硫酸镁对硼酸介稳区性质的影响

李丽丽[1,2],董亚萍[1],彭姣玉[1],李 武[1],孟庆芬[1]
(1. 中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学,北京 100049)

摘 要: 通过浊度法测定10 ℃~45 ℃范围内$MgSO_4$-H_3BO_3-H_2O体系中硼酸的溶解度及介稳区宽度,得到硼酸的成核方程,并计算其表观成核级数。实验结果表明,硫酸镁的存在降低了硼酸的溶解度;随着硫酸镁浓度的升高,硼酸的介稳区宽度先变宽后变窄;硫酸镁的加入使硼酸的表观成核级数增加。

关键词: 硼酸;硫酸镁;溶解度;介稳区
中图分类号: O645.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2013)01-0038-06

1 前 言

青藏高原的大柴旦湖、东西台吉乃尔湖、一里坪盐湖都为硫酸盐型盐湖,卤水中含有大量的钾、镁盐以及硼,构成了盐湖硼资源聚宝盆,有较大的工业开发价值。其硼资源的开发利用既可缓解我国固体硼资源的短缺,也是卤水资源综合利用的要求。为有效解决含硼卤水资源开发利用研究中硼的利用问题,开展硼酸(盐)介稳区性质的研究是非常必要的。

介稳区宽度是指物质的超溶解度与溶解度曲线之间的距离[1]。介稳区宽度受多种因素的影响,例如热史[2]、溶解温度[3]、搅拌速率[4]、降温速率、溶剂[5]、杂质离子[6-7]等,其中杂质离子的影响较为复杂。Sayan和Ulrich[8]研究了微量Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cr^{3+}、Fe^{2+}对H_3BO_3介稳区宽度的影响,结果表明这4种杂质离子均使H_3BO_3的介稳区宽度降低;孟庆芬等[9-12]针对南翼山氯化物型油田卤水,研究了NaCl、$MgCl_2$、$CaCl_2$、KCl等对H_3BO_3介稳区性质的影响,得到了相关的研究结果。本文在上述研究工作的基础上,针对硫酸盐型盐湖卤水,探讨H_3BO_3在硫酸镁溶液中的溶解度和介稳区宽度,为硫酸盐型盐湖卤水提硼、硫酸法生产硼酸工艺过程控制以及母液利用提供基础理论数据。

2 实验部分

2.1 原料及仪器

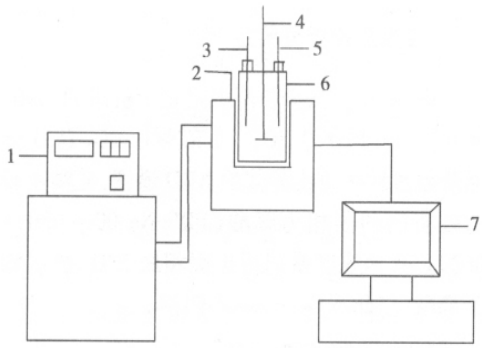
H_3BO_3(AR,天津市永大化学试剂有限公司),实验前经二次重结晶;$MgSO_4 \cdot 7H_2O$(GR,阿拉丁试剂),实验前经二次重结晶,所配制溶液经0.22 μm的微滤膜过滤;超纯水(电阻率为18.25 MΩ·cm),经0.22 μm微滤膜过滤;NaOH(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司);EDTA、甘露醇(AR,天津市永大化学试剂有限公司)。

CrystalSCAN PB4四区间重结晶及结晶筛选系统(英国赫尔有限公司);SF-01-T低温恒温槽(宁波海曙赛福实验仪器厂);万分之一分析天平(Sartorius公司);结晶器(玻璃材质,体积100 cm^3,内径42.9 mm)。

实验仪器及装置如图1所示。

收稿日期: 2012-11-25; **修回日期:** 2012-12-19
基金项目: 国家自然科学基金(41273032);青海省科技厅项目(2009-G-202)
作者简介: 李丽丽(1986-),女,硕士研究生,主要研究方向为结晶动力学。
通信作者: 董亚萍。E-mail: dyp811@126.com。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



1- 低温浴槽; 2- 加热套; 3- 温度探头; 4- 搅拌桨; 5- 浊度探头; 6- 结晶器; 7- 电脑处理系统

图 1　溶解度和介稳区测定装置图

Fig. 1　Setup for solubility and the metastable zone width measurement

该装置主要由温度控制系统、结晶器、搅拌系统、温度及浊度测量系统、程序控制系统组成。浊度测定采用的是红外激光浊度探头，计算机程序自动控制实验条件，在线监测并实时显示实验参数曲线。

2.2　硼酸介稳区宽度的测定

将准确配置的 60 g 晶浆(准确称重的硼酸溶于一定质量的硫酸镁溶液，再加入一定质量的水) 置于结晶器中，恒定电磁搅拌速率为 300 r/min。图 2 为实验过程中所测得的温度 - 时间及相对应的浊度 - 时间曲线。如图所示，以一定的速率 R 开始升温，随着温度的升高浊度值逐渐降低，当浊度值降到基线(A 点) 时，晶粒完全溶解; 温度继续升高 5 ℃，平衡 10 min，以速率 R 降温，浊度开始急剧上升(B 点) 时，所对应的温度即为此速率下的结晶温度点 T_c; 继续降温 5 ℃，平衡 10 min，然后以 R 的速率升温，当浊度值降至基线 C 点时，所对应的温度即为此速率下的溶解温度点 T_s。以不同的速率重复上述实验步骤，得到不同速率下的溶解温度和结晶温度。本实验采用 56 K/h、46 K/h、35 K/h、26 K/h、15 K/h 5 个速率，得到 5 个溶解温度点 T_s和结晶温度点 T_c。

升温溶解过程中，晶体的溶解存在一定的滞后，温度越接近溶解温度点，晶体的溶解速率就越慢[13]。当升温速率较快时，所测得的溶解温度高于真实的溶解温度，升温速率越小，实验所测得的溶解温度点就越接近真实的溶解温度。本实验用外推法，将所得的 5 个溶解温度点对 5 个升温速率作图，曲线外推至升温速率为零时所得的温度点即为该浓度下的溶解温度点。平衡溶解温度与不同速率下的结晶温度的差值，即为相应速率下的介稳区宽度。

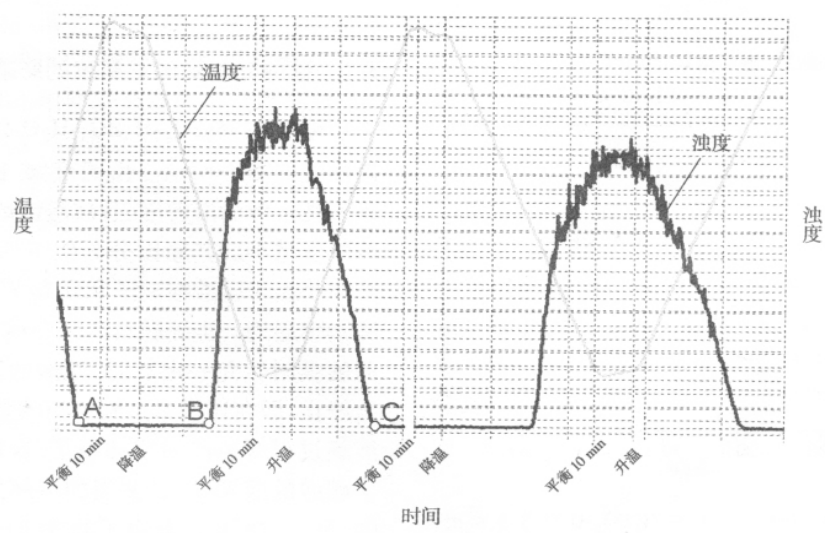


图 2　温度—时间及对应的浊度—时间曲线图

Fig. 2　Temperature-time cure and corresponding turbidity-time cure

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.3 分析方法

硼的分析方法采用甘露醇法[14]，以甲基红和酚酞为指示剂，用标准氢氧化钠溶液滴定。镁的分析方法采用 EDTA 容量法[14]，以铬黑体为指示剂，用标准 EDTA 溶液滴定。

2.4 实验可靠性检验

在 273.15 ~ 373.15 K 温度区间，H_3BO_3 在水中的溶解度（兰氏溶解度[15]）如图 3 所示，将按照 2.2 所述方法测定的 283 K ~ 311 K 温度范围内 H_3BO_3 的溶解度与其相比较，由图可知，实验测得数据落在兰氏溶解度数据曲线上，证明实验采用装置及方法可行。

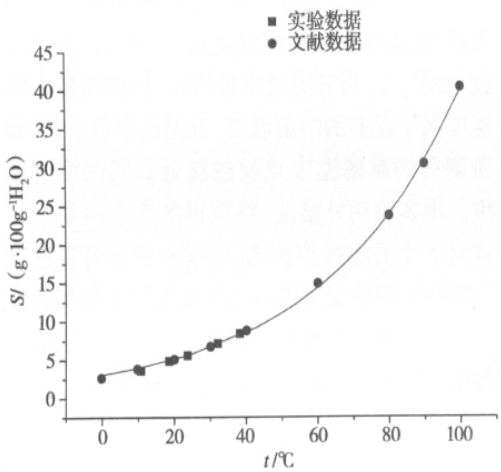


图 3 硼酸溶解度曲线图

Fig. 3 Solubility curve of boric acid in water

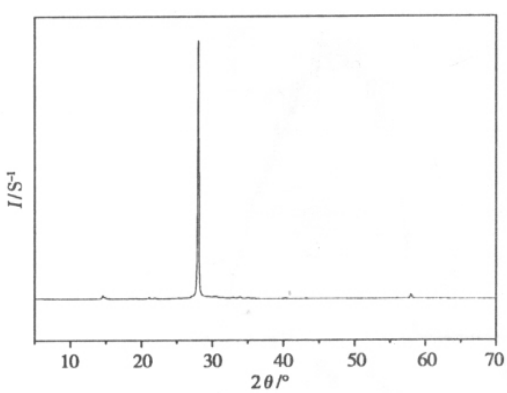


图 4 16.10% $MgSO_4$ - 2.97% H_3BO_3-H_2O 体系析出固相 XRD 图

Fig. 4 XRD pattern of solid crystallized from 16.10% $MgSO_4$ - 2.97% H_3BO_3-H_2O system

2.5 结晶固相组分鉴定

以 XRD 方法分析降温过程中析出的固相，图 4 为 16.10% $MgSO_4$ - 2.97% H_3BO_3-H_2O 体系降温过程中析出晶体的 XRD 谱图，证实实验过程析出的固相为硼酸（PDF No. 00 - 030 - 0620），其他浓度系列析出固相经 XRD 测试均为硼酸，在此不再一一给出图谱。

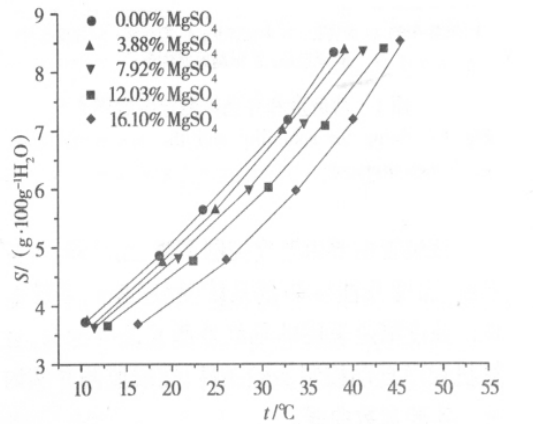


图 5 $MgSO_4$-H_3BO_3-H_2O 体系中硼酸的溶解度曲线

Fig. 5 Solubility curve of boric acid in $MgSO_4$-H_3BO_3-H_2O system

3 结果与讨论

3.1 硫酸镁对硼酸溶解度的影响

硼酸在 $MgSO_4$-H_3BO_3-H_2O 体系中的溶解度曲线如图 5 所示。由图可知，硫酸镁减小了硼酸在水中的溶解度，且硫酸镁浓度越高，硼酸溶解度越小。其原因分为以下两方面，一方面可能是由于硫酸根离子和镁离子在硼酸表面的吸附引起的。当硫酸根离子和镁离子在硼酸表面的吸附达到一定值时，硼酸的溶解过程就完全停止，即在还没有达到平衡的条件下，硼酸的溶解过程就被硫酸镁抑制了，这样的作用降低了硼酸的溶解度，其测得的溶解度是亚稳状态的；另一方面可能是由于盐效应引起的，在 $MgSO_4$-H_3BO_3-H_2O 体系中，强电解质硫酸镁完全解离为镁离子和硫酸根离子，镁离子和硫酸根离子因静电作用与水分子产生水化，以水合离

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

子形式存在，盐效应的存在减少了可以做为自由溶剂的水分子，从而降低了硼酸的溶解度。

3.2　硫酸镁对硼酸介稳区宽度的影响

图 6 为降温速率 56 K/h 时，硼酸在 $MgSO_4$-H_3BO_3-H_2O 体系中的介稳区宽度图。由图可知，在硼酸浓度相同的条件下，随着硫酸镁浓度的升高，硼酸介稳区宽度先增大后减小。这种现象可能是由于硫酸根离子和镁离子对硼酸的吸附作用及盐效应引起的，首先，杂质硫酸根离子和镁离子吸附于亚临界晶胚表面，可抑制晶胚长大至临界晶核，使介稳区宽度变宽; 其次，硫酸根离子和镁离子还可吸附于晶体生长的活性部位，阻碍晶体生长，增加其介稳区宽度; 而加入的杂质离子硫酸根离子和镁离子可吸附于晶核表面上，降低晶核的表面张力，从而降低晶核成核势垒，使成核速率增加，介稳区宽度变窄; 另外，$MgSO_4$-H_3BO_3-H_2O 体系存在盐效应作用，使得体系中“自由”水分子浓度降低，硼酸有效浓度增加，硼酸分子的碰撞几率增加，硼酸介稳区宽度变窄。当硫酸镁浓度较低时，前两种作用占据主导地位，使介稳区宽度变宽; 随着硫酸镁浓度的升高，后两种作用占据主导地位，使介稳区宽度又逐渐变窄。

由图 6 还可以得出，在同一硫酸镁浓度下，随着硼酸浓度的增大，其介稳区宽度先变宽后变窄，可能是在硼酸浓度较低时，硫酸根离子和镁离子的吸附作用使其介稳区宽度变宽，随着硼酸浓度的增大，溶质分子间的距离缩短及分子热运动加剧，使分子碰撞的几率增加，因此介稳区宽度逐渐变窄。

3.3　表观成核级数的计算

结晶成核过程中，搅拌速率恒定时，介稳区宽度与降温速率可用以下方程表示。

$$\lg\Delta T_{max} = \frac{1-m}{m}\lg\left(\frac{dc^*}{dT}\right) - \frac{\lg k_n}{m} + \frac{1}{m}\lg R \quad (1)$$

其中 R 为降温速率，ΔT_{max} 为此降温速率下所对应的介稳区宽度值，dc^*/dT 为溶解度随温度变化的斜率，m 为表观成核级数，K_n 为成核动力学常数。式(1) 可以简化为

$$\lg\Delta T_{max} = \lg k + \frac{1}{m}\lg R \quad (2)$$

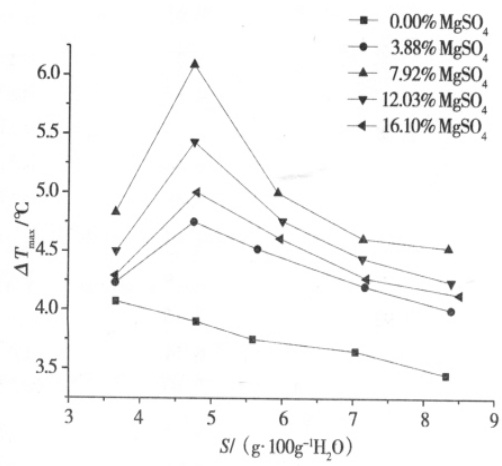


图 6　$MgSO_4$-H_3BO_3-H_2O 体系中硼酸的介稳区宽度

Fig. 6　Metastable zone width of boric acid in $MgSO_4$-H_3BO_3-H_2O system

将所得到的 ΔT_{max} 的对数对 R 的对数作图，可得不同体系中硼酸的成核动力学方程。并用公式(3) 对其进行修正，计算得硼酸的表观成核级数。

$$\frac{1}{m} = \frac{\sum_{j=1}^{p}\left[\sum_i x_i y_i - \sum_i x_i/N_j \cdot \sum_i y_i\right]}{\sum_{j=1}^{p}\left[\sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i\right)^2/N_j\right]} \quad (3)$$

式中 $x_i = \lg R_i$，$y_i = \lg(\Delta T_{max})_i$，$N_j$ 为每条直线中的实验次数，P 为直线的数量

所得 $MgSO_4$-H_3BO_3-H_2O 体系中硼酸的成核方程及表观成核级数如表 1 所示，由实验数据可知，硫酸镁的加入使硼酸的表观成核级数增加。

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 1 $MgSO_4$-H_3BO_3-H_2O 体系中硼酸的成核方程及表观成核级数 m

Table 1 Nucleation equations and apparent nucleation orders of boric acid in $MgSO_4$-H_3BO_3-H_2O system

$w(MgSO_4)$ /%	$w(H_3BO_3)$ /%	成核方程	m
0.00	3.54	$\lg\Delta T_{max}=0.272\,4+0.187\,7\lg R$	3.60
	4.58	$\lg\Delta T_{max}=0.122\,7+0.263\,7\lg R$	
	5.29	$\lg\Delta T_{max}=-0.009\,8+0.333\,5\lg R$	
	6.58	$\lg\Delta T_{max}=-0.005\,1+0.319\,2\lg R$	
	7.68	$\lg\Delta T_{max}=0.029\,9+0.286\,3\lg R$	
3.88	3.39	$\lg\Delta T_{max}=0.267\,3+0.202\,9\lg R$	4.36
	4.37	$\lg\Delta T_{max}=0.324\,2+0.199\,5\lg R$	
	5.15	$\lg\Delta T_{max}=0.257\,8+0.229\,8\lg R$	
	6.44	$\lg\Delta_{T\,max}=0.210\,4+0.239\,1\lg R$	
	7.45	$\lg\Delta T_{max}=0.119\,3+0.276\,1\lg R$	
7.92	3.25	$\lg\Delta T_{max}=0.459\,7+0.126\,8\lg R$	4.26
	4.18	$\lg\Delta T_{max}=0.254\,4+0.301\,8\lg R$	
	5.16	$\lg\Delta T_{max}=0.255\,1+0.251\,3\lg R$	
	6.14	$\lg\Delta T_{max}=0.211\,2+0.257\,2\lg R$	
	7.10	$\lg\Delta T_{max}=0.236\,3+0.237\,5\lg R$	
12.03	3.12	$\lg\Delta T_{max}=0.290\,0+0.207\,4\lg R$	4.91
	4.01	$\lg\Delta T_{max}=0.516\,6+0.124\,9\lg R$	
	4.99	$\lg\Delta T_{max}=0.287\,5+0.222\,6\lg R$	
	5.86	$\lg\Delta T_{max}=0.183\,2+0.262\,9\lg R$	
	6.80	$\lg\Delta T_{max}=0.273\,6+0.200\,8\lg R$	
16.10	2.97	$\lg\Delta T_{max}=0.198\,7+0.250\,9\lg R$	4.77
	3.85	$\lg\Delta T_{max}=0.402\,5+0.168\,7\lg R$	
	4.74	$\lg\Delta T_{max}=0.309\,7+0.200\,7\lg R$	
	5.63	$\lg\Delta T_{max}=0.309\,3+0.183\lg R$	
	6.57	$\lg\Delta T_{max}=0.192\,2+0.243\,9\lg R$	

4 结 论

本论文研究了硫酸镁对硼酸溶解度和介稳区宽度的影响。硫酸镁使硼酸的溶解度降低，硫酸镁的浓度越高，硼酸溶解度降低的幅度越大。在硼酸浓度相同的条件下，随着硫酸镁浓度的升高，其介稳区宽度先变宽后变窄。在同一硫酸镁浓度下，随着硼酸浓度的增加，其介稳区宽度先变宽后变窄。硫酸镁的加入使硼酸的表观成核级数增加。

参考文献:

[1] 丁绪淮，谈遒. 工业结晶 [M]. 北京: 化学工业出版社，1985: 11 - 13.

[2] Nyvlt J，Söhnel O，Matuchová M，*et al*. The kinetics of industrial crystallization [M]. Amsterdam: Elsevier，1985: 84 - 94.

[3] Gurbuz H，Ozdemir B. Experimental determination of the metastable zone width of borax decahydrate by ultrasonic velocity measurement [J]. Journal of Crystal Growth，2003，252(1 - 3): 343 - 349.

[4] Sun Y Zh，Song X F，Wang J，*et al*. Unseeded supersolubility of lithium carbonate: experimental measurement and Simulation with mathematical models [J]. Journal of Crystal Growth，2009，311(23 - 24): 4714 - 4719.

[5] 党乐平，颜雯雯，卫宏远. 激光法测定硫氰酸铵结晶介稳区宽度 [J]. 精细化工，2009，26(10): 1036 - 1040.

[6] Sangwal K. Effect of impurities on the metastable zone width of solute-solvent systems [J]. Journal of Crystal Growth，2009，311(16): 4050 - 4061.

[7] Buchfink R，Schmidt C，Ulrich J. Fe^{3+} as an example of the effect of trivalent additives on the crystallization of inorganic compounds，here ammonium sulfate [J]. Crystengcomm，2011，13(4): 1118 - 1122.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[8] Sayan P, Ulrich J. Effect of various impurities on the metastable zone width of boric acid [J]. Crystal Research and Technology, 2001, 36(4-5): 411-417.

[9] 孟庆芬,董亚萍,孔凡志,等. 不同浓度的 $MgCl_2$ 和 NaCl 溶液对 H_3BO_3 介稳区宽度的影响 [J]. 化学学报, 2010, 17(68): 1699-1706.

[10] 孔凡志,董亚萍,孟庆芬,等. 不同浓度 $CaCl_2$ 溶液中 H_3BO_3 介稳区性质研究 [J]. 盐湖研究, 2011, 19(3): 48-53.

[11] 孔凡志,董亚萍,孟庆芬,等. 不同浓度 KCl 和 NH_4Cl 溶液中 H_3BO_3 介稳区的性质 [J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(11): 2635-2639.

[12] 常琳,董亚萍,孟庆芬,等. $SrCl_2$-H_3BO_3-H_2O 体系中 H_3BO_3 介稳区性质的研究 [J]. 北京化工大学学报, 2008, 35(1): 29-32.

[13] Barrett P, Glennon B. Characterizing the metastable zone width and solubility curve using lasentec FBRM and PVM [J]. Chemical engineering research & design, 2002, 80(7): 799-805.

[14] 中国科学院青海盐湖研究所. 卤水和盐的分析方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1988: 47, 55.

[15] Dean J A. 兰氏化学手册第十章 [M]. 第 1 版. 北京: 科学出版社, 1991: 9.

The Effect of Magnesium Sulfate on the Metastable Zone Property of Boric Acid

LI Li-li[1,2], DONG Ya-ping[1], PENG Jiao-yu[1], LI Wu, MENG Qing-fen[1]

(1. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining*, 810008, *China*;
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing*, 100049, *China*)

Abstract: The solubility and metastable zone width of boric acid in $MgSO_4$-H_3BO_3-H_2O system were determined in the temperature range from 10 ℃ to 45 ℃ by turbidity method, the formulas of nucleation were obtained and the apparent nucleation orders of boric acid were calculated. The results showed that, the presence of magnesium sulfate decreases the solubility of boric acid; The metastable zone width of boric acid first becomes wider and then narrower with increasing concentrations of magnesium sulfate; the addition of magnesium sulfate increases the apparent nucleation orders of boric acid.

Key words: Boric acid; Magnesium sulfate; Solubility; Metastable zone width

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net