

硼酸盐化学(XXXV): $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 - 18\% \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 过饱和 溶液 0°C 结晶动力学研究¹

苟国敬¹, 高世扬^{1,2}, 夏树屏², 朱黎霞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)

摘要: 首次研究了 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 - 18\% \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 过饱和溶液 0°C 结晶动力学过程, 得到三方硼镁石和章氏硼镁石两种固相及其结晶动力学方程。从多聚硼氧配阴离子多粒子共存的角度提出结晶反应机制, 分析了制约硼酸镁盐析出的因素及不同电解质(MgCl_2 和 MgSO_4)对硼酸镁盐结晶过程的影响。

关键词: 硼酸镁盐; 三方硼镁石; 章氏硼镁石; 硼氧配阴离子

中图分类号: O643.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008—858X(2003)01—0052—07

我国青藏高原许多盐湖属于海水型硫酸镁亚型硼酸盐盐湖, 富含硼和锂。该型盐湖卤水蒸发浓缩后期变成 Li^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , $\text{Borate} - \text{H}_2\text{O}$ 体系, 高世扬等人将“盐卤硼酸盐化学”野外研究结果^[1-7]引入室内, 先后研究了 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{Borate} - \text{H}_2\text{O}$ 和 Li^+/Cl^- , $\text{Borate} - \text{H}_2\text{O}$ 等体系的结晶动力学过程。通过 $\text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3 - 28\% \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 20°C 热力学非平衡态相关系^[8]和 $\text{MgO} - \text{B}_2\text{O}_3 - 18\% \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 过饱和溶液结晶动力学研究^[9,10], 提出了 MgCl_2 溶液中硼酸镁盐的成盐规律。大柴旦盐湖由于高原气候的特殊性, 夏季卤水中的硫酸盐含量比冬季卤水高出近 10 倍, 造成卤水组成上的差异^[11]; 硼酸镁在盐卤动态蒸发过程中的最大极限溶解度数据^[2]表明 MgCl_2 和 MgSO_4 对硼酸镁的溶解有不同的影响, 因此有必要研究 $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{Borate} - \text{H}_2\text{O}$ 体系。马玉涛等人曾报道过 $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - 18\% \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 过饱和溶液的结晶动力学研究

结果^[12], 本文在此基础上研究 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 - 18\% \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 过饱和溶液 0°C 结晶动力学过程, 探讨 MgSO_4 溶液中硼酸镁盐的成盐规律, 这对于全面认识高原条件下硫酸镁亚型硼酸盐盐湖中不同水合硼酸盐的形成条件, 影响因素及规律是十分必要的。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (上海化学试剂厂, A·R·级), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3BO_3 (西安化学试剂厂, A·R·级)。二次蒸馏水。为测试液相 0°C 时的密度将比重瓶颈部与称量瓶熔合, 颈塞插头上端熔接凹形槽作为称量前后不同温度下液体热胀冷缩的缓冲区, 无水乙醇校正体积。用青岛 BD-161 型澳柯玛冰柜, 接点温度计、

继电器、加热源和搅拌电机等组装恒温冷源,工业酒精和一次蒸馏水按 1:1 体积比混和作介质。用 DDS-11A 型电导仪(上海第二分析仪器厂),PHS-10A 数字酸度计(萧山科学分析仪器厂)和 JW-0.001 型恒温水浴(南京大学配位化学研究所监制)测试液相物理参数。用美国 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),美国 Perkin-ElmerTGA7 型热分析仪(氮气氛,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,室温 $\sim 700^\circ\text{C}$)做固相鉴定。

1.2 实验步骤和分析方法

将碱式碳酸镁在 650°C 高温下焙烧 6h 制成有溶解活性的 MgO ,再与 $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3BO_3 一起用二次蒸馏水按文献[13]中的方法溶解制成 $\text{MgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\text{-}18\%\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 过饱和溶液,

分装于 5 000mL 的结晶反应瓶和 1 000mL 的固相观察瓶,静置于 $0\pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温冷源,进行结晶动力学实验。通过 4#砂芯抽样管取样,在 $0\pm 0.1^\circ\text{C}$ 条件下测定液相密度, $20\pm 0.1^\circ\text{C}$ 条件下测定液相电导率和 pH 等参数。采取固相,按文献[12]中的方法处理后进行化学分析和固相鉴定。

按文献[14]中的方法分析液相和固相的化学组成,甘露醇法测定硼,氨羧络合法滴定镁。硫酸钡重量法测定硫酸根。

2 结果与讨论

2.1 液相性质及组成变化的跟踪分析,固相化学分析及物相鉴定结果

表 1 $\text{MgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\text{-}18\%\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 过饱和溶液 0°C 结晶动力学参数的变化
Table 1 Parameters of $\text{MgO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\text{-}18\%\text{MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ supersaturated solution changing with the crystallization of Mg-borates at 0°C

Sample No.	Time /h	Liquid									Phase				Solid
		Density /kg·L ⁻¹ 0℃	pH	k /s·m ⁻¹ ·10 ⁻³	Composition			Phase diagram Index			Crystallization				
					MgSO ₄	MgO	B ₂ O ₃	MgSO ₄	MgO	B ₂ O ₃	Index				
											Q _{B₂O₃} /ml·L ⁻¹	n _{Mg} : n _{B₂O₃}	w _{MgB₄O₇} /%		
1	0	1.3008	6.50	6.4	17.04	1.453	7.609				1.4216	1.6	9.95		
2	16	1.2992	7.00	7.0	17.25	1.380	7.566	50.07	11.96	37.97	1.4119	1.6	9.76	S ₁	
3	22	1.2981	6.95	8.4	17.25	1.375	7.522	50.20	11.95	37.85	1.4026	1.6	9.70	”	
4	28	1.2978	6.70	8.9	17.25	1.373	7.521	50.21	11.93	37.85	1.4020	1.6	9.69	”	
5	38	1.2922	6.45	9.0	17.26	1.368	7.445	50.44	11.93	37.62	1.3818	1.7	9.60	”	
6	47	1.2905	6.39	9.0	17.26	1.364	7.312	50.80	11.99	37.21	1.3555	1.7	9.43	”	
7	52	1.2875	6.37	9.0	17.27	1.358	7.211	51.11	11.99	36.89	1.3336	1.7	9.30	S ₂	
8	62	1.2903	6.43	9.2	17.30	1.347	7.175	51.32	11.88	36.80	1.3298	1.7	9.25	”	
9	74	1.2900	6.48	9.3	17.35	1.303	7.091	51.79	11.61	36.60	1.3249	1.7	9.14	”	
10	95	1.2876	6.55	9.3	17.41	1.285	6.943	52.36	11.54	36.10	1.2841	1.8	8.95	S ₃	
11	111	1.2833	6.60	9.4	17.47	1.245	6.810	53.00	11.28	35.72	1.2553	1.8	8.78	”	
12	123	1.2794	6.68	9.9	17.58	1.134	6.204	55.47	10.68	33.84	1.1401	2.0	8.00	S ₄	
13	140	1.2736	6.65	9.9	17.63	1.027	5.810	57.34	9.98	32.68	1.0629	2.1	7.40	S ₅	
14	188	1.2697	6.45	6.4	18.00	0.892	5.402	59.99	8.88	31.13	0.9852	2.2	7.00	”	
15	286	1.2660	6.40	6.4	18.09	0.790	4.757	63.10	8.22	28.68	0.8651	2.5	6.10	”	
16	453	1.2527	6.35	6.7	18.15	0.618	2.866	72.75	7.39	19.86	0.5157	4.0	3.70	”	
17	2148	1.2348	6.24	7.4	18.98	0.250	1.368	85.92	3.38	10.70	0.2426	8.3	1.80	S ₆	
18	2310	1.2348	6.23	7.4	19.22	0.165	1.363	87.09	2.23	10.68	0.2417	8.4	1.76	”	

表 1 为液相物理参数和组成变化及固相析出的跟踪结果。S₁ 在过饱和溶液 0°C 静置 16h 后出现,使澄清溶液变为白色悬浊液(待沉积后从固相瓶分离取样);溶液浊度下降,52h 时 S₂ 以近乎透

明的片状晶体在瓶壁析出(在S₃析出前剥离取样);95h时S₃在S₁的沉积层上部悬浮形成白色疏松粒团状固相(塌陷之前捞取),塌陷后与S₁一起形成晶化层;123h时S₄悬浮于液表形成透明膜状晶体。S₅为瓶底晶化层上部新出现的白色粘细

粒状固相;S₆为实验末期从固相非晶化层稍上部位取得的固相。固相化学分析结果(表2),X-射线粉末衍射(图1),IR光谱(图2)和热分析(图3)结果表明,固相S₁,S₂,S₃,S₄为三方硼镁石,固相S₅和S₆,为章氏硼镁石。

表 2 MgO·3B₂O₃-18%MgSO₄-H₂O 过饱和溶液 0℃结晶析出固相的化学组成
Table 2 Chemical composition of solid phase crystallized from MgO·3B₂O₃-18%MgSO₄-H₂O supersaturated solution at 0℃

Sample	Chemical Composition of Solid Phase						Chemical
	w _b /%			mol ratio			Formula
	MgO	B ₂ O ₃	H ₂ O	n _{MgO}	n _{B₂O₃}	n _{H₂O}	
S ₁	10.55	53.92	35.53	1.0	2.96	7.53	MgO·3B ₂ O ₃ ·7.5H ₂ O
S ₂	10.64	53.46	35.90	1.0	2.91	7.55	"
S ₃	10.65	53.80	36.35	1.0	2.92	7.47	"
S ₄	10.82	53.06	36.12	1.0	2.84	7.47	"
S ₅	11.66	42.97	45.37	1.0	2.1	8.70	MgO·2B ₂ O ₃ ·9H ₂ O
S ₆	11.74	42.95	45.31	1.0	2.1	8.6	"

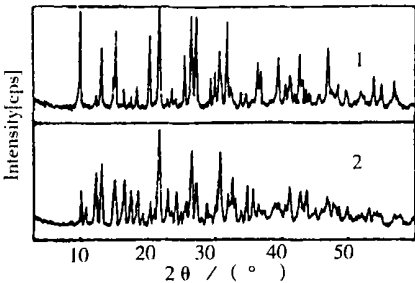


图 1 析出固相的 X-射线粉末衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of solid phase

- 1.Solid sample of S₁,S₂,S₃,S₄
2.Solid sample of S₅,S₆

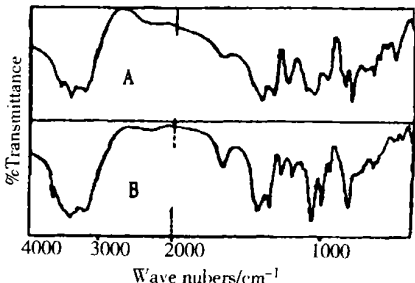
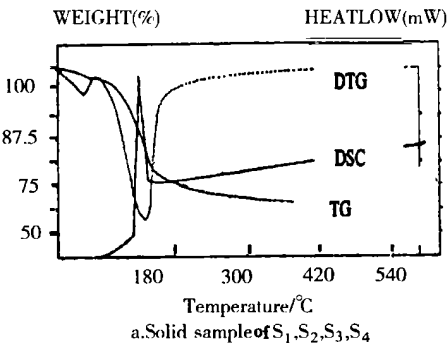


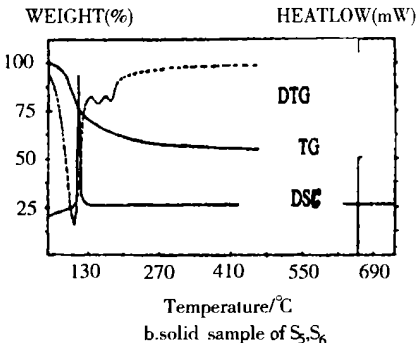
图 2 析出固相的 IR 光谱

Fig.2 IR spectrum of solid phase

- A.Solid sample of S₁,S₂,S₃,S₄
B.Solid sample of S₅,S₆



a.Solid sample of S₁,S₂,S₃,S₄



b.Solid sample of S₅,S₆

图 3 析出固相的热分析图谱
Fig.3 TG, DTG and DSC curves of solid phase

2.2 硼酸盐析出的结晶动力学

2.2.1 结晶动力学方程

采用单纯形优化法配合 Runge-Kutta 微分方程组数值解法^[13]对表 1 中的 $C_{\text{B}_2\text{O}_3}$ - t 实验数据进行结晶动力学方程参数拟合得到如下两个结晶动力学方程:

三方硼镁石

$$-dc/dt=1.996\times10^{-2}(1.4216-c)^{2/3}(c-1.1042)^{0.3443}$$

章氏硼镁石

$$-dc/dt=3.455\times10^{-2}(1.1401-c)^{1.406}(c-0.2048)^{2.262}$$

三方硼镁石的结晶动力学模型与 20°C , 1:2, MgCl_2 (28%) 溶液的结果^[9] 相似, 为多核层表面核控制增长机制, 反应级数上的差别表明三方硼镁石从 MgSO_4 溶液中析出时过饱和度的推动势^[13] (0.34 级) 比 MgCl_2 溶液 (1 级) 要低, 硼的平衡浓度高。章氏硼镁石的结晶动力学模型与 0°C , 1:2, MgSO_4 (18%) 溶液中单纯章氏硼镁石^[12] 相似, 为单核层表面核控制增长模型, 反应级数 2.26 高于 1:2 的 18% MgSO_4 溶液 (2.12 级), 平衡浓度更低。证明在 MgSO_4 溶液中提高 MgB_4O_7 过饱和度对三方硼镁石的动力学意义不及对章氏硼镁石显著。

2.2.2 结晶动力学曲线和结晶路线

从图 4 可以看出动力学曲线总体上呈现为两个结晶阶段, 分别与三方硼镁石和章氏硼镁石两种固相对应。其中三方硼镁石的结晶过程 (从第 2 个实验点到第 12 个实验点) 短促, 结晶诱导期、晶体析出期和结晶平衡期 3 个过程在曲线趋势上的反映不十分明显, 诱导期短; 章氏硼镁石 (从第 13 个实验点到第 18 个实验点) 显示明显, 结晶平衡期长。图 5 中所示结晶路线表明, 在第一阶段析出固相过程中溶液组成变化的轨迹是一条直线, 其延长线与 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 相图点相交。第二阶段的结晶路线也是一条直线, 其延长线与 $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 相图点相交。

2.2.3 结晶机制

配制过饱和溶液的基本反应为:

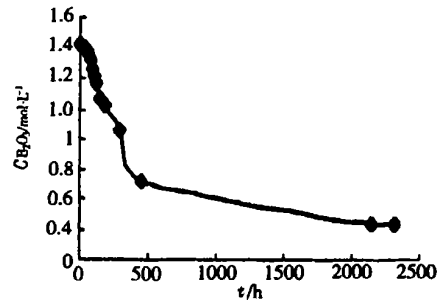


图 4 结晶动力学曲线
Fig. 4 The C - t curves of $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ - MgSO_4 - H_2O supersaturated solution at 0°C

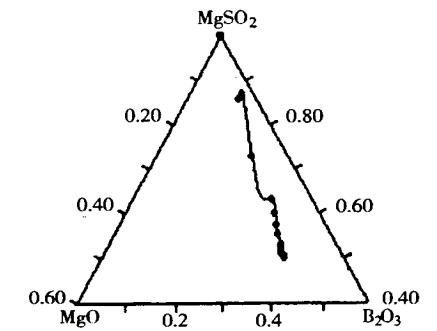
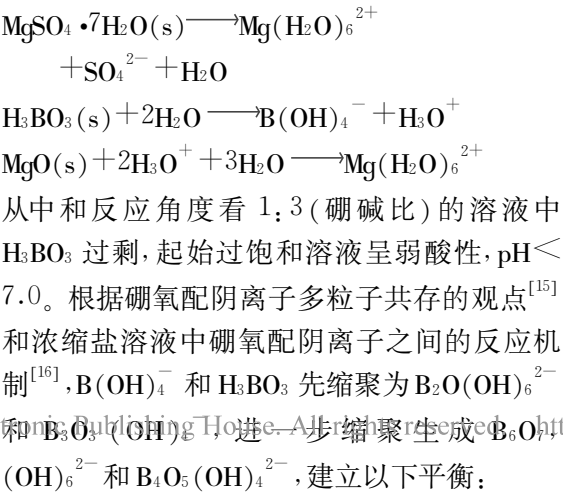
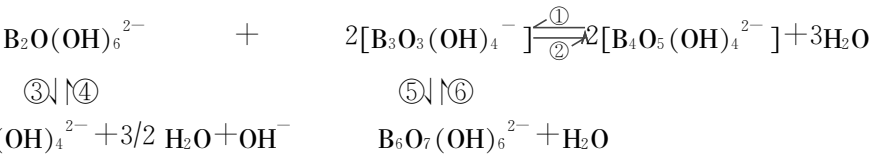
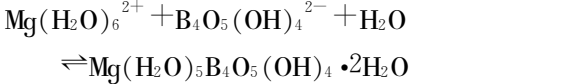
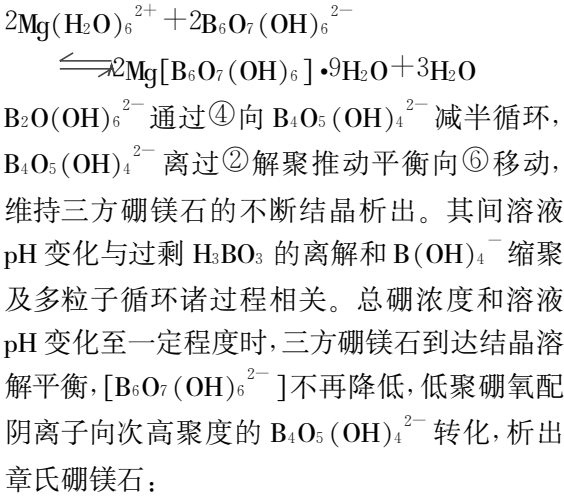


图 5 析出固相的结晶路线
Fig. 5 The path of Mg -borates crystallized from $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ - MgSO_4 - H_2O solution at 0°C





在总硼浓度高的溶液中,硼以高聚度的硼氧配阴离子为主要存在形式^[17],由于 $\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6^{2-}$ 的聚合度更高, $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6^{2-}] > [\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}]$, 首先析出三方硼镁石:



过剩的 $\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6^{2-}$ 通过⑤解聚, $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ 通过①和③增生循环补充 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}]$ 的下降,其间 OH^- 消耗,溶液 pH 降低,与章氏硼镁石析出阶段的 pH 变化相对应。结晶过程中,随着 H_3BO_3 的离解和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 的缩聚,溶液中相继出现高电荷的各种硼氧配阴离子,导致溶液导电性增强,进入章氏硼镁石的结晶平衡期后,溶液中硼氧配阴离子的浓度下降,溶液导电性回落至基质 MgSO_4 的导电水平,与 k-t 数据变化相符。

2.3 影响硼酸盐结晶析出的因素

2.3.1 硼镁浓度对硼酸镁盐析出的影响

为探讨不同硼碱比的溶液析出相同硼酸盐和同一硼碱比的溶液析出不同硼酸盐的原因以及 MgCl_2 和 MgSO_4 溶液中硼酸镁盐的析出有无相同规律性,将高世扬等人早期完成的浓缩析盐^[3],稀释析盐^[3],冷冻析盐^[3]以及 28% 和 18% MgCl_2 等溶液的结晶动力学数据^[8,9,10]转换

成总镁浓度对硼浓度的相对比及 MgB_4O_7 的质量分数等数据,发现在 MgB_4O_7 或 MgCl_2 质量分数不是很低的情况下, $n_{\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}} / n_{\text{B}_2\text{O}_3} \times w_{\text{MgB}_4\text{O}_7} \geq 0.193$ (高可达 0.336 或 0.54) 时, MgB_4O_7 以六硼酸盐 ($\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 或氯柱硼镁石的形式析出 (其中六硼酸盐倾向于在高的 C_B 下析出,而复盐的析出则常与高 $n_{\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}} / n_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 值相对应); $n_{\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}} / n_{\text{B}_2\text{O}_3} \times w_{\text{MgB}_4\text{O}_7}$ 之积在 0.195~0.10 之间时以章氏硼镁石的形式析出;积值在 0.14~0.09 之间时以多水硼镁石形式析出;三方硼镁石和章氏硼镁石从 MgCl_2 溶液中相继析出时大约以 0.192 为分界点。本次实验结果显示,三方硼镁石和章氏硼镁石之间的分界点降至 $n_{\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}} / n_{\text{B}_2\text{O}_3} \times w_{\text{MgB}_4\text{O}_7}$ 0.155 处,表明虽然硼碱比和总硼浓度是决定硼酸镁盐析出的主要因素,但总镁浓度及其来源也制约硼酸镁盐的析出。

2.3.2 硼酸镁盐在 MgSO_4 溶液中析出的特点

实验配得 MgB_4O_7 质量分数达 9.95% 的 MgSO_4 过饱和溶液,高于 MgCl_2 溶液中硼酸镁盐所能达成的最高浓度。这与硼酸镁在盐卤动态蒸发过程中的最大极限溶解度数据随着浓缩盐卤中 MgSO_4 质量分数的增大而增大,随 MgCl_2 质量分数的增大而减少的事实^[2] 相吻合,证明 MgCl_2 和 MgSO_4 对硼酸镁盐有不同程度的增溶作用^[18,19]。在 MgSO_4 溶液中硼浓度对章氏硼镁石析出的动力学推动势比在 MgCl_2 溶液中要高,三方硼镁石情况正好相反,表明 MgCl_2 和 MgSO_4 对不同硼酸镁盐的析出有不同影响,从动力学方面证明了 MgCl_2 溶液有利于三方硼镁石的析出而 MgSO_4 溶液有利于章氏硼镁石的析出^[20]。由于硼酸镁盐在 MgSO_4 溶液中允许有更高的过饱和度,因此在 MgSO_4 溶液中实现结晶溶解平衡的总时间延长;三方硼镁石在

MgSO_4 溶液中有更高的溶解倾向造成与章氏硼镁石之间分界点的降低。

参考文献:

- [1] GAO Shi-Yang(高世扬), LI Guo-Ying(李国英). 含硼盐卤天然蒸发过程中硼酸盐的行为[J]. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1982, 3(2): 141-148
- [2] GAO Shi-Yang(高世扬), FU Ting-Jin(符廷进), WANG Jian-Zhong(王建中). 盐卤在动态蒸发条件下硼酸镁的极限溶解度[J]. Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报), 1985, (1): 97-102
- [3] GAO Shi-Yang(高世扬), CHEN Zhi-Gang(陈志刚), FENG Jiu-Ning(冯九宁). 浓缩盐卤中析出的新硼酸盐固相[J]. Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报), 1986, 2(1): 40-52
- [4] GAO Shi-Yang(高世扬), XU Kai-Fen(许开芬), LI Gang(李刚), FENG Jiu-Ning(冯九宁). 含硼浓缩盐卤稀释过程中硼酸盐的行为[J]. Acta Chimica Sinica(化学学报), 1986, (44): 1229-1233
- [5] GAO Shi-Yang(高世扬), FENG Jiu-Ning(冯九宁). 不同含硼浓缩盐卤的稀释实验[J]. Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报), 1992, 8(1): 68-70
- [6] GAO Shi-Yang(高世扬), ZHAO Jin-Fu(赵金福), XUE Fang-Shan(薛方山), FU Ting-Jin(符廷进). 从含硼浓缩氯化镁卤水中析出的六硼酸镁[J]. Acta Chimica Sinica(化学学报), 1983, 41(3): 217-221
- [7] GAO Shi-Yang(高世扬), LIU Hua-Guo(赵化国), MU Zhen-Ji(牟振基). 盐卤在天然冷冻析盐过程中硼酸盐的行为[J]. Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报), 1987, 3(2): 113-116
- [8] GAO Shi-Yang(高世扬), YAO Zhan-Li(姚占力), XIA Shu-Ping(夏树屏). $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ - 28% MgCl_2 - H_2O 体系 20℃ 热力学非平衡态液固相关关系研究[J]. Acta Chimica Sinica(化学学报), 1994, (52): 10-22
- [9] YAO Zhan-Li(姚占力), GAO Shi-Yang(高世扬), ZHU Li-Xia(朱黎霞). $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ - 18% MgCl_2 - H_2O 过饱和溶液结晶动力学研究[J]. Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报), 1995, 11(4): 319-423
- [10] ZHU Li-Xia(朱黎霞), GAO Shi-Yang(高世扬), XIA Shu-Ping(夏树屏), 等. $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ - 18% MgCl_2 - H_2O 过饱和溶液结晶动力学[J]. Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报)[J]. 2000, 16(5): 722-728
- [11] GAO Shi-Yang(高世扬), XIA Shu-Ping(夏树屏). 盐卤硼酸盐化学研究进展[J]. Chinese Chemistry mag. org. (化学通报), 1999, (12): 11-16
- [12] MA Yu-Tao(马玉涛), XIA Shu-Ping(夏树屏), GAO Shi-Yang(高世扬). $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ - 18% MgSO_4 - H_2O 过饱和溶液结晶动力学研究[J]. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 2002, 23(1): 18-21
- [13] GAO Shi-Yang(高世扬), CHENG Xue-An(陈学安), XIA Shu-Ping(夏树屏). $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 结晶动力学研究[J]. Acta Chimica Sinica(化学学报), 1990, (48): 1049-1056
- [14] Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences(中国科学院盐湖研究所), The Analytic Methods of Salt and Brine(卤水和盐的分析方法)[M]. Beijing: Science Press, 1988. 39-57
- [15] Ingri N., Hagerstrom G., Frydman M. and Silen H. G. [J]. Acta chem. Scand, 1947, (11): 1034
- [16] GAO Shi-Yang(高世扬), XIA Shu-Ping(夏树屏), LI Qi-Xin(李气新). 浓缩盐溶液中的硼络阴离子[J]. J. Salt Lake Science(盐湖研究), 1987, (1): 24-30
- [17] Ingri N. Acta. Chem. . Scand[J]. 1964, (17): 581
- [18] SONG Peng-Sheng(宋彭生), FU Hon-Gan(付宏安). 四元交互体系 Li^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ - H_2O 25℃ 溶解度和溶液物化性质的研究[J]. Chinese J. Inorg. Chem. (无机化学学报), 1991, 7(3): 344-348
- [19] SUN Bai(孙柏), SONG Peng-Sheng(宋彭生), DU Xian-Hui(杜宪惠). 盐湖卤水体体系 Li^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , borate - H_2O 的研究[J]. J. Salt Lake Science(盐湖研究)[J]. 1994, 2(4): 15-20
- [20] DU Xian-Hui(杜宪惠), SONG Peng-Sheng(宋彭生). 四元体系 MgB_4O_7 - MgSO_4 - MgCl_2 - H_2O 25℃ 时相关关系的研究[J]. J. Salt Lake Science(盐湖研究), 1992, (1): 9-15

Chemistry of Borate in Salt Lake Brines(xxxv) : Study on Crystallization Kinetics of $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ -18% $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Supersaturated Solution at 0°C

GOU Guo-jing¹, GAO Shi-yang^{1,2}, XIA Shu-ping², ZHU Li-xia¹

(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)

Abstract: In this paper, the crystallization processes of Mg-borates from the $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ -18% $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ supersaturated solution at 0°C was studied using kinetics method for the first time. Two solid phases were obtained, namely macallisterite($\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$) and hungchaoite($\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), which were identified by IR-spectra, X-ray powder diffraction and TG-DTG-DSC thermal analysis, and the crystallization kinetics equations were fitted with the experimental data. According to the viewpoint of coexistence of polyborate anions, the crystallization reaction mechanism has been suggested, and the factors, which affect the crystallization processes of the Mg-borates, also have been discussed.

Keywords: Mg-borate; Macallisterite; Hungchaoite; Polyborate anions