

MgO · 3B₂O₃-18%MgSO₄-H₂O 过饱和溶液结晶动力学*

马玉涛^{1,3} 夏树屏¹ 高世扬^{1,2}¹ 中国科学院盐湖研究所西安二部, 西安 710043; ² 陕西师范大学应用化学研究所, 西安 710062;³ 青海大学化工学院, 西宁 810016)

摘要 针对我国盐湖硼资源的特点, 模拟合成 MgO · 3B₂O₃-18% MgSO₄-H₂O 过饱和溶液, 在 20 °C 恒温静置, 跟踪结晶动力学过程. 析出固相采用 X 射线粉末衍射、红外光谱和热分析进行物相鉴定. 拟合并给出结晶动力学方程, 同时对结晶机制进行了探讨. 结果表明, 该结晶过程分两个阶段, 第一阶段析出三方硼镁石 (MgO · 3B₂O₃ · 7.5H₂O), 第二阶段结晶析出章氏硼镁石 (MgO · 2B₂O₃ · 9H₂O).

关键词: 硼酸盐, 过饱和溶液, 结晶动力学, 三方硼镁石, 章氏硼镁石

卤水富含硼、锂是我国青藏高原盐湖资源的特点. 卤水在蒸发浓缩后期, 钾盐和钠盐几乎全部结晶析出, 硼、锂一般并不以固体盐形式析出, 而是富存于浓缩卤水中^[1]. 浓缩卤水可以视为 Li⁺、Mg²⁺ / Cl⁻、SO₄²⁻, borate-H₂O 盐湖卤水体系, 盐卤中的硼酸盐是以四硼酸镁“综合统计”形式存在^[2]. 青藏高原盐湖湖区已发现 12 种硼酸盐矿物, 其中 5 种是水合硼酸镁盐: 柱硼镁石 (MgO · B₂O₃ · 3H₂O), 多水硼镁石 (2MgO · 3B₂O₃ · 15H₂O), 库水硼镁石 (2MgO · 3B₂O₃ · 15H₂O), 三方硼镁石 (MgO · 3B₂O₃ · 7.5H₂O) 和章氏硼镁石 (MgO · 2B₂O₃ · 9H₂O).

青藏高原某些新类型硫酸镁亚型硼酸盐盐湖卤水中含 4.19% MgSO₄^[3]. 为了弄清在高原环境下, 这些盐湖中不同水合硼酸镁盐的形成条件, 我们在过去工作^[4-10]基础上, 模拟合成硼酸镁在 MgSO₄-H₂O 中的过饱和溶液, 跟踪结晶动力学过程, 探讨盐湖卤水中 MgSO₄ 对析出硼酸镁物相组成和结晶速率的影响. 为此本文对 MgO · 3B₂O₃-18% MgSO₄-H₂O 过饱和溶液在 20 °C 条件下的结晶动力学过程进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

MgSO₄ · 7H₂O (AR) 和 H₃BO₃ (AR), 西安化学试剂厂生产. 具有溶解活性的 MgO 用碱式碳酸镁 (Mg(OH)₂ · 4MgCO₃ · 6H₂O, AR, 北京化工厂生产) 600 °C 灼烧 3 h 制得. H₂O 为二次蒸馏水. 采用玻璃恒温水浴将温度控制在 (20 ± 0.1) °C. PHS-10A 数字酸度计 (萧山科学分析仪器厂). 0.025 mol · L⁻¹ KH₂PO₄ + 0.025 mol · L⁻¹ Na₂HPO₄ 标准溶液 (20 °C 时 pH = 6.88) 校正 pH 计. 5 mL 比重瓶 (容积用蒸馏水进行校正, 计算密度时使用校正容积). WCJ-802 型控温磁力搅拌器. 美国 Perkin-Elmer 683 型红外光谱仪, KBr 压片法. 日本理学 D_{MAX}-2400 型 X 射线粉末衍射仪, Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 35 mA. 德国 Netzsch-Geratebau STA449C 型热分析仪, 氮气气氛, 升温速率 10 °C · min⁻¹.

1.2 分析方法

固、液样化学分析按文献[11]中的方法进行; 镁用铬黑 T 指示剂 EDTA 络合滴定, 硼在加入甘露醇后用 NaOH 滴定, 硫酸根以硫酸钡重量法测定.

1.3 实验步骤

1.3.1 结晶动力学实验

称取 455.0 g MgSO₄ · 7H₂O, 转入烧杯, 用 657.5 g 二次蒸馏水溶解后, 置于可控温磁力搅拌器上在

表 1 结晶析出固相的化学组成
Table 1 Chemical compositions of solid phases

No	Composition(% , mass fraction)			Mol ratio			Formula
	MgO	B ₂ O ₃	H ₂ O	MgO: B ₂ O ₃ : H ₂ O			
S1	10.56	54.34	35.11	1.00	2.98	7.44	MgO · 3B ₂ O ₃ · 7.5H ₂ O
Calculation	10.49	54.35	35.16	1.00	3.00	7.50	MgO · 3B ₂ O ₃ · 7.5H ₂ O
S2	11.86	40.78	47.36	1.00	1.99	8.93	MgO · 2B ₂ O ₃ · 9H ₂ O
Calculation	11.80	40.75	47.45	1.00	2.00	9.00	MgO · 2B ₂ O ₃ · 9H ₂ O

40℃恒温搅拌,加入 109.5 g H₃BO₃,分多次加入具有溶解活性的 11.7 g MgO,直至完全溶解.用 4#玻璃砂芯漏斗趁热抽滤,滤液转入具有磨口塞玻璃瓶中,在(20.0 ± 0.1)℃恒温槽中密封静置.在无外界扰动情况下,当见到硼酸盐开始结晶析出时,每隔一定时间,通过 3#玻璃砂芯管吸取液样进行化学分析.同时用比重瓶法测定溶液密度,PHS-10A 数字酸度计测定溶液的 pH 值,一直进行到溶液中硼含量不变为止.

1.3.2 固相鉴定

结晶动力学实验结束后,用 4#玻璃砂芯漏斗进行固液分离,用乙醇水溶液(体积比 1:1)洗涤固相至无 SO₄²⁻(用 BaCl₂ 检查),然后分别用无水乙醇和乙醚洗涤 2 次,室温放置 1 天使之松散,转入真空干燥器在低于 40℃恒重后进行化学分析.用红外光谱、X 射线粉末衍射和热分析进行物相鉴定.

2 结果与讨论

2.1 结晶析出的固相

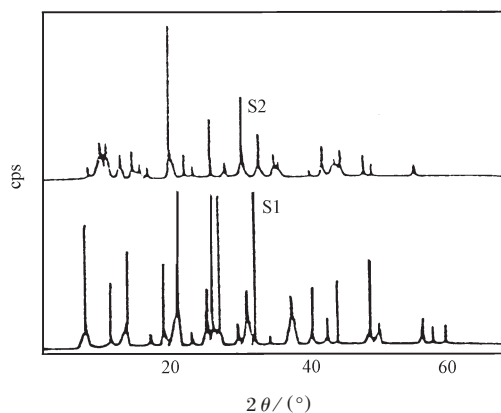


图 1 结晶析出固相的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of solid phases

S1: MgO · 3B₂O₃ · 7.5H₂O

S2: MgO · 2B₂O₃ · 9H₂O

为了获得单一结晶固相, MgO · 3B₂O₃-18% MgSO₄-H₂O 过饱和溶液在进行 20℃结晶动力学实验过程中,同时用另一反应瓶(盛有相同组成的起始溶液)专门观察并处理析出固相.当固相开始析出后,间隔给定时间取固样,经有机溶剂处理后进行物相鉴定,确定结晶析出固相的组成.前后析出的两种固相在外观上有明显差异,第一阶段析出固相 S1 是无色透明晶体,紧贴在瓶壁上,在第二种固相 S2 析出之前,将其分离.第二种固相 S2 是白色松散的细小晶粒,在结晶动力学实验结束后,分离固相.固相化学分析结果(表 1)与理论值吻合.X 射线粉末衍射(图 1)、红外光谱(图 2)和热分析(图 3)结果表明, S1 是三方硼镁石, S2 是章氏硼镁石.

2.2 结晶动力学

2.2.1 结晶动力学曲线与方程

MgO · 3B₂O₃-18% MgSO₄-H₂O 过饱和溶液在 20℃时结晶动力学实验结果列于表 2.随着 MgO · 3B₂O₃ · 7.5H₂O 和 MgO · 2B₂O₃ · 9H₂O 的析出,溶液中 MgO 和 B₂O₃ 的浓度不断降低,溶液密度也不断

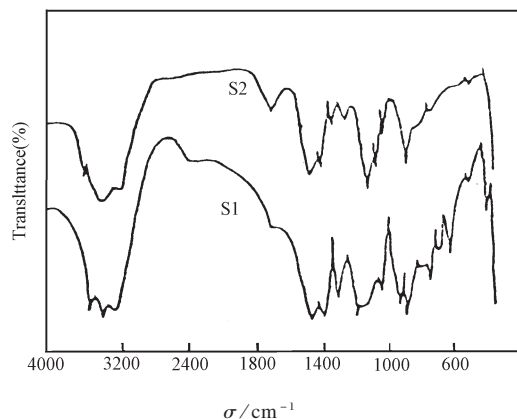


图 2 结晶析出固相的 IR 谱

Fig. 2 IR spectra of solid phases

S1: MgO · 3B₂O₃ · 7.5H₂O

S2: MgO · 2B₂O₃ · 9H₂O

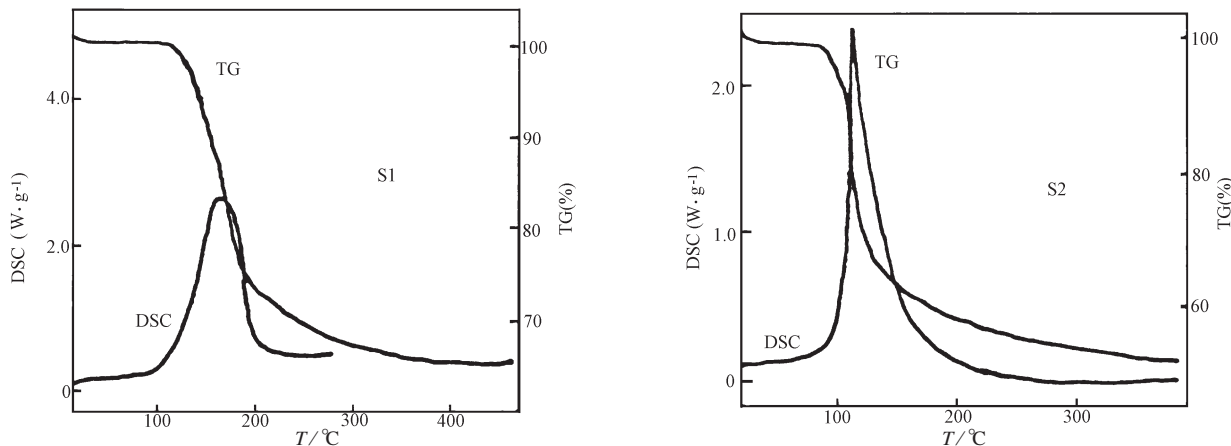


图3 结晶析出固相的 TG 和 DSC 曲线

Fig. 3 TG and DSC curves of solid phases

S1: $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$; S2: $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

降低, 固相带有结晶水且不含硫酸根使得溶液中 MgSO_4 的浓度不断增高. 结晶动力学 $c(\text{B}_2\text{O}_3) - t$ 曲线绘于图 4. 结晶过程分为诱导期、晶体形成析出期和结晶平衡期三个阶段. 由于三方硼镁石结晶过程短暂, 在结晶动力学曲线上的显示并不明显.

采用文献[10]中的数学模型和计算方法对 $c(\text{B}_2\text{O}_3) - t$ 实验数据进行四参数动力学方程拟合. 以计算相对误差, 一般不大于 5%, 热力学平衡浓度计算值 c_∞ 略小于结晶终点浓度为动力学方程拟合用数据选取标准. 由于 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ 结晶过程很短, 在此只对结晶析出 $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 过程进行动力学处理, 获得析出章氏硼镁石的动力学

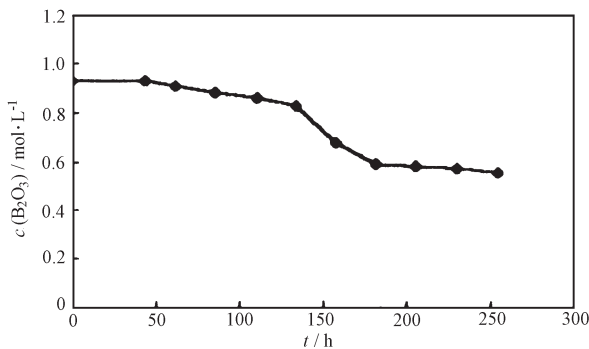


图4 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ -18% MgSO_4 - H_2O 过饱和溶液 $c - t$ 曲线

Fig. 4 $c - t$ curve of $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ -18% MgSO_4 - H_2O supersaturated solution

表2 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ -18% MgSO_4 - H_2O 体系在 20 °C 结晶过程中的溶液组成

Table 2 Chemical composition of $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ -18% MgSO_4 - H_2O supersaturated solution during crystallization of Mg-borates at 20 °C

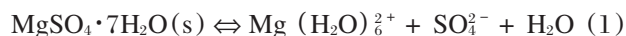
No	t/h	Liquid phase				Density $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	Solid phase
		Chemical composition						
		$10^2 w(\text{MgO})$	$10^2 w(\text{MgSO}_4)$	$10^2 w(\text{B}_2\text{O}_3)$	$[\text{B}_2\text{O}_3] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$			
1	0	0.82	18.19	5.11	0.925	1.2609	6.54	S1
2	44	0.81	18.28	5.10	0.923	1.2599	6.55	S1
3	62	0.78	18.33	5.00	0.903	1.2588	6.53	S1
4	86	0.75	18.36	4.86	0.879	1.2579	6.55	S2
5	111	0.74	18.41	4.74	0.855	1.2563	6.55	S2
6	134	0.71	18.43	4.58	0.825	1.2548	6.64	S2
7	158	0.61	18.54	3.77	0.676	1.2487	6.66	S2
8	182	0.54	18.65	3.30	0.591	1.2448	6.68	S2
9	206	0.49	18.88	3.26	0.582	1.2437	6.68	S2
10	230	0.45	18.94	3.21	0.573	1.2427	6.64	S2
11	255	0.38	19.08	3.10	0.552	1.2420	6.63	S2

方程为

$$-dc/dt = 2.5828(0.8790 - c)^{2.24}(c - 0.5674)^{1.28}$$

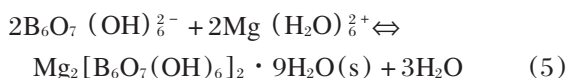
2.2.2 硼酸盐的结晶机制

高世扬等^[12-15]对反应机理已有不少的报导,对于 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, H_3BO_3 和 MgO 溶于水的过程中可能发生下列反应:

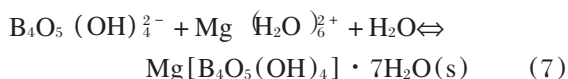
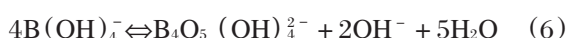


在 H_3BO_3 浓度较高时, $B(OH)_4^-$ 可能进一步缩聚形成不同的硼氧配阴离子. 在三方硼镁石和章氏硼镁石晶体结构中, 分别含有 $B_6O_7(OH)_6^{2-}$ 和 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 结构单元, 据此推测两种固相的结晶反应过程.

三方硼镁石的结晶反应过程可能为



章氏硼镁石的结晶反应过程可能为



2.3 讨论

2.3.1 $MgCl_2$ 和 $MgSO_4$ 对硼酸镁过饱和溶液中

镁硼酸盐结晶析出的影响

朱黎霞等^[16-17]对 $MgO \cdot nB_2O_3 - 18\% MgCl_2 - H_2O$ ($n=2, 3$) 过饱和溶液在 $20^\circ C$ 时结晶过程进行研究, 结果表明, 当 $n=3$ 时只析出三方硼镁石, $n=2$ 时结晶过程出现两个阶段, 第一阶段从第 19 天开始结晶析出三方硼镁石, 第二阶段析出章氏硼镁石且达到平衡需 104 天(从第 40 天开始析出章氏硼镁石, 144 天达到平衡).

本实验结果表明, $MgO \cdot 3B_2O_3 - 18\% MgSO_4 - H_2O$ 过饱和溶液在 $20^\circ C$ 时结晶过程存在两个阶段, 第一阶段从第 2 天开始结晶析出三方硼镁石, 第二阶段析出章氏硼镁石且达到平衡仅需 6 天(从第 5 天开始析出章氏硼镁石, 11 天达到平衡). 另一实验^[18]结果表明, $MgO \cdot 2B_2O_3 - 18\% MgSO_4 - H_2O$ 过饱和溶液在 $20^\circ C$ 时只析出章氏硼镁石一种固相(从第 7 天开始析出章氏硼镁石, 18 天达到平衡).

2.3.2 $MgCl_2$ 和 $MgSO_4$ 对硼酸镁过饱和溶液中硼存在

形式的影响

在配制 $MgO \cdot nB_2O_3 - MgCl_2 / MgSO_4 - H_2O$ 溶液时, 随着 H_3BO_3 不断溶解形成过饱和溶液, $B(OH)_4^-$ 可能进一步缩聚形成不同的硼氧配阴离子^[19], 这些离子之间通过相互作用达到多离子共存的动态平衡. Ingrid^[20]对溶液中硼氧配阴离子的存在形式进行研究, 结果表明, 当电解质浓度较高, 硼浓度较低时, 易于形成三硼氧配阴离子, 电解质浓度较低而硼浓度较高时, 易于形成四硼氧配阴离子. 高世扬和贾永忠等^[13]模拟合成的四硼酸镁过饱和水溶液在室温下能够析出 $MgB_4O_5 \cdot 9H_2O$. 与 $MgB_4O_5 \cdot 9H_2O$ 晶体的振动光谱比较, 四硼酸镁过饱和水溶液中多数硼氧振动频率峰与固体中多数硼氧振动频率峰接近. 盐类化合物在从水溶液中结晶析出之前, 首先形成具有与其晶体结构相同的结构模块, 然后堆砌而成晶体, 溶液中存在不同硼氧配阴离子, 导致析出对应的不同硼酸镁盐.

在 $MgO \cdot 3B_2O_3 - 18\% MgCl_2 - H_2O$ 过饱和溶液中, 硼浓度较高, $B_2O(OH)_2^-$ 硼氧配阴离子发生缩聚并形成 $B_6O_7(OH)_6^{2-}$ 硼氧配阴离子, 后者堆砌形成相应的三方硼镁石晶体.

在 $MgO \cdot 2B_2O_3 - 18\% MgCl_2 - H_2O$ 过饱和溶液中, 硼浓度稍低, 溶液中形成的 $B_6O_7(OH)_6^{2-}$ 离子浓度足够高时, 结晶析出三方硼镁石, 直到 $B_6O_7(OH)_6^{2-}$ 离子浓度降低到不再形成并析出三方硼镁石时, 第一结晶阶段结束, 此时溶液中可能主要存在的是 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 离子, 导致结晶析出第二种固相章氏硼镁石.

在 $MgO \cdot 3B_2O_3 - 18\% MgSO_4 - H_2O$ 过饱和溶液中, 与上面的体系相比, 多原子离子 SO_4^{2-} 的构型比单原子离子 Cl^- 复杂, 在溶液中能够强烈与水分子结合, 其水合结构远比 Cl^- 复杂, 溶质间的相互作用也更加复杂, 溶液中可能主要存在 $B_6O_7(OH)_6^{2-}$ 和 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 离子, 从而导致先析出三方硼镁石, 然后结晶析出章氏硼镁石.

在 $MgO \cdot 2B_2O_3 - 18\% MgSO_4 - H_2O$ 过饱和溶液中, 硼浓度较低, $MgO \cdot 2B_2O_3$ 过饱和度小, 硼氧配阴离子可能以 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 为主, 只析出章氏硼镁石一种固相.

在研究 $MgO - B_2O_3 - H_2O$ 三元体系 $25^\circ C$ 相平衡时, D'Ans 等^[21]认为三方硼镁石(属于三方晶系, 结

构式 $\text{Mg}_2[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 由 $\text{Mg}-\text{O}$ 八面体和 $[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6]^{2-}$ 多面体连接而成, 每个多面体由三个 BO_4 四面体和三个 BO_3 三角形连接) 是稳定平衡固相, 章氏硼镁石(属于三斜晶系, 结构式 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 其中 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ 是由两个 BO_3 三角形和两个 BO_4 四面体, 通过共用 $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ 桥组成两个六元环) 却是介稳固相, 后者在水中是不相称溶解, 可以转化为多水硼镁石(属于单斜晶系, 结构式 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$, 晶体结构中 Mg 位于由两个 OH^- 和四个 H_2O 构成的八面体中心, 其中 $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]^{2-}$ 由两个 $[\text{BO}_2(\text{OH})_2]$ 四面体和一个 $[\text{BO}_2(\text{OH})]$ 三角形组成, 通过共两顶与 Mg -八面体相连, 并以氢氧-氢键与其它 Mg -八面体和水分子连接) 或其它水合硼酸镁盐和相应的溶液。

宋彭生等^[22]研究 MgB_4O_7 - MgSO_4 - H_2O 和 MgB_4O_7 - MgCl_2 - H_2O 三元体系 25 °C 相平衡时发现: MgCl_2 与 MgSO_4 对章氏硼镁石向多水硼镁石的转化具有相同的阻滞作用, 这可能是相同阳离子 Mg^{2+} 在起作用。但是, 由于 MgCl_2 的强吸水性, 一方面较高浓度的 MgCl_2 在水中 对章氏硼镁石有脱水作用, 能阻滞它向多水硼镁石转化; 另一方面, 三方硼镁石在其 MgCl_2 - H_2O 溶液中的溶解度比在 MgSO_4 - H_2O 溶液中低, 促使章氏硼镁石向三方硼镁石转化, 使得三方硼镁石形成稳定平衡固相。25 °C 时 MgB_4O_7 - MgSO_4 - MgCl_2 - H_2O 四元体系的研究结果表明^[23]: 由于 MgCl_2 对 MgSO_4 的盐析作用, MgCl_2 浓度很高时, 溶液中 MgSO_4 浓度只有 2% 左右, 出现章氏硼镁石溶解发生相转化并析出三方硼镁石。

References

- Gao SY, Fu TJ, Wang JZ. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **1985**, **1**: 97 [高世扬, 符廷进, 王建中. 无机化学学报 (*Wuji Huaxue Xuebao*), **1985**, **1**: 97]
- Gao SY, Wang JZ, Xia SP, Shi QZ. *Oceanologia Et Limnologia Sinica*, **1989**, **20**(5): 429 [高世扬, 王建中, 夏树屏, 史启祯. 海洋与湖沼 (*Haiyang yu Huzhao*), **1989**, **20**(5): 429]
- Li HM, Xu XD, Li JZ. *Journal of Salt Lake Science*, **1998**, **6**(1): 11 [李海民, 徐晓东, 李纪泽. 盐湖研究 (*Yanhu Yanjiu*), **1998**, **6**(1): 11]
- Gao SY, Li GY. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1982**, **3**(2): 141 [高世扬, 李国英. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1982**, **3**(2): 141]
- Zhu LX, Gao SY, Xia SP. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **1997**, **13**(3): 258 [朱黎霞, 高世扬, 夏树屏. 无机化学学报 (*Wuji Huaxue Xuebao*), **1997**, **13**(3): 258]
- Yao ZL, Gao SY, Zhu LX. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1995**, **11**(11): 1048 [姚占力, 高世扬, 朱黎霞. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1995**, **11**(11): 1048]
- Gao SY, Xu KF, Li G, Feng JN. *Acta Chimica Sinica*, **1986**, **44**: 1229 [高世扬, 许开芬, 李刚, 冯九宁. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **1986**, **44**: 1229]
- Yao ZL, Gao SY, Xia SP. *Journal of Salt Lake Science*, **1993**, **1**(3): 14 [姚占力, 高世扬, 夏树屏. 盐湖研究 (*Yanhu Yanjiu*) **1993**, **1**(3): 14]
- Gao SY, Li QX, Xia SP. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **1988**, **4**(2): 64 [高世扬, 李气新, 夏树屏. 无机化学学报 (*Wuji Huaxue Xuebao*), **1988**, **4**(2): 64]
- Gao SY, Chen XA, Xia SP. *Acta Chimica Sinica*, **1990**, **48**: 1049 [高世扬, 陈学安, 夏树屏. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **1990**, **48**: 1049]
- Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences. *Analysis Methods of Salts and Brine*, 2th Ed., Beijing: Science Press, 1988, 39 [中国科学院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法. 北京: 科学出版社, 1988, 39]
- Gao SY, Xia SP. *Chemistry*, **1999**, **12**: 12 [高世扬, 夏树屏. 化学通报 (*Huaxue Tongbao*), **1999**, **12**: 12]
- Liu ZH, Xia SP, Gao SY. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1999**, **20**(2): 186 [刘志宏, 夏树屏, 高世扬. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1999**, **20**(2): 186]
- Gao SY, Jia YZ, Xia SP, Zhu LX. *Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition)*, **2000**, **28**(3): 70 [高世扬, 贾永忠, 夏树屏, 朱黎霞. 陕西师范大学学报, 自然科学版 (*Shaanxi Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexue Ban*), **2000**, **28**(3): 70]
- Jia YZ, Gao SY, Xia SP, Zhou Y. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **2001**, **22**(1): 99 [贾永忠, 高世扬, 夏树屏, 周圆. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2001**, **22**(1): 99]
- Zhu LX, Gao SY, Xia SP. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **2000**, **16**(5): 722 [朱黎霞, 高世扬, 夏树屏. 无机化学学报 (*Wuji Huaxue Xuebao*), **2000**, **16**(5): 722]
- Zhu LX. Master Thesis. Xi'an: Northwest University, 2000 [朱黎霞. 硕士学位论文. 西安: 西北大学, 2000]
- Ma YT, Xia SP, Gao SY. *Chemical Journal of Chinese Universities* (Accepted), **2001**, **22** [马玉涛, 夏树屏, 高世扬. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*) (已接受), **2001**, **22**]
- Edward J O, Ross V J. *Inorg and Nucl Chem.*, **1960**, **15**: 329
- Ingri N, Hegerstrom G, et al. *Acta Chem. Scand.*, **1957**, **11**: 1034

- 21 D'Ans J, Behrendt K H. *Kali und Steinsalz*, **1957**, **2**: 121 [1987, **19**: 1492]
22 Song PS, Du XH, Sun B. *Chinese Science Bulletin*, **1987**, **19**: 1492 [宋彭生, 杜宪惠, 孙柏. 科学通报, (*Kexue Tongbao*), [杜宪惠, 宋彭生. 盐湖研究(*Yanhu Yanjiu*), **1992**, **1**: 9]

Crystallization Kinetics of Mg-borates from $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ -18% MgSO_4 - H_2O Supersaturated Solution*

Ma Yu-Tao^{1,3} Xia Shu-Ping¹ Gao Shi-Yang^{1,2}

¹ Xi'an Branch, Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710043;

² Institute of Applied Chemistry, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062;

³ College of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining 810016)

Abstract The supersaturated solution of $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ -18% MgSO_4 - H_2O was prepared and kept in a thermostat of $(20 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. The crystallization processes of Mg-borates from the solution have been studied by the kinetic method. With the aid of simplex optimum method and digital integration as well as runge-kutta digital solution of differential equation system, the experimental data have been fitted and the kinetic parameters have been evaluated by computer. The crystallization kinetic equation has been given. There are two solid phases, Macallisterite ($\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$) was firstly crystallized out from the solution and then hungchaoite ($\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). The solid phases were identified by IR-spectra, X-ray powder diffraction and TG-DSC thermal analysis.

Keywords: Borate, Supersaturated solution, Crystallization kinetics, Macallisterite, Hungchaoite