

盐卤硼酸盐化学

XII. $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的热行为和脱水动力学

高世扬* 肖高懿** 顾宁申 夏树屏

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

通过对合成 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的热分析研究确定热脱水反应的阶段、温度和产物, 给出脱水过程的热化学反应方程式。利用甲醇、水与三氧化二硼之间的酯化反应进行相分离, 确定该化合物高温结晶化产物的物相组成为晶态六硼酸镁 ($2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$) 和无定形 B_2O_3 , 对该化合物的 TG 和 DTG 数据进行处理结果, 给出了相应的非等温热脱水反应动力学方程。

关键词: 盐卤硼酸盐 脱水动力学

在 $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系热力学平衡溶解度相图⁽¹⁾ 和非热力学平衡相关系⁽²⁾ 中, 在盐卤蒸发浓缩到硼酸镁极限溶解度时析出固相⁽³⁾ 中都出现有 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。Schwartz E. M.⁽⁴⁾, Кантесв И.А.⁽⁵⁾ 和 Абдуллаев Г. К.⁽⁶⁾ 等对不同水合六硼酸镁进行热脱水 and 高温结晶化过程的研究结果认为, 结晶化产物是晶态 MgB_4O_7 和无定形 B_2O_3 。我们对 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的热脱水 and 高温结晶化产物进行相分离、化学分析和物相鉴定, 结果与文献〔4, 5, 6〕报道不同。在写出不同脱水阶段热化学反应方程式和高温结晶化反应方程式的同时, 对热脱水数据进行动力学处理, 最后得出相应的脱水动力学方程。

一、 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的合成

称取 197.7 克分析纯 H_3BO_3 , 16.2 克高纯 MgO 和 600 克蒸馏水, 放入装有回流冷凝器的烧瓶内, 热至沸腾, 回流 1 昼夜, 待 MgO 溶解后趁热过滤。清液转入磨口烧瓶中, 放在 25℃ 恒温水槽中。2 天后开始析出固体, 7 天后进行液固分离。湿固体用乙醇乙二醇混合溶剂按文献〔3〕方法进行洗涤, 室温凉干, 在真空 (50mmHg) 干燥箱内 30℃ 恒重。化学分析结果: 10.72% MgO (10.74%), 55.66% B_2O_3 (55.66%) 和 33.7% H_2O (33.6%)。X-射线粉末衍射结果 (图 4-1) 和红外光谱 (图 5-1) 与文献〔3〕报道结果相符合。

二、 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的热行为

1. 热分析结果

DTA: 使用杜邦公司 DUPOND 1090 差示热分析仪 (DTA)。样品用量 15.01 毫克, 加热速度 15℃/分, 空气流速 80 毫升/分。记录 DTA 曲线上出现两个脱水吸热峰, 峰温分别为 122.3℃ 和 239℃。一个高温结晶化放热峰, 峰温 762.3℃。熔融温度 1030.0℃ (图 1)。

TG: 美国 PE 公司 TGS-2 型热天平, 采用 Perkalloy 进行温度标定。样品用量 4.89 毫

本文于1988年8月24日收到。

国家自然科学基金委员会资助课题。

* 通讯联系人。

** 85 届硕士研究生。

克, 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$, 氮气流速 40 毫升/分。以 180 毫米/分走纸速度记录的 TG 曲线上呈现出两段失重过程。第一阶段失重是在 130°C 以下 (图 2), 这与文献结果一致^[3]。然后, 再按同样条件从 47°C 到 107°C 范围内以 $160^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 加热方式将炉温升到指定温度, 依次进行 7 个恒温失重实验。从图 3-a 中曲线可见, 脱水速率各不相同, 它们的最大恒温失重值都正好相应于脱失 2 分子水。在第二段脱水温度内, 从 150°C 到 377°C 依次进行 9 个恒温失重实验。结果 (图 3-b) 表明, 温度高于 187°C 时的恒温失重曲线达到平衡时的失重值近于或等于脱失 7 分子水。恒温失重曲线的最后部分都出现不同程度的缓慢失重过程。

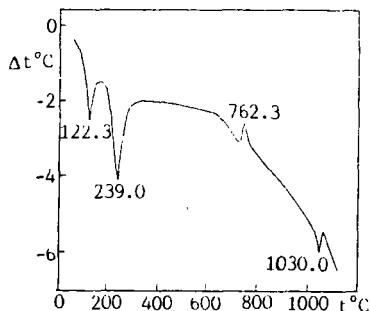


图 1 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的 DTA 曲线

Fig.1 DTA curve of $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

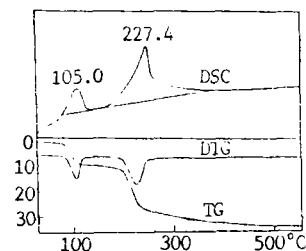


图 2 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的 TG, DTG 和 DSC 曲线

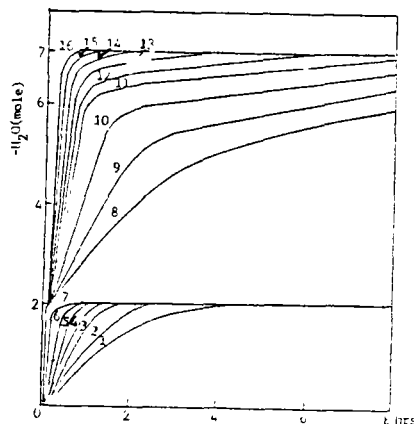
Fig.2 TG, DTG and DSC curves of $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

图 3 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的恒温脱水曲线

Fig.3 Isothermal dehydration curves of $\text{MgO} \cdot$

$3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ at different temperature

1. 47°C 2. 57°C 3. 67°C 4. 77°C 5. 87°C 6. 97°C
7. 107°C 8. 150°C 9. 170°C 10. 187°C 11. 200°C
12. 237°C 13. 277°C 14. 317°C 15. 347°C
16. 377°C



DSC: 采用美国公司的 DSC 仪器, 取用 3.09 毫克样品, 氮气流速 40 毫升/分, 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 加热速率进行扫描, 结果 (图 2) 与 DTA 曲线同样出现两个脱水吸热峰。以 In 为能量标准物进行校正, 用仪器所带软件进行处理, 获得第一段脱失 2 分子水的热焓为 $\Delta H_1 = 26.61$ 千卡/摩尔。第二段脱失 5 分子水的热焓 $\Delta H_{II} = 91.92$ 千卡/摩尔。

2. 热脱水 and 高温结晶化过程中的相变。

热脱水过程中的相变化

取一系列适当量的 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 合成样, 分别在 120°C 恒温后脱失 2 分子水, 用 $(-2.0\text{H}_2\text{O})$ 表示, 150°C $(-2.4\text{H}_2\text{O})$, 160°C $(-4.2\text{H}_2\text{O})$, 165°C $(-5.3\text{H}_2\text{O})$, 170°C $(-5.9\text{H}_2\text{O})$, 180°C $(-6.0\text{H}_2\text{O})$ 和 500°C $(-7.0\text{H}_2\text{O})$ 最后产物, 与先在 500°C 脱水后升温到 900°C 所制得高温结晶化产物, 分别用日本理学 D/MAX-III B 型 X-射线仪进行粉末衍射。Cu 靶、加石墨弯晶单色器、 40kV , 30mA 、扫描速度 $0.5^{\circ}/\text{分}$ 、步长 0.01° 。结果 (图 4-2) 表明 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在 120°C 脱失 2 分子水形成的 5 水合物 ($\beta\text{-MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot$

$5\text{H}_2\text{O}$) 与天然阿硼镁石 ($\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 的结果不同, 甚至在 165°C 恒温失重产物中仍然存在该五水合六硼酸镁。但在 170°C 时恒温脱水后却形成无定形产物。

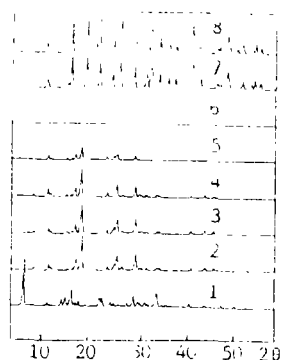


图 5 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在不同温度下加热产物的红外光谱

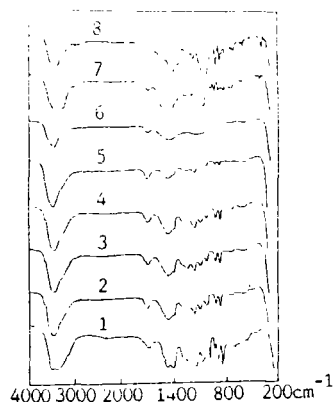
Fig.5 IR-spectra of the products of $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ at different temperature during heating

1. room temperature 2. 120°C 3. 150°C 4. 165°C 5. 180°C
6. 500°C 7. 900°C 8. product of inderite at 900°C

图 4 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在不同温度下加热产物的 X-射线粉末衍射图

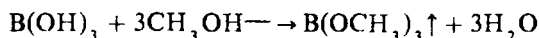
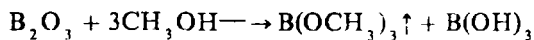
Fig.4 X-ray diffraction of the products of $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ at different temperature during heating

1. room temperature 2. 120°C 3. 150°C 4. 165°C 5. 180°C
6. 500°C 7. 900°C 8. product of inderite at 900°C



合成 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在 550°C 脱水形成无水的无定形产物, 放入装有回流冷凝器(留有放空出口)的玻璃反应器中, 用分析纯甲醇在沸腾条件下进行处理。分离固体, 分别用乙醇和乙醚洗涤, 室温凉干, 30°C 恒重。化学分析结果 ($M_{\text{B}_2\text{O}_3} / M_{\text{MgO}} = 3.02$) 表明, 脱水产物的化学式为 $\text{MgB}_6\text{O}_{10}$ 。X-射线粉末衍射图 4-6 中没有出现任何衍射特征峰, 说明该产物是无定形无水六硼酸镁。这与红外光谱的结果 (图 5-6) 一致。

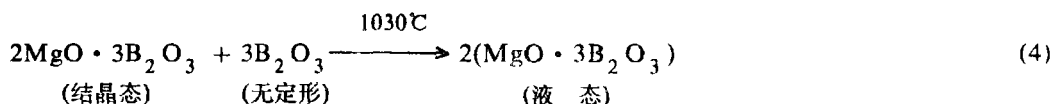
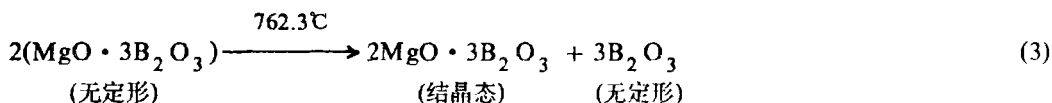
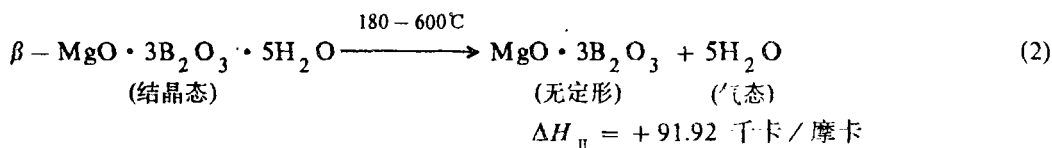
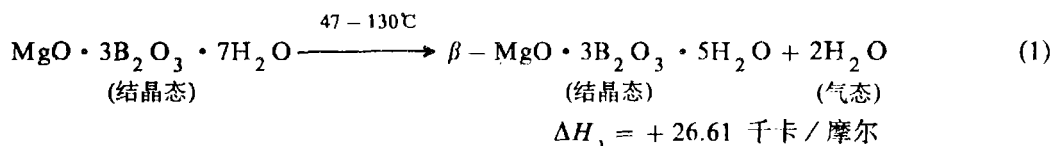
$\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 脱水形成 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, 然后在 900°C 进行结晶化, 产物用甲醇进行酯化反应处理。当产物中有 B_2O_3 存在时, 会发生下列化学反应



生成二甲基硼酸酯而被挥发。残存固体分离后按文献〔3〕方法进行洗涤, 室温凉干, 真空恒重。化学分析结果 ($M_{\text{B}_2\text{O}_3} / M_{\text{MgO}} = 1.51$) 表明, 该产物的化学式为 $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, 而不是文献〔4-6〕中报道的 $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 。X-射线粉末衍射结果 (图 4-7) 表明, $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的高温结晶化产物与多水硼镁石 ($2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) 的高温结晶化产物 (经过甲醇酯化反应处理后的分析结果是 ($M_{\text{B}_2\text{O}_3} / M_{\text{MgO}} = 1.49$) 相同 (图 4-8)。这与红外光谱结果相符合 (图 5-7.8)

加热反应的相变机理

根据上述结果, 给出 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在热脱水和高温结晶化过程中的下述相反应机理



由此可见, $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的结构式可写成为 $[\text{MgB}_6\text{O}_9(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

三、 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 热脱水反应动力学

1. 数据处理

从 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 动态升温脱水实验的 TG 和 DTG 曲线 (图 2) 上取用相应的动力学数据 (见表 1)。采用 Freeman & Carroll 动力学微分方程⁽⁸⁾

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp(-E/RT) \cdot (1-\alpha)^n \quad (5)$$

表示成差分形式 $\Delta \ln(d\alpha/dt) / \Delta \ln(1-\alpha) = -\frac{E}{R} \Delta \frac{1}{T} / \Delta \ln(1-\alpha) + n$

$$\text{令} \quad Y = \Delta \ln(d\alpha/dt) / \Delta \ln(1-\alpha), \quad X = -\Delta \frac{1}{T} / \Delta \ln(1-\alpha)$$

$$\text{则有} \quad Y = -\frac{E}{R} X + n \quad (6)$$

式中 E 为反应活化能, R 为气体常数, n 为反应级数, A 为频率因子, β 为该脱水阶段实际脱失水的分数。将数据代入上式, 用一元线性回归计算直线方程的斜率和截距。用数理统计原理对回归线性方程进行相关性和显著性检验。动力学参数 E 可由斜率求得, n 可由截距求得, 频率因子 A 可由

$$A = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_i \cdot \beta / \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \cdot (1-\alpha_i)^n \right] \quad (7)$$

计算。与此同时, 我们还按 Coats & Redfern⁽⁹⁾ 提出的下述积分方程

$$Y = -\frac{E}{R} X + \ln \frac{AR}{\beta E}$$

其中 $X = 1/T$, $Y = \ln \left[-\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right]_{(n-1)} = \ln \left[\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]_{(n-1)}$. 代入实验数据, 用一元线性回归计算上述直线方程的斜率和截距。用数理统计原理对回归方程进行相关性和显著性检验, 求得正确的动力学参数 E , n 和 A 。

表 1 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 脱水动力学数据处理结果
Table 1 Results of Kinetic Calculation of Dehydration

No	the first step dehydration					the second step of dehydration				
	data			results		data			results	
	loss wt (TG) (%)	DTG mg/min	temperature K	α (%)	E kJ/mol	loss wt (TG) (%)	DTG mg/min	temperature K	α (%)	E kJ/mol
1	1.0	4.7	360.2			2.4	8.1	476.3		
2	1.5	6.2	362.9			3.4	10.1	479.7		
3	2.0	7.4	365.3			4.4	11.9	482.9		
4	2.5	8.6	367.1	24.0	127.2	5.4	13.3	485.7		
5	3.0	9.7	369.0	31.2	132.7	6.4	14.7	488.0	26.7	272.4
6	3.5	10.7	370.5	36.5	127.6	7.4	15.8	409.2	30.8	166.1
7	4.0	11.5	371.9	41.7	127.2	8.4	16.7	492.3	35.0	165.6
8	4.5	12.2	373.3	46.9	126.9	9.4	17.3	494.4	39.2	167.1
9	5.0	12.8	374.8	52.1	127.5	10.4	17.5	496.4	45.3	169.5
10	5.5	13.2	376.1	57.3	126.7	11.4	17.6	498.4	47.5	169.5
11	6.0	13.5	377.3	62.5	125.2	12.4	17.6	500.6	51.7	171.6
12	6.5	13.4	378.6	67.7	124.9					
13	7.0	13.0	379.9	72.9	124.7					
remark				10.4~72.9	E 6.9					10.0~51.7 E 3.5

表 2 不同 α 取值时的 E 和 n 的结果

Table 2 Results of E and n Depend on the Different Value of Taken from TG Curve

α		E kJ/mol	n
initial value (%)	terminal value (%)		
5.8	50.8	199.7	2.66
5.8	76.7	130.9	1.86
10.0	50.0	171.6	2.15
10.0	76.7	31.7	0.06

表 3 采用 Freeman, Carroll and Coats Redfern 方法进行 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 脱水动力学参数计算结果

Table 3 Calculation Results of Dehydration Kinetics Parameters of $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Using Freeman, Carroll and Coats Redfern Method

	Freeman & Carroll		Coats & Redfern	
	dehydration		dehydration	
	first step	second step	first step	second step
E (kJ/mol)	124.66	171.60	129.76	182.02
n	0.96	2.13	0.90	2.20
A (sec ⁻¹)	8.34 10 ¹⁷	6.74 10 ¹⁹	8.56 10 ¹⁷	1.16 10 ¹⁹

2. 分解率 α 初、终值的选取原则

我们把七水六硼酸镁的动态 TG 和 DTG 热脱水反应动力学曲线分成为两个反应过程进行处理。过程划分是以脱水产物所对应的 TG 失重值为标准。反应程度用分解率 α 表示。一个固体热分解反应的完整历程原则上需要用 3-4 个动力学模型来描述。通常, 人们用宏观方法所研究的反应历程是指反应中期的历程。在这个阶段求出的动力学参数 E , n 和 A 比较稳定, 具有可比性。但是, 这个阶段的分解率 α 的初、终值无论取值过大, 或是过小都会由于 α 值的微

小变化导致动力学参数 E 、 n 和 A 值发生较大的变化。表 2 中列出七水六硼酸镁第二阶段脱水反应过程中, 不同 α 初、终值取值所对应的 E 值和 n 值的计算结果, 可见 α 在表列取值范围内, 活化能 E 值可以在 199.7~327.2 千焦耳/摩尔之间变化, 而反应级数 n 值可以在 0.06~3.22 之间变动。所以, 在进行动力学参数计算之前确定正确的 α 取值是保证数据处理获得可靠结果的关键。为此, 我们提出下述确定 α 初、终值的选取原则: α 初、终值在 10% 的变化所引起的 E 值偏差 ΔE 值必须小于 10%。否则, 应缩小 α 的取值范围, 直至符合上述原则。

3. 结果

七水六硼酸镁动态升温脱水的 TG 和 DTG 动力学实验数据见表 1。使用文献 [10] 中的程序在国产 Ycc-8100 计算机上进行运算, 热脱水过程中分解率 α 取值与活化能计算结果列于表 2。根据计算结果 (表 3) 得到七水六硼酸镁两个阶段的热脱水动力学方程如后

相应于第一阶段的脱水反应动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = 8.34 \times 10^{17} \cdot \exp\left(-\frac{124662}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^{0.96}$$

相应于第二阶段的脱水反应动力学方程为

$$\frac{d\alpha}{dT} = 6.74 \times 10^{19} \cdot \exp\left(-\frac{171605}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^{2.15}$$

这表明 $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ 在动态升温加热过程中的两级脱水反应都受核生成和生长控制。

致谢: 本文承柳大纲教授关照和指导, 谨此致谢。

参 考 文 献

- (1) Абдурагимова, Р.А., Изв.АНТУРКМ ССР. Сер. Физ. Техн. Хим. Геол., (6), 5 (1966).
- (2) 高世扬、李气新、夏树屏, 无机化学, 4 (2), 62-73 (1988)。
- (3) 高世扬、陈志刚、冯九宁, 无机化学, 2(1), 40 (1968)。
- (4) Schwartz, E. M., Proceedings of the First European Symposium on Thermal Analysis, 291(1976).
- (5) Кантесва, Н. А., Леонтьева, И. А., Неорг. Материалы, 13 (6), 1102 (1977)
- (6) Абдуллаев, Г.К., Агаев, А.М., Ж. Неорг. Хим., 30 (2), 330 (1985)。
- (7) Блазко, Л. П., Кондратьева, В. В., Яковлевский, Я. Я., Зап. Всес. Минер. Общ-ва, 91 (4), 447 (1962)。
- (8) Freeman, E. S., Carroll, B. J. Phys. Chem., 62, 394(1958)
- (9) Coats, A. W., Redfern, J. P., Nature, 201(4914), 68 (1964)
- (10) Dhar, P. S., Computer and Chemistry, 10(4), 197 (1986)。

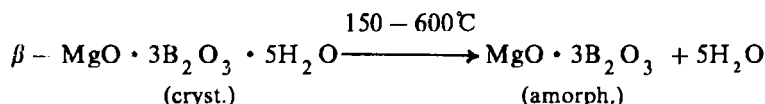
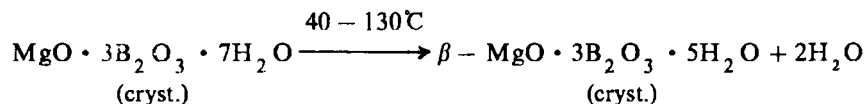
CHEMISTRY OF BORATE IN SALT LAKE BRINE

X I I . THERMO-BEHAVIOUR OF $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ AND
KINETICS OF DEHYDRATION

Gao Shiyang Xiao Gaoyi Gu Linsen Xia Suping

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

In this paper, the thermo-behaviour of $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and kinetics of dehydration during heating have been studied by DTA, TG, DTG, X-ray powder diffraction and IR-spectra. It is found that there appears only two phase transition process during dehydration as following



The results of X-ray powder diffraction and IR-spectra show that the product of the first step dehydration at 122°C , $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, is different from that of the natural mineral.

At 762°C , the amorphous product of dehydration, $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, will be decomposed to form an amorphous B_2O_3 and crystal $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ of which the composition is confirmed by chemical analysis after esterification with methyl-alcohol.

The Freeman-Carroll method was used to calculate the parameter in kinetic equations of dehydration using the data of TG and DTG. It is obtained that the kinetic equations of step of dehydration are as following:

the kinetic equation of the first step of dehydration is

$$\frac{d\alpha}{dt} = 8.34 \times 10^{17} \cdot \exp\left(\frac{124662}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^{0.96}$$

the kinetic equation of the second step of dehydration is

$$\frac{d\alpha}{dt} = 6.74 \times 10^{19} \cdot \left(\frac{171605}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^{2.15}$$

Keywords: borate in salt lake kinetics of dehydration