

盐 卤 硼 酸 盐 化 学

X. $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ — MgCl_2 — H_2O 浓盐溶液在 20°C时硼酸盐的结晶动力学研究

高世扬 李气新 夏树屏

(中国科学院盐湖研究所 西宁)

配制 $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ — MgCl_2 — H_2O 浓盐溶液在20°C恒温静置过程中, 第一阶段析出 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 第二阶段析出 $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 。采用一级和二级混合反应速率模型, 用计算机对结晶动力学 C_B — t 实验曲线进行拟合, 给

出结晶动力学速率方程 $-r = -\frac{dC}{dt} = k(C - C_{\text{平衡}})^2 + k'(C - C_{\text{平衡}})$ 。基于高

硼酸盐溶液中硼氧配阴离子是以多粒子共存的设想, 提出了这两种水合硼酸镁盐结晶反应过程的机制, 结晶过程中溶液pH变化的测定结果证实了这一解释。

关键词: 硼酸盐 结晶动力学

Багиров, Г. 和 Абдуразимва, Р. А. 等分别对 MgO — B_2O_3 — MgCl_2 — H_2O 体系在25°C和70°C时的平衡溶解度相关系进行过研究^[1,2]。Lehman H. A. 等采用配制 MgO — B_2O_3 (1:3)— MgCl_2 — H_2O 浓盐溶液在60°C—100°C 范围内进行恒温结晶的方式, 得到三种不同结晶水的 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (X=7, 6, 5)^[3]。都不曾发现含有氯化镁的硼酸镁复盐出现。

我们在对青藏高原新类型硼酸盐盐湖进行资源化学研究时, 在对含硼盐卤进行蒸发浓缩和冷冻析盐过程中硼酸盐行为进行考察的基础上^[4,5], 在对不同浓缩盐卤分析结果进行配对成盐处理^[6]的同时, 对浓盐溶液中的硼酸盐采用盐酸—pH滴定, 结果表明高含硼浓缩盐卤中的硼酸盐是以四硼酸镁($\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) 的形式存在^[6]。我们配制 MgO — B_2O_3 (1:2)— MgCl_2 — H_2O 浓盐溶液, 在20°C恒温静置结晶析出 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 之后, 又析出一种与天然浓缩盐卤中析出物相同的新硼酸盐 $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ^[7]。为确定该硼酸盐的析出条件, 对这两种硼酸盐的结晶动力学进行了研究。

一、实验步骤

参照天然含硼浓缩盐卤的组成, 称取按 $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 计算需要量的分析纯 $\text{MgCl}_2 \cdot$

表1 $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 溶液20℃时结晶析出硼酸盐过程中的液相组成

Table 1 Chemical Compositions of $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ Solution during Crystallization of Mg-Borates at 20℃

sample No	time (day)	liquid phase											solid phase	
		density kg/L	pH	composition			phase diagram index			results by calculation				
				C ₃ mol· dm ⁻³	Co ₁ ⁻ mol· dm ⁻³	C _{Mg} ²⁺ mol· dm ⁻³	B ₂ O ₃ (%)	MgCl ₂ (%)	MgO (%)	C _{I(B)} mol· dm ⁻³	C _{I(B)} mol· dm ⁻³	error		
0	0	1.380	4.36	1.730	9.514	5.204								
1	57	1.380	4.42	1.718	9.584	5.209	14.1	79.0	6.9	1.716		-0.17	MgO·3B ₂ O ₃ ·7H ₂ O	
2	65	1.379	4.48	1.658	9.638	5.210	13.7	79.8	6.5	1.661		0.18	"	
3	67	1.378		1.606	9.614	5.208	13.4	79.9	6.7	1.610		0.25	"	
4	69	1.367		1.523	9.648	5.213	12.7	80.8	6.5	1.524		0.07	"	
5	71	1.375		1.409	9.692	5.220	11.9	81.8	6.3	1.403		-0.43	"	
6	73	1.372	4.58	1.263	9.764	5.212	10.8	83.5	5.7	1.263		0.00	"	
7	75	1.370		1.146	9.802	5.220	9.9	84.6	5.5	1.136		-0.85	"	
8	77	1.369	4.66	1.043	9.816	5.207	9.1	85.7	5.2	1.043		0.00	"	
9	79	1.367		0.9814	9.850	5.224	8.6	86.2	5.2	0.9860		0.47	"	
10	81	1.367	4.78	0.9490	9.836	5.215	8.3	86.4	5.3	0.9543		0.56	"	
11	83	1.366		0.9289	9.842	5.210	8.2	86.7	5.1	0.9377		0.95	"	
12	85	1.365	4.84	0.9300	9.816	5.205	8.2	86.6	5.2	0.9293		-0.08	"	
13	87	1.364		0.9305	9.784	5.207	8.2	86.2	5.6	0.9251		-0.58	"	
14	91	1.364	4.84	0.9201	9.756	5.184	8.1	86.4	5.5	0.9220		0.21	"	
15	95	1.363		0.9185	9.736	5.187	8.1	86.2	5.7	0.9212	0.9193	0.08	2MgO·2B ₂ O ₃ ·MgCl ₂ ·14H ₂ O	
16	99	1.363	4.89	0.9080	9.736	5.171	8.1	86.5	5.4	0.9211	0.9144	0.71	"	
17	103	1.364		0.9056	9.742	5.163	8.1	86.7	5.5	0	0.9069	0.14	"	
18	107	1.363	4.88	0.8980	9.730	5.173	8.0	86.5	5.5		0.8955	-0.28	"	
19	111	1.363		0.8840	9.758	5.189	7.8	86.7	5.5		0.8787	-0.60	"	
20	115	1.362	4.83	0.8680	9.736	5.251	7.6	85.6	6.7		0.8545	-1.55	"	
21	119	1.361		0.8310	9.748	5.158	7.5	87.4	5.1		0.8213	-1.16	"	
22	123	1.358	4.72	0.7752	9.758	5.200	6.9	87.4	5.7		0.7785	0.43	"	
23	127	1.356		0.7100	9.792	5.119	6.5	89.4	4.1		0.7275	2.46	"	
24	131	1.353	4.53	0.6486	9.694	5.031	6.1	90.5	3.4		0.6721	3.62	"	
25	135	1.351		0.6098	9.800	5.082	5.6	91.0	3.4		0.6176	1.28	"	
26	139	1.349	4.40	0.5718	9.810	5.064	5.3	91.7	3.0		0.5691	-0.47	"	
27	147	1.348	4.32	0.5200	9.822	5.034	4.9	92.8	2.3		0.4996	-3.92	"	
28	151	1.347		0.5002	9.806	5.040	4.7	92.7	2.6		0.4782	-4.40	"	
29	155	1.347	4.32	0.4858	9.880	5.022	4.6	93.8	1.6		0.4634	-4.61	"	
30	171	1.347		0.4392	9.858	5.013	4.2	94.2	1.6		0.4401	0.20	"	
31	180	1.344		0.4226	9.782	4.994	4.1	94.0	1.9		0.4370	3.41	"	
32	187	1.343		0.4130	9.812	4.991	4.0	94.4	1.6		0.4361	5.36	"	

$6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , MgO 试剂和重蒸馏水, 在近沸腾温度下不断搅拌, 使所有固体盐溶解, 热过滤。将配制卤水盛于带磨口塞的玻璃烧瓶内, 在 $20^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温水槽中, 密封静置。在无外界搅动情况下, 当见到硼酸盐开始结晶析出时, 每隔一定时间, 通过 3 号玻璃砂芯滤管, 取液样进行化学分析 (方法同文献〔4〕)。同时用比重瓶法测定溶液密度, 奥氏玻璃粘度计测定溶液粘度 (事先用水进行校正), pH-2 型酸度计测定溶液的 pH 值 (仪器校正见文献〔6〕)。一直进行到溶液中硼的含量不再变化为止。

二、结晶路线和析出固相

配置 $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 浓盐溶液在 20°C 时静置, 结晶析出硼酸盐过程中溶液化学组成变化列于表 1。图 1 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。固相通过镜下观测, X-射线粉晶衍射, 热分析和红外光谱鉴定是 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。第二阶段的结晶路线也是一直线, 其延长线与 $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 相图点相交。物相鉴定表明, 在此期间析出的是氯柱硼镁石〔7〕。表 2 中列出不同结晶阶段析出硼酸盐固相 (按文献〔7〕方法进行处理) 的化学组成。

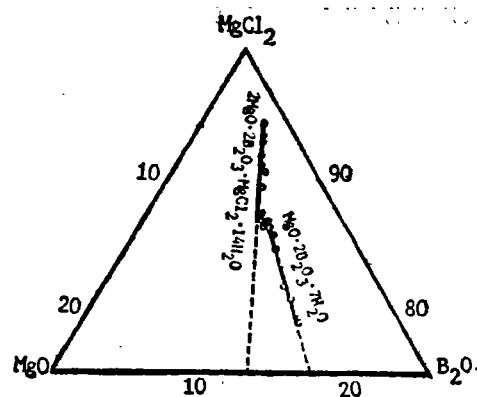


图1 $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 溶液 20°C 时硼酸盐结晶路线

Fig. 1 Path of Mg-borates crystallized out from $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ solution at 20°C

表2 从 $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 溶液中 20°C 时结晶析出固相的化学组成

Table 2 Chemical Composition of Solid Phases Crystallized Out from $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ Solution at 20°C

sample	chemical composition of liquid phase								solid phase
	percentage(wt.)				mol ratio				
	B ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	MgCl ₂ (%)	H ₂ O (%)	B ₂ O ₃ (M)	MgO (M)	MgCl ₂ (M)	H ₂ O (M)	
S-1	54.43	10.67		34.90	2.95	1.00		7.31	MgO·3B ₂ O ₃ ·7H ₂ O
S-2	24.91	13.91	16.41	44.78	2.08	2.00	1.00	14.44	2MgO·2B ₂ O ₃ ·MgCl ₂ ·14H ₂ O

三、结晶动力学方程的选择和推导

从表1中可见,溶液中氯化镁含量甚大,在硼酸盐结晶析出过程中的相对变化较小,在进行动力学处理时主要考虑硼的浓度变化。图2中 C_B-t 动力学实验曲线上的AB部分表示 $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ 的结晶动力学曲线,而BC部分则表示 $2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$ 的结晶动力学曲线。我们在运用动力学数学模型对实验数据进行曲线拟合的基础上,选用下述一级反应和二级反应同时存在的混合反应速率模型。用下述一元二次三项式表示,得:

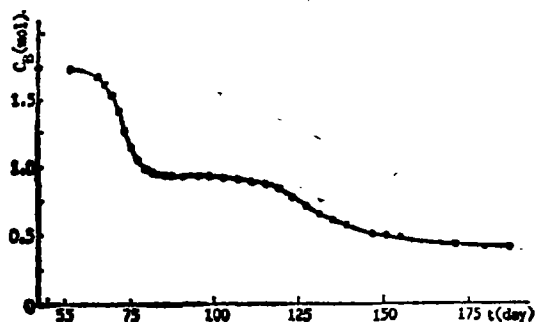


图2 $MgO \cdot 2B_2O_3 - MgCl_2 - H_2O$ 溶液20℃时的 C_B-t 曲线

Fig. 2 C_B-t kinetic curve of Mg-borates crystallized out from $MgO \cdot 2B_2O_3 - MgCl_2 - H_2O$ solution at 20℃

$$-\frac{dC}{dt} = -k(C^2 - aC - b) \quad (1)$$

$$= -k\left(C - \frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + b}\right)\left(C - \frac{a}{2} - \sqrt{\frac{a^2}{4} + b}\right)$$

上式中 C 代表溶液中硼的浓度, a 和 b 是常数。

令 $C' = C - \frac{a}{2}, B' = \sqrt{\frac{a^2}{4} + b}$

∴ $\frac{dC}{dt} = \frac{dC'}{dt}, \frac{dC'}{dt} = k(C' + B')(C' - B')$

得 $\frac{dC'}{(C' + B')(C' - B')} = kdt \quad (2)$

$$\frac{dC'}{C' - B'} - \frac{dC'}{C' + B'} = 2kB'dt \quad (3)$$

积分(3)得

$$\ln \frac{B' - C'}{B' + C'} = 2kB't + m \quad (m \text{ 为积分常数}) \quad (4)$$

$$\frac{B' + C'}{B' - C'} = e^{-2kB't-m} \quad (5)$$

令 $D = e^{-m}$

则 $\frac{2B'}{B' - C'} - 1 = De^{-2kB't} \quad (6)$

整理得 $C' = B' - \frac{2B'}{1 + De^{-2kB't}} \quad (7)$

将 $C' = C - \frac{a}{2}$ 代入上式(7)得

$$C = B' + \frac{a}{2} - \frac{2B'}{1 + De^{-2kB't}} \quad (8)$$

令 $A = B' + \frac{a}{2}$, $B = 2B'$, $\theta = 2kB'$

得 $C = A - \frac{B}{1 + De^{-\theta t}} \quad (9)$

这就是我们所选择并推导出的硼酸盐结晶动力学模型, $C(t)$ 函数关系。

四、结 果

结晶动力学方程(9)中有4个待定参数 A 、 B 、 D 和 θ 。在进行曲线拟合时,采用下降法解非线性方程组的方法,使用BASIC程序,在APPIE—Ⅰ微型机上进行。当给定变量(参数)初值时原函数的递增或递减性自动改变变量值的情况下,使其越来越接近并最终达到所求拟合曲线方程(9)中的参数值。由于个别实验数据测定误差较大时,足以使计算程序计算结果达不到要求精度 $\varepsilon = 10^{-6}$,导致循环计算,无结果输出。这时,可采取限制计算机在循环 M 次(按实际情况自定)后,输出结果。最后所得拟合曲线与实验曲线相符合。

对应于图2中 C_B-t 曲线上第一阶段AB,析出 $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ 的结晶动力学积分方程是

$$C_{B(1)} = 1.719 - \frac{0.7980}{1 + 221 e^{-0.3666(t-67)}} \quad (10)$$

因此 $k_1 = \theta/B = 0.4455$ 。与上述积分动力学方程对应的微分动力学方程是

$$-\frac{dC_B}{dt} = -0.4455(C_B - 0.9120)^2 + 0.3564(C_B - 0.9120) \quad (11)$$

由于 $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ 结晶析出前在溶液中是以 $[B_3O_3(OH)_4]^{-2}$ 离子形式存在,把上式中的 C_B 换算为 $C_{B_3O_3(OH)_4^{-2}}$,上述微分动力学方程可写成

$$-\frac{dC_{B_3O_3(OH)_4^{-2}}}{dt} = -1.3365(C_{B_3O_3(OH)_4^{-2}} - 0.3070)^2 + 0.3564(C_{B_3O_3(OH)_4^{-2}} - 0.3070) \quad (12)$$

这里可得二级反应的表观速率常数 $k_I^{(2)} = 1.3365 \text{ mol/day}$, 一级反应的表观速率常数 $k_I^{(1)} = 0.3564 \text{ mol/day}$ 。

相应于第二阶段BC析出 $2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$ 的结晶动力学积分方程为

$$C_{B(I)} = 0.9281 - \frac{0.4928}{1 + 55.26e^{-0.1136(t-95)}} \quad (13)$$

因此 $k_I = \theta/B = 0.2305$ 。与上述积分动力学方程对应的微分动力学方程为

$$-\frac{dC_{B(I)}}{dt} = -0.2305(C_B - 0.4353)^2 + 0.1136(C_B - 0.4353) \quad (14)$$

由于 $2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$ 结晶析出前在溶液中是以 $[B_2O(OH)_6]^{-2}$ 离子形式存在, 把上式(13)中的 C_B 换算为 $C_{B_2O(OH)_6^{-2}}$ 后, 微分动力学方程可写成

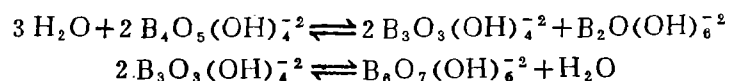
$$-\frac{dC_{B_2O(OH)_6^{-2}}}{dt} = -0.4611(C_{B_2O(OH)_6^{-2}} - 0.2177)^2 + 0.1136(C_{B_2O(OH)_6^{-2}} - 0.2177) \quad (15)$$

由此可得二级反应的表观速率常数 $k_I^{(2)} = 0.4611 \text{ mol/day}$, 和一级反应的表观速率常数 $k_I^{(1)} = 0.1136 \text{ mol/day}$ 。结晶反应动力学微分方程中的负号(−)表示在结晶过程中溶液 C_B 值随时间而减小, 正号则反之。按上述积分动力学方程计算结果与实验值基本上相符合(表1)。

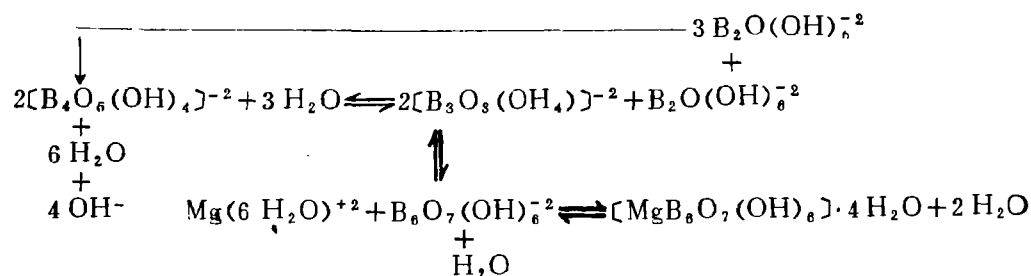
五、讨论

在氯化镁近饱和时的水溶液中, 由于 Mg^{++} 具强水合能力和高水合数, 容易形成 $Mg(6H_2O)Cl_2$ 粒子^[8]。在高离子强度浓盐溶液中, 当 H_3BO_3 浓度较高时会形成不同聚合度的硼氧配阴离子^[9]。从这样的浓盐溶液中结晶析出硼酸镁盐的过程显然是比较复杂的。无论是晶核形成过程, 还是晶体表面成长过程都将取决于溶液中各种硼氧配阴离子之间的慢反应。

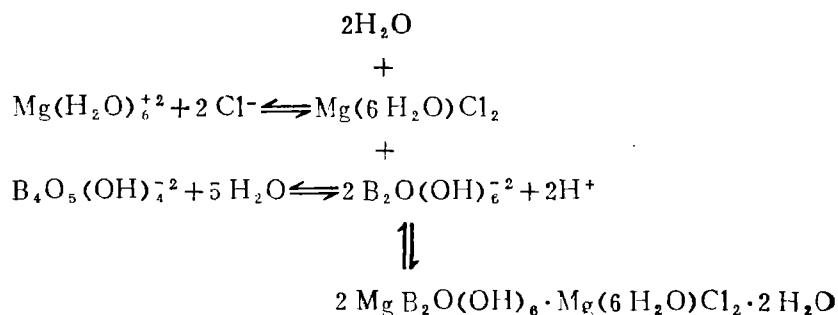
$MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ 和 $2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$ 从合成 $MgO - B_2O_3(1:2) - MgCl_2 - H_2O$ 浓盐溶液中析出的结晶动力学方程是 $-r = -\frac{dC}{dt} = -k(C - C_{\text{平衡}})^2 + k'(C - C_{\text{平衡}})$ 。其中二次浓度项说明存在表观二级反应, 一次浓度项反映存在表观一级反应。在把 H_3BO_3 和 MgO 按 2:1 ($MgO \cdot 2B_2O_3$) 溶解在高浓度氯化镁溶液中时, 可能存在下述反应



当溶液中硼酸盐浓度较高, 在形成并达到足够高的 $\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6^{-2}$ 粒子浓度时, 便开始结晶析出 $\text{MgO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 。同时, 溶液中形成的 $\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6^{-2}$ 硼氧配阴离子, 由于浓度增加会发生自缩聚而产生 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{-2}$ 。因此, 在这一阶段, 从浓盐溶液中析出 $\text{MgO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 的结晶反应机制可图示如下



由于 $\text{MgO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 不断结晶析出, 溶液中的 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{-2}$ 粒子浓度逐渐减小。与此同时, 溶液中从 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{-2}$ 粒子而形成 $\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6^{-2}$ 粒子的速度和浓度也不断降低。直到 $\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6^{-2}$ 粒子浓度低到不再形成并结晶析出 $\text{MgO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 时, 另一种含氯化镁的水合硼酸镁复盐开始结晶析出。这时候从溶液中析出该复盐的结晶反应机制可图示如下



按上述硼酸镁盐从氯化镁溶液中析出时的结晶反应机制, 显然, 在第一阶段析出 $\text{MgO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 过程中由于 $\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6^{-2}$ 粒子之间发生自聚缩而形成 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{-2}$ 时会释放出 OH^- 离子。因此, 溶液 pH 将随着 $\text{MgO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 不断结晶析出而升高。与此相反, 在第二阶段开始析出 $2 \text{MgO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ 之后, 由于 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{-2}$ 不断解聚形成 $\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6^{-2}$, 同时释放出 H^+ 离子, 使溶液 pH 值随着该化合物的不断结晶析出而下降。在硼酸镁盐结晶动力学实验过程中对溶液 pH 变化的测定结果与此正相符合 (见图 3)。

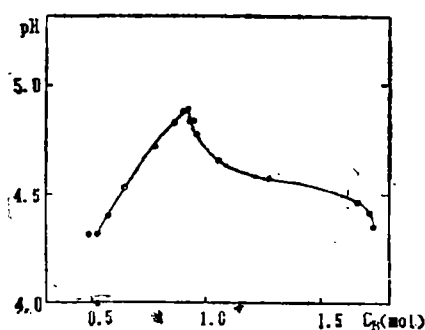


图3 $\text{MgO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ - MgCl_2 - H_2O 溶液20℃ 结晶析出硼酸盐过程中的pH变化

Fig. 3 Change of pH-value in solution during crystallization of Mg-borate from $\text{MgO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ - MgCl_2 - H_2O solution at 20℃

致谢: 本工作承中国科学院科学基金的资助和柳大纲教授热心关照和指导, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Багиров, Г., Седельников, Г.С., Рза-заде, П.Ф., Неорган. Химии, 10(8), 1918-1824 (1965).
- [2] Абдурагимова, Р.А., Рза-заде, П.Ф., Седельников, Г.С., Изв. АНТССР. Сер. физ. Техн. Хим. Теол., (6), 35-41 (1966).
- [3] Lehman, H. A., Rietz, G., *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 350, 168-176 (1967).
- [4] 高世扬、李国英, 高等学校化学学报, 3(2), 141 (1982).
- [5] 高世扬、刘化国, 无机化学, 3(2), (1987).
- [6] 高世扬、王建中、夏树屏、史启祯, 海洋与湖沼, 1987年特刊.
- [7] 高世扬、陈志刚、冯九宇, 无机化学, 2(1), 40 (1986).
- [8] Berecz endre, Bader Imse, *Acta Chim. (Budapest)*, 77(3), 285(1973).
- [9] Ingri, N., Lagerstrom, G., Frydman, M., Sillen, L.G., *Acta Chem. Scand.*, 11, 1034(1957).

CHEMISTRY OF BORATE IN SALT LAKE

X. STUDY ON KINETICS OF Mg-BORATE CRYSTALLIZED OUT
FROM $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ - MgCl_2 - H_2O SOLUTION

Gao Shiyang Li Qixin Xia Shuping

(*Institute of Salt Lake, Academia Sinica, Xining*)

The high MgCl_2 -concentration solution containing 5.67% $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ is prepared and set at 20°C. The hydrated Mg-borate crystallized out from the solution at the first period is $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and then $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ later. The C_B - t kinetic curve can clearly be divided into two parts, the first part corresponds to the kinetic curve of $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and the second part is the kinetic curve of $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

The kinetic equation of the crystallization reactions of the two hydrated Mg-borates was derived and its parameters were calculated by fitting the experimental data, and then the apparent rate constant of reactions with different order is given. According to the form of borates existing in high boron solution, there may exist polyborate ions, such as $\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6^{-2}$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^{-2}$ and $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{-2}$ etc., in $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ - MgCl_2 - H_2O solution with high ionic strength. The mechanism of crystallization reactions of the two hydrated Mg-borates have been discussed. It has further been supported by the results of pH value in solution determined during crystallization.

Keywords borate crystallization kinetics