

盐卤硼酸盐化学

XV. 氯柱硼镁石在 30℃ 水中的溶解和相转化过程

夏树屏* 刘志宏** 高世扬

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

对氯柱硼镁石($2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$)⁽¹⁾ 在 30℃ 时水中溶解和相转化过程的研究结果表明, 该复盐在水中呈现不同步溶解。首先溶脱掉 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 生成中间产物 $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。随后发生转化, 最终结晶产物是多水硼镁石。在给出溶解转化结晶动力学方程的基础上提出溶解转化结晶反应机制。

关键词: 盐卤硼酸盐 氯柱硼镁石 溶解 转化

氯柱硼镁石是从天然浓缩盐卤中得到的一种新硼酸盐⁽¹⁾, 前文报道该复盐的合成条件⁽²⁾。为探讨该复盐在盐湖硼酸镁盐沉积形成中的作用, 对其在水中的溶解和相转化过程及其机制进行研究, 获得某些未见报道的新结果。

实 验 部 分

一. 氯柱硼镁石的合成

采用文献[2]中所述方法进行氯柱硼镁石的合成。从表 1、图 3 和图 4 中所示结果表明, 合成样具有氯柱硼镁石的化学组成和表征。在继续合成时可将前次母液用作溶剂, 只需加入补充量的试剂即可。

二. 实验步骤

称取 14.00 克粒度均匀的氯柱硼镁石, 转入带有液封搅拌的多口反应瓶内, 置于 30℃ 恒温水槽中。加入 300.0 毫升 30℃ 恒温的二次蒸馏水, 以每分钟 500 转速度进行溶解转化实验(见图 1)。每隔一定时间测定溶液 pH 值、电导率和氯电极电位。同时用移液管通过 3[#]玻砂管吸取 5.00 毫升液样, 稀释, 测定氯、镁和硼的浓度。取代表性固样按文献[2]方法进行处理后, 室温凉干、恒重。取样分析氯、镁和硼(方法见文献[3])。采用红外光谱, X-射线粉晶衍射和偏光显微镜等进行物相鉴定。

本文于1992年4月7日收到。

国家自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人。

** 91 年毕业研究生。

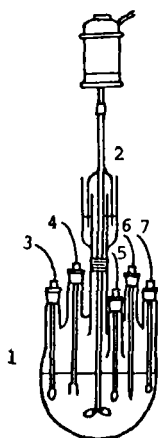


图1 溶解和转化装置

Fig.1 Appartus for dissolution and transformation of chloropinnoite

- | | |
|-------------------------|--------------------------------|
| 1. reaction flask, | 2. stirror with liquid sealed, |
| 3. pH electrode, | 4. conductance electrode, |
| 5. Mg^{2+} electrode, | 6. calomel electrode, |
| 7. Cl^- electrode | |

表1 氯柱硼镁石溶解过程中间产物和最终产物的化学组成

Table 1 Chemical Compositions of the Midproduct and the Final Product During Dissolution and Transformation of Chloropinnoite at 30℃

sample name	chemical composition									solid phase
	analytical results					mole ratio				
	Mg(OH) ₂ (%)	MgO (%)	B ₂ O ₃ (%)	MgCl ₂ (%)	H ₂ O (%)	MgO (mol • l ⁻¹)	B ₂ O ₃ (mol • l ⁻¹)	MgCl ₂ (mol • l ⁻¹)	H ₂ O (mol • l ⁻¹)	
chloropinnoite		14.30	24.65	16.79	44.26	2.01	2.01	1.00	13.94	2MgO • 2B ₂ O ₃ • MgCl ₂ • 14H ₂ O
midproduct	23.02	16.05	28.60		31.88	1.00	1.00		4.30	Mg(OH) ₂ + MgO • B ₂ O ₃ • 4H ₂ O
final product	10.84	12.90	33.44		42.82	2.00	3.00		14.86	Mg(OH) ₂ +2MgO • 3B ₂ O ₃ • 15H ₂ O

溶解转化实验结果

一. 溶解转化过程

氯柱硼镁石在 30℃ 水里溶解转化过程中液相各组份浓度和 pH 值随时间变化结果列于表

2. 从图 2 中所示 C_B-t 和 $pH-t$ 曲线形状, 可将该复盐的溶解和转化过程分成下述 5 个阶段:

1. 溶解段(曲线 AB): 随着氯柱硼镁石在水中溶解, 液相中镁、氯和硼的浓度迅速增大, 溶液 pH 值却明显地减小。

2. 溶解平衡段(曲线 BC): 氯柱硼镁石在水中溶解量达到最大值时的溶液与未溶解固相保持动态平衡, 组份浓度和溶液 pH 值随时间推移保持恒定。

表2 氯柱硼镁石在 30.0℃ 水中溶解转化结晶动力学实验结果

Table 2 Experimental Kinetic Results During Dissolution and Transformation of Chloropinnoite at 30℃

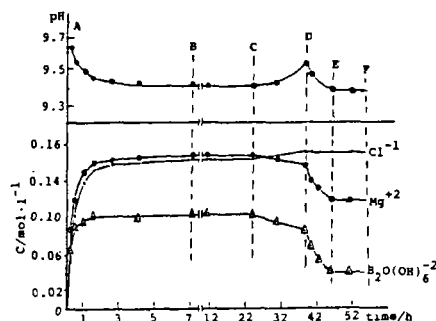
No.	sampling time / h	solution						solid phase
		physico-chemical properties			chemical composition			
		pH	conduc- tivity / S · cm	Cl ⁻ -po- tential / -mV	Cl ⁻ (mol · l ⁻¹)	Mg ⁺² (mol · l ⁻¹)	B ₂ O(OH) ₆ ⁻² (mol · l ⁻¹)	
1	0.25	9.62	1.11E-2	0.65	0.0738	0.0873	0.0628	2 : 2 : 1 : 14 +1 : 1 : 4 +Mg(OH) ₂
2	0.5	9.54	1.30E-2	0.59	0.1017	0.1172	0.0926	
3	0.7				0.1220	0.1360		
4	1	9.49	1.58E-2	0.52	0.1383	0.1486	0.0938	
5	1.5	9.46	1.65E-2	0.50	0.1515	0.1581	0.1012	
6	2.5	9.44	1.69E-2	0.48	0.1564	0.1597		
7	4	9.43	1.70E-2	0.45	0.1579	0.1601	0.0978	
8	7	9.42	1.75E-2	0.42	0.1632	0.1660	0.1022	
9	11	9.41	1.78E-2	0.42	0.1630	0.1660	0.1037	1 : 1 : 4 +Mg(OH) ₂ +2 : 2 : 1 : 14
10	24	9.41	1.79E-2	0.425	0.1641	0.1678	0.1025	
11	31.5	9.43	1.80E-2		0.1660	0.1610	0.0940	2 : 3 : 15+1 : 1 : 4 +Mg(OH) ₂
12	38.5	9.53	1.77E-2		0.1710	0.1554	0.0847	
13	39				0.1709	0.1460	0.0760	
14	40	9.47	1.75E-2		0.1710	0.1386	0.0667	
15	42				0.1710	0.1265	0.0560	
16	46	9.39	1.73E-2		0.1710	0.1184	0.0409	
17	51.5	9.38			0.1710	0.1178	0.0385	
18	72	9.37	1.74E-2		0.1710	0.1181	0.0379	

2 : 2 : 1 : 14 2MgO · 2B₂O₃ · MgCl₂ · 14H₂O1 : 1 : 4 MgO · B₂O₃ · 4H₂O2 : 3 : 15 2MgO · 3B₂O₃ · 15H₂O

3. 转化结晶溶解段(曲线 CD): 溶解平衡维持一定时间后, 从 C 点所示这一时刻开始结晶析出最终转化产物。溶液对氯柱硼镁石固相呈不饱和状态, 导致该固相继续溶解。由于最终产物硼酸镁不含氯, 溶液中氯离子浓度呈增大趋势, 而镁和硼却略有减小。同时, 溶液 pH 值却迅速上升, 直到氯柱硼镁石全部溶解。

4. 结晶段(曲线 DE): 氯柱硼镁石完全溶解后, 最终产物继续从溶液中结晶析出。溶液中氯离子浓度达到极大值并保持接近恒定不变, 镁和硼的浓度却呈现明显降低。同时, 溶液 pH 再次出现同步减小的变化。

5. 结晶结束平衡段(曲线 EF): 随着最终产物不再继续析出, 溶液各组份浓度和溶液 pH 值不再随时间而变化, 达到最后的液固平衡。

图2 $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 在 30°C 时水中溶解转化结晶过程中的 $C-t$ 动力学曲线和 $\text{pH}-t$ 曲线Fig.2 $C-t$ curve and $\text{pH}-t$ curve of chloropinnoite during dissolution and transformation at 30°C

二. 溶解转化过程中各阶段固相

从表2和图2中所示结果可见, 氯柱硼镁石在 30°C 时水中溶解7小时后达到溶解平衡. 溶液中 $[\text{Mg}^{2+}] / [\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}] = 1.62$ 和 $[\text{Cl}^{-1}] / [\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}] = 1.60$, 不符合氯柱硼镁石分子式 $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 中存在的关系. 该复盐在水中呈现各组份不同步溶解, 先溶脱组份氯化镁. 这时候溶液 pH 值较高, 致使氯化镁发生水解生成少量氢氧化镁沉淀⁽⁴⁾. 在溶解过程中分离残存固相, 用水、乙醇、乙醚洗涤, 室温凉干恒重. 取样进行X-射线粉末衍射(图4)和红外光谱(图3)中的结果表明, 该中间产物是无定形. 化学分析结果(表1)表明, 该无定形中间产物的化学式是 $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

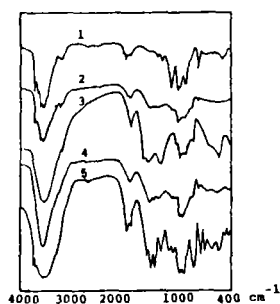


图3 溶解转化结晶过程中对应固相的红外光谱图

Fig.3 IR-spectrography of the solid phases

1. $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
2. $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O} + \text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2$
3. $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2$
4. $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
5. $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2$

最终产物的化学分析结果(表1), 红外光谱(图3)和X-射线粉晶衍射结果(图4)表明, 氯柱硼镁石在 30°C 水中溶解转化结晶析出最终产物是多水硼镁石($2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$).

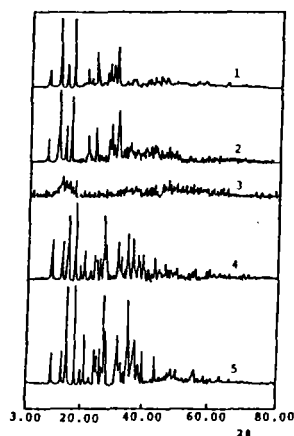


图4 溶解转化结晶过程中对应固相的 X-射线粉末衍射图

Fig.4 X-ray diffraction of the solid phases

1. $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
2. $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O} + \text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2$
3. $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2$
4. $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
5. $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2$

溶解和转化结晶动力学

一. 溶解和结晶动力学模型选择

晶体在水中的溶解可分作三步来完成: (1)构晶离子脱离晶格束缚并发生部分水化, (2)离子从晶格表面迁移到晶体与溶液的界面上, 形成水合离子, (3)扩散到溶液中去。晶体的溶解速率取决于最慢的一步。除晶核生成外, 溶解被认为是结晶的逆向过程。溶解速率和结晶速率大小首先取决于溶液中离子浓度与平衡浓度。采用下述动力学方程^[5]对实验数据进行拟合

$$\text{溶解动力学方程 } \frac{dC}{dt} = kS(C_0 - C)^n = K(C_0 - C)^n$$

$$\text{结晶动力学方程 } -\frac{dC}{dt} = kS(C - C_0)^n = K(C - C_0)^n$$

式中 k 是速率常数, S 为表面积, C_0 是平衡浓度。当 $n=1$ 时, 求得反应活化能较小, 具有正的搅拌效应。反应速率受扩散控制。其他情况下, 受表面 n 级反应控制。

二. 计算结果

采用上述动力学模型对溶解和结晶动力学实验数据(表 2)进行处理。以单纯形优化法, 配合 Runge-Kutte 微分方程组数值解法, 在 Dual-68000 微机上进行参数 K 和 n 的拟合计算。按 Arrhenius 公式, 用多项式拟合程序, 通过一元线性回归估算活化能。用 Fortran-77 语言程序的运行框图和目标函数 f 参见文献[2]。

采用 Mg^{2+} 浓度变化拟合得到溶解段的动力学方程是

$$\frac{dC}{dt} = 0.5831(0.1660 - C)^{0.96}$$

结晶动力学方程

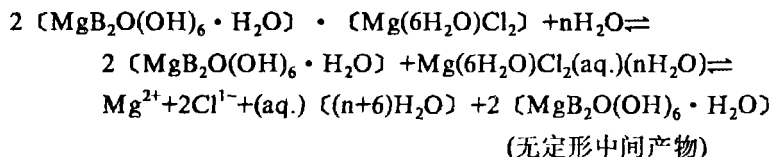
$$-\frac{dC}{dt} = 0.5280(C - 0.1181)^{1.07}$$

溶解转化结晶反应机制

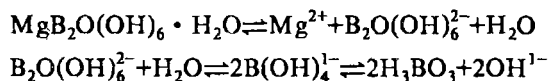
根据溶解转化过程中 $C-t$ 曲线和 $pH-t$ 曲线, 结合中间产物和最后结晶产物的物相鉴定结果, 提出下述溶解转化结晶反应机制。

一. 溶解反应机制

氯柱硼镁石可以看作是由水氯镁石与水合二硼酸镁组成的类光卤石型复盐, 化学式 $2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$ 可改写成 $2[MgB_2O(OH)_6 \cdot H_2O] \cdot [Mg(6H_2O)Cl_2]$ 。在 $30^\circ C$ 水中溶解是一种各组份不同步溶解的复杂过程, 首先按下述反应溶脱组份 $[Mg(6H_2O)Cl_2]$, 形成无定形 $MgB_2O(OH)_6 \cdot H_2O$ 中间产物



在出现无定形 $MgB_2O(OH)_6 \cdot H_2O$ 中间产物的情况下, 氯柱硼镁石在水中的溶解速率和溶解度显然将取决于该中间产物的下述溶解速率和溶解度

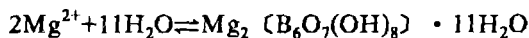
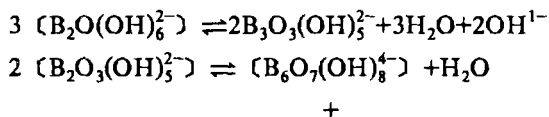


在溶解过程中溶液 pH 在 $9.37 \sim 9.62$ 之间, 会发生下述水解反应^[4]而形成少量氢氧化镁沉淀



二. 转化结晶反应机制

随着氯柱硼镁石不断溶解并达到饱和, 在动力学 $C-t$ 和 $pH-t$ 曲线上出现与七轴平行的溶解平衡段。这时候存在三种固相, $MgB_2O(OH)_6 \cdot H_2O$, $2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot MgCl_2 \cdot 14H_2O$ 和 $Mg(OH)_2$ 与饱和溶液呈平衡。随着时间的推移, 溶液中硼氧配阴离子之间多粒子平衡将出现下述主要反应



并开始结晶析出多水硼镁石($2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$)。与此同时, 溶液中 $B_2O(OH)_6^{2-}$ 粒子浓度由于多水硼镁石结晶析出而减小, 导致中间产物 $MgB_2O(OH)_6 \cdot H_2O$ 继续溶解, 直到全部溶解的这一过程叫做转化结晶溶解段 CD 。这时间, 溶液中硼的总浓度仍大于多水硼镁石的平衡溶解度。因此, 从这时候开始出现多水硼镁石的结晶析出过程, 直到结晶析出终止, 达到最后平衡阶段 EF 。

参 考 文 献

- [1] 高世扬、陈志刚、冯九宁, 无机化学, 2(1), 40~52(1986).
[2] 高世扬、陈学安、夏树屏, 化学学报, 48(11), 1049-1056(1990).
[3] 中国科学院青海盐湖研究所编, 卤水和盐的分析方法(第二版), 科学出版社(1988).
[4] 高世扬、许开芬、李刚、冯九宁, 化学学报, 44(12), 1229-1233(1986).
[5] Litsakes, C. N., Koln, P. N., *Fortschr. Miner.*, 63(1), 135-154(1985).

CHEMISTRY OF BORATE IN SALT LAKE BRINE

XV. STUDY ON KINETICS OF DISSOLUTION AND
TRANSFORMATION PROCESSOF $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ IN WATER AT 30°C

Xia Shuping Liu Zhihong Gao Shiyang

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

The kinetics of dissolution and transformation process of $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ in water at 30°C has been studied in a multineck flask with a liquid sealed stirrer. During the experiment, the solution samples were taken at different times for chemical analysis and the pH value, electric conductivities and the EMF values of chlorine ion in the solutions were determined respectively. The solid phases at different stages were separated and identified by chemical analysis, X-ray powder-diffraction and IR-spectrography.

The kinetic $C-t$ curve and $\text{pH}-t$ curve can be clearly divided into five parts: dissolution, dissolution equilibrium, transformation, crystallization and crystallization equilibrium. The experimental results showed that $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ dissolved incongruently in water, it means that during the dissolution of $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, its constituent, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, is removed firstly and the resulting intermediate product, $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and the hydrolyzed product, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, can be obtained. The final crystallized product is inderite, $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

The experimental data of the dissolution process and the final crystallization process have been fitted by the general kinetic equations with the aid of Simplex Optimum Method and Runge-Kutta Digital Solution of differential equation system, and then, the kinetic equations of dissolution and crystallization have been obtained. At last, the reaction mechanisms of dissolution, transformation and crystallization of $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ in water at 30°C have been suggested.

Keywords: salt lake brine chloropinnoite dissolution transformation