

$\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中 H_3BO_3 介稳区性质的研究

王兴鹏^{1,2,4}, 彭姣玉^{1,2}, 陈婧^{1,2,4}, 董亚萍^{1,2}, 李武^{1,3}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源综合利用工程技术中心, 青海 西宁 810008; 3. 青海省盐湖资源化学
重点实验室, 青海 西宁 810008; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:为探究南翼山油田水中 NH_4Cl 对 H_3BO_3 低温介稳区性质的影响, 采用浊度法测量了 253.15 K ~ 303.15 K 温度范围不同浓度的 NH_4Cl 对 CaCl_2 溶液中硼酸的溶解度影响和介稳区宽度; 依次根据 Nývlt 自洽方程理论求得成核级数 m 、经典三维成核理论求得固-液界面能 γ , 实验结果表明, CaCl_2 溶液中的 NH_4Cl 对 H_3BO_3 溶解度影响很小; CaCl_2 溶液中 H_3BO_3 的介稳区宽度随着 NH_4Cl 浓度的增加先变小后变大, 氯化铵质量分数在 0.12% ~ 1.13% 之间存在着一个临界值, 此时硼酸的介稳区宽度最小。

关键词: 硼酸; 氯化铵; 介稳区; 成核动力学

中图分类号: O642.5

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2019)03-0044-08

1 前言

盐湖液体硼矿是获取硼原料的重要来源之一。位于柴达木盆地西部的南翼山地区, 其深部地下卤水属苏林分类氯化钙型卤水, 含有丰富的锂硼钾资源^[1]。在对该地区油田卤水进行室内蒸发及现场盐田实验时^[2]发现, 油田水中硼以硼酸形式在钾石盐结晶段结晶析出, 并且贯穿至后续各个结晶段, 表现出分散结晶行为。

油田卤水组成较盐湖卤水组成更加复杂, 油田水蒸发过程中硼以硼酸形式分散析出, 这明显不同于常见的富硼盐湖卤水。针对油田卤水硼酸的分散结晶析出行为, 相关工作者^[3-7]研究了油田水共存盐类体系中硼酸介稳区性质。结果表明, 一价阳离子 Na^+ 、 K^+ 能增大硼酸介稳区宽度, NH_4^+ 能降低硼酸介稳区宽度, 二价阳离子 Ca^{2+} 能够降低硼酸介稳区宽度, Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 能够使硼酸介稳区宽度先变宽后变窄; 国外科学家发现微量

杂质离子 (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+})^[8] 均能降低硼酸介稳区宽度。在开发南翼山地下卤水资源时, 与钾资源共存的铵、硼不利于钾资源的成矿, 也不利于硼资源的有效利用。南翼山油田水蒸发过程中的第二结晶段即钾石盐和石盐共结晶段中氯化钙、氯化铵含量较高, 且关于氯化铵对硼酸介稳区宽度影响报道较少, 因此研究较高质量分数的氯化钙溶液中氯化铵质量分数的变化对硼酸介稳区性质的影响有着实际应用价值。考虑到南翼山地区海拔高且昼夜温差大, 本文研究了约 -20 ~ 30 °C 范围内不同浓度的氯化铵对氯化钙溶液中的硼酸介稳区的影响, 为后续盐类开发、硼资源的利用提供基础数据支撑。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

H_3BO_3 (GR, 上海云岭化工厂) 重结晶; NH_4Cl

收稿日期: 2018-10-16; 修回日期: 2018-10-31

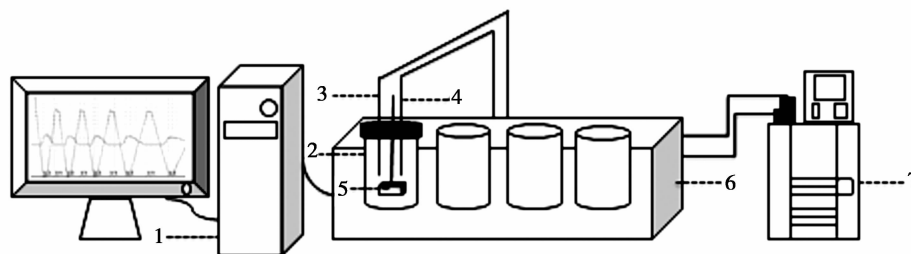
基金项目: 柴达木化工联合基金项目 (U1607103); 青年科学基金项目 (Y520171115)。

作者简介: 王兴鹏 (1993-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为成盐元素化学。wangxingpeng16@mails.ucas.ac.cn。

通讯作者: 董亚萍 (13639719919)。Email: dyp811@126.com。

(GR,天津市光复精细化工研究所); $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR,国药集团化学试剂有限公司)重结晶; EDTA (AR,国药集团化学试剂有限公司)、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (AR,贵州省铜仁泰瑞尔化工厂)、 NaOH (AR,国药集团化学试剂有限公司)、甘露醇(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司)。

Crystal SCAN PB4 四通道平行结晶筛选仪(英国赫尔有限公司); Julabo FP 50 - HL 低温恒温槽(北京优莱博技术有限公司); 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); X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司)。



1. 电脑处理系统; 2. 结晶器; 3. 温度探头; 4. 浊度探头; 5. 搅拌桨; 6. 温度控制系统; 7. 低温恒温槽

图1 溶解度和介稳区宽度测量原理图

Fig. 1 Schematic diagram of solubility and the metastable zone width measurement

2.2 硼酸介稳区宽度的测定

根据计算的数值,将准确称重的 CaCl_2 溶液置于结晶器中,依次加入准确称量的 H_3BO_3 、 NH_4Cl ,加水使溶液总质量为 75 g 。将转速固定为 300 r/min ,以一恒定的升温速率加热,浊度值随温度升高而降低,当浊度曲线变为平直的直线时,说明结晶器中固体已完全溶解。将结晶器中温度继续升高 5 K ,保温 10 min 后,以一恒定的降温速率 R 进行降温,升降温速率数值相同,当浊度值急剧上升时,说明 H_3BO_3 晶体已经开始结晶析出,结晶器中溶液变浑浊,此时的温度恰为该降温速率下所对应的结晶温度点 T_{lim} ;以该降温速率继续降温 5 K ,保温 10 min 后,以升温速率 r 进行升温,随着温度的升高,浊度值慢慢减小,当溶液的浊度值降至基线时,此时的温度恰为该升温速率下所对应的溶解温度点 T_s 。取一定质量的溶液至容量瓶中进行体系组成的分析,采用 XRD 对溶液降温过程中析出的固相进行鉴定。

分别以 48 、 39 、 30 、 21 、 12 K/h 5 个不同的升降温速率对上述实验步骤重复,得到不同升降温速率下的溶解温度点 T_s 和结晶温度点 T_{lim} 。将本

实验中所得的溶解温度对升温速率作图(二者呈线性关系),当升温速率为零时,此时所得的温度即为该体系中硼酸浓度下的饱和温度 T_0 (即直线在 y 轴上的截距)。饱和温度与不同降温速率下的结晶温度差值为该速率下的介稳区宽度,即 $\Delta T_{\text{max}} = T_0 - T_{\text{lim}}$ 。改变体系中各组分的质量分数,重复上述实验。

2.3 分析方法^[9]

钙的测定采用 EDTA 法,硼的测定采用甘露醇法,氯的测定采用 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 容量法,铵的测定采用差减法。

3 结果与讨论

3.1 结晶固相组分的确定

通过 XRD 分析,与 JCPDS 标准卡片(图 2 - a)比较,确定降温过程中结晶析出的固相均为硼酸,图 2 - b 为 $2.25\% \text{ NH}_4\text{Cl} - 23.01\% \text{ CaCl}_2 - 1.69\% \text{ H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 体系降温过程中结晶产物的 XRD 谱图。

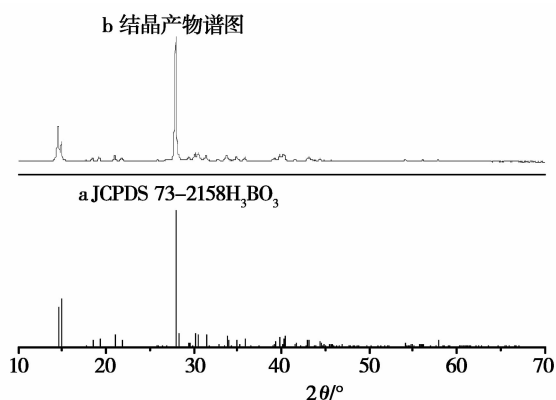


图 2 2.25% NH_4Cl - 23.01% CaCl_2 - 1.69% H_3BO_3 - H_2O 体系结晶产物 XRD 谱图

Fig. 2 XRD diagram of crystallized product from 2.25% NH_4Cl - 23.01% CaCl_2 - 1.69% H_3BO_3 - H_2O system

表 1 H_3BO_3 的溶解焓和溶解熵

Table 1 The dissolution enthalpy and entropy values of boric acid

数据	$\Delta H_s /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta S_s /$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	R_c
文献值 ^[10]	20.73	35.51	0.9999
实验值	21.52	38.12	0.9968

3.2 可靠性检验

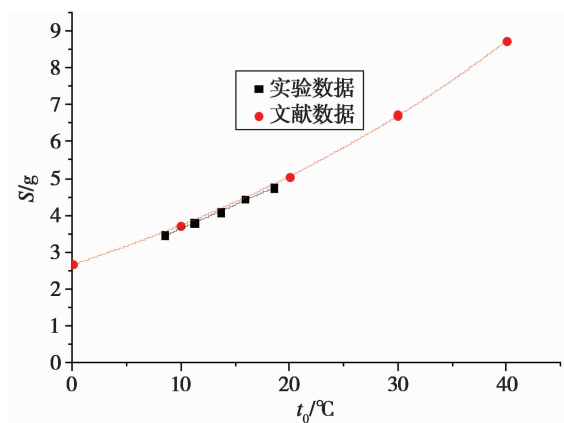


图 3 硼酸溶解度曲线

Fig. 3 Solubility curve of boric acid in water

从图 3 可以看出, 本实验采用浊度法测得的 H_3BO_3 在水中的溶解度曲线与文献^[10]中报道的 H_3BO_3 在水中的溶解度曲线基本一致; 表 1 是根据实验测得 H_3BO_3 在水中的溶解度数据利用范特霍夫方程求得的溶解焓 ΔH_s 和溶解熵 ΔS_s , 与文献数据^[10]求得的 ΔH_s 和 ΔS_s 值基本吻合, 表明本文采用浊度法研究 H_3BO_3 介稳区性质可行。

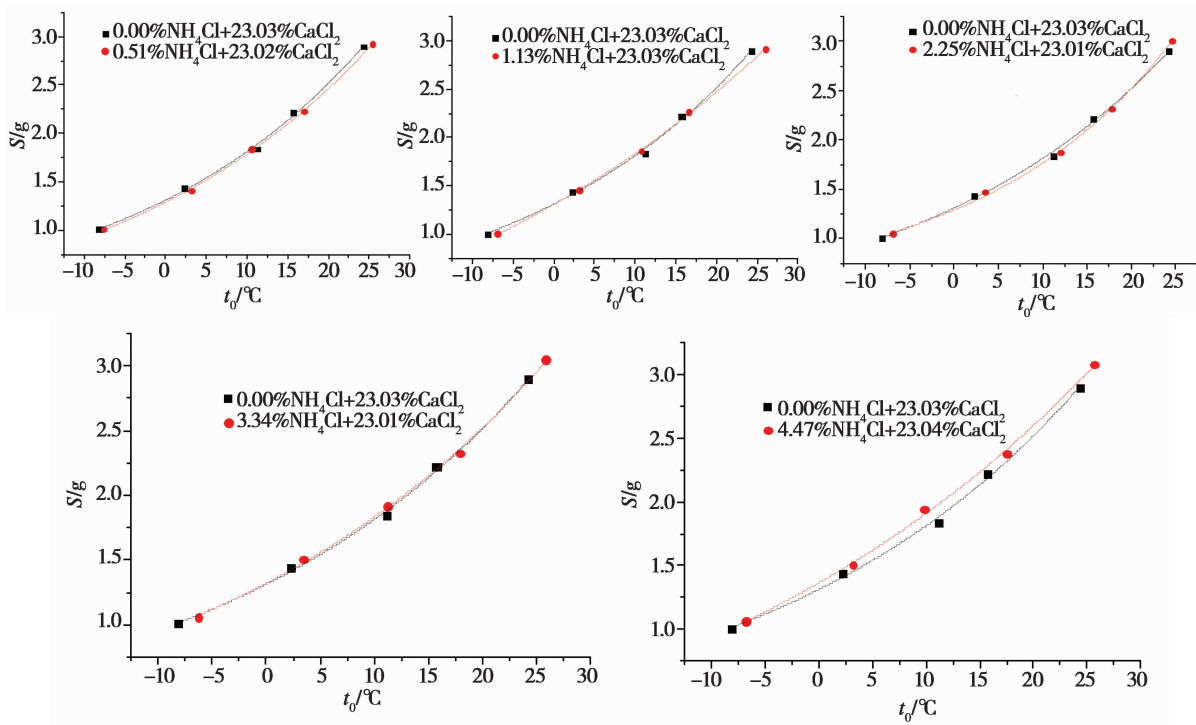


图 4 NH_4Cl - CaCl_2 - H_3BO_3 - H_2O 体系中 H_3BO_3 的溶解度曲线

Fig. 4 Solubility curve of boric acid in NH_4Cl - CaCl_2 - H_3BO_3 - H_2O system

3.3 氯化铵对硼酸溶解度的影响

图4为升温速率为0时, H_3BO_3 在 CaCl_2 溶液中、不同浓度下的 NH_4Cl 体系中的溶解度曲线图。由图可知,在同一浓度的 CaCl_2 溶液中,较低质量分数的 NH_4Cl 能降低 H_3BO_3 的溶解度;随着

NH_4Cl 质量分数的增加, NH_4Cl 降低 H_3BO_3 溶解度的能力逐渐减小;在 NH_4Cl 质量分数超过3.34%时, H_3BO_3 溶解度反而有所上升。总体上, NH_4Cl 对 H_3BO_3 的溶解度影响不大,与文献中^[5] $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中 NH_4Cl 对硼酸溶解度影响较小的结论一致。

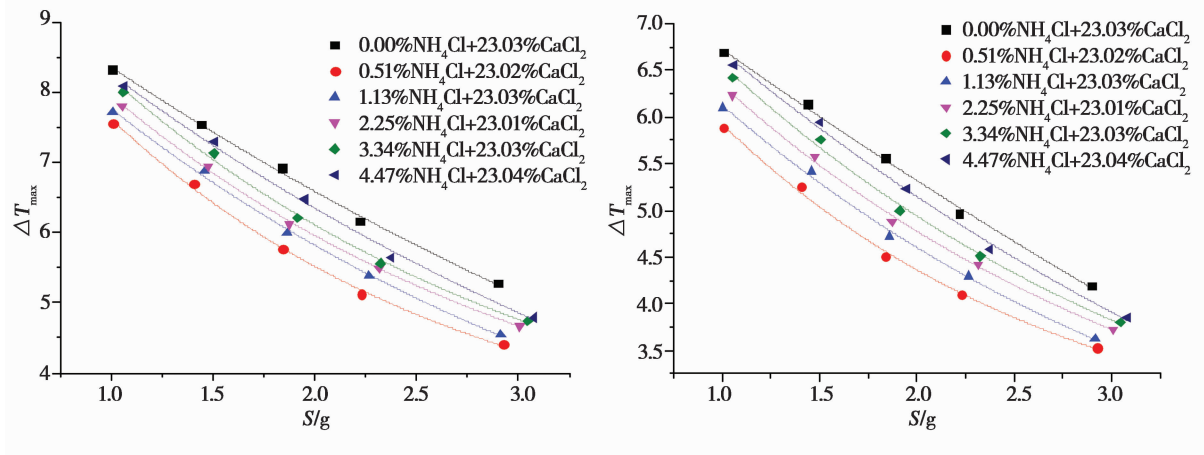


图5 硼酸在 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中的介稳区宽度 ($R=48\text{ K/h}$ and $R=12\text{ K/h}$)

Fig. 5 Metastable zone width of boric acid in $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ system ($R=48\text{ K/h}$ and $R=12\text{ K/h}$)

3.4 氯化铵对硼酸介稳区宽度的影响

通过图5可以看出,氯化钙、氯化铵质量一定时,硼酸的介稳区宽度随着硼酸浓度的增加而降低,因为硼酸浓度越大,溶解度越大,溶液的饱和温度越高,硼酸分子热运动愈加剧烈,大大增加了硼酸分子碰撞成核的几率,成核速率变大,硼酸介稳区宽度变窄;在硼酸质量分数相同时,氯化铵的存在降低了硼酸的介稳区宽度,但是随着氯化铵浓度的升高,硼酸的介稳区宽度逐渐接近于 $\text{CaCl}_2-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中硼酸的介稳区宽度。为更好的解释这一现象,文中针对较低氯化铵浓度即 0.12% $\text{NH}_4\text{Cl}-23.03\%\text{CaCl}_2-1.38\%\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中硼酸的介稳区性质进行研究,结果如图6所示:

由图6可知,氯化铵质量分数在0.12%~1.13%之间存在着一个临界值,此时硼酸的介稳区宽度最小。在 NH_4Cl 达到临界浓度以前,硼酸的介稳区宽度随着氯化铵浓度的增加变小;超过临界浓度以后,介稳区宽度随着氯化铵浓度的增

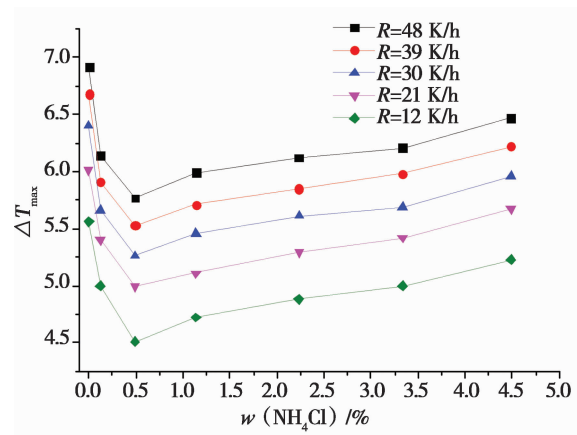


图6 不同降温速率下硼酸的介稳区宽度与氯化铵质量分数的关系图

Fig. 6 The plot of the metastable zone width of boric acid and ammonium chloride mass fraction at different cooling rates

加变大。分析原因如下:氯化铵质量分数较低时,氯化铵吸附在硼酸晶核表面,降低了固-液界面能,导致成核速率增加,介稳区宽度变窄;当氯化铵浓度超过临界点后,氯化铵对硼酸的吸附不再

起主导作用,此时,溶液中氯化铵浓度的变化对硼酸过饱和度的影响占据主导作用,硼酸的过饱和度随着氯化铵浓度的增加而减小,过饱和度的减小抑制了硼酸成核,固—液界面能有所增大,成核速率减小,介稳区宽度变宽。

3.5 成核动力学

根据 Nývlt 自洽方程理论 (self-consistent Nývlt-like equation)^[12,13],介稳区宽度与降温速率的关系式可表示为:

$$\ln\left(\frac{\Delta T_{\max}}{T_0}\right) = \Phi' - \beta \ln T_0 + \beta \ln R = \Phi + \beta \ln R,$$

其中, $\Phi' = \frac{1-m}{m} \ln\left(\frac{\Delta H_s}{R_c T_{\lim}}\right) + \frac{1}{m} \ln \frac{f}{K}$, f 为单位体积中分子的数目 (单位: 分子数目 $\cdot \text{m}^{-3}$); $R_c = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; R 指降温速率 (K/h); T_0 : 饱和温度; $T_{\lim}$: 结晶温度; m 为表观成核级数; ΔH_s 为溶质的溶解焓 (单位: $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 通过范特霍夫方程 $\ln x = -\frac{\Delta H_s}{R_c T_0} + \frac{\Delta S_s}{R_c}$ 计算得出, x 为溶质的

摩尔分数; 以 $\ln(\Delta T_{\max}/T_0) - \ln R$ 作图, 得到直线的斜率和截距, 求得成核级数 m 。

根据经典三维成核理论 (classic three-dimensional nucleation theory)^[14,15], 介稳区宽度与降温速率的关系式可表示为:

$$\left(\frac{T_0}{\Delta T_{\max}}\right)^2 = F_1 [X + \ln T_0 - \ln R] = F - F_1 \ln R,$$

其中, $F_1 = \frac{1}{B} \left(\frac{\Delta H_s}{R_c T_{\lim}}\right)^2$, $X = \ln\left(\frac{A}{f} \frac{\Delta H_s}{R_c T_{\lim}}\right)$, $B = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\Omega^{\frac{2}{3}}}{k_B T_{\lim}}\right)^3$, A 为常数 (单位: 分子数目 $\cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$); γ 为固—液界面能 ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$); k_B 为玻尔兹曼常数; Ω 为分子体积, 以 $\left(\frac{T_0}{\Delta T_{\max}}\right)$ 对 $\ln R$ 作图, 可

求得斜率 F_1 和截距 F , 进而求得固—液界面能 γ 。

根据上述理论, 求得不同氯化铵、硼酸浓度下的 m 、 γ 值, 如表 2 所示。

表 2 $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 体系中硼酸的 m 、 γ 值

Table 2 The values of m and γ of boric acid in $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ system

$w(\text{CaCl}_2)$ /%	$w(\text{NH}_4\text{Cl})$ /%	$S(\text{H}_3\text{BO}_3)/(\text{g}/100 \text{ g H}_2\text{O})$	T_0/K	m	R_c	$\gamma/(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	R_c
23.03	0.00	1.01	264.99	6.39	0.996 4	5.08	0.997 4
		1.44	275.41		0.991 0	4.78	0.998 4
		1.84	284.34		0.996 8	4.36	0.998 6
		2.22	288.87		0.991 8	4.07	0.999 1
		2.90	297.41		0.997 4	3.53	0.986 3
23.02	0.51	1.01	265.57	5.94	0.992 8	4.51	0.996 2
		1.41	276.27		0.989 4	4.17	0.996 0
		1.84	283.71		0.997 4	3.72	0.993 4
		2.23	290.13		0.997 1	3.56	0.998 4
		2.93	298.55		0.994 7	3.19	0.998 2
23.03	1.13	1.00	266.27	5.98	0.995 2	4.68	0.992 5
		1.46	276.32		0.989 6	4.28	0.999 4
		1.86	283.91		0.991 1	3.88	0.999 2
		2.26	289.74		0.994 2	3.67	0.999 9
		2.91	299.17		0.986 4	3.27	0.992 1

续表 2:

$w(\text{CaCl}_2)$ /%	$w(\text{NH}_4\text{Cl})$ /%	$S(\text{H}_3\text{BO}_3)/(\text{g}/100\text{g H}_2\text{O})$	T_0/K	m	R_c	$\gamma/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	R_c
23.01	2.25	1.05	266.2	6.24	0.9987	4.82	0.9912
		1.47	276.6		0.9958	4.46	0.9988
		1.87	285.2		0.9943	4.02	0.9994
		2.31	291.01		0.9998	3.78	0.9946
		3.01	297.73		0.9947	3.32	0.9902
23.03	3.34	1.06	266.87	6.39	0.9987	4.94	0.9959
		1.51	276.64		0.9988	4.59	0.9984
		1.91	284.32		0.9939	4.14	0.9988
		2.32	291.02		0.9975	3.85	0.9885
		3.04	299.01		0.9973	3.36	0.9988
23.04	4.47	1.06	266.35	6.58	0.9967	5.09	0.9982
		1.50	276.29		0.9990	4.76	0.9971
		1.94	282.97		0.9964	4.31	0.9988
		2.38	290.61		0.9961	3.91	0.9877
		3.08	298.78		0.9985	3.42	0.9979

在含有氯化铵的氯化钙溶液中,随着氯化铵质量分数的增加,硼酸的成核级数不断增大,较大质量分数的氯化铵易导致单位时间内产生大量的硼酸晶核,不利于生成晶型较大的晶体;低浓度的氯化铵有利于生成晶型较好、较大的晶体。总体上,氯化铵的加入对硼酸的表现成核级数影响较小。

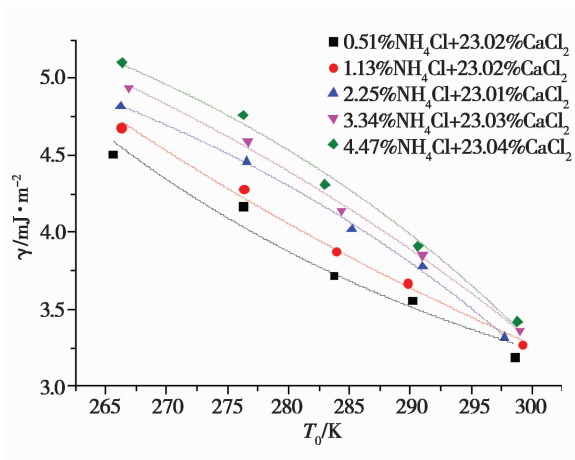


图 7 不同 NH_4Cl 体系中 H_3BO_3 的固-液界面能 γ 与饱和温度 T_0 关系图

Fig. 7 Plots of solid-liquid interfacial energy γ against saturation temperature T_0 for boric acid in various NH_4Cl systems

由图 7 可以看出,氯化钙质量分数一定,相同氯化铵浓度时,随着硼酸浓度的增加, γ 值不断减小。相同硼酸浓度时, γ 值随着氯化铵浓度的增加而增大,但仍比纯氯化钙体系中的值要小。固-液界面能 γ 越小,硼酸粒子越容易嵌入晶胚从而形成晶核,硼酸成核速率增加,介稳区宽度变窄。但当硼酸的饱和温度进一步升高时,氯化铵质量分数的变化对 γ 值的影响不大。可能是因为固-液界面存在于两个凝聚相之间且固-液界面能数值很小^[15],不同质量分数的氯化铵对体系中硼酸的固-液界面能数值大小影响不同,容易引起实验偏差。

4 结 论

本文采用浊度法测量了一定质量分数的 CaCl_2 溶液中的 H_3BO_3 在 253.15 K ~ 303.15 K 温度范围内、不同质量分数的 NH_4Cl 中的溶解度和介稳区宽度;并根据 Nývlt 自洽方程和经典三维成核理论求得 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中 H_3BO_3 的 m 、 γ 值。实验表明, CaCl_2 溶液中, NH_4Cl 对 H_3BO_3 的溶解度影响不大,随着 NH_4Cl

质量分数的增加, NH_4Cl 降低 H_3BO_3 溶解度的能力逐渐减小, 在 NH_4Cl 质量分数超过 3.34% 时, H_3BO_3 溶解度反而有所上升; 在 NH_4Cl 质量分数相同时, 随着 H_3BO_3 质量分数的增加, 溶解温度 T_0 升高, 固-液界面能 γ 减小, H_3BO_3 的成核速率增加, 其介稳区宽度变窄; H_3BO_3 质量分数一定时, NH_4Cl 的存在降低了 H_3BO_3 的介稳区宽度; 随着 NH_4Cl 质量分数的增加, CaCl_2 溶液中 H_3BO_3 的介稳区宽度先变小后变大, 硼酸的介稳区宽度在氯化铵质量分数约为 0.12% ~ 1.13% 之间最小。综上, 油田水中氯化铵质量分数在 0.12% ~ 1.13% 之间时候, 促进硼酸的析出的推动力最大, 但随着蒸发浓缩的进行, 氯化铵的质量分数逐渐变大, 氯化铵作为促进硼酸析出的推动力不断减弱。

参考文献:

- [1] 付建龙, 于升松, 李世金, 等. 柴达木盆地西部第三系油田卤水资源可利用性分析[J]. 盐湖研究, 2005(03): 17-21.
- [2] 崔香梅, 董亚萍, 乃学瑛, 等. 硼在油田卤水蒸发过程中的特殊结晶行为研究[J]. 无机化学学报, 2009, 25(08): 1434-1438.
- [3] 董乃金, 董亚萍, 彭姣玉, 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(3): 29-36.
- [4] 孔凡志, 董亚萍, 孟庆芬, 等. 不同浓度 CaCl_2 溶液中硼酸介稳区性质研究[J]. 盐湖研究, 2011, 19(3): 48-53.
- [5] 孔凡志, 董亚萍, 孟庆芬, 等. 不同浓度 KCl 和 NH_4Cl 溶液中硼酸介稳区性质研究[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(11): 2635-2639.
- [6] 常林, 董亚萍, 孟庆芬, 等. $\text{SrCl}_2 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 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.
- [7] 李丽丽, 董亚萍, 彭姣玉, 等. 硫酸镁对硼酸介稳区性质的影响[J]. 盐湖研究, 2013, 21(1): 38-43.
- [8] P. Sayan, J. Ulrich. Effect of Various Impurities on the Metastable Zone Width of Boric Acid[J]. Cryst. Res. Technol, 2001, 36(4-5): 411-417.
- [9] 中国科学院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法[M]. 第2版. 北京: 科学出版社, 1988: 64-65.
- [10] Dean, J. A. 兰氏化学手册[M]. 第13版. 北京: 科学出版社, 1991: 10-9.
- [11] Sangwal K, Wójcik K. Investigation of metastable zone width of ammonium oxalate aqueous solutions[J]. Crystal Research & Technology, 2010, 44(4): 363-372.
- [12] Sangwal K. Novel Approach to Analyze Metastable Zone Width Determined by the Polythermal Method: Physical Interpretation of Various Parameters[J]. Crystal Growth & Design, 2010, 9(2): 942-950.
- [13] Sangwal K. A novel self-consistent Nyvlt-like equation for metastable zone width determined by the polythermal method[J]. Crystal Research & Technology, 2009, 44(3): 231-247.
- [14] Sangwal K. Some features of metastable zone width of various systems determined by polythermal method[J]. Crysteng-comm, 2010, 13(2): 489-501.
- [15] 周化光. 固/液界面能的分子动力学计算[D]. 西安: 西北工业大学, 2014: 3.

Study on the Metastable Zone Property of Boric Acid in $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$ System

WANG Xing-peng^{1,2,4}, PENG Jiao-Yu^{1,2}, CHEN Jing^{1,2,4}, DONG Ya-ping^{1,2}, LI Wu^{1,3}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 2. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources, Xining, 810008, China; 3. Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining, 810008, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: In order to investigate the effect of NH_4Cl in Nanyishan oilfield brine on the properties of low temperature metastable zone of H_3BO_3 , the effect of different concentration of ammonium chloride on the solubility and metastable zone width of boric acid containing calcium chloride were determined in the temperature ranging from 253.15 K to 303.15 K by turbidity method. The nucleation order m were obtained by Self-consistent Nývlt-like equation theory, the interfacial energy γ were calculated with classical three-dimensional nucleation theory successfully. The experiment results showed that ammonium chloride has little influence on the solubility of boric acid in CaCl_2 solution; The metastable zone width of H_3BO_3 in CaCl_2 solution becomes smaller and then larger with the increasing of NH_4Cl concentration. There is a critical value between ammonium chloride mass fraction of 0.12% ~ 1.13%, in which the metastable zone width of boric acid is the smallest.

Key words: Boric acid; Ammonium chloride; Metastable zone; Nucleation kinetics

封面图片:然乌湖

然乌湖,位于西藏昌都八宿县然乌镇,318国道从湖滨经过,交通方便。其地处喜马拉雅山、念青唐古拉山和横断山脉的对撞断裂上,是雅鲁藏布江支流帕隆藏布的上游,因下游出口附近山体崩坍堵塞河道而形成的堰塞湖,呈马鞍形。湖长约29 km,平均宽度约1 km,平均水深约10 m,面积约20 km²,海拔3 850 m。湖周围高山环绕且多发育有冰川,西南方向是岗日嘎布雪山,南为阿扎贡拉冰川,东北为伯舒拉岭等;山上冰雪融水为该湖主要的补给水源,其次为季节降水。其为外流湖,湖水矿化度60 mg/L、其中常量元素离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 和 Na^{+} 等含量依次为17.5 mg/L、5.3 mg/L、1.5 mg/L 和1.1 mg/L, pH 8.75,属弱碱性淡水湖。

(中国科学院青海盐湖研究所 凌智永)