

## 氯柱硼镁石在 87 °C 水中的溶解及相转化动力学\*

李小平<sup>1</sup> 刘志宏<sup>1</sup> 高世扬<sup>1,2</sup> 胡满成<sup>1</sup> 夏树屏<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 陕西师范大学化学与材料科学学院, 西安 710062; <sup>2</sup> 中国科学院青海盐湖所西安二部, 西安 710043)

**摘要** 对氯柱硼镁石 ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ) 在 87 °C 水中的溶解转化进行了动力学考察. 通过对不同时间取出液样的化学分析和不同阶段分离的固相 IR 和 XRD 鉴定表明: 其高温区溶解转化不同于低温, 氯柱硼镁石很快溶脱掉  $\text{MgCl}_2$ , 形成晶形的  $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  中间产物, 最终转化产物柱硼镁石 ( $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 是由  $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  脱水后从溶液中大量析出的. 提出了溶解及相转化机理, 拟合出转化结晶动力学方程.

**关键词:** 氯柱硼镁石, 水合硼酸盐, 溶解动力学, 相转化, 反应机理  
**中图分类号:** O642

硼是亲氧元素, 在自然界中主要是以无机硼酸和硼酸盐形式存在. 由于硼可以  $\text{BO}_3$  平面三角形和  $\text{BO}_4$  四面体两种配位键型形成硼氧配阴离子, 且因配位数为 3 和 4 时硼原子比不同, 使得硼酸盐种类繁多, 结构复杂多样. 至今在盐湖沉积矿中已发现多种硼酸盐矿物, 5 种为水合硼酸镁盐.  $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  是从天然浓缩盐卤中得到的一种硼酸镁复盐<sup>[1]</sup>. 已报导过该复盐的合成条件<sup>[2]</sup>. 为了探讨该复盐与盐湖镁硼酸盐沉积矿形成的条件, 曾对该复盐在部分低温度下的溶解及相转化作过研究<sup>[3-4]</sup>. 因为该复盐溶解转化产物随温度变化而异, 进行了  $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  二元体系在 0 ~ 180 °C 温度范围内相平衡研究. 实验过程中发现: 其在 87 °C 水中溶解转化为柱硼镁石, 在 88 °C 时却为  $\alpha$ -纤维硼镁石. 仅 1 °C 之差却存在两种不同的固相, 反映了该复盐在水中溶解转化产物随温度变化的复杂性. 为此, 本文对  $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  在 87 °C 的相转化过程进行了动力学研究.

### 1 实验部分

#### 1.1 主要试剂和仪器

$\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、无水乙醇和无水乙醚均为分析纯; 水为二次蒸馏水.

自制恒温槽, 回流装置; 501 型超级恒温槽 (上海实验仪器厂, 恒温波动范围  $\pm 0.5$  °C); PHJ-4A 型

pH 计 (上海精密科学仪器有限公司); 美国 Mattson Poeoris FT-IR 红外光谱仪 (KBr 压片); 日本理学公司 D/max-III C 全自动 X 射线衍射仪 (Cu 靶).

#### 1.2 氯柱硼镁石的合成

参照文献 [2] 方法合成. 经 IR 光谱、X 射线粉末衍射及化学分析, 确证产物组成与化学式相符. 化学分析结果: 实验值 (理论值, %)  $\text{MgO}$  14. 26 (14. 21),  $\text{B}_2\text{O}_3$  24. 52 (24. 57),  $\text{MgCl}_2$  16. 77 (16. 75),  $\text{H}_2\text{O}$  44. 45 (44. 47).

#### 1.3 实验方法

称取 7 克氯柱硼镁石放到盛有 150 mL 二次蒸馏水并带有搅拌器 (转速为  $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 和回流装置的三口烧瓶中进行相转化反应. 每隔一定时间用洁净的干燥注射器通过 3# 玻璃砂管吸取 2 mL 液样在 100 mL 的容量瓶中定容; 根据溶解转化过程中溶液 pH 值测定的结果 (室温下测定) 确定实验进程, 取代表性固样. 液样采用汞量法测定氯, EDTA 法测定镁, 甘露醇法测定硼<sup>[5]</sup>. 固样用无水乙醇洗至近无  $\text{Cl}^-$  后, 再用无水乙醚洗 3 次, 室温下晾干恒重. 用 IR 红外光谱仪和 X 射线衍射仪进行物相鉴定, 并由化学分析确定其组成.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 溶解转化过程及各阶段对应固相

由动力学实验数据 (表 1) 所绘制  $c-t$  及  $\text{pH}-t$  曲线 (图 1) 可见, 该复盐溶解转化过程分为三个阶段.

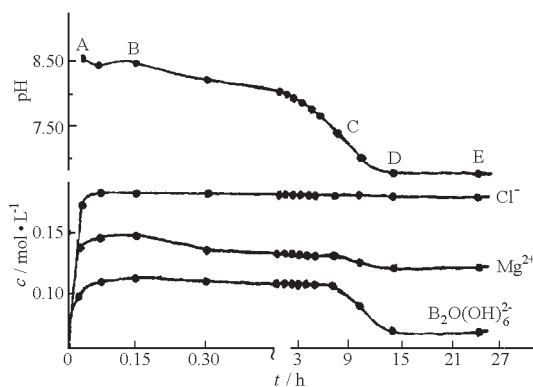
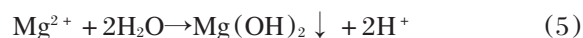
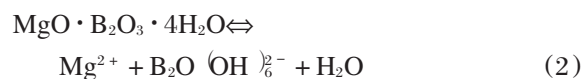
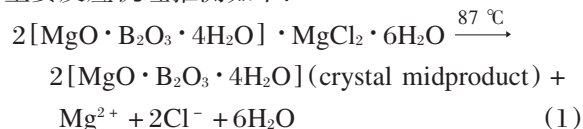


图1 氯柱硼镁石在87 °C水中溶解转化动力学曲线和pH~t曲线

Fig. 1  $c-t$  kinetic curve and pH-t curve of chloropinnoite during dissolution and transformation in water at 87 °C

(1) 溶解阶段(图1曲线AB): 氯柱硼镁石在溶解过程呈现典型的异步溶解, 液相中  $c(\text{Mg}^{2+})$  和  $c(\text{Cl}^-)$  变化很大, 硼的浓度变化幅度较小. 该复盐在 0.167 h 脱溶完  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 出现了晶形的中间产物  $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (IR 和 XRD 见图2). 此中间产物不同于前文<sup>[3-4]</sup>所报导的无定形化合物. 这可能是由于高温时  $\text{MgCl}_2$  的溶脱迅速, 对氯柱硼镁石分子硼氧骨架晶格影响较小, 从而使中间产物  $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的晶形较完整. 由于此溶解过程中发生(3)和(4)

式的反应, 使溶液的 pH 值在开始阶段较大, 以后伴随  $\text{Mg}^{2+}$  的水解(5), 致使溶液的 pH 值逐渐减小. 其主要反应机理推测如下:



(2) 介稳固相转化阶段(图1曲线BC):  $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  是一个存在性有争议的硼酸镁盐. 可能正是由于其介稳相, 这种介稳的硼酸盐在溶液中不能长期存在, 会转变为更难溶的稳定的化合物. 本实验条件温度高, 使晶形的  $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  缓慢地直接脱水生成少量的  $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . 这与该过程溶液中  $c(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-})$  浓度基本不变的实验数据吻合. 从固体的 IR 光谱和 XRD 谱(图2)以及参考文献[6]对 IR 吸收峰的归属也可看到, 0.167 h 和 0.67 h 不同于 4.83 h, 而 4.83 h 与 13.92 h 较为相似, 但溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  还继续水解, 表现为溶液中的  $c(\text{Mg}^{2+})$  (图1) 在开始的阶段下降幅度较大, 固相中  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在 0.5 h 时比 0.333 h 时大(表2)

表1  $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  在 87 °C 水中溶解转化动力学实验数据

Table 1 Experimental kinetic results during dissolution and transformation 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 87 °C

t/h	pH	Liquid phase			Solid phase
		Chemical composition (mol · L <sup>-1</sup> )			
		$\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	
0.033	8.55	0.1124	0.1328	0.1563	
0.083	8.45	0.1246	0.1463	0.1600	$\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2$
0.167	8.40	0.1293	0.1488	0.1690	
0.333	8.30	0.1239	0.1425	0.1690	
0.50	8.20	0.1203	0.1255	0.1690	
0.67	8.20	0.1211	0.1240	0.1690	$\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
0.92	8.20	0.1211	0.1241	0.1690	
1.33	8.19	0.1206	0.1243	0.1690	
1.83	8.19	0.1218	0.1249	0.1690	
2.83	8.17	0.1203	0.1238	0.1690	
4.83	8.10	0.1188	0.1204	0.1690	
6.33	8.00	0.1102	0.1190	0.1690	
9.38	7.80	0.08456	0.1157	0.1690	
13.92	7.55	0.05401	0.1079	0.1690	$\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
23.92	7.55	0.05405	0.1079	0.1690	

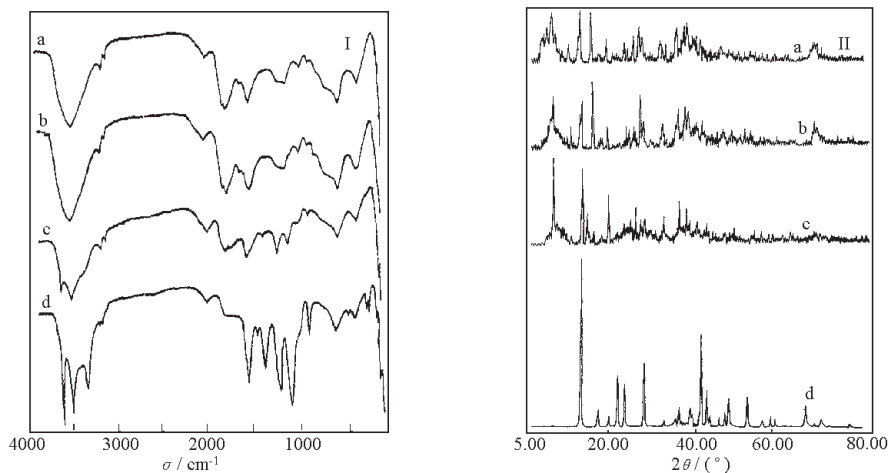
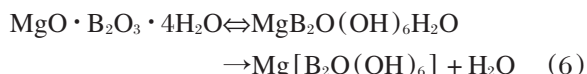


图 2 不同时间所取固样的 IR(I)和 XRD(II)图

Fig. 2 IR spectra(I) and XRD(II) of solid phases at different times

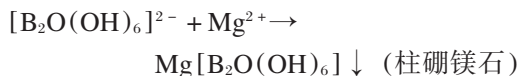
t/h: a)0.167, b)0.67, c)4.83, d)13.92

当达到镁离子水解平衡时, 溶液中的  $c(\text{Mg}^{2+})$  才基本不变. 主要反应机理推测如下:



(3) 转化结晶阶段 (图 1 曲线 CDE): 上阶段产生的少量  $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  作为晶种, 使其从溶液中开始结晶析出. 由于柱硼镁石  $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  在溶液中的溶解度小, 致使在结晶过程中溶液不饱和度增大, 使介稳的中间产物和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  发生溶解. 所以从动力学曲线上可以清楚地看到  $c(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6^-)$  降低幅度较大, 而  $c(\text{Mg}^{2+})$  降低幅度却很小, 从表 2 固相分析结果也看到, 9.38 h 时的固相中还含有 11.12%  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . 最终固相则为纯柱硼镁石  $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . 溶液中随着柱硼镁石的不断析出, 致使溶液中  $\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6^-$  的离子浓度不断减小, 使溶液中的反应 (3) 和 (4) 向左进行, 这样不断消耗了溶液中的  $\text{OH}^-$ , 从而使溶液在结晶过程中 pH 值不断下

降直至平衡. 主要反应机理推测如下:



## 2.2 转化结晶动力学方程

由于温度较高溶解速率较大, 未能拟合出溶解动力学方程. 对于结晶过程采取结晶动力学模型<sup>[7]</sup>:  $-dc/dt = K(c - c_0)^n$ , 式中  $K = kS$  ( $k$  为速率常数,  $S$  为表面积),  $n$  为反应级数,  $c_0$  为平衡浓度. 当  $n = 1$  时, 求得的反应活化能较小, 具有正的搅拌效应, 反应速率受扩散控制. 其它情况下, 均受表面  $n$  级反应控制. 应用 C 语言在计算机上对参数  $K$ 、 $n$  进行拟合, 程序运行框图参见文献<sup>[2]</sup>, 得到硼离子浓度随时间变化的方程如下:

$$-dc/dt = 0.139(c - 0.05401)^{1.17}$$

根据以上结果, 可以看出柱硼镁石在 87°C 的水溶液中结晶反应级数为 1.2 级. 结晶反应速率受表面反应控制.

表 2 固相分析结果

Table 2 Chemical analytical results of solid phases

t/h	w (%)				MgO: B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : H <sub>2</sub> O
	Mg(OH) <sub>2</sub>	MgO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	
0.333	19.56	16.87	29.30	34.57	1: 1: 4.16
0.50	23.45	22.04	38.12	16.39	1: 1: 4.08
9.38	11.12	21.58	37.33	29.97	1: 1: 3.10
13.92	0.00	24.46	40.25	35.29	1: 1: 3.02

## References

- Gao, S. Y.; Chen, Z. G.; Feng, J. N. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, **1986**, **2**(1): 40 [高世扬, 陈志刚, 冯九宁. 无机化学学报 (*Wuji Huaxue Xuebao*), **1986**, **2**(1): 40]
- Gao, S. Y.; Chen, X. A.; Xia, S. P. *Acta Chimica Sinica*, **1990**, **48**: 1049 [高世扬, 陈学安, 夏树屏. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **1990**, **48**: 1049]
- Xia, S. P.; Liu, Z. H.; Gao, S. Y. *Journal of Salt Lake Science*, **1993**, **1**(2): 28 [夏树屏, 刘志宏, 高世扬. 盐湖研究 (*Yanhu Yanjiu*), **1993**, **1**(2): 28]
- Liu, Z. H.; Xia, S. P.; Gao, S. Y. *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]
- Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences. *The analytic methods of salt and brine*, Beijing: Science Press, 1988: 47, 55, 64 [中国科学院青海盐湖所. 盐和卤水的分析方法. 北京: 科学出版社, 1988: 47, 55, 64]
- Li, J.; Xia, S. P.; Gao, S. Y. *Spectrochimica Acta*, **1995**, **51A**(4): 519
- Stumm, W.; Morgan, J. J. *Aquatic chemistry*, 2nd ed., New York: Wiley-Inter Science, 1981

## The Kinetics of Dissolution and Phase Transformation 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 $87\text{ }^\circ\text{C}$ \*

Li Xiao-Ping<sup>1</sup>    Liu Zhi-Hong<sup>1</sup>    Gao Shi-Yang<sup>1,2</sup>    Hu Man-Cheng<sup>1</sup>    Xia Shu-Ping<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>College of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi' an 710062;    <sup>2</sup>Xi' an Branch, Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xi' an 710043)

**Abstract**    The kinetics of dissolution and phase transformation 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  $87\text{ }^\circ\text{C}$  were studied. The results of liquid phases analyzed at a given time intervals and solid phases identified by IR and XRD show 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 and the process was not the same at low temperature, a new crystal midproduct ( $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) was formed, the final solid phase was pinnoite ( $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). With the aid of Simplex Optimum Method and Runge-Kutta Digital Solution of differential equation system, the experimental data was fitted. The kinetic equation of the crystallization reaction was given and a mechanism of crystallization reaction was proposed.

**Keywords:**    Chloropinnoite ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ),    Hydrated borate,    Dissolution kinetics,    Phase transformation,    Reaction mechanism