

③ 258-264

第3期
1997年9月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 13, No. 3
Sept., 1997 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ -20%LiCl-H₂O 体系 20℃过饱和溶液
结晶动力学研究 0614.111朱黎霞 高世扬[✓] 夏树屏 姚占力

(中国科学院盐湖研究所二部, 西安 710043)

用动力学方法对 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ -20%LiCl-H₂O 体系 ($n=1, 2, 3$) 20℃过饱和溶液结晶过程进行研究, 结果表明每一种溶液只析出一种固相, $\text{Li}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 1, 1 : 2$ 和 $1 : 3$ 的氯化锂溶液分别结晶出 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 拟合并给出结晶动力学方程, 同时对这三种固相的结晶反应机理进行了探讨。

锂

关键词: 硼酸锂 体系 结晶动力学

盐水溶液中存在过饱和现象, 镁硼酸盐的过饱和现象就是一个典型的例子。其中, 镁硼酸盐体系过饱和溶液在不同浓度和温度下的液固相关系已进行过报道^[1-3], 这些工作对于揭示盐水溶液中过饱和溶解度现象的实质有重要意义。为了进一步认识和了解不同硼酸盐水溶液中的过饱和溶解度现象, 我们在研究了 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 体系 20℃热力学非平衡态相图的基础上^[4], 采用结晶动力学方法对 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ -20%LiCl-H₂O ($n=1, 2, 3$) 体系 20℃过饱和溶液的结晶动力学进行研究。

1 实验

初始溶液中 $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ (摩尔比) = $1 : 1, 1 : 2$ 和 $1 : 3$, LiCl 浓度为 20% 按此配比计算并称取需要量的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A. R.), H_3BO_3 (A. R.), $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A. R.) 和二次蒸馏水。在烧杯中先将 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解在水中, 再分几次加入 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 最后加入 H_3BO_3 使其完全溶解。用 4# 玻璃砂漏斗抽滤, 得到实验用起始溶液, 转入带磨口塞的玻璃瓶中。于 $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温水浴中密封静置, 记录时间, 当溶液中有固体开始析出, 每隔一定时间取液样测定化学组成 (Li_2O 和 B_2O_3 的测定方法见文献[9], LiCl 测定以二苯偶氮碳酰肼和溴酚蓝作指示剂, 用 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 标准溶液滴定, 计算氯化锂含量)、密度 (用 5 ml 比重瓶, 容积用水校正) 和 pH 值 (PHS-2 酸度计, 测量范围 pH=0-14, 精度为 0.02)。待溶液组成不再变化时, 进行液固分离, 固相经洗涤晾干, 进行化学分析的同时, 用各种物理分析法进行物相鉴定。

收稿日期: 1996-08-28。 收修改稿日期: 1997-04-01。

* 通讯联系人。

第一作者: 朱黎霞, 女, 31, 助理研究员, 研究方向: 溶液化学。

2 结果与讨论

2.1 结晶路线和析出固相

Li₂O · nB₂O₃ (n=1, 2, 3) - 20%LiCl-H₂O 体系过饱和溶液在结晶过程中的化学组成见表1, 图1为结晶路线, 每一种过饱和溶液在结晶过程中只析出一种水合硼酸锂固相, 根据X-射线粉晶衍射、红外光谱、热重分析和化学分析结果, 给出固相的化学组成列于表2。结果表明, 从 Li₂O · B₂O₃-20%LiCl-H₂O 溶液中析出 Li₂O · B₂O₃ · 4H₂O, 从 Li₂O · 2B₂O₃-20%LiCl-H₂O 溶液中析出 Li₂O · 2B₂O₃ · 3H₂O, 从 Li₂O · 3B₂O₃-20%LiCl-H₂O 溶液中析出 Li₂O · 5B₂O₃ · 10H₂O。

表1 Li₂O · nB₂O₃-20%LiCl-H₂O 体系(n=1, 2, 3) 20℃结晶过程中溶液组成

Table 1 Chemical Composition of Li₂O · nB₂O₃-20%LiCl-H₂O (n=1, 2, 3)
Solution During Crystallization of Li-Borates at 20℃

Li ₂ O • B ₂ O ₃ No. mol	time (hr)	liquid phase								solid phase		
		composition			phase diagram index			density (kg • L ⁻¹)	pH			
		Li ₂ O (%)	B ₂ O ₃ (%)	LiCl (%)	Li ₂ O (%)	B ₂ O ₃ (%)	LiCl (%)					
1 : 1	1	0	0.826	1.94	19.23	5.43	5.47	89.10	1.1450	10.58	Li ₂ O • B ₂ O ₃ • 4H ₂ O	
	3	12.50	0.819	1.93	19.25	5.39	5.45	89.16	1.1447	10.54	Li ₂ O • B ₂ O ₃ • 4H ₂ O	
	4	23.50	0.823	1.93	19.25	5.41	5.44	89.15	1.1446	10.53	Li ₂ O • B ₂ O ₃ • 4H ₂ O	
	8	48.50	0.797	1.87	19.28	5.25	5.29	89.46	1.1440	10.54	Li ₂ O • B ₂ O ₃ • 4H ₂ O	
	10	60.50	0.771	1.80	19.35	5.08	5.09	89.84	1.1430	10.53	Li ₂ O • B ₂ O ₃ • 4H ₂ O	
	11	71.50	0.731	1.70	19.38	4.83	4.84	90.33	1.1416	10.54	Li ₂ O • B ₂ O ₃ • 4H ₂ O	
	13	85.00	0.681	1.58	19.46	4.52	4.49	90.99	1.1397	10.53	Li ₂ O • B ₂ O ₃ • 4H ₂ O	
	15	104.00	0.581	1.42	19.55	3.88	4.06	92.05	1.1373	10.52	Li ₂ O • B ₂ O ₃ • 4H ₂ O	
	16	120.50	0.556	1.30	19.53	3.75	3.74	92.50	1.1356	10.52	Li ₂ O • B ₂ O ₃ • 4H ₂ O	
	17	145.00	0.510	1.19	19.60	3.44	3.45	93.11	1.1341	10.50	Li ₂ O • B ₂ O ₃ • 4H ₂ O	
	18	169.00	0.488	1.13	19.65	3.30	3.28	93.42	1.1333	10.50	Li ₂ O • B ₂ O ₃ • 4H ₂ O	
	20	217.00	0.462	1.07	19.68	3.12	3.10	93.78	1.1323	10.50	Li ₂ O • B ₂ O ₃ • 4H ₂ O	
(day)												
1 : 2	1	0	1.344	6.466	17.39	8.21	16.93	74.86	1.1734	7.46	Li ₂ O • 2B ₂ O ₃ • 3H ₂ O	
	2	36	1.338	6.462	17.34	8.19	16.98	74.82	1.1736	7.45	Li ₂ O • 2B ₂ O ₃ • 3H ₂ O	
	3	38	1.345	6.465	17.41	8.21	16.93	74.86	1.1736	7.46	Li ₂ O • 2B ₂ O ₃ • 3H ₂ O	
	4	41	1.344	6.440	17.38	8.22	16.90	74.88	1.1735	7.45	Li ₂ O • 2B ₂ O ₃ • 3H ₂ O	
	6	48	1.344	6.425	17.37	8.23	16.85	74.92	1.1732	7.44	Li ₂ O • 2B ₂ O ₃ • 3H ₂ O	
	8	55	1.343	6.420	17.36	8.24	16.89	74.87	1.1731	7.44	Li ₂ O • 2B ₂ O ₃ • 3H ₂ O	
	9	60	1.338	6.415	17.37	8.19	16.92	74.89	1.1731	7.47	Li ₂ O • 2B ₂ O ₃ • 3H ₂ O	
	10	63	1.338	6.410	17.32	8.21	16.93	74.86	1.1730	7.47	Li ₂ O • 2B ₂ O ₃ • 3H ₂ O	
	11	66	1.337	6.397	17.30	8.21	16.87	74.91	1.1730	7.46	Li ₂ O • 2B ₂ O ₃ • 3H ₂ O	
	12	72	1.338	6.394	17.29	8.22	16.87	74.90	1.1730	7.46	Li ₂ O • 2B ₂ O ₃ • 3H ₂ O	
	13	76	1.337	6.390	17.34	8.21	16.82	74.97	1.1728	7.46	Li ₂ O • 2B ₂ O ₃ • 3H ₂ O	
	14	86	1.336	6.388	17.32	8.21	16.84	74.95	1.1727	7.46	Li ₂ O • 2B ₂ O ₃ • 3H ₂ O	
	1 : 3	1	0	1.028	7.07	18.87	5.92	17.49	76.59	1.1792	6.32	Li ₂ O • 5B ₂ O ₃ • 10H ₂ O
		2	11	1.026	7.09	18.92	5.89	17.50	76.61	1.1791	6.32	Li ₂ O • 5B ₂ O ₃ • 10H ₂ O

Li ₂ O · B ₂ O ₃ No.	time (day)	liquid phase								solid phase
		composition			phase diagram index			density (kg · L ⁻¹)	pH	
		Li ₂ O (%)	B ₂ O ₃ (%)	LiCl (%)	Li ₂ O (%)	B ₂ O ₃ (%)	LiCl (%)			
5	17	1.025	7.06	18.87	5.91	17.46	76.63	1.1789	6.32	Li ₂ O · 5B ₂ O ₃ · 10H ₂ O
7	21	1.021	7.00	18.88	5.89	17.34	76.77	1.1785	6.33	Li ₂ O · 5B ₂ O ₃ · 10H ₂ O
11	33	1.007	6.79	19.07	5.80	16.78	77.41	1.1769	6.41	Li ₂ O · 5B ₂ O ₃ · 10H ₂ O
14	45	0.982	6.54	19.13	5.69	16.26	78.06	1.1755	6.50	Li ₂ O · 5B ₂ O ₃ · 10H ₂ O
16	51	0.964	6.41	19.16	5.60	15.98	78.42	1.1748	6.58	Li ₂ O · 5B ₂ O ₃ · 10H ₂ O
19	61	0.947	6.22	19.21	5.52	15.57	78.91	1.1739	6.65	Li ₂ O · 5B ₂ O ₃ · 10H ₂ O
20	66	0.940	6.25	19.21	5.48	15.64	78.88	1.1734	6.65	Li ₂ O · 5B ₂ O ₃ · 10H ₂ O
22	72	0.929	6.10	19.26	5.43	15.28	79.29	1.1728	6.67	Li ₂ O · 5B ₂ O ₃ · 10H ₂ O
24	79	0.918	6.03	19.37	5.35	15.08	79.57	1.1721	6.68	Li ₂ O · 5B ₂ O ₃ · 10H ₂ O
25	86	0.915	5.94	19.34	5.34	14.99	79.67	1.1716	6.67	Li ₂ O · 5B ₂ O ₃ · 10H ₂ O
26	89	0.911	5.95	19.35	5.33	14.96	79.71	1.1713	6.67	Li ₂ O · 5B ₂ O ₃ · 10H ₂ O

表 2 固相化学分析结果

Table 2 Chemical Composition of Solid Phase

No	composition (%)			mol ratio Li ₂ O : B ₂ O ₃ : H ₂ O	formula
	Li ₂ O	B ₂ O ₃	H ₂ O		
n=1	17.52	40.66	41.82	1 : 0.99 : 3.96	Li ₂ O · B ₂ O ₃ · 4H ₂ O
n=2	12.92	60.53	26.55	1 : 2.01 : 3.41	Li ₂ O · 2B ₂ O ₃ · 3H ₂ O
n=3	5.44	62.49	32.07	1 : 4.93 : 9.79	Li ₂ O · 5B ₂ O ₃ · 10H ₂ O

2.2 结晶动力学方程

2.2.1 结晶动力学曲线 从 Li₂O · nB₂O₃ (n=1, 2, 3) - 20% LiCl-H₂O 过饱和溶液的结晶动力学曲线(图 2)可知, Li₂O : B₂O₃ = 1 : 1 时过饱和溶液的结晶诱导期较短(约 3 小时), 达到平衡的时间较短(约 220 小时), Li₂O : B₂O₃ = 1 : 2 时过饱和溶液的诱导期长达近 40 天, 达到平衡的时间较长(约 3 个月); Li₂O : B₂O₃ = 1 : 3 时过饱和溶液结晶诱导期较长(约 20 天), 达到平衡的时间需要近 3 个月。

2.2.2 动力学数学模型 采用文献[3]中的模型。

(1) 多核表面反应控制生长(MA)

$$-\frac{dC}{dt} = k(C_0 - C)^{2/3}(C - C_\infty)^P$$

令 $P=1, 2, 3$ 和 4, 得 MB-1、MB-2、MB-3 和 MB-4。

(2) 单核表面反应控制生长(MB)

$$-\frac{dC}{dt} = k(C_0 - C)^{1/3}(C - C_\infty)^P$$

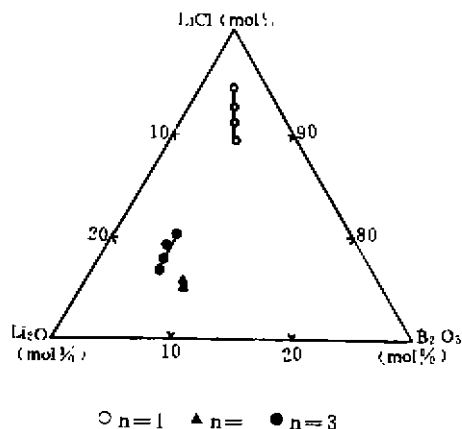


图 1 Li₂O · nB₂O₃ - 20% LiCl-H₂O 溶液 20°C 结晶路线

Fig. 1 Crystallization path of Li-borates from Li₂O · nB₂O₃ - 20% LiCl-H₂O solution at 20°C

令 $P=1, 2, 3$ 和 4, 得 MC-1、MC-2、MC-3 和 MC-4。

(3) 晶体生长控制模型(MC)

$$-\frac{dC'}{dt} = k(C - C_\infty)^P$$

令 $P=1, 2, 3$ 和 4, 得 MD-1、MD-2、MD-3 和 MD-4。

式中, k 为结晶反应速率常数, C_0 为初始浓度, C 为结晶过程中溶液浓度, C_∞ 为平衡浓度, 计算方法同文献[3]。

2.2.3 计算结果 将固相开始析出的第一个液相浓度点作为反应初始浓度进行数据处理, 以计算误差($d\%$)不大于 5%, C_∞ 估算值小于最后一个实验点浓度, 且相差不宜太大为动力学方程的数据选取标准。

$\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 - 20\% \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系 ($n=1, 2, 3$) 20℃ 时过饱和溶液析出 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的结晶动力学方程为:

$$\text{Li}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 1 \quad -\frac{dC}{dt} = 0.2745(C_0 - C)^{2/3}(C - 0.1643)$$

$$\text{Li}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 2 \quad -\frac{dC}{dt} = 0.00123(C - 0.7382)$$

$$\text{Li}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 3 \quad -\frac{dC}{dt} = 0.5165(C_0 - C)^{2/3}(C - 0.9162)^2$$

由上述动力学方程计算值 C_{sat} , 实验值 C_{ex} 和两者的相对偏差值列于表 3, 最大误差是 -3.34%, 计算值与实验值相吻合, 结果表明, $n=1$ 和 3 时, 结晶过程受控于多核表面反应过程, 而 $n=2$ 时, 结晶过程受晶核生长控制。

2.3 结晶反应机理

$\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 - 20\% \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系的溶液中可能存在如下的硼氧配阴离子: $\text{B}(\text{OH})_4^-$, $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_3^{2-}$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3^{2-}$, $\text{B}_3\text{O}_6(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{B}_3\text{H}_7(\text{OH})_3^{3-}$ 。水溶液中硼浓度高时, 硼氧配阴离子之间可能存在多种转化反应平衡^[10], 这些平衡受溶液中硼浓度、pH、温度、阳离子及其浓度等因素的影响而发生平衡移动。一般认为, 在水溶液中存在三聚和/或四聚硼氧配阴离子, 当电解质浓度较高而硼浓度较低时, 有利于形成三聚硼氧配阴离子, 当电解质浓度较低、硼浓度较高时, 有利于形成四聚硼氧配阴离子, 据此给出如下的结晶反应过程:

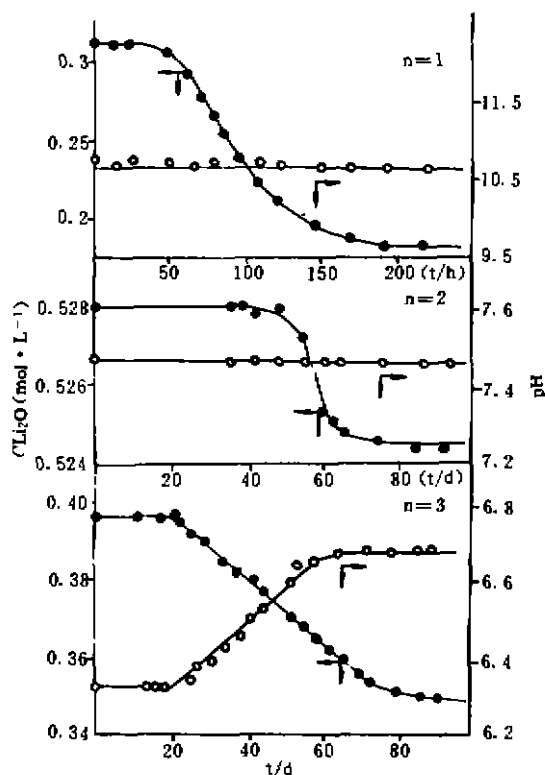


图2 $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 - 20\% \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系 20℃ 时 $C_{\text{Li}_2\text{O}}$ 和 pH 变化曲线

Fig. 2 $C_{\text{Li}_2\text{O}} \sim t$ and $\text{pH} \sim t$ curves of $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 - 20\% \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ solution at 20℃

表 3 动力学模型计算值、实验值及计算误差

Table 3 Calculated Results, Experimental Data and Calculation Errors

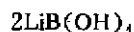
Li ₂ O : B ₂ O ₃ = 1 : 1				Li ₂ O : B ₂ O ₃ = 1 : 2			
t	C _{exp}	MA-1		t	C _{exp}	MB-1	
		C _{cal}	d%			C _{cal}	d%
0	0.3191	0.3191	0.00	0	1.0893	1.0893	0.00
5.0	0.3173	0.3173	0.00	2.0	1.0893	1.0893	0.00
16.0	0.3173	0.3143	-0.96	5.0	1.0855	1.0880	0.23
20.0	0.3140	0.3127	-0.43	8.0	1.0837	1.0867	0.28
24.0	0.3140	0.3108	-1.03	12.0	1.0827	1.0850	0.21
29.0	0.3123	0.3079	-1.40	19.0	1.0817	1.0820	0.03
41.0	0.3073	0.2992	-2.65	24.0	1.0808	1.0799	-0.08
47.0	0.3039	0.2938	-3.34	27.0	1.0778	1.0787	0.08
53.0	0.2955	0.2878	-2.62	30.0	1.0773	1.0774	0.01
64.0	0.2788	0.2755	-1.20	36.0	1.0773	1.0749	-0.22
72.5	0.2654	0.2646	-0.30	40.0	1.0737	1.0733	-0.04
77.5	0.2587	0.2584	-0.11	44.0	1.0708	1.0761	0.08
89.0	0.2402	0.2448	1.94	50.0	1.0690	1.0692	0.02
96.5	0.2320	0.2353	1.43	57.0	1.0671	1.0663	-0.07
113.0	0.2120	0.2180	2.83				
137.5	0.1938	0.1970	1.65				
161.5	0.1839	0.1837	-0.13				
185.5	0.1773	0.1755	-1.04				
290.5	0.1740	0.1706	-1.94				

Li ₂ O : B ₂ O ₃ = 1 : 3							
t	C _{exp}	MA-1		t	C _{exp}	MA-1	
		C _{cal}	d%			C _{cal}	d%
0	1.2001	1.2001	0.00	37.0	1.0954	1.0966	0.01
1.0	1.1991	1.1991	0.00	40.0	1.0817	1.0847	0.28
2.0	1.1974	1.1987	0.11	43.0	1.0748	1.0735	-0.12
6.0	1.1955	1.1958	0.02	47.0	1.0660	1.0600	-0.56
10.0	1.1849	1.1906	0.48	50.0	1.0488	1.0511	-0.22
13.0	1.1780	1.1849	0.58	55.0	1.0534	1.0385	-1.41
17.0	1.1690	1.1748	0.49	58.0	1.0346	1.0322	-0.23
22.0	1.1478	1.1584	0.92	61.0	1.0276	1.0268	-0.08
30.0	1.1301	1.1262	-0.34	68.0	1.0157	1.0171	-0.19
34.0	1.1042	1.1092	-0.45	75.0	0.9996	1.0106	-1.10

2.3.1 析出 Li₂O · B₂O₃ · 4H₂O 的结晶反应可写成:



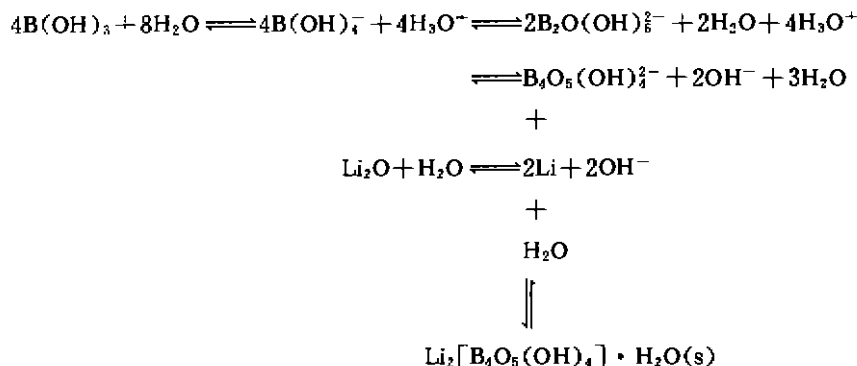
+



从结晶反应过程可以看出,在析出 Li₂O · B₂O₃ · 4H₂O 过程中,溶液 pH 保持恒定不变,这

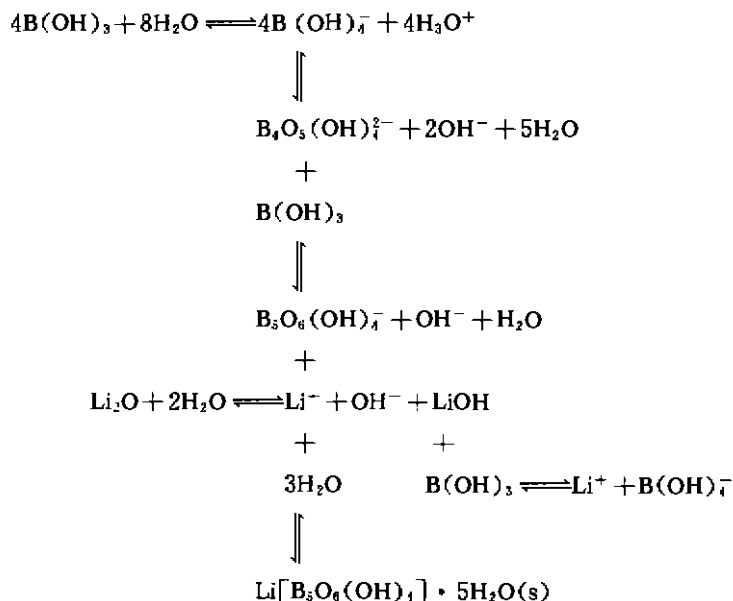
与实验结果一致。

2.3.2 析出 Li₂O · 2B₂O₃ · 3H₂O 的结晶反应可表示如下:



由上述反应机理可以看出,在析出 Li₂O · 2B₂O₃ · 3H₂O 过程中,溶液 pH 也保持不变,这与实验中测定的 pH 结果相吻合。

2.3.3 析出 Li₂O · 5B₂O₃ · 10H₂O 结晶反应过程如后:



可见随着 Li[B₅O₆(OH)₄] · 5H₂O 结晶析出,产生 B(OH)₄⁻,致使溶液 pH 略有上升,这与实验结果相符合。

参 考 文 献

- [1] 高世扬、陈志刚、冯九宁,无机化学,1988,2(1),40.
- [2] 高世扬、李气新、夏树屏,无机化学,1988,4(2),64.
- [3] 高世扬、陈学安、夏树屏,化学学报,1990,48,1049.
- [4] 高世扬、黄发清、夏树屏,盐湖研究,1993,1(1),38.
- [5] 姚占力、高世扬、夏树屏,盐湖研究,1993,1(3),14.
- [6] 高世扬、姚占力、夏树屏,化学学报,1994,52,10.
- [7] 朱兆俭,中国科学院盐湖研究所硕士论文,1991.

[8] 郝志显, 中国科学院盐湖研究所硕士论文, 1991.

[9] 姚占力、高世扬、朱黎霞, 物理化学学报, 1995, 11(11), 1048.

[10] Ingri, N.; Lagerstrom, G.; Frydman, M.; Sillen, L. G. *Acta Chem. Scand.*, 1957, 11, 1034.

STUDY ON CRYSTALLIZATION KINETICS OF Li-BORATES FROM $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 - 20\% \text{LiCl-H}_2\text{O}$ SUPERSATURATED SOLUTION AT 20°C

Zhu Lixia Gao Shiyang Xia Shuping Yao Zhanli

(The second part of Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xun 710043)

The $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ ($n=1, 2, 3$) supersaturated solution of $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 - 20\% \text{LiCl-H}_2\text{O}$ system were prepared and kept at 20°C. The crystallization of different hydrated Li-borates from the solution has been studied by the kinetic method. There were three solid phases, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in the system. The kinetic equation of crystallization of these compounds were fitted by computer. The crystallization reaction mechanism has been suggested.

Keywords: lithium borates crystallization kinetics