

偏硼酸钠介稳区性质的研究

张前亮, 王 硕, 刘青鹏, 张晓丽, 马 勇

临沂大学化学化工学院, 山东 临沂

收稿日期: 2023年2月11日; 录用日期: 2023年3月13日; 发布日期: 2023年3月20日

摘 要

本文采用等温溶解法测定了偏硼酸钠在不同温度下的溶解度, 并采用激光透射装置, 完成了偏硼酸钠盐在不同温度下的介稳区宽度研究。实验结果表明: 随着搅拌速度的增大, 偏硼酸钠盐的介稳区宽度变窄, 随着降温速度的增大, 偏硼酸钠介稳区宽度变宽。根据不同降温速率的硼酸钠介稳区数据拟合了成核速率方程, 得到了表观二次成核级数 m , 并分析了杂质离子含量对介稳区性质的影响行为。

关键词

偏硼酸钠, 激光透射法, 介稳区宽度, 成核级数

Study on the Properties of Metastable Zone for Sodium Metaborate

Qianliang Zhang, Shuo Wang, Qingpeng Liu, Xiaoli Zhang, Yong Ma

School of Chemistry and Chemical Engineering, Linyi University, Linyi Shandong

Received: Feb. 11th, 2023; accepted: Mar. 13th, 2023; published: Mar. 20th, 2023

Abstract

In this paper, the solubility of sodium metaborate at different temperatures was measured by isothermal dissolution method, and the metastable zone width of sodium metaborate was studied with laser transmission device. The experimental results show that the metastable zone width decreases with the increase of stirring speed, and the metastable zone width of sodium metaborate increases with the increase of cooling speed. According to the data of sodium borate metastable

zone with different cooling rates, the nucleation rate equation was fitted, and the apparent secondary nucleation order m was obtained, and the influence of different impurity ion content on the properties of metastable zone was analyzed.

Keywords

Sodium Metaborate, Laser Transmission Method, Metastable Zone Width, Nucleation Order

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

硼酸是一种重要的无机化工基础原料，在工业、农业、国防及科技领域有着广泛应用[1]。其中高品质硼酸被广泛应用在光学元件制造、核反应堆中子屏蔽、医药制剂生产、电子信息工业液晶面板制造等领域，其重要作用正在日益为人们所重视研究[2]。我国的硼矿资源较丰富，储量占世界的 11.7%，地质储量位居世界第 5 位，硼矿以硼镁矿为主，品位较低，提取工艺复杂，并且我国硼矿生产设备较为落后，生产效率低下，生产的产品品质较差，市场竞争力较弱[3] [4] [5]。

2. 实验研究

2.1. 实验试剂及仪器

实验试剂：NaBO₂·4H₂O，99.5% (AR)，南京生化试剂公司；甘露醇，98% (AR)，麦克林试剂公司。

实验仪器：超级恒温水浴槽，C612 型，天津市仪器仪表有限公司；磁力搅拌器，MS-1A，博纳科技仪器有限公司；自制夹套结晶器，250 mL；激光透射测量系统，633 型，南京激光仪器厂；50℃温度计；低温水浴槽，THD-2006 型，金坛市国旺实验仪器厂。

2.2. 偏硼酸钠溶解度的测定

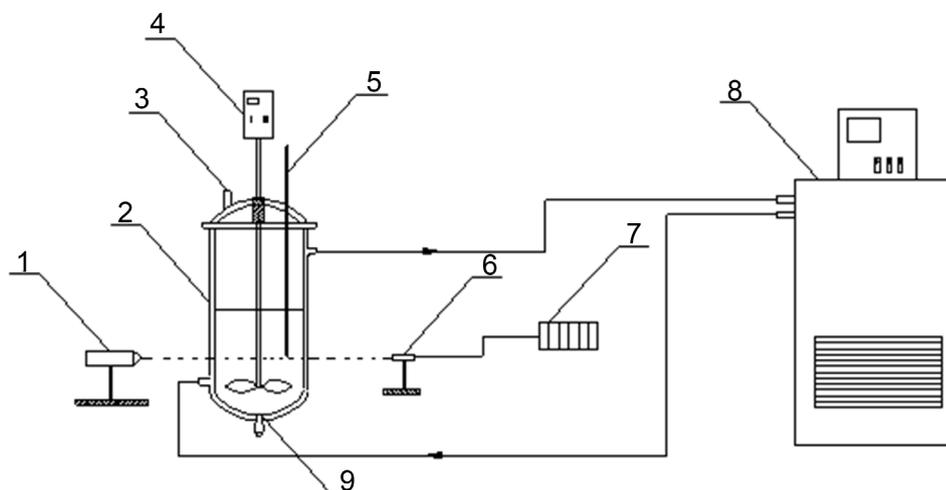
根据偏硼酸钠的已知溶解度，大致估算所需的偏硼酸钠和水的质量，确保偏硼酸钠过量。将配制好的晶浆(悬浮液，有细小的晶体粒子)放在带转子的玻璃器皿中，控制电磁搅拌速率为 500 r/min，在 303.15 K 和 323.15 K 的水浴槽中加热至溶液中固液相平衡，连续加热搅拌 7 d。关闭转子开关，溶液在恒温水浴中静置 20 min 左右，用针筒取上清液分析浓度，若测定的偏硼酸钠的溶解度与文献吻合，说明溶液已经达到饱和。

2.3. 偏硼酸钠介稳区的测定

本研究中采取激光透射法测量磷酸在 TBP 溶液中的介稳区宽度，实验装置见图 1，介稳区宽度(MZW)定义见公式(1)：

$$\Delta T_{\max} = t^* - t^n \quad (1)$$

这里是 t^* 平衡温度， t^n 代表成核温度即爆发结晶时对应的饱和溶液温度。



1. 激光发生器; 2. 结晶器; 3. 加料口; 4. 搅拌器; 5. 温度计; 6. 激光信号接收器; 7. 信号显示器; 8. 低温冷却器; 9. 物料出口

Figure 1. Metastable zone width measuring device

图 1. 介稳区宽度测量装置

3. 结果与讨论

3.1. 偏硼酸钠的溶解度

研究偏硼酸钠结晶过程, 需要掌握一定的基础数据, 包括溶液热力学和结晶动力学数据等。本研究首先需要明确该过程的基本热力学数据, 这主要指的是溶解度。二元体系 $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 在 303.15 K、313.15 K 和 323.15 K 溶解度数据见表 1。

Table 1. Solubility of sodium metaborate
表 1. 偏硼酸钠溶解度

T/K	100w (NaBO_2)
303.15	24.02
313.15	29.56
323.15	35.13

由表 1 可见, 随着温度升高, 偏硼酸钠盐的溶解度逐渐升高。本文测定的 303.15 K 和 323.15 K 的溶解度与文献测定数据吻合, 说明本文的测定方法和分析测试方法可靠[6]。

3.2. 偏硼酸钠的介稳区

搅拌速度对介稳区的影响

经典的结晶成核理论认为, 随着搅拌强度的提高, 过饱和溶液可获得足够的动能, 这导致搅拌叶片、液体和容器内壁之间碰撞加剧, 增加碰撞成核的可能性。同时传热速率的增加有利于晶相转变产生的热及时散失, 造成结晶成核的时机提前, 表现为, 液相的过饱和度随着搅拌速率的增加而降低。介稳区本质是一个亚稳定的动力学性质, 极易受外界波动的影响, 搅拌的引入, 人为破坏了溶液体系的不稳定状态, 搅拌速率的提高, 加速了由亚稳状态向热力学稳定状态转变的过程。不同偏硼酸钠饱和溶液在 $12^\circ\text{C}/\text{h}$ 降温速率、不同搅拌速率条件下的介稳区数据见表 2。

Table 2. Metastable zone of sodium metaborate under different stirring speeds**表 2.** 不同搅拌速度下偏硼酸钠的介稳区

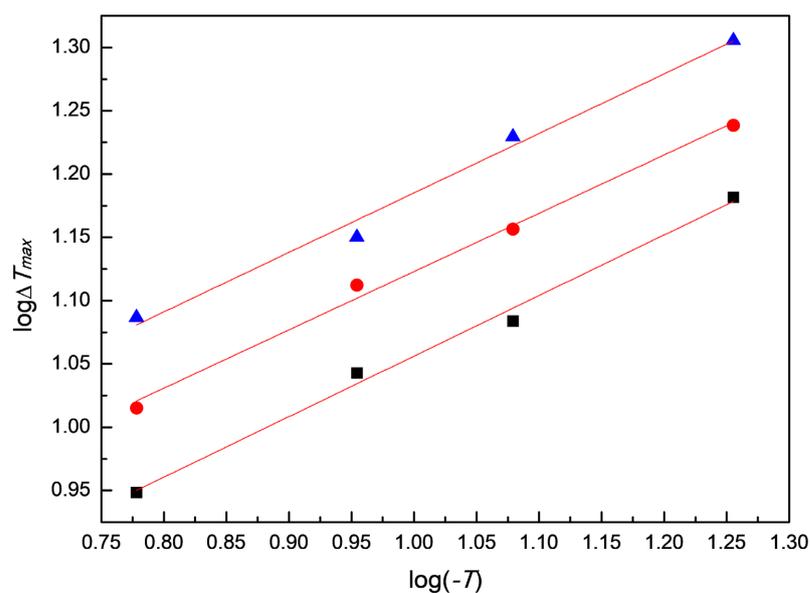
饱和温度(K)	ΔT_{max} (K)		
	150 r/min	250 r/min	350 r/min
303.15	14.54	12.13	10.03
313.15	17.10	14.34	11.98
323.15	19.95	16.96	13.82

降温速率对介稳区的影响

在 250 r/min 条件下, 不同降温速率下的介稳区数据见表 3 和图 2。可以看到, 偏硼酸钠介稳区随着降温速率的增加而增大, 随偏硼酸钠浓度的升高而增大。该变化行为和磷酸、硼酸类似, 但是和草酸在水中的介稳区数据变化行为相反。在较低的降温速度下, 溶液中分子活性降低较慢, 过饱和溶液能够有足量的时间形成晶核, 因此, 在较低降温速度下, 溶液结晶的温度较高, 介稳区宽度较为狭窄。随着降温速度的增大, 偏硼酸钠的介稳区宽度也相应的出现逐步增大的变化趋势。

Table 3. Metastable zone of sodium metaborate at different cooling rates**表 3.** 不同降温速率下偏硼酸钠的介稳区

饱和温度(K)	ΔT_{max} (K)			
	6 K/h	9 K/h	12 K/h	18 K/h
303.15	8.88	11.04	12.13	15.19
313.15	10.36	12.95	14.34	17.32
323.15	12.21	14.13	16.96	20.21



■: 饱和温度 303.15 K; ●: 饱和温度 313.15 K; ▲: 饱和温度 323.15 K。

Figure 2. Relationship between cooling rates of sodium metaborate saturated solution and metastable zone**图 2.** 偏硼酸钠饱和溶液降温速率与介稳区对数关系图

结晶成核过程中, 在恒定搅拌速度的条件下, 介稳区宽度 $\log(\Delta T_{\max})$ 与降温速度 $\log(-T)$ 存在线性关系, 可用下列方程描述[7] [8]:

$$\log \Delta T_{\max} = \frac{1-m}{m} \log\left(\frac{dW_{eq}}{dT}\right) - \frac{\log K_N}{m} + \frac{1}{m} \log(-b) \quad (2)$$

W_{eq} : 在温度 T/K 下物质的溶解度, K_N : 成核动力学常数。由此方程我们可知, 介稳区宽度 $\log(\Delta T_{\max})$ 与降温速度 $\log(-T)$ 存在线性关系: $y = A + Bx$, 而成核级数 m 可由下列的关系导出: $m = 1/B$ 。由此可以知道, $\log \Delta T_{\max}$ 和 $\log(-T)$ 线性关系斜率的倒数就是偏硼酸钠的表观二次成核级数 m 。它可以用公式(3)和(4)代替。

$$y = A + Bx \quad (3)$$

其中 x 是 $\log(-b)$, y 是 $\log \Delta T_{\max}$ 。表观二次成核次序 m 可以用公式(4)计算。

$$m = 1/B \quad (4)$$

从表 3 中的数据可知, 偏硼酸钠的介稳区宽度 $\log \Delta T_{\max}$ 和 $\log(-T)$ 之间的关系如图 2 所示。由线性结果分析得到系数 A , B 和 m , 如表 4 所示。

Table 4. Fitting linear equation and parameters of sodium metaborate solution

表 4. 偏硼酸钠溶液拟合线性方程和参数

饱和温度(K)	Nucleation equation	R^2	m
323.15	$y = 0.7277 + 0.4603x$	0.9981	2.17
313.15	$y = 0.6561 + 0.4640x$	0.9985	2.16
303.15	$y = 0.5688 + 0.4878x$	0.9991	2.05

由图 2 和表 4 可知道, 偏硼酸钠盐在 313.15 K 和 323.15 K 时介稳区宽度与降温速度的对数呈直线关系, 相互平行, 说明偏硼酸钠盐在 313.15 K 和 323.15 K 时的表观二次成核级数 m 较接近。

杂质离子对偏硼酸钠介稳区的影响

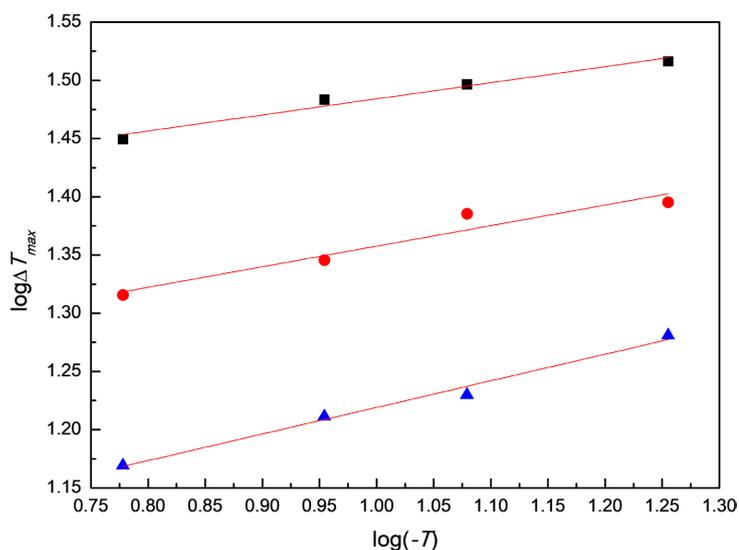
众所周知, 混杂到饱和溶液中的杂质离子对结晶过程有显著影响。在不同饱和温度下, 研究了 KCl 杂质对偏硼酸钠 MZW 的影响。从图 3 和表 5 中可以看出, 添加 KCl 杂质后, 偏硼酸钠的 MZW 显著增加。

Table 5. Sodium metaborate metastable zone at 5% KCl

表 5. 5% KCl 条件下偏硼酸钠介稳区

KCl 5%	ΔT_{\max} (K)			
	6 K/h	9 K/h	12 K/h	18 K/h
30	14.77	16.27	16.98	19.10
40	20.69	22.16	24.29	24.85
50	28.14	30.44	31.38	32.83

杂质对介稳区的影响可以通过不同的机制来解释。一般来说, 杂质对饱和溶液介稳区的放大效应可以根据溶液中亚临界晶胞表面上杂质分子的吸附来解释。通常的观点认为, 杂质离子吸附在结晶产物的表面, 其结果导致提高了结晶产物析出的能级, 使得结晶所需的能量壁垒加大。和无杂质离子的条件相比, 此时结晶成核需要更大的推动力, 才能使得结晶过程得以实现[9]。杂质离子含量越高, 吸附于晶胞上的离子也就越多, 晶胞长大至肉眼可见的晶粒需要克服的能量壁垒越高, 于是介稳区宽度相应增大。



■: 饱和温度 323.15 K; ●: 饱和温度 313.15 K; ▲: 饱和温度 303.15 K。

Figure 3. The relationship between $\log \Delta T_{max}$ and $\log(-T)$ of sodium metaborate at 5% KCl

图 3. 5% KCl 条件下偏硼酸钠 $\log \Delta T_{max}$ 和 $\log(-T)$ 关系

4. 结论

本文对偏硼酸钠水溶液介稳区性质及影响因素进行了研究, 对该过程有了一定了解和认识。研究了偏硼酸钠中的溶解度、介稳区宽度及降温速率和浓度等因素变化对该过程的影响及变化行为。结果表明, 随着降温速率的增加, 介稳区宽度相应增大, 随偏硼酸钠浓度的升高而增大。在不同饱和温度下, 研究了 KCl 杂质对偏硼酸钠 MZW 的影响。添加 KCl 杂质后, 偏硼酸钠的 MZW 显著增加。对偏硼酸钠介稳区测定的研究, 不仅可以为偏硼酸钠提纯问题提供可行的建议, 而且可以为后续工业化应用提供理论指导和科技支撑。

基金项目

本研究获临沂大学大学生创新创业训练计划项目(编号 X202210452408)资助。

参考文献

- [1] Jia, F., Li, J.F. and Wang, J.L. (2017) Recovery of Boric Acid from the Simulated Radioactive Wastewater by Vacuum Membrane Distillation Crystallization. *Annals of Nuclear Energy*, **110**, 1148-1155. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2017.07.024>
- [2] 龚殿婷. 高纯硼酸的制备及制备过程中影响因素研究[D]: [博士学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- [3] 李玲玲. 产业信息网. 2019 年中国硼酸进出口贸易及价格走势分析[EB/OL]. <https://www.chyxx.com/industry/202010/903409.html>, 2020-10-23.
- [4] 王兴鹏. 钠、钾、钙、铵体系中硼酸低温介稳区性质的研究[D]: [硕士学位论文]. 西宁: 中国科学院, 2019.
- [5] 董乃金, 董亚萍, 彭娇玉, 等. NaCl 对 H_3BO_3 溶解度、介稳区宽度及成核动力学的影响[J]. *盐湖研究*, 2015, 23(3): 29-37.
- [6] Blasdale, W.C. and Slansky, C.M. (1939) The Solubility Curves of Boric Acid and the Borates of Sodium. *Journal of the American Chemical Society*, **61**, 917-920. <https://doi.org/10.1021/ja01873a043>
- [7] 罗西, 常海, 刘红妮, 等. PYX 在 DMSO 中的结晶热力学[J]. *火炸药学报*, 2022, 45(2): 205-211.
- [8] 刘欣玉, 孙杰, 罗义芬, 等. ADN 的溶解度、结晶介稳区及诱导期的测定[J]. *含能材料*, 2019, 27(9): 766-772.
- [9] 张玉龙, 郭盛争, 赵建威, 等. 过硫酸铵冷却结晶过程研究[J]. *化学工业与工程*, 2022, 39(3): 33-41.