

文章编号:1671-6833(2009)01-0082-05

$\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系结晶动力学研究

龚殿婷, 李风华, 樊占国, 刘素兰

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳, 110004)

摘要: 采用硫酸酸化中和硼砂反应制备硼酸, 并结合重结晶法与离子交换树脂法, 可提高硼酸产品的质量。中和反应后的溶液主要为 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系, 通过对体系结晶动力学的实验研究, 得出了体系中硼酸结晶的最优实验条件, 为高纯硼酸的制备提供实验依据。通过对体系中硼酸结晶过程影响因素的研究发现, 硼酸的结晶主要受溶液过饱和度、结晶温度、结晶时间、搅拌速度及溶液中所含杂质等因素影响。实验证明, 对于 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系, 在其它反应条件不变的情况下, 浓度增大, 结晶时间延长, 选取适当的结晶温度和搅拌速度有利于硼酸析晶。相对于 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 体系, $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系中所含的 Na_2SO_4 抑制了硼酸的析晶。由实验数据得到 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系中硼酸的结晶动力学曲线, 并建立结晶动力学方程。

关键词: 硼酸; 结晶; 动力学; 高纯硼酸; 影响因素

中图分类号: TQ 013.2

文献标识码: A

0 引言

硼砂的酸化中和法制备硼酸, 又称两步法, 是国内外传统的硼酸生产方法^[1-3]。在一定温度下硼砂的水溶液中加入强酸, 中和至一定酸度, 利用硼酸溶解度随温度降低而减少的性质, 冷却溶液, 硼酸便从液相中析出结晶, 再经离心分离即得硼酸。硼酸作为一种多功能的无机化工原料, 在国民经济及工农业生产中应用广泛。高纯硼酸用作高纯试剂及生产各种高纯硼酸盐晶体的原料, 是高科技领域应用较广的化工原料。目前国内硼酸产品的纯度只能达到试剂级标准, 所用高纯硼酸都需进口, 国外硼酸各项指标均远远高于国内产品^[4]。从工艺控制方面出发, 改进硼酸生产的技术水平, 提高产品的结晶完整性, 减少杂质吸附, 对提高产品质量是非常重要的。

溶液结晶与其它化工分离方法相比, 操作简单, 分离效果好, 产品纯度高, 成本费用低, 常在高纯(超纯)试剂、精细化学、功能晶体等产品的制备以及高新技术领域中超纯物质的净化分离上应用^[5]。采用硫酸中和硼砂, 反应后的溶液中主要为 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系, 按硫酸中和硼砂

反应所得产物的质量比配制硼酸、硫酸钠混合溶液。由于 Na_2SO_4 的溶解度较大, 相对含量低, 采用高温反应, 低温结晶, 可分离析出硼酸晶体^[6]。通过实验研究各因素对硼酸结晶的影响, 得到适宜的反应工艺参数, 并绘制结晶动力学曲线, 建立了该体系结晶反应的动力学方程。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硼酸(分析纯), 硫酸钠(分析纯); 78HW-1 恒温磁力电动搅拌器, THD-0515 低温恒温槽, GENIUS-5K 台式低速离心机, DZF-6020 真空干燥箱, 雷磁 PHS-3C 数字酸度计, 密度计, 冷凝回流装置, 石英砂过滤装置, 真空吸滤装置, 一般实验仪器, 实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

按硫酸中和硼砂反应所得产物的质量比称取硼酸、硫酸钠, 加入一定质量比去离子水, 磁力搅拌加热至 95℃左右, 采用冷凝回流装置, 直至溶质全部溶解, 然后用石英砂漏斗趁热快速过滤, 过滤时保证硼酸晶体无析出。降温冷却, 充分结晶后, 离心分离, 真空吸滤, 将结晶的硼酸置于真空

收稿日期: 2008-09-15; 修订日期: 2008-10-30

基金项目: 国家“863”高新技术发展计划资助项目(2006AA06Z368)

作者简介: 龚殿婷(1979-), 女, 吉林磐石人, 东北大学博士研究生, 主要从事硼资源的综合利用与硼化物制备方面的研究, E-mail: dianting.gongt@gmail.com

干燥箱中烘干,从而得到硼酸晶体.实验中选取连续不同的结晶时间,分析每个结晶时间下,母液中剩余硼酸与硫酸钠的浓度,以及母液的 pH 值、密度,并计算每个结晶时间下硼酸的结晶率.

1.3 分析方法

硼酸的分析采用甘露醇络合,用 NaOH 标液滴定; Na_2SO_4 的分析采用氯化钡沉淀滴定法,母液的 pH 值与密度分别用酸度计与密度计测定.

2 结果与讨论

2.1 各因素对结晶的影响

物质从溶液中结晶出来需要经历两个步骤:晶核生成与晶体生长.晶核生成是在过饱和溶液中生成一定数量的晶核,而在晶核的基础上成长为晶体,则为晶体生长.影响整个结晶过程的因素很多,如溶液的过饱和度、结晶温度、结晶时间、搅拌速度及溶液中所含杂质等^[7-11].

2.1.1 溶液过饱和度对硼酸结晶的影响

浓度是结晶过程的推动力,在结晶学里常把浓度用过饱和度表示.结晶速度随溶液过饱和度的增加而加快,同时伴随溶液黏度的增加,增大了扩散阻力,结晶速度减慢^[12-13].保持适当的浓度,不仅可使过饱和度消失较完全,防止过饱和度积累,而且可使结晶表面积增大,减少细晶出现.实验中配制不同浓度的硼酸混合溶液在不同的温度下结晶,实验结果见图 1.

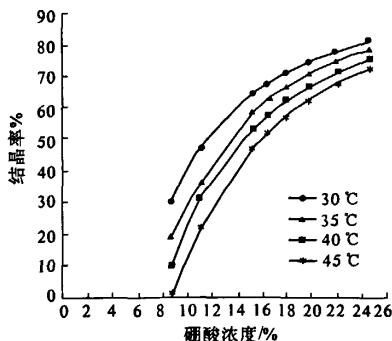


图 1 浓度对硼酸结晶率的影响

Fig. 1 Effect of concentration on boric acid crystallization

将图 1 中温度为 35 °C 结晶率曲线作非线性拟合,得到 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系中溶液的极限过饱和度为 7.9%. 配制硼酸浓度为 7.9% 的 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系溶液,控制结晶温度为 35 °C,结晶时间足够长,结果发现无硼酸结晶析出,与计算结果相符.

2.1.2 温度对硼酸结晶的影响

结晶温度的控制是影响结晶的关键因素之一,其影响主要表现在两个方面:一是影响反应平衡,二是影响结晶速率^[14-15].结晶温度高,结晶析出推动力小,结晶成长速度慢;反之,结晶推动力大,大量的晶体析出过快,晶体形状多为针状、薄片状或树枝状,晶粒很细,相互重叠或聚集成团,晶体中易挟带液体或杂质,将影响产品纯度^[16].实验选取三种与反应后结晶液相近硼酸浓度的溶液在不同温度下结晶,结果如图 2 所示.

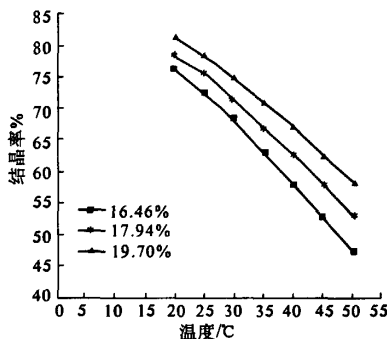


图 2 温度对硼酸结晶率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on boric acid crystallization

由图可知,相同浓度的硼酸溶液随温度的降低,结晶率增大,当温度一定时,结晶率随硼酸浓度的增大而增大,结合 H_3BO_3 和 Na_2SO_4 溶解度随温度的变化特征,考虑硼酸的纯度,实验中选取结晶温度为 35 °C.

在降温过程中,晶核的形成及生长同时进行.冷却速度对晶体的大小影响很大,随着温度的降低,过饱和度在介稳区不断上升,促使晶核形成.实验中选择在高温时快速降温,待降至一定温度后,再中速降温,最后慢速降温,可以保证硼酸结晶体多数为具有一定粒度颗粒.

2.1.3 结晶时间对对硼酸结晶的影响

浓度随时间的变化在一定程度上反映了结晶动力学.结晶时间短,溶液中呈固液溶解平衡状态,晶粒较小;时间足够长,自然将有利于晶粒的持续增长,但结晶时间过度延长,已析出的硼酸晶体则会有结块趋势,而且也会增大耗能.实验中选择硼酸浓度为 17.94% 的溶液在不同的温度下以相同的降温方式结晶,结果如图 3.

由图 3 可知,随着温度的降低,硼酸的主要结晶期延长,结晶率增大,当结晶时间大于 480 min 时,各温度下的溶液结晶呈平衡状态.

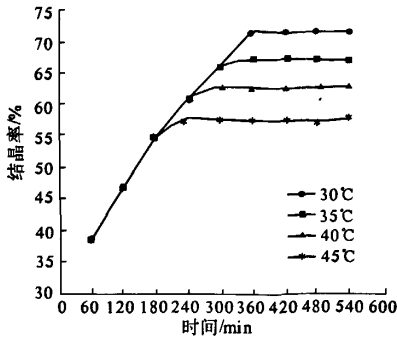


图3 结晶时间对硼酸结晶的影响
Fig.3 Effect of time on boric acid crystallization

2.1.4 搅拌对硼酸结晶的影响

结晶时的搅拌,使结晶颗粒保持悬浮于溶液中,并同溶液有一个相对运动,避免溶液达过饱和.搅拌速度过低,溶液的湍动程度小,容易将母液包藏在晶粒间,结成晶簇,产生较大的片状结晶物,降低产品的纯度.搅拌速度过高,则使一些已长大的晶体受到磨损而形成破碎的微粒,形成细小晶形,增大功率消耗.Ömer Sahin 等人^[17]研究了在 50 ~ 200 r/min 搅拌速度对硼酸结晶的影响.作者在实验中的搅拌速度为 300 ~ 1 600 r/min,在慢速与中速降温阶段采用搅拌,快降温阶段停止搅拌,实验结果见表 1.

表 1 搅拌速度对硼酸结晶的影响

Tab.1 Effect of stirring velocities on boric acid crystallization				
搅拌速度/ (r · min ⁻¹)	无搅拌	300	1 000	1 600
结晶率/%	65.05	68.02	63.95	61.81
晶体形状	鳞片	颗粒	颗粒、粉末	粉末

实验发现,慢速搅拌有助于硼酸晶体的生成,并且可以保证晶体呈现颗粒状.当搅拌速度加快,结晶率随之降低,搅拌速度过快,晶体中出现粉末状.

2.1.5 杂质对硼酸结晶的影响

结晶过程中,母液含有的杂质是影响产品纯度的重要因素.杂质的存在,可改变溶液的性质或溶液的平衡过饱和度,从而影响晶体的生长速率或改变晶体的形态.对于 H₃BO₃ - H₂O 体系,选取与 H₃BO₃ - Na₂SO₄ - H₂O 体系相同的实验条件,配制不同浓度的硼酸溶液,实验结果如图 4 所示.

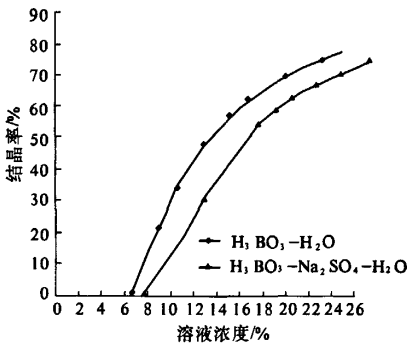


图4 体系中杂质对硼酸结晶的影响
Fig.4 Effect of impurity on boric acid crystallization

将图 4 中 H₃BO₃ - H₂O 体系结晶率曲线作非线性拟合,体系中溶液的极限过饱和度为 7.2%,小于 H₃BO₃ - Na₂SO₄ - H₂O 体系中溶液的极限过饱和度 7.9%.相对于 H₃BO₃ - H₂O 体系,H₃BO₃ - Na₂SO₄ - H₂O 体系中含有的 Na₂SO₄ 增大了溶液的过饱和度,抑制了硼酸的析晶.

2.2 结晶动力学曲线与方程

实验分为 3 个降温阶段:快速降温、中速降温和慢速降温阶段.在快速降温阶段(平均降温速度为 0.6 ~ 0.7 °C/min,降温区间为 95 ~ 75 °C)和中速降温阶段(平均降温速度为 0.4 ~ 0.5 °C/min,降温区间为 75 ~ 60 °C)采用慢速搅拌(300 r/min),每隔 10 min 取样;慢速降温阶段(平均降温速度 0.1 °C/min,降温区间 60 ~ 35 °C)无搅拌,每隔 60 min 取样.实验数据见表 2.随着结晶的析出,溶液中 H₃BO₃ 质量分数逐渐减少,pH 值增大,溶液密度不断降低.

表 2 结晶动力学数据

Tab.2 Data of crystallization kinetics						
时间 /min	液相中 H ₃ BO ₃ /(mol · L ⁻¹)	液相中 Na ₂ SO ₄ /(mol · L ⁻¹)	H ₃ BO ₃ 结晶率 /%	pH	密度/ (g · mL ⁻¹)	
10	2.692	0.675	5.67	3.14	1.740	
20	2.690	0.736	6.59	3.14	1.736	
30	2.683	0.810	7.44	3.15	1.731	
40	2.678	0.900	8.48	3.15	1.727	
50	2.668	0.953	9.64	3.17	1.720	
60	2.654	1.012	11.22	3.18	1.709	
70	2.641	1.157	12.45	3.19	1.692	
80	2.628	1.246	14.35	3.21	1.683	
90	2.614	1.306	15.84	3.23	1.675	
120	2.606	1.350	25.13	3.24	1.668	
180	2.527	1.396	46.07	3.28	1.650	
240	2.454	1.472	60.55	3.32	1.638	
300	2.356	1.499	63.14	3.39	1.627	

续表 2

时间 /min	液相中 H_3BO_3 /(mol · L ⁻¹)	液相中 Na_2SO_4 /(mol · L ⁻¹)	H_3BO_3 结晶率 /%	pH	密度/ (g · mL ⁻¹)
360	2.245	1.528	66.78	3.45	1.618
420	2.124	1.557	67.94	3.48	1.612
480	2.059	1.588	68.21	3.51	1.608
540	2.057	1.619	68.19	3.51	1.605
600	2.055	1.620	68.19	3.51	1.605

结晶通常包括晶体生长过程和溶质在固液界面上的表面化学反应过程,结晶速率取决于这两个步骤中最慢的一个过程.结晶动力学可以分为扩散控制机制、表面反应过程控制机制和晶体生长控制机制^[18].由研究可知,硼酸的结晶主要受溶液过饱和度、结晶温度、结晶时间,搅拌速度等影响.图5为实验条件下的结晶动力学曲线.

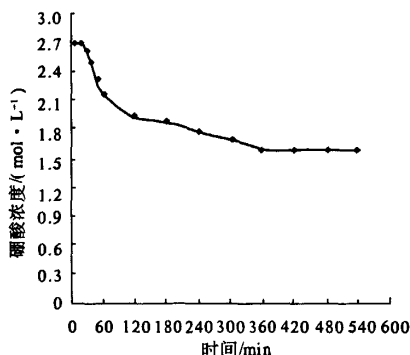


图5 结晶动力学曲线

Fig. 5 Curve of crystallization kinetics

由图可见, $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系中,硼酸的结晶过程可分为诱导期,晶体生长期与结晶平衡期,其中主要为晶体生长期.实验中选取了晶体的生长模型^[19]:

$$-\frac{dc}{dt} = k(c - c_{\infty})^p$$

式中: k 为结晶反应速率常数; c 为结晶过程中溶液浓度; c_{∞} 为平衡浓度,即

$$\frac{c_0 - c_t}{\Delta t} = k(c - c_{\infty})^p$$

方程两边分别取对数得

$$\ln\left(\frac{c_0 - c_t}{\Delta t}\right) = \ln k + p \ln(c - c_{\infty})$$

以 $\ln\left(\frac{c_0 - c_t}{\Delta t}\right)$ 对应 $\ln(c - c_{\infty})$ 作图,经线性回归,可得 k 与 p ,从而得到硼酸结晶析出的动力学方程为

$$-\frac{dc}{dt} = 0.22c^2 - 0.051c + 0.03$$

3 结论

(1)对于 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系,通过对硼酸结晶过程影响因素的研究发现,硼酸的结晶主要受溶液过饱和度,结晶温度,结晶时间,搅拌速度等因素影响.结合 H_3BO_3 和 Na_2SO_4 溶解度随温度的变化特征,实验中选取结晶温度为 35 ℃.当结晶时间大于 480 min 时,溶液结晶呈平衡状态. $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系中溶液的极限过饱和度 7.9%,相对于 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 体系,溶液中所含有的 Na_2SO_4 增大了硼酸的溶解度,抑制了硼酸的析晶.在高温时快速降温,待降至一定温度后,再中速降温,最后慢速降温,在慢速和中速降温阶段同时慢速搅拌,可以保证硼酸结晶体多数为具有一定粒度颗粒.

(2)由实验数据得到 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系中硼酸的结晶动力学曲线,并推导出 $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系中硼酸的结晶动力学方程为 $-\frac{dc}{dt} = 0.22c^2 - 0.051c + 0.03$.

参考文献:

- [1] 曹吉林,白 鹏,谢英惠. 硫酸中和硼砂制硼酸新工艺研究[J]. 河北工业大学学报,2000,29(5):37-40.
- [2] 朱建新,魏新明,马淑芬,等. 硼资源及其加工利用技术进展[J]. 现代化工,2005,25(6):26-29.
- [3] 金 鑫. 硼资源的深加工[J]. 辽宁化工,2001,30(7):320-322.
- [4] 伍 川,黄 培,时 钧. $\text{KNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 溶液间歇结晶动力学[J]. 化工学报,2003,54(7):953-958.
- [5] 李入林,赵龙涛. 硼酸生产过程中硫酸钠、硼酸的分离[J]. 河南化工,2002,(2):21-22.
- [6] SAHIN Ö, ÖZDEMİR M, KENDIRCI H, et al. Determination of growth and dissolution mass rate of boric acid[J]. Journal of Crystal Growth. 2000,219:75-82.
- [7] 赵龙涛,李入林,张明海. 影响硼酸结晶形状的因素[J]. 海湖盐与化工,2003,32(5):15-17.
- [8] 朱洪涛. 工业结晶分离技术研究新进展[J]. 石油化工,1999,28(7):493-498.
- [9] SAHIN Ö, BULUTCU A N. Effect of electrical field on dendritic growth of boric acid[J]. Cryst. Res. Technol., 2003,38(1):47-55.
- [10] 张海德,李 琳,郭祀远. 结晶分离技术新进展

- [J]. 现代化工, 2001, 21(5): 1-16.
- [11] 黄德春, 王志祥, 刘 巍, 等. 溶液间歇结晶动力学模型的新型算法[J]. 化学学报, 2006, 64(9): 906-910.
- [12] 刘德海. 提高蔗糖结晶效率的研究进展[J]. 广东化工, 2006, 7(33): 15-17.
- [13] 张金平, 孙 勇, 杨 刚, 等. 氯化钾与五硼酸钠复分解反应制备五硼酸钾的动力学[J]. 过程工程学报, 2007, 7(5): 934-938.
- [14] 黄德春, 王志祥, 刘 巍, 等. 未添加晶种结晶过程的中后期动力学模拟[J]. 化学学报, 2006, 64(7): 611-616.
- [15] 刘彩玖, 张学英, 秦曾言, 等. 结晶法提纯在高纯镍生产中的应用[J]. 轻金属, 2005(2): 19-21.
- [16] CLEAVER J A S, KARATZASA G, LOUISA S, et al. Moisture-induced caking of boric acid powder[J]. Powder Technology, 2004, 146: 93-101.
- [17] SAHIN Ö, ASLAN F. Growth of boric acid in aqueous solution by using the rotating disc technique[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 268: 249-257.
- [18] 朱黎霞, 高世扬, 夏树屏, 等. $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 - 20\% \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系 20°C 过饱和溶液结晶动力学研究[J]. 无机化学学报, 1997, 13(3): 258-26.
- [19] 高世扬, 陈学安, 夏树屏. XIII: $2\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 结晶动力学研究[J]. 化学学报, 1990, 48(11): 1049-1056.

Study on Crystallization Kinetics of $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ System

GONG Dian - ting, LI Feng - hua, FAN Zhan - guo, LIU Su - lan

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China.)

Abstract: Boric acid was prepared by sulfuric acid acidification of borax combined with recrystallization and ion resin exchange processes, which could improved the quality of products. The solution after reaction was main $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system, and the experiment condition for boric acid crystallization was optimized by studying crystallization kinetics of $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system, which provided experimental basis for preparation of high purity boric acid. According to study results of influencing factors in crystallization process, it showed that boric acid crystallization was affected mostly by supersaturation, crystal temperature, crystal time, stirring velocity, and the impurity in solution. Experiments showed that increasing concentration, expanding crystal time, selecting proper temperature and stirring velocity would be in favor of boric acid crystallization in $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system under other conditions in the same circumstances. Compared with $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ system, Na_2SO_4 in the system of $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, which could inhibit boric acid crystallization. Based on the experimental findings, curve of crystallization kinetics was gained and kinetics equation was established.

Key words: boric acid; crystallization; kinetics; high purity boric acid; influence factor