

盐卤硼酸盐化学 XXI.

MgO-B₂O₃-MgCl₂(8%)·H₂O 体系 20℃ 热力学非平衡态液固相关系*

姚占力 高世扬 夏树屏

(中国科学院盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要 用动力学方法对标题体系过饱和溶液的结晶过程进行了研究. MgO : B₂O₃ (mol 比) 为 1 : 2、1 : 5 和 1 : 7 时的结晶固相分别为多水硼镁石、三方硼镁石和硼酸. 与 MgCl₂ 浓度为 28% 时的结果对比表明, MgCl₂ 浓度越低, 该四元体系溶液过饱和度越小, 因此, 液固相关系也变得比较简单. 在本文研究的浓度条件下出现了多水硼镁石固相, 而 MgCl₂ 浓度为 28% 时却没有. 拟合出结晶动力学方程, 对结晶机制进行了探讨.

关键词 硼酸盐 结晶动力学 相图

青海大柴旦盐湖属硫酸镁亚型盐湖, 湖水含硼浓度高. 湖区已发现的 9 种硼酸盐矿物中, 镁硼酸盐有柱硼镁石 (MgO · B₂O₃ · 3H₂O)、多水硼镁石 (2MgO · 3B₂O₃ · 15H₂O)、库水硼镁石 (2MgO · 3B₂O₃ · 15H₂O)、章氏硼镁石 (MgO · 2B₂O₃ · 9H₂O) 和三方硼镁石 (MgO · 3B₂O₃ · 7.5H₂O) 等^[1]. 该盐湖卤水在天然蒸发析出食盐、泻盐和光卤石的过程中, 硼酸盐一般并不以固体盐形式析出, 而是富集在 MgCl₂ 饱和的浓缩卤水中. 该浓缩盐卤可视为 MgO-B₂O₃-MgCl₂-H₂O 浓盐溶液, 在室温静置过程中会结晶析出水合硼酸镁盐^[2], 这表明硼酸镁盐在浓缩盐卤中处于过饱和态. 前文^[3]模拟合成了上述体系浓盐溶液, 用动力学方法研究了 20℃ 时, MgCl₂ 浓度为 28% 的该体系过饱和区的液固相关系. 本工作配制 MgCl₂ 浓度为 8%、MgO : B₂O₃ 配比不同的溶液, 研究其在 20℃ 时的结晶过程, 给出了对应的液固相关系, 对该体系热力学非平衡态液固相关系有了进一步了解.

实 验

实验所用试剂均为分析纯. 其中, MgO 用碱式碳酸镁在 600℃ 灼烧三小时制得; 所有初始溶液中 MgCl₂ 浓度均为 8%. 除 MgO : B₂O₃ 为 1 : 2 的溶液需在 40℃ 恒温条件下配制外, 其它配比溶液的配制及实验步骤均与文献相同^[5]; 样品中硼、镁、氯含量的测定方法见文献^[4].

结 果

结晶过程中液相各组份的重量百分浓度、相图指数、离子强度、密度、pH 值和析出固相列于表

* 国家自然科学基金资助项目

1、2 和 3. 计算离子强度, $\text{MgO} : \text{B}_2\text{O}_3$ 为 1 : 2 时硼以 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_2^{2-}$ 计, 配比为 1 : 5 时硼以 $\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_2^{2-}$ 计, 配比为 1 : 7 时硼以 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 计. 质量摩尔浓度计算式为:

表 1 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3(1:2)-\text{MgCl}_2(8\%)-\text{H}_2\text{O}$ 体系结晶动力学实验数据

No	time (hr)	液 相									固相
		重量百分浓度(%)			相图指数(mol%)			d (g/ml)	l	pH	
		MgO	B ₂ O ₃	MgCl ₂	MgO	B ₂ O ₃	MgCl ₂				
LA—1	0	0.453	1.50	8.17	9.48	18.17	72.35	1.0877	3.20	4.16	SA
LA—2	220.5	0.444	1.51	8.18	9.28	18.29	72.43	1.0855	3.20	4.14	SA
LA—3	358.5	0.433	1.46	8.19	9.12	17.81	73.07	1.0849	3.18	4.10	SA
LA—4	427.5	0.417	1.44	8.20	8.83	17.65	73.52	1.0862	3.18	4.17	SA
LA—5	446.5	0.417	1.42	8.20	8.85	17.46	73.70	1.0846	3.17	4.08	SA
LA—6	501.0	0.407	1.39	8.19	8.70	17.20	74.10	1.0859	3.16	4.15	SA
LA—7	542.5	0.394	1.36	8.20	8.47	16.92	74.62	1.0858	3.15	4.09	SA
LA—8	614.5	0.362	1.30	8.22	7.88	16.38	75.74	1.0840	3.13	4.12	SA
LA—9	686.5	0.371	1.23	8.25	8.11	15.57	76.33	1.0829	3.13	4.07	SA
LA—10	759.5	0.328	1.15	8.25	7.31	14.84	77.85	1.0814	3.09	4.08	SA
LA—11	830.5	0.295	1.11	8.27	6.65	14.48	78.88	1.0807	3.07	4.08	SA
LA—12	927.0	0.262	1.03	8.29	6.00	13.65	80.35	1.0793	3.04	4.06	SA
LA—13	998.5	0.248	0.988	8.29	5.73	13.21	81.06	1.0801	3.03	4.06	SA
LA—14	1070	0.233	0.950	8.33	5.41	12.77	81.82	1.0803	3.03	4.12	SA

表 2 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3(1:5)-\text{MgCl}_2(8\%)-\text{H}_2\text{O}$ 体系结晶动力学实验数据

No	time (hr)	液 相									固相
		重量百分浓度(%)			相图指数(mol%)			d (g/ml)	l	pH	
		MgO	B ₂ O ₃	MgCl ₂	MgO	B ₂ O ₃	MgCl ₂				
LB-1	0	0.636	5.63	8.08	8.69	44.56	46.57	1.1184	2.86	3.89	SB
LB-2	7.0	0.636	5.60	8.08	8.71	44.42	46.87	1.1174	2.86	3.93	SB
LB-3	12.0	0.624	5.51	8.09	8.62	44.06	47.32	1.1161	2.84	3.87	SB
LB-4	22.0	0.619	5.41	8.13	8.61	43.54	47.85	1.1184	2.84	3.85	SB
LB-5	35.0	0.606	5.27	8.16	8.52	42.91	48.57	1.1163	2.83	3.88	SB
LB-6	46.5	0.612	5.19	8.15	8.66	42.53	48.81	1.1146	2.82	3.85	SB
LB-7	58.5	0.575	4.92	2.23	8.32	41.23	50.45	1.1135	2.79	3.89	SB
LB-8	79.0	0.558	4.86	8.23	8.14	41.04	50.82	1.1127	2.77	3.95	SB
LB-9	82.0	0.564	4.79	8.22	8.27	40.69	51.04	1.1098	2.77	3.98	SB
LB-10	94.0	0.509	4.54	8.29	7.66	39.55	52.79	1.0191	2.73	4.00	SB
LB-11	114.0	0.480	4.30	8.34	7.38	38.29	54.33	1.1077	2.70	3.98	SB
LB-12	183.5	0.422	3.96	8.36	6.75	36.65	56.60	1.1053	2.64	3.94	SB
LB-13	256.5	0.375	3.70	8.40	6.17	35.27	58.56	1.1019	2.59	3.98	SB
LB-14	305.5	0.360	3.60	8.41	5.99	34.70	59.31	1.1012	2.58	3.95	SB
LB-15	347.0	0.340	3.15	8.43	5.72	34.21	60.07	1.0997	2.56	3.86	SB
LB-16	413.0	0.312	3.33	8.48	5.35	33.08	61.57	1.0999	2.54	3.95	SB

表 3 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3(1:7)-\text{MgCl}_2(8\%)-\text{H}_2\text{O}$ 体系结晶动力学实验数据

No	time (hr)	液 相									固相
		重量百分浓度(%)			相图指数(mol%)			d (g/ml)	l	pH	
		MgO	B ₂ O ₃	MgCl ₂	MgO	B ₂ O ₃	MgCl ₂				
LC-1	0	0.283	3.54	7.99	4.95	35.86	59.19	1.0952	3.31	3.95	SC
LC-2	5.0	0.282	3.49	7.99	4.96	35.54	59.50	1.0936	3.30	3.97	SC
LC-3	10.0	0.281	3.43	8.03	4.96	35.05	59.99	1.0947	3.30	3.97	SC
LC-4	21.5	0.274	3.29	8.04	4.91	34.12	60.97	1.0939	3.27	3.96	SC
LC-5	34.0	0.275	3.25	8.04	4.95	33.84	61.21	1.0938	3.27	3.97	SC
LC-6	46.0	0.279	3.22	8.06	5.02	33.56	61.42	1.0925	3.27	3.96	SC
LC-7	52.5	0.280	3.20	8.07	5.05	33.38	61.57	1.0936	3.27	3.97	SC
LC-8	70.0	0.283	3.17	8.07	5.11	33.16	61.73	1.0937	3.27	3.94	SC
LC-9	94.0	0.284	3.18	8.08	5.12	33.25	61.68	1.0917	3.28	3.92	SC
LC-10	118.0	0.281	3.17	8.08	5.07	33.14	61.75	1.0934	3.27	3.88	SC
LC-11	143.0	0.280	3.16	8.09	5.06	33.06	61.88	1.0932	3.27	3.92	SC
LC-12	166.0	0.283	3.15	8.07	5.12	33.20	61.86	1.0932	3.27	3.97	SC
LC-13	190.0	0.275	3.13	8.08	4.99	32.90	62.11	1.0929	3.26	3.94	SC
LC-14	238.0	0.282	3.12	8.08	5.12	32.78	62.10	1.0918	3.26	3.96	SC

$$m_{\text{Cl}^-} = C_{\text{Cl}^-} / (\rho - 0.001 \times C_{\text{Cl}^-} \times 35.45)$$

$$m_{\text{Mg}^{2+}} = C_{\text{Mg}^{2+}} / (\rho - 0.001 \times C_{\text{Mg}^{2+}} \times 24.31)$$

$$m_{\text{B(OH)}_4^-} = C_{\text{B(OH)}_4^-} / (\rho - 0.001 \times C_{\text{B(OH)}_4^-} \times 78.84)$$

$$m_{\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_4^{2-}} = C_{\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_4^{2-}} / (\rho - 0.001 \times C_{\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_4^{2-}} \times 278.90)$$

$$m_{\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}} = C_{\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}} / (\rho - 0.001 \times C_{\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}} \times 165.43)$$

式中, C_{Cl^-} 、 $C_{\text{Mg}^{2+}}$ 、 $C_{\text{B(OH)}_4^-}$ 、 $C_{\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}}$ 和 $C_{\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_4^{2-}}$ 均为体积摩尔浓度. 离子强度计算式为:

$$I = \frac{1}{2} (1^2 \times m_{\text{Cl}^-} + 2^2 \times m_{\text{Mg}^{2+}} + 2^2 \times m_{\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5^{2-}}) \tag{1}$$

$$I = \frac{1}{2} (1^2 \times m_{\text{Cl}^-} + 2^2 \times m_{\text{Mg}^{2+}} + 2^2 \times m_{\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_4^{2-}}) \tag{2}$$

$$I = \frac{1}{2} (1^2 \times m_{\text{Cl}^-} + 2^2 \times m_{\text{Mg}^{2+}} + 1^2 \times m_{\text{B(OH)}_4^-}) \tag{3}$$

MgO : B₂O₃ 为 1 : 2 时用(1)式, 1 : 5 时用(2)式, 1 : 7 时用(3)式. 液相中 B₂O₃ 的浓度随时间变化曲线(结晶动力学曲线)见图 1. 从图 1 可见, 随着结晶时间延长, 液相中 B₂O₃ 浓度逐渐减小, 最后, 浓度不再有大的变化. 此时, 结晶基本上达到平衡.

表 4 固相化学分析结果

编号	重量百分浓度 (%)			摩尔比		
	MgO	B ₂ O ₃	H ₂ O	MgO	B ₂ O ₃	H ₂ O
SA	14.49	37.16	48.35	2.00	2.96	14.94
SB	10.58	54.05	35.37	1.00	2.96	7.49
SC	—	99.35 ^①	—	—	—	—
1 · 3 · 7.5 ^②	10.49	54.37	35.14	1	3	7.5
2 · 3 · 15 ^③	14.41	37.32	48.27	2	3	15

①—以 H₃BO₃; ②—MgO · 3B₂O₃ · 7.5H₂O; ③—2MgO · 3B₂O₃ · 15H₂O.

表 5 动力学模型计算值、实验值及误差

MgO : B ₂ O ₃ = 1 : 2				MgO : B ₂ O ₃ = 1 : 5			
t(hr)	Ce	MB-2		t(hr)	Ce	MA-2	
		Cc	d%			Cc	d%
0.0	0.2354	0.2354	0.00	0.0	0.8988	0.8988	0.00
138.0	0.2275	0.2275	0.00	5.0	0.8833	0.8833	0.00
207.0	0.2247	0.2239	-0.37	15.0	0.8691	0.8711	0.23
226.0	0.2212	0.2226	0.62	28.0	0.8450	0.8498	0.57
280.5	0.2168	0.2178	0.48	39.5	0.8309	0.8260	-0.59
322.0	0.2121	0.2133	0.56	51.5	0.7869	0.8002	1.69
394.0	0.2024	0.2031	0.36	63.0	0.7767	0.7763	-0.05
466.0	0.1913	0.1911	-0.08	75.0	0.7636	0.7513	-1.62
539.0	0.1786	0.1791	0.28	87.0	0.7233	0.7280	0.65
610.0	0.1723	0.1691	-1.87	107.0	0.6842	0.6942	1.46
706.5	0.1597	0.1588	-0.56	176.5	0.6287	0.6182	-1.67
778.0	0.1533	0.1534	0.06	249.5	0.5856	0.5790	-1.13
849.5	0.1475	0.1493	1.26	289.5	0.5694	0.5632	-1.09
				340.0	0.5544	0.5536	-0.15
				406.0	0.5261	0.5423	3.09

固相化学组成见表 4. 通过化学分析和图谱对照, 确定固相化学式如下:

SA 2MgO · 3B₂O₃ · 15H₂O
 SB MgO · 3B₂O₃ · 7.5H₂O
 SC H₃BO₃

MgO : B₂O₃ 为 1 : 2、1 : 3、1 : 5 和 1 : 7 四个配比溶液的结晶路线绘于以 MgO、B₂O₃ 和 MgCl₂ 为顶点的干基图上. 可以看出, 配比为 1 : 3 和 1 : 5 时结晶路线最长, 表明过饱和度最大. 配比为 1 : 2 时次之, 配比为 1 : 7 时结晶路线最短, 表明过饱和度最小. 每种配比的溶液均只有一种固相析出. 配比为 1 : 2 的溶液结晶析出多水硼镁石 (2MgO · 3B₂O₃ · 15H₂O), 这在本体系各浓度和温度条件下的溶液中为首次出现. 实验数据处理所采用的数学模型和计算方法见文献^[6]. 用本文的方法对文献^[5]中 MgO : B₂O₃ 为 1 : 3, MgCl₂ 为 8% 的溶液在 20℃ 时的结晶动力学数据也进行了处理. 计算时均用 B₂O₃ 浓度测定值. 以 d% 一般不大于 5%, C_∞ 小于结晶终点浓度值并相差不宜太大为动力学方程的取舍标准, 给出下面的动力学方程:

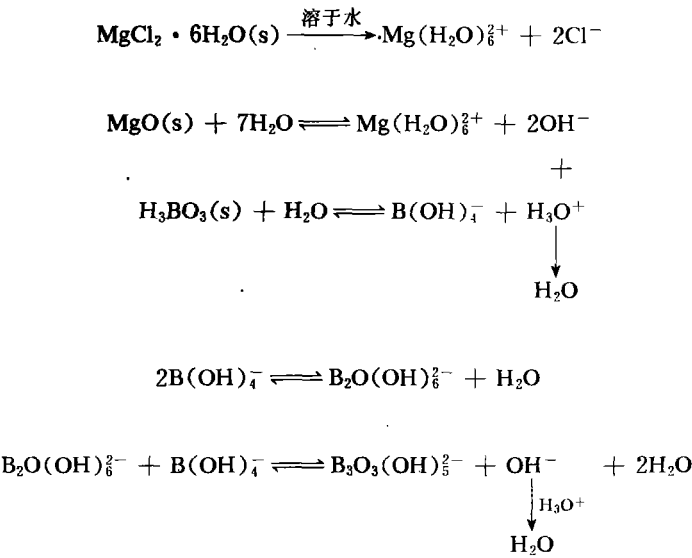
MgO : B ₂ O ₃	动力学方程
1 : 2	$-\frac{dc}{dt} = 2.646(0.2354 - c)^{\frac{4}{3}}(c - 0.1269)^2$
1 : 3	$-\frac{dc}{dt} = 0.06117(0.8071 - c)^{\frac{2}{3}}(c - 0.3463)^2$
1 : 5	$-\frac{dc}{dt} = 0.1070(0.8988 - c)^{\frac{2}{3}}(c - 0.4912)^2$
1 : 7	$-\frac{dc}{dt} = 300.6(0.5482 - c)^{\frac{2}{3}}(c - 0.4847)^3$

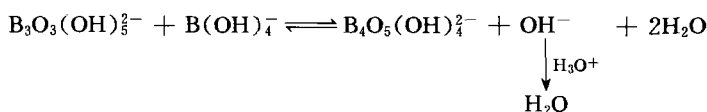
由上述动力学方程计算的结果及相对误差见表 5 和 6. 可以看出, 计算值与实验值吻合得很好, 表明动力学方程比较合适. 数据处理结果表明, MgO : B₂O₃ 为 1 : 2 的溶液结晶速率受控于单核表面反应, MgO : B₂O₃ 为 1 : 3、1 : 5 和 1 : 7 时受控于多核表面反应.

讨 论

结晶反应机制

用 MgO、MgCl₂ · 6H₂O 和 H₃BO₃ 配制溶液时会发生下述一系列反应平衡:





基于这些反应平衡,我们可以推测各固相的结晶过程,给出其结晶机制.

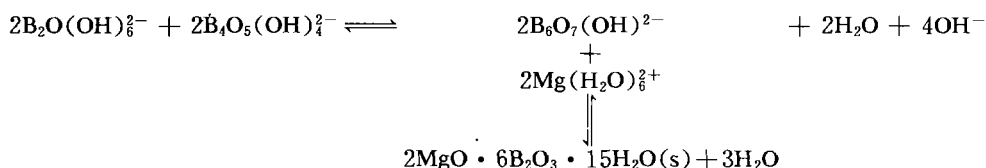
表 6 动力学模型计算值、实验值及误差

MgO : B ₂ O ₃ = 1 : 7				MgO : B ₂ O ₃ = 1 : 3			
t(hr)	Ce	MA-3		t(hr)	Ce	MA-2	
		Cc	d%			Cc	d%
0.0	0.5482	0.5482	0.00	0.0	0.8071	0.8071	0.00
5.0	0.5393	0.5393	0.00	32.0	0.8010	0.8010	0.00
16.5	0.5169	0.5186	0.33	73.0	0.7658	0.7661	0.04
29.0	0.5106	0.5094	-0.24	105.0	0.7161	0.7174	0.19
41.0	0.5053	0.5047	-0.12	145.0	0.6474	0.6493	0.29
47.5	0.5027	0.5028	0.03	213.0	0.5597	0.5566	-0.56
65.0	0.4980	0.4998	0.37	288.0	0.4962	0.4947	-0.30
89.0	0.4987	0.4973	-0.29	378.0	0.4502	0.4527	0.56
113.0	0.4979	0.4956	-0.45				
138.0	0.4962	0.4945	-0.35				
161.0	0.4946	0.4946	-0.19				
185.0	0.4913	0.4930	0.34				
233.0	0.4893	0.4920	0.55				

MgO : B₂O₃ 为 1 : 2 时结晶产物是 2MgO · 3B₂O₃ · 15H₂O,其结晶过程为:



可以预计,结晶过程中溶液的 pH 值将会保持不变,测定结果正是如此. MgO : B₂O₃ 为 1 : 5 时固相是 MgO · 3B₂O₃ · 7.5H₂O,其结晶过程可表示为:



结晶反应中有 OH⁻ 不断生成,因此,溶液 pH 值将会不断增大,这与实验结果一致.

MgO : B₂O₃ 为 1 : 7 的溶液结晶产物是 H₃BO₃. 其结晶析出是由于溶液中 H₃BO₃ 分子之间经过无数次的碰撞接触,通过氢键结合而连成片层结构,层与层之间则以微弱的范德华力相吸引,最终以结晶形式析出.

2 MgO—B₂O₃—MgCl₂(8%)—H₂O 体系 20℃ 热力学非平衡态液固相关系

图 2 为上述体系热力学非平衡态液固相关系图. 图中共出现三种固相,分别为硼酸、三方硼镁石和多水硼镁石. MgCl₂ 为 28% 的同一体系热力学非平衡态液固相关系图^[3]中的七水六硼酸镁、氯柱硼镁石、3 · 1 · 8 和 5 · 1 · 8 相区在本文的相图中均未出现. 本文中 MgO : B₂O₃ 为 1 : 2 时结晶出多水硼镁石,但在 MgCl₂ 为 28% 的该体系溶液中没有产生. 可以看出,只在 MgO : B₂O₃ 为 1 : 2 结晶路线的左边区域内的溶液(过饱和溶液)中有结晶固相生成,而在其右边区域内则没有结晶区. 这可能是由于 MgO 和 H₃BO₃ 在 8% MgCl₂ 溶液中溶解度很小,未能形成过饱和溶液所致. MgCl₂ 浓度减小,相关系图变得比较简单. 文献[3]中, MgO : B₂O₃ 为 1 : 3 时初始溶液中 B₂O₃ 浓度是终点浓度的 6.3 倍,过饱和度最大,但本文中同一配比的溶液中, B₂O₃ 初始浓度仅为终点浓度的 1.8 倍,过饱和

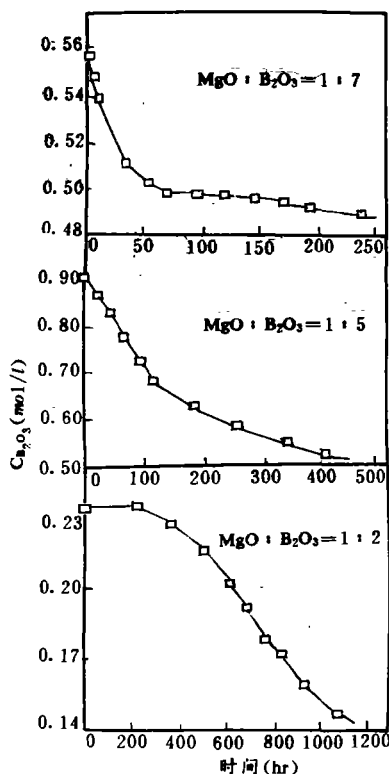


图1 结晶动力学曲线

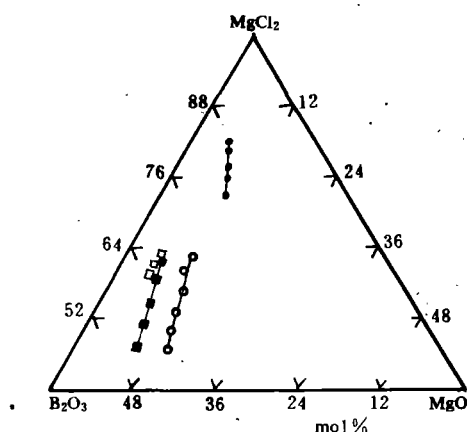


图2 $MgO-B_2O_3-MgCl_2(8\%)-H_2O$ 体系 $20^\circ C$

热力学非平衡态液固相关系

- 1 : 2 $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$
- 1 : 3 $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7.5H_2O$
- 1 : 5 $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7.5H_2O$
- 1 : 7 H_3BO_3

度减小了很多. 其它配比的溶液过饱和度同样也减小了. 可见, $MgCl_2$ 浓度减小, 溶液过饱和度也随之减小.

结 论

(1) 在 $MgO-B_2O_3-MgCl_2(8\%)-H_2O$ 体系 $20^\circ C$ 热力学非平衡态液固相关系图中出现了三种固相, 分别是 H_3BO_3 、 $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7.5H_2O$ 和 $2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$. 比 $MgCl_2$ 为 28% 的同一体系相关系图更为简单;

(2) 探讨了结晶机制, 拟合出结晶动力学方程. $MgO : B_2O_3$ 为 1 : 2 的溶液结晶速率受控于单核表面反应, $MgO : B_2O_3$ 为 1 : 3、1 : 5 和 1 : 7 时受控于多核表面反应;

(3) $MgCl_2$ 浓度减小, 溶液过饱和度随之减小.

参 考 文 献

- 1 高世扬, 李秉孝, 矿物学报, 1982, (2): 107
- 2 高世扬, 陈志刚, 冯九宁, 无机化学, 1986, 2 (4): 41
- 3 高世扬, 姚占力, 夏树屏, 化学学报 (待发表)
- 4 中国科学院盐湖研究所编著, 《卤水和盐的分析方法》, 北京: 科学出版社, 1988
- 5 高世扬, 黄发清, 夏树屏, 盐湖研究, 1993, 1 (1): 38
- 6 高世扬, 陈学安, 夏树屏, 化学学报, 1990, 48: 1049

Chemistry of Borate in Salt Lake Brine XXI.
A Study on Liquid-Solid Phase Diagram of Thermodynamic
Non-equilibrium of the System $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-MgCl}_2$ (8%) - H_2O at 20℃

Yao Zhanli, Gao Shiyang and Xia Shuping
(*Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008*)

ABSTRACT

The crystallization processes of hydrated Mg-borates and boric acid from $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-MgCl}_2$ (8%) - H_2O supersaturated solutions at 20℃ have been studied by means of kinetic method. There are three solid phases in the system: $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ and H_3BO_3 . The liquid- solid phase relationship of the system with the concentration of MgCl_2 being 8% is simpler than that one with MgCl_2 being 28%. The kinetic equations of crystallization of these compounds are fitted and the reaction mechanisms of crystallization are discussed.

Keywords Borate. Crystallization kinetics. Phase diagram