)_{2(s)}(R2),Mg(BO₂)₂+3H₂O⇌MgB₂O(OH)_{6(s)}(R3)。

R2和R3是两个并行的独立反应,硼对两个反应的参与分配与溶液pH有关。对比液相pH^(L)(图2实线)和形成Mg(OH)₂沉淀所需pH^{*}(如图2中虚线),随着SO₄²⁻浓度增加pH^(L)逐渐降低,但始终高于pH^{*}。不过形成氢氧化镁的推动力(pH^(L)与pH^{*}之差)逐渐减小;达到MgSO₄饱和时pH^(L)与pH^{*}之差趋近于0。这一变化会导致R2的反应速率降低。从产物的XRD(图3-A1, A3, A5)也可以看出柱硼镁石MgB₂O(OH)₆的特征峰,随MgSO₄浓度增加而增强,XRD半定量推算MgB₂O(OH)₆析出量增加,在接近MgSO₄饱和时,反应产物以MgB₂O(OH)₆为主。

表 2 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 MgSO_4 水溶液中水解的固液相组成 ($T=298.15\text{ K}$)Table 2 Solid and liquid composition of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ decomposed in MgSO_4 aqueous solution ($T=298.15\text{ K}$)

NO.	Liquid Phase/%			pH	Density $/(\text{kg}\cdot\text{L}^{-1})$	Wet Solid/%			Solid Phase
	Mg^{2+}	B_2O_3	SO_4^{2-}			Mg^{2+}	B_2O_3	SO_4^{2-}	
A0	0.02	0.16	0	9.98	1.000 4	33.44	32.51	0	S1 + S4
A1	1.21	0.28	5.43	9.46	1.058 8	20.06	26.50	0.39	S2 + S3 + S4
A2	2.43	0.38	10.06	9.26	1.121 3	20.48	26.55	1.28	S2 + S3 + S4
A3	3.54	0.56	14.36	8.95	1.187 1	19.93	24.82	2.82	S2 + S3 + S4
A4	4.73	0.61	18.54	8.69	1.255 5	20.21	27.64	8.21	S2 + S3 + S4
A5	5.82	0.80	22.77	8.41	1.315 7	19.13	17.82	15.39	S2 + S3 + S4 + S5

S1: $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$; S2: $\text{MgB}_4\text{O}_7\cdot 9\text{H}_2\text{O}$; S3: $\text{MgB}_2\text{O}(\text{OH})_6$; S4: $\text{Mg}(\text{OH})_2$; S5: $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

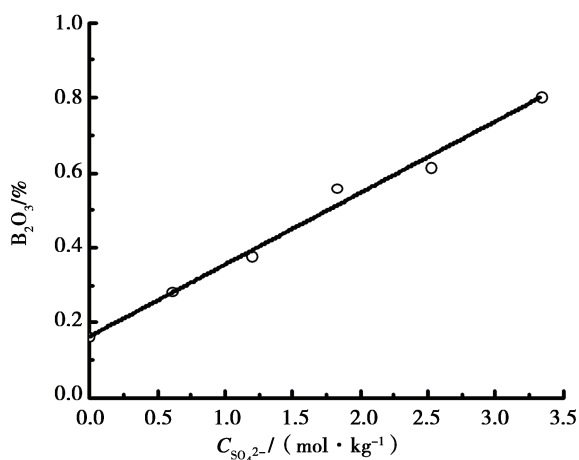
图 1 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 溶解量随 SO_4^{2-} 浓度的变化

Fig. 1 Apparent solubility of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ changes with SO_4^{2-} molality.

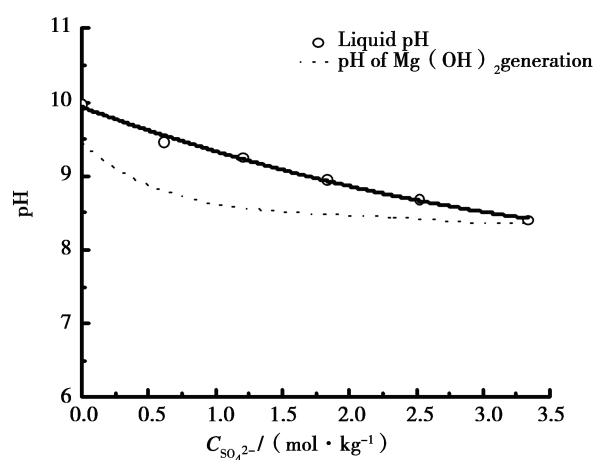


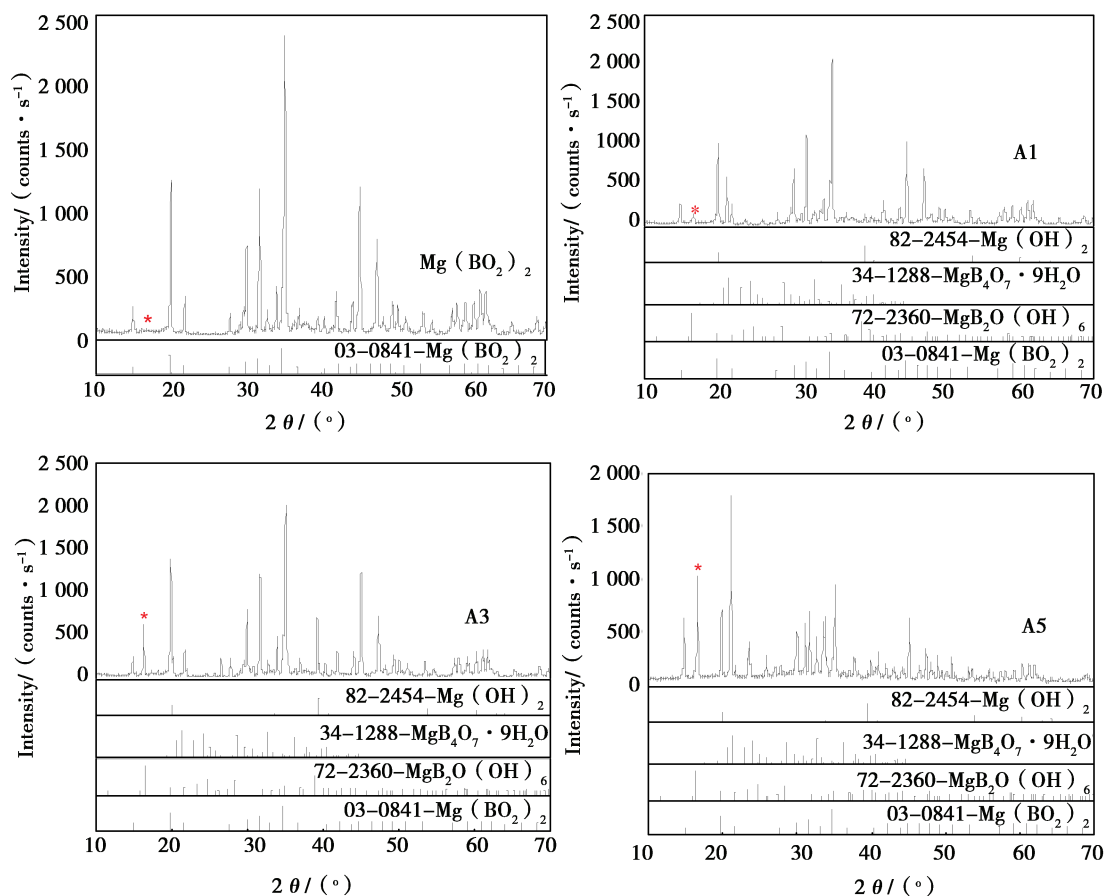
图 2 液相 pH 及生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 所需 pH 随 SO_4^{2-} 浓度的变化

Fig. 2 Liquid pH and the pH required of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precipitated varies with SO_4^{2-} molality

2.1.2 液相硼的物种分布

通常认为 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在溶液中分解, 首先分解转化为 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, 进而转化为 $\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 等物种, 并最终形成稳定的分布。 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在不同浓度的 MgSO_4 溶液中水解, 水解液相 Raman 光谱见图 4。根据液相硼物种的拉曼

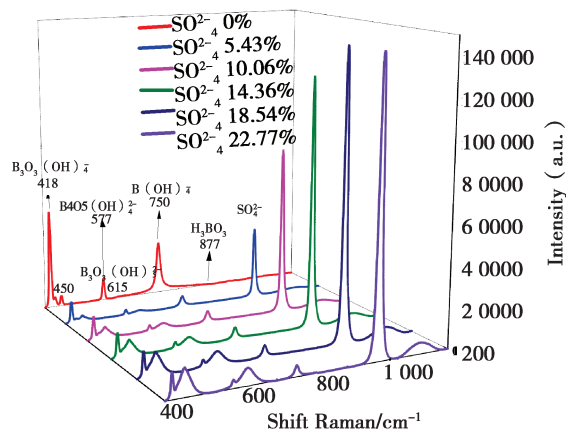
光谱出峰位置(表 1)判断:(1)在水溶液中的水解液相, 存在 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$;(2)在 MgSO_4 溶液中的水解液相, 除了上述物种还会出现 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 、 SO_4^{2-} 的拉曼峰, 并随 MgSO_4 浓度增加而增强, 相反 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的拉曼峰, 因 MgSO_4 的加入而减小。

图3 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 固相及其在 MgSO_4 溶液中水解固相 XRDFig. 3 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ solid phase and its hydrolyzed solid phase XRD in MgSO_4 solution

经过拉曼光谱的量化处理,5组实验中,各硼氧配阴离子占液相总硼的分率,即硼的物种分布系数 R ,及硼物种摩尔浓度 m 的计算结果见表3;拟合结果见图5;液相硼的物种分布 R 、硼物种的浓度 m 随 SO_4^{2-} 浓度的变化分别见图6(a)和6(b)。

液相硼的分布随 MgSO_4 浓度从0增至饱和,如图6(a), $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 的 R 值在50.07%~58.67%之间,是液相中硼的主要存在形式; $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 的 R 值从4.77%增加到37.16%,上升为液相硼的第2存在形式; $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的 R 值相对较低,并随着 SO_4^{2-} 浓度的增加而减小, H_3BO_3 的 R 值在 MgSO_4 溶液中近乎为0。硼物种的浓度随 MgSO_4 浓度的提高,如图6(b), $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 的浓度显著增加,到 MgSO_4 饱和时,浓度可达到 $0.0606 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $0.0405 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;作为硼物种

之间转换的关键组分 $\text{B}(\text{OH})_4^-$,它的摩尔浓度,始终维持在 $0.012 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右; $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 浓度较低,始终在 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以下。

图4 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在不同浓度 MgSO_4 溶液水解液相Raman光谱Fig. 4 Liquid Raman spectroscopy of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ decomposed in MgSO_4 aqueous solution

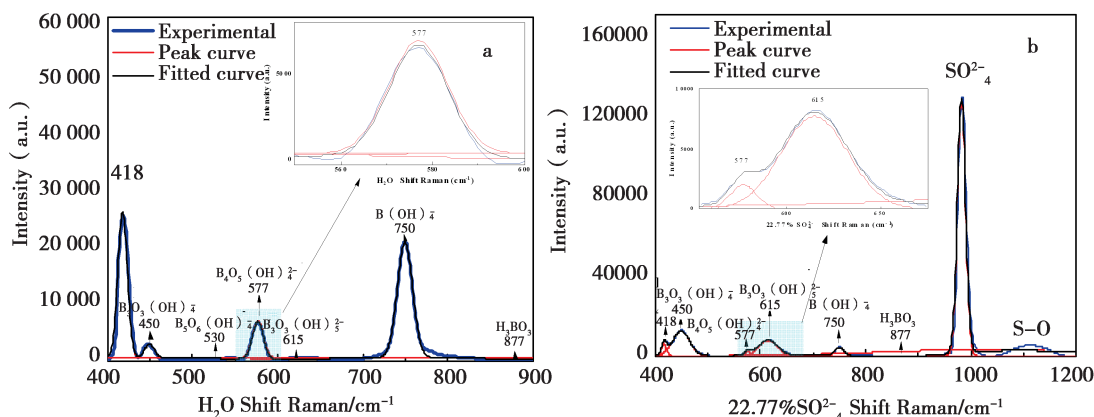


图 5 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在水中(a)及饱和 MgSO_4 溶液(b)中液相拉曼拟合

Fig. 5 Raman spectra peak intensity of liquid boron species of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ decomposed in water and saturated MgSO_4 solution

MgSO_4 浓度从 0 至饱和, 水解液相的 pH 从 9.98 降至 8.41, 硼物种分布的上述变化是否是 pH 变化造成的影响? 对此, 利用 Maeda^[33] 平衡常数计算这一 pH 期间内硼物种分布, 结果与本研究测定明显不同。计算的 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 占总硼量的比值最多且随 pH 下降而降低, 实验中液相 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 占比在 SO_4^{2-} 浓度较低时下降, 较高时基本不发生变化; 计算的占比 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 较高

且大于 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, 两者随 pH 降低均为上升趋势, 实验 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 占比很低且随 pH 不变, 而 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 占比始终保持最高的浓度; 计算的 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 分布较少且呈下降趋势, 而本研究呈明显上升。这些不同表明, 硼的物种分布不仅是 pH 影响, MgSO_4 也影响了液相中硼氧配阴离子的存在状态。

表 3 含硼物种分布 R 、物质的量浓度 m ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 随 SO_4^{2-} 浓度的变化

Table 3 Species distribution R and molarity m vary with SO_4^{2-} concentration of liquid boron species

NO	$\text{SO}_4^{2-} /$ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$		$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$		$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$		$\text{B}(\text{OH})_4^-$		H_3BO_3	
		$m /$		$m /$		$m /$		$m /$		$m /$	
		R	$(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	R	$(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	R	$(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	R	$(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	R	$(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$
A0	0.00	0.146 8	0.001 7	0.500 7	0.007 9	0.047 7	0.000 8	0.234 3	0.011 0	0.070 4	0.003 3
A1	0.61	0.099 5	0.002 2	0.586 7	0.017 1	0.170 2	0.005 0	0.131 0	0.011 4	0.012 6	0.001 1
A2	1.20	0.068 3	0.002 1	0.565 9	0.023 5	0.270 5	0.011 2	0.081 7	0.010 2	0.013 5	0.001 7
A3	1.82	0.055 9	0.002 8	0.564 9	0.037 2	0.315 2	0.020 7	0.061 7	0.012 2	0.002 2	0.000 4
A4	2.52	0.044 6	0.002 6	0.559 8	0.043 3	0.350 2	0.027 1	0.043 7	0.010 1	0.001 7	0.000 4
A5	3.33	0.037 5	0.003 1	0.556 0	0.060 6	0.371 6	0.040 5	0.034 2	0.011 2	0.000 7	0.000 2

2.1.3 MgSO_4 水溶液中硼物种的固液相平衡

按水解过程硼的成盐物种与液相物种结构的对应关系^[37], 依据固液同构原则, 确定固液相平衡关系为水中水解: $2\text{Mg}^{2+} + 2\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-} + 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}_{(\text{S1})}$ (R4), 液相中 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 浓度很小, 可能是 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 溶解度很小所导致; MgSO_4 溶液中水解: $\text{Mg}^{2+} +$

$\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_{(\text{S2})}$ (R5), $\text{Mg}^{2+} + 2\text{B}(\text{OH})_4^- \rightleftharpoons \text{MgB}_2\text{O}(\text{OH})_6_{(\text{S3})} + \text{H}_2\text{O}$ (R6)。由于 R5、R6 两个固液平衡的存在, 使 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 浓度随 MgSO_4 的增加而保持不变(图 5)。但不直接参与成盐反应的 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 浓度却在显著的增加(如图 5)。因此, $\text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系中硼的液

相物种分布、成盐物种、固液相平衡受 SO_4^{2-} 的影响非常显著。

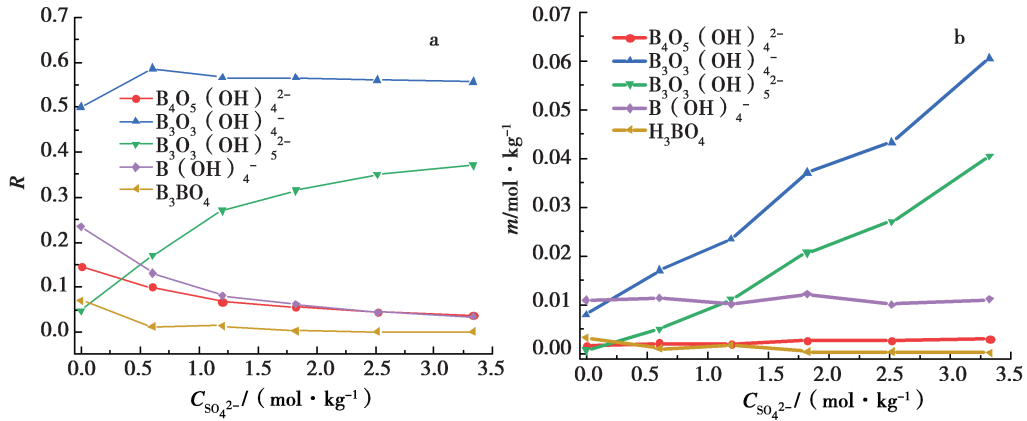


图 6 含硼物种分布 R (a)、物质的量浓度 $m / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ (b) 随 SO_4^{2-} 浓度的变化

Fig. 6 Species distribution R (a) and molarity m (b) vary with SO_4^{2-} concentration of liquid boron species

2.2 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2$ 水溶液的水解

2.2.1 水解产物

$\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 水解液相, 随 MgCl_2 浓度增加, MgSO_4 饱和浓度降低, pH 从 8.41 下降至 6.09, 如图 7。在 SO_4^{2-} 和 Cl^- 共存体系, 总硼浓度随 Cl^- 增加略有降低但接近共饱时, 显著增大。水解固液相组成见表 4, 几组固相样品均有多水硼镁石 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (S1)、章式硼镁石 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (S2)、碱式氯化镁 $\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (S6) 存在, 见图 8。在 MgCl_2 为 0 的 E0 和浓度较低的 E1 点, 有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (S4) 出现, 这两点液相 pH 高于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形成所需 pH (图 7 中虚线)。

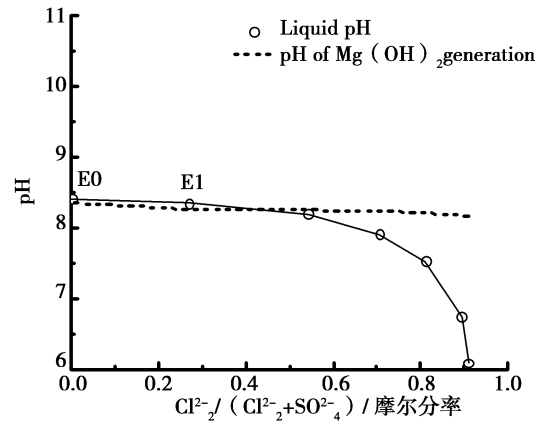


图 7 液相 pH 随 $[\text{Cl}_2^{2-} / (\text{Cl}_2^{2-} + \text{SO}_4^{2-})]$ 的变化

Fig. 7 Liquid pH changes with $[\text{Cl}_2^{2-} / (\text{Cl}_2^{2-} + \text{SO}_4^{2-})]$

表 4 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系水解固液相组成 ($T = 298.15 \text{ K}$)

Table 4 Solid and liquid composition of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ decomposed in $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2$ aqueous solution ($T = 298.15 \text{ K}$)

No.	Liquid Phase/%				pH	Density/ ($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Wet Solid/%				Solid phase
	Mg^{2+}	B_2O_3	Cl^-	SO_4^{2-}			Mg^{2+}	B_2O_3	Cl^-	SO_4^{2-}	
E0 (A5)	5.82	0.80	0.00	22.77	8.41	1.315 7	19.13	17.82	0.00	15.39	S1 + S2 + S3 + S4 + S5
E1	5.45	0.98	4.32	15.86	8.35	1.271 8	15.91	9.31	6.01	16.14	S1 + S2 + S4 + S5 + S6
E2	5.67	0.84	8.85	10.14	8.20	1.250 2	15.62	12.25	8.96	4.87	S1 + S2 + S5 + S6
E3	6.13	0.70	12.36	6.99	7.91	1.251 1	13.15	10.41	11.97	5.40	S1 + S2 + S5 + S6
E4	6.83	0.57	15.95	5.02	7.53	1.273 7	13.85	14.68	15.40	0.95	S1 + S2 + S5 + S6
E5	8.04	0.60	20.30	3.24	6.74	1.314 7	13.28	19.98	15.36	4.45	S1 + S2 + S5 + S6
E6	8.69	0.90	22.60	3.04	6.09	1.340 9	13.43	25.52	18.14	0.32	S1 + S2 + S5 + S6 + S7

S1: $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$; S2: $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; S4: $\text{Mg}(\text{OH})_2$; S6: $\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; S7: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; S8: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

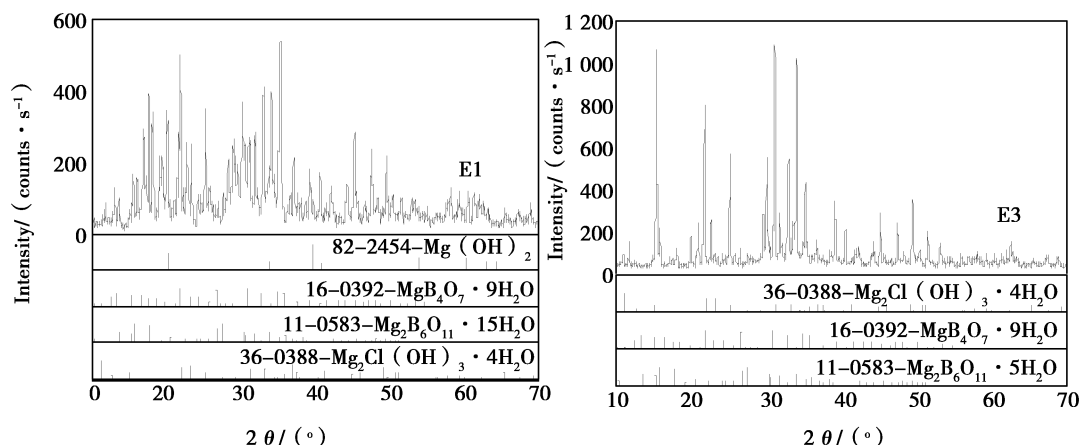


图 8 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系水溶液中水解固相 XRD

Fig. 8 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ hydrolyses solid phase XRD in aqueous solution of $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system

$\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 MgSO_4 溶液中水解, 显著出现的柱硼镁石 (R6) 在 SO_4^{2-} 和 Cl^- 共存体系没有产生, 但有碱式氯化镁 $\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (S6) 生成, 即 $9\text{Mg}(\text{BO}_2)_2 + \text{MgCl}_2 + 56\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}_{(\text{S1})} + 2\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{S6})}$ (R7); 在 $\text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系生成 $\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 pH 是 6.27 ~ 9.26^[30], 本文 $\text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系生成 $\text{MgB}_2\text{O}(\text{OH})_6$ 的 pH 范围是 8.41 ~ 9.46, 而 $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 实验点的 pH 范围是 6.09 ~ 8.35, 即 SO_4^{2-} 和 Cl^- 共存体系, 在 pH 较低时不会产生 $\text{MgB}_2\text{O}(\text{OH})_6$ 。

2.2.2 液相中硼的物种分布

$\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 溶液中 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 水解液相拉曼图谱见图 9。随着 Cl^- 浓度的增大, 硼物种特征峰位置不变但峰强有明显变化。 $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 是 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 MgCl_2 溶液中水解液相的主要硼物种^[30], 在 $\text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系的水解液中并未检测到, 但在 $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系随 MgCl_2 浓度的提高, 该物种出现了。定量处理后, 硼在各物种的分布 R 、硼物种的摩尔浓度 m , 见表 5 和图 10。

$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 是液相硼的主要形态 (图 10a), 前者占液相硼量的 52.99% 以上, 且随着 Cl^- 浓度增加略有增大, 后者 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 占液相总硼的比例, 随着 Cl^- 浓度的增加从 36.57% 降低到 14.62%; $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 具有相似的 R 值变化趋势, $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$

和 H_3BO_3 的量很少。

3 个浓度最高的硼物种 (图 10b) 为 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$; 随着 Cl^- 浓度的增加和 SO_4^{2-} 浓度的减少, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 的浓度变化趋势相似, 开始逐渐减少, 接近共饱点时又迅速增加; 而 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 浓度表现为始终增加的趋势。 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 浓度则维持在 $0.006 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 和 H_3BO_3 浓度在实验范围内含量很低。

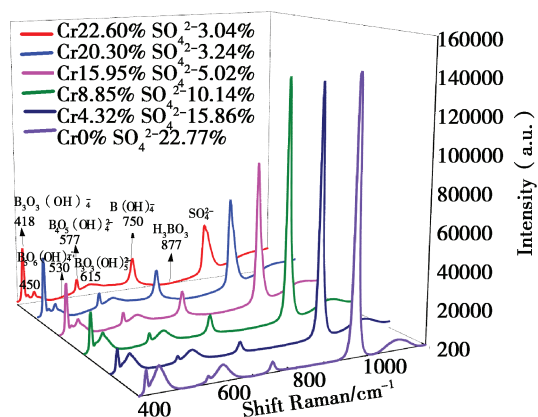
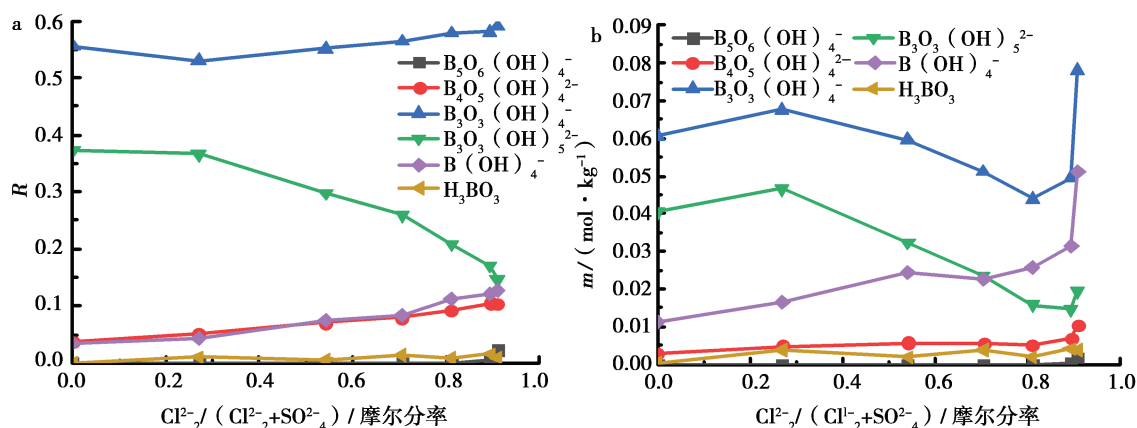


图 9 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系水溶液水解液相 Raman 光谱

Fig. 9 Liquid phase Raman spectroscopy of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ decomposed in $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2$ aqueous solution

图 10 含硼物种分布 R (a)、物质的量浓度 m ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) (b) 随摩尔分率 $[\text{Cl}_2^{2-} / (\text{Cl}_2^{2-} + \text{SO}_4^{2-})]$ 的变化ig. 10 Species distribution R (a) and molarity m (b) vary with $[\text{Cl}_2^{2-} / (\text{Cl}_2^{2-} + \text{SO}_4^{2-})]$ of liquid boron species

将 $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系硼物种分布以摩尔分率表达,图 11,与 Hirao^[14]和 Maya^[13]的硼酸-NaOH 体系分布图对比,在 pH 从 6 到 9 范围,具有相似特征的是 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ 均具有较高浓度, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 均呈上升,但浓度远高于参考值; $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^{2-}$ 也出现在酸性区。具有不同特征的是: $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 随 SO_4^{2-} 浓度增加, Cl^- 浓度减少和 pH 升高呈反向变化趋势; H_3BO_3 摩尔分率远低于参考值。由此可见,硼物种的分布除了 pH 的影响,还有 $[\text{Cl}_2^{2-} / (\text{Cl}_2^{2-} + \text{SO}_4^{2-})]$ 的影响。

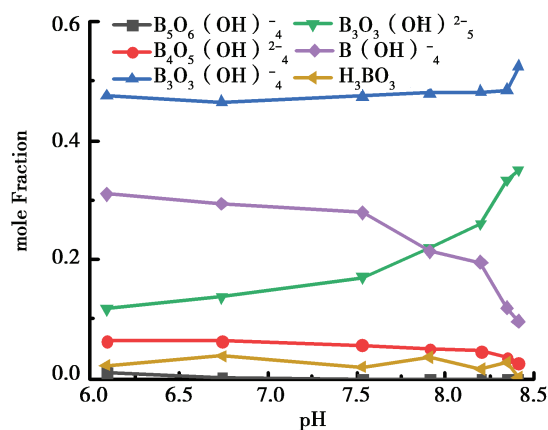


图 11 物种摩尔分率随液相 pH 的变化

Fig. 11 Molar fraction of liquid boron species change with liquid pH

表 5 含硼物种分布 R 、物质的量浓度 m ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 随 $[\text{Cl}_2^{2-} / (\text{Cl}_2^{2-} + \text{SO}_4^{2-})]$ 浓度的变化Table 5 Species distribution R and molarity m vary with $[\text{Cl}_2^{2-} / (\text{Cl}_2^{2-} + \text{SO}_4^{2-})]$ of liquid boron species

NO.	$[\text{Cl}_2^{2-} / (\text{Cl}_2^{2-} + \text{SO}_4^{2-})]$	$\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^{2-}$		$\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$		$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$	
		R	$m/$ ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	R	$m/$ ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	R	$m/$ ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)
E0(A5)	0.00	0.000 0	0.000 0	0.037 5	0.003 1	0.556 0	0.060 6
E1	0.27	0.000 0	0.000 0	0.051 0	0.004 9	0.529 9	0.067 6
E2	0.54	0.000 0	0.000 0	0.070 6	0.005 7	0.551 3	0.059 6
E3	0.71	0.000 0	0.000 0	0.079 3	0.005 4	0.564 1	0.051 1
E4	0.81	0.000 0	0.000 0	0.092 3	0.005 3	0.578 2	0.043 9
E5	0.89	0.006 4	0.000 3	0.105 0	0.006 7	0.580 2	0.049 5
E6	0.91	0.022 7	0.001 8	0.104 5	0.010 4	0.589 1	0.078 1

续表 5

NO.	$[\text{Cl}_2^{2-}/(\text{Cl}_2^{2-} + \text{SO}_4^{2-})]$	$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$		$\text{B}(\text{OH})_4^-$		H_3BO_3	
		R	$m/$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	R	$m/$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	R	$m/$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)
EO(A5)	0.00	0.371 6	0.040 5	0.034 2	0.011 2	0.000 7	0.000 2
E1	0.27	0.365 7	0.046 6	0.043 6	0.016 7	5.070 4	0.003 8
E2	0.54	0.297 6	0.032 2	0.074 7	0.024 3	4.070 4	0.001 9
E3	0.71	0.258 9	0.023 5	0.083 6	0.022 7	3.070 4	0.003 8
E4	0.81	0.207 9	0.015 8	0.113 3	0.025 8	2.070 4	0.001 9
E5	0.89	0.170 4	0.014 5	0.122 3	0.031 3	1.070 4	0.004 0
E6	0.91	0.146 2	0.019 4	0.128 1	0.051 0	0.070 4	0.003 8

2.2.3 硼物种的固液相平衡

对比液相硼物种分布特征和成盐固相,可得出如下规律:(1) $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 是 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 的成盐物种(R4式)。在 $\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 浓度很高,但没有 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 固相生成,在 $\text{MgSO}_4-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系,随着 Cl^- 浓度的增加 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 浓度降低, $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 析出。(2) $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 是 $\text{MgB}_4\text{O}_7\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的成盐物种(R5式)。在 $\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系均有 $\text{MgB}_4\text{O}_7\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 析出, $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 浓度维持在很低浓度。(3) $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 是 $\text{MgB}_2\text{O}(\text{OH})_6$ 的成盐物种(R6式)。在 $\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系有 $\text{MgB}_2\text{O}(\text{OH})_6$ 生成但 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 浓度较低;在 $\text{MgSO}_4-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 浓度很高,但没有 $\text{MgB}_2\text{O}(\text{OH})_6$ 生成。(4)在 $\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系的 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 浓度一直很高,但没有对应的成盐固相。由此可见,硼物种的浓度受固液相平衡的限制。

2.3 液相硼物种的化学平衡

为量化表达物种分布的变化,考虑到文献硼物种转化的平衡常数 $Ka^{[38]}$,是在稀溶液中获得,并将水活度看做1,但对于高盐浓度水盐体系,水的活度差异极大,需要修正。 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 水解释放 $\text{B}(\text{OH})_4^-$,进而转化为液、固硼物种,其中液相物种转化的通式为 $a\text{B}(\text{OH})_4^- \rightleftharpoons \text{B}_a\text{O}_b(\text{OH})_{2(a-b)+i}^{i-} + b\text{H}_2\text{O} + (a-i)\text{OH}^-$ (R8),其中反应计量系数

$a=3,4;b=3,5;i=1,2;a_w$ 为水活度,见表6。

用4式计算,反应的活度商 Q ,对于平衡体系应为常数,且 $\ln Q = \Delta G/\text{RT}$ 。

$$Q = \frac{[m_{(\text{OH})_4^-}]^{(a-i)} * [m_{\text{B}_a\text{O}_b(\text{OH})_{2(a-b)+i}^{i-}}] * [a_w]^b}{[m_{\text{B}(\text{OH})_4^-}]^a}, \quad (4)$$

Q 与平衡常数 Ka 的关系为

$$\ln Q = \ln(Ka) + b \cdot \ln(a_w). \quad (5)$$

计算 $\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}^{[30]}$ 、 $\text{MgSO}_4-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系物种关系活度商 $\ln Q$,结果见表7,经修正后的活度商依然不是常数,但发现 $\ln Q$ 与 Cl^- 、 SO_4^{2-} 摩尔浓度存在二元线性关系。如表达 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 平衡关系的活度商 $\ln Q$ 为

$$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^- : \ln Q = -1.972 \cdot m_1 - 1.392 \cdot m_2 - 10.600 \quad R^2 = 0.994 6, \quad (6)$$

$$\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-} : \ln Q = -1.275 \cdot m_1 - 0.3741 \cdot m_2 - 1.508 \quad R^2 = 0.990 6, \quad (7)$$

$$\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-} : \ln Q = -2.342 \cdot m_1 - 2.461 \cdot m_2 - 6.535 \quad R^2 = 0.993 4. \quad (8)$$

其中 m_1 和 m_2 分别是 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的摩尔浓度。这一关系就是图12的3个空间平面,三元体系 $\text{MgSO}_4-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 的 $\ln Q$ 值,恰好落在由 $\text{MgSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 两个二元体系 $\ln Q$ 直线,撑起的空间平面上,二元线性相关性的 R^2 均大于0.99。由于式3到5的浓度系数均是负,表明 $[\text{Cl}^-]$ 、 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 浓度引起 $\ln Q$ 下降,但两者影响程度不同。借助上述关系可以将硼在 H_3BO_3-

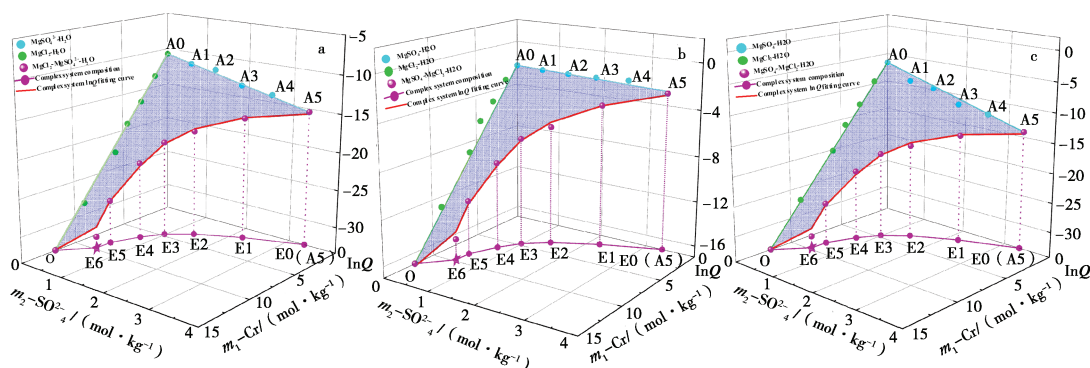
NaOH 体系物种分布关系的 $\ln Q$ 扩展到 MgSO₄, MgCl₂, MgSO₄ - MgCl₂ 水溶液的多元体系。

表 6 MgSO₄ - MgCl₂ - H₂O 体系溶液水活度
Table 6 Water activity of MgSO₄ - MgCl₂ - H₂O system

NO.	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	α_w	NO.	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	α_w	NO.	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	α_w
		/mol·kg ⁻¹				/mol·kg ⁻¹				/mol·kg ⁻¹	
A0	0.00	0.00	0.997 8	B1	1.45	0.00	0.923 8	E1	1.64	2.23	0.848 4
A1	0.00	0.61	0.990 8	B2	3.00	0.00	0.825 2	E2	3.33	1.41	0.795 0
A2	0.00	1.20	0.978 1	B3	4.51	0.00	0.721 7	E3	4.69	0.98	0.742 7
A3	0.00	1.82	0.957 8	B4	5.80	0.00	0.637 3	E4	6.25	0.73	0.675 7
A4	0.00	2.52	0.927 1	B5	9.02	0.00	0.461 7	E5	8.39	0.49	0.581 4
A5	0.00	3.33	0.887 4	B6	11.93	0.00	0.346 6	E6	9.75	0.48	0.527 5

表 7 MgSO₄、MgCl₂^[15]、MgSO₄ - MgCl₂ - H₂O 体系中主要硼物种的 Q 值 ($T=298.15$ K)
Table 7 Q of major boron species in MgSO₄, MgCl₂^[30], MgSO₄ - MgCl₂ aqueous solution ($T=298.15$ K)

NO.	Cl ⁻ / mol·kg ⁻¹	SO ₄ ²⁻ / mol·kg ⁻¹	Q		
			B ₃ O ₃ (OH) ₄ ⁻	B ₃ O ₃ (OH) ₅ ²⁻	B ₄ O ₅ (OH) ₄ ²⁻
A0	0	0.00	2.24×10^{-05}	1.06×10^{-02}	1.35×10^{-03}
A1	0	0.61	9.26×10^{-06}	9.31×10^{-02}	1.01×10^{-04}
A2	0	1.20	6.89×10^{-06}	1.81×10^{-01}	5.85×10^{-05}
A3	0	1.82	1.43×10^{-06}	8.97×10^{-02}	7.99×10^{-06}
A4	0	2.52	7.95×10^{-07}	1.02×10^{-01}	4.03×10^{-06}
A5	0	3.33	2.00×10^{-07}	5.20×10^{-02}	7.12×10^{-07}
B1	1.45	0	1.41×10^{-06}	3.73×10^{-02}	7.24×10^{-05}
B2	3.00	0	6.06×10^{-08}	6.91×10^{-03}	2.05×10^{-06}
B3	4.51	0	4.56×10^{-09}	1.64×10^{-03}	9.70×10^{-08}
B4	5.80	0	1.34×10^{-10}	1.31×10^{-04}	1.70×10^{-09}
B5	9.02	0	4.57×10^{-13}	2.40×10^{-06}	1.41×10^{-12}
B6	11.93	0	3.02×10^{-15}	4.28×10^{-08}	1.34×10^{-15}
E1	1.64	2.23	4.45×10^{-08}	1.37×10^{-02}	1.38×10^{-07}
E2	3.33	1.41	5.27×10^{-09}	1.80×10^{-03}	1.32×10^{-08}
E3	4.69	0.98	1.18×10^{-09}	6.65×10^{-04}	3.01×10^{-09}
E4	6.25	0.73	9.05×10^{-11}	9.60×10^{-05}	1.92×10^{-10}
E5	8.39	0.49	9.58×10^{-13}	5.12×10^{-06}	1.40×10^{-12}
E6	9.75	0.48	1.31×10^{-14}	2.65×10^{-07}	9.53×10^{-15}



O: MgCl_2 饱和点; A5: MgSO_4 饱和点; E6: $\text{MgCl}_2 - \text{MgSO}_4$ 三元体系共饱点; a. $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、b. $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 、c. $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$

O: MgCl_2 saturation point; A5: MgSO_4 saturation point; E6: $\text{MgCl}_2 - \text{MgSO}_4$ ternary system co-saturation point; a. $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、b. $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 、c. $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$

图 12 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 的 $\ln Q$ 与 $[\text{Cl}^-]$ 、 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 摩尔浓度的关系

Fig. 12 Relationship between $\ln Q$ and $[\text{Cl}^-]$ 、 $[\text{SO}_4^{2-}]$ molar concentrations of $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$

3 结 论

针对硫酸镁亚型盐湖老卤 $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系,通过研究 $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 $\text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系中的水解,考察硼物种的存在形态,平衡规律和量化表达方法,得到如下结论:

1) $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 $\text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系中水解固相为 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgB}_2\text{O}(\text{OH})_6$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 在 MgSO_4 浓度较低时,硼物种以 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为主,而接近 MgSO_4 饱和时以 $\text{MgB}_2\text{O}(\text{OH})_6$ 为主。在 $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系中水解固相为 $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系中出现的 $\text{MgB}_2\text{O}(\text{OH})_6$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 会因 MgCl_2 浓度提高而消失。

2) $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ 在 MgSO_4 溶液的水解液相中存在 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 、 H_3BO_3 等 5 种硼氧配阴离子,随 MgSO_4 浓度增至饱和, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ 始终占液相总硼量的 50.00% 以上,而 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ 则从占液相总硼的 4.77% 上升到 37.16%, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 则随 MgCl_2 增加而减少,其他两物种占总硼量的比率较小。

3) 在 $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 溶液中,液相硼

物种的平衡关系,不仅与 pH、水活度有关,还受限于硼物种的固液相平衡,且与溶液组成的其他离子浓度有关。该体系中物种平衡关系的活度商 $\ln Q$ 与 $[\text{MgCl}_2]$ 、 $[\text{MgSO}_4]$ 摩尔浓度呈二元线性关系,这可将硼在 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{NaOH}$ 体系物种分布关系的 $\ln Q$ 扩展到 $(\text{MgSO}_4, \text{MgCl}_2, \text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2)$ 水溶液的多元体系。由此获得的物种关系模型,可为推算硼在水盐体系的物种分布,进而计算含硼电解质溶液热力学性质提供依据。

参考文献:

- [1] 高世扬. 盐湖化学:新类型锂硼盐湖[M]. 第1版. 北京: 科学出版社,2007: 1-43.
- [2] 高世扬,夏树屏. 盐卤硼酸盐化学研究进展[J]. 化学通报,1999(12): 15-19.
- [3] 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(40): 100-105.
- [4] 宋彭生,杜宪惠,孙柏. 三元体系 $\text{MgB}_4\text{O}_7 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 25 °C 的研究[J]. 科学通报,1987,32(19): 1492-1492.
- [5] 乌志明,崔香梅,郑绵平. 高镁含硼盐卤体系反常现象解析[J]. 无机化学学报,2012,28(1): 30-34.
- [6] Edwards, John O. Detection of Anionic Complexes by pH Measurements. I. Polymeric Borates[J]. Journal of the American Chemical Society, 1953, 75(24): 6151-6154.
- [7] Everest D A, Popiel W J. 611. Ion-exchange studies of solutions of borates[J]. Journal of the Chemical Society (Re-

- sumed), 1956, (Auy): 3183–3189.
- [8] Ingri N, Ervasti A, Krohn C, *et al.* Equilibrium Studies of Poly-anions. 8. On the First Equilibrium Steps in the Hydrolysis of Boric Acid, a Comparison between Equilibria in 0.1 M and 3.0 M NaClO₄ [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1962, 16 (2): 439–448.
 - [9] Spessard J E. Investigations of borate equilibria in neutral salt solutions [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1970, 32 (8): 2607–2613.
 - [10] Mesmer R E, Baes C F, Sweeton F H. Acidity measurements at elevated temperatures. VI. Boric acid equilibria [J]. *Inorganic Chemistry*, 1972, 11 (3): 3183–3189.
 - [11] Momii R K, Nachtrieb N H. Nuclear magnetic resonance study of borate–polyborate equilibria in aqueous solution [J]. *Inorganic Chemistry*, 2002, 6 (6): 1189–1192.
 - [12] Svirko L K, Boiko V F. The infrared absorption spectra of finely divided manganese borate [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1973, 19 (3): 1208–1210.
 - [13] Maya L. Identification of polyborate and fluoropolyborate ions in solution by Raman spectroscopy [J]. *Inorganic Chemistry*, 1976, 15 (9): 2179–2184.
 - [14] Hirao T, Kotaka M, Kakihana H. Raman spectra of polyborate ions in aqueous solution [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1979, 41 (8): 1217–1220.
 - [15] 贾永忠, 高世扬, 夏树屏, 等. 硼酸镁过饱和水溶液稀释和酸化过程中的 Raman 光谱 [J]. *无机化学学报*, 2001, 17 (3): 383–388.
 - [16] Fang C H, Toshio Y, Hisanobu W, *et al.* X-ray diffraction study on structure of aqueous Mn(NO₃)₂·6H₂O solution [J]. *科学通报(英文版)*, 1996, 41 (16): 1353–1358.
 - [17] 房春晖, 房艳, 郭亚梅, 等. 过饱和 MgSO₄ 溶液结构的 X 射线衍射研究 [J]. *化学学报*, 2004, 62 (3): 268–273.
 - [18] 周永全, 房春晖, 房艳. 过饱和五硼酸钠溶液结构 [J]. *物理化学学报*, 2010, 26 (009): 2323–2330.
 - [19] Liu Z H, Gao B, Li S N, *et al.* Raman spectroscopic analysis of supersaturated aqueous solution of MgO·B₂O₃–32% MgCl₂–H₂O during acidification and dilution [J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2004, 60 (13): 3125–3128.
 - [20] Li J, Xia S P, Gao S Y. FT-IR and Raman spectroscopic study of hydrated borates [J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 1995 (51A): 519–532.
 - [21] Liu Z H, Gao B, Hu M C, *et al.* FT–IR and Raman spectroscopic analysis of hydrated cesium borates and their saturated aqueous solution [J]. 2003, 59 (12): 2741–2745.
 - [22] Zhou Y Q, Fang C H, Fang Y, *et al.* Polyborates in aqueous borate solution: A Raman and DFT theory investigation [J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2011, 83 (1): 82–87.
 - [23] Fang C H, Fang Y, Zhou Y, *et al.* Recent Progress on Structure of Aqueous Polyborate Solutions [J]. *盐湖研究*, 2019, 27 (2): 11–39.
 - [24] 戈海文, 房春晖, 周永全, 等. 四硼酸锂溶液物化性质与 Raman 光谱 [J]. *无机盐工业*, 2015, 47 (11): 29–33.
 - [25] 周永全. 偏硼酸钠溶液性质、结构及电化学还原 [D]. 北京: 中国科学院研究生院(青海盐湖研究所), 2014.
 - [26] 许沙, 房艳, 房春晖, 等. 偏硼酸锂溶液物种分布和物化性质 [J]. *盐湖研究*, 2012, 20 (3): 37–42.
 - [27] Zhou H, Gu X L, Dai Y P, Tan J J, Guo J, Li G B, Bai X Q. Thermodynamic modeling and phase diagram prediction of salt lake brine systems. I. Aqueous Mg²⁺–Ca²⁺–Cl[–] binary and ternary systems [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 28 (09): 2391–2408.
 - [28] Zhou H, Wu P, Li W X, Wang X F, Zhou K, Hao Q. Thermodynamic modeling and phase diagram prediction of salt lake brine systems II. Aqueous Li⁺–Na⁺–K⁺–SO₄^{2–} and its subsystems [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 34 (06): 134–149.
 - [29] Li D D, Zeng D W, Yin X, *et al.* Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. IV. Thermodynamic framework and program implementation for multicomponent systems [J]. *Calphad*, 2020, 71: 101806.
 - [30] 李瑶瑶, 周恒, 王星帆, 吴鹏, 张敏, 李文轩, 阎波. Mg(BO₂)₂在MgCl₂水溶液中的相平衡与化学平衡 [J]. *无机化学学报*, 2020, 36 (08): 1421–1429.
 - [31] 阎波, 周恒, 李文轩. 拉曼光谱法研究 Na⁺, Mg²⁺//SO₄^{2–}, Cl[–], H₂O 四元体系中 SO₄^{2–} 离子缔合结构特征及其变化规律 [J]. *物理化学学报*, 2016, 32 (02): 405–414.
 - [32] 阎波, 周恒, 李水秀. 共聚焦拉曼光谱研究 Mg²⁺ 和 SO₄^{2–} 缔合平衡作用 [J]. *过程工程学报*, 2020, 20 (09): 1063–1073.
 - [33] Maeda M, Hirao T, Kotaka M, *et al.* Raman Spectra of Polyborate Ions in Aqueous Solution [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1978, 41 (8): 1217–1220.
 - [34] 高波, 刘志宏, 李淑妮, 等. 氯柱硼镁石在盐酸溶液中溶解及相转化平衡溶液的振动光谱分析 [J]. *无机化学学报*, 2003, 019 (009): 1015–1018.
 - [35] 夏树屏, 李军, 高世扬. 盐卤硼酸盐化学——X X VIII. 氯柱硼镁石的激光拉曼光谱 [J]. *无机化学学报*, 1995, 11 (2): 152–158.
 - [36] Kanno H. Hydrations of metal ions in aqueous electrolyte solutions: A Raman study [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1988, 92 (14): 4232–4236.
 - [37] 谢先德. 硼酸盐晶体结构特征和硼酸盐矿物的结晶化学分类 [J]. *地质论评*, 1964 (03): 210–223. DOI:10.16509/j.georeview, 1964.03.008.
 - [38] Ingri N, G Lagerström, Frydman M, *et al.* Equilibrium Studies of Poly-anions. II. Polyborates in NaClO₄ Medium [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1957, 11 (6): 1034–1058.

Phase Equilibria and Species Chemical Equilibrium of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ Decomposed in MgSO_4 and $\text{MgCl}_2 - \text{MgSO}_4$ Aqueous Solutions

WEI Feng-dan¹, ZHOU Huan^{1*}, HAO Qing¹, ZHAO Yun¹, YAN Bo²

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin, 300457, China;

2. College of Marine and Materials Environmental Science, Tianjin, 300457, China)

Abstract: Bittern of magnesium sulfate subtype salt lake is saturated with MgCl_2 and MgSO_4 , which enriches elements of Mg, B and Li. Expressing the thermodynamics of water salt system containing boron is difficult, the existing species and chemical equilibrium of boron in water salt system were studied. In this paper, the decomposition and species equilibrium behaviors of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ in MgSO_4 and $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2$ aqueous solution were quantitatively studied by means of Raman spectroscopy and X-ray diffraction (XRD). The results are as follows. (1) The solid phases of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ decomposed in MgSO_4 solution are $\text{MgB}_2\text{O}(\text{OH})_6$, $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$. And the decomposed solid species in $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2$ aqueous solution are $\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgB}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. (2) Liquid species of $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$ decomposed in MgSO_4 aqueous solution were determined to be $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$, $\text{B}(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ and H_3BO_3 . And with the MgSO_4 concentration from 0 to saturation, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ accounts for more than 50.07% of the total boron quantity, and $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ increases from 4.77% to 37.16%; (3) In $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2$ aqueous solution, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}$ and $\text{B}(\text{OH})_4^-$ are the main species, when MgCl_2 and MgSO_4 are co-saturation solution, respectively accounting for 58.91%, 14.62% and 12.81%. (4) The activity quotient $\ln Q$ between boron species is mainly related to pH of liquid, also limited to water activity, meanwhile, it takes the linear relationship with molar concentrations of MgSO_4 and MgCl_2 . So, $\ln Q$ in $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{NaOH}$ system can be extended to the multicomponent system of (MgSO_4 , MgCl_2 and $\text{MgSO}_4 - \text{MgCl}_2$) aqueous solution. Therefore, the quantitative relationship of boron species can be obtained, which can provide a basis for calculating the species distribution of boron in salt water system and the thermodynamic properties of boron containing electrolyte solution.

Key words: Magnesium metaborate; Magnesium sulfate; Raman spectroscopy; Chemical equilibrium; Solution structure