

NaCl 对 H_3BO_3 溶解度、介稳区宽度及成核动力学的影响

董乃金^{1,2}, 董亚萍¹, 彭姣玉^{1,2}, 王立平^{1,2}

(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:采用浊度法测定了 261.15 K ~ 295.15 K 范围内 H_3BO_3 在 NaCl 溶液中的溶解度和介稳区宽度, 并根据范特霍夫方程计算了 H_3BO_3 在水中的溶解焓和溶解熵; 通过 Nývlt 自洽方程理论和经典三维成核理论探讨了 H_3BO_3 的成核动力学, 获得了相关的成核参数。实验结果表明, NaCl 对 H_3BO_3 的溶解度影响很小; 随着 NaCl 浓度的增大, H_3BO_3 的介稳区宽度逐渐变大, 随着饱和温度的升高, 其介稳区宽度逐渐变小。

关键词:硼酸;氯化钠;溶解度;介稳区;成核动力学

中图分类号:0645.5

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2015)03-0029-08

1 前言

1.1 简介

H_3BO_3 是一种重要的多功能无机化工原料, 广泛应用于陶瓷、消毒剂、肥皂、医药、助熔剂和国防工业中^[1]。青海省柴达木盆地西部南翼山油田水中含丰富的硼资源, 具有极大的开发利用价值^[2-3]。

南翼山油田水中硼的结晶行为与高镁盐卤体系中硼的行为明显不同, 在油田水的蒸发过程中硼以 H_3BO_3 的形式分散析出, 没有发现除 H_3BO_3 外的其它硼酸盐析出^[4]。针对油田水中硼的结晶行为, 结合油田水组成特点, 近年来相关研究人员对 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 等离子对 H_3BO_3 介稳区的影响开展了一系列研究^[5-8]。

油田水蒸发过程中的第一阶段是 NaCl 结晶段, 已有文献^[5]对 293.15 K ~ 333.15 K 温度范围内 $NaCl - H_3BO_3 - H_2O$ 体系中 H_3BO_3 的介

稳区进行了研究。考虑到南翼山现场年平均气温为 276 K 左右, 因此研究低温下 H_3BO_3 的结晶行为能够更好地与现场蒸发过程中的现象结合起来。本文采用浊度法测定了 261.15 K ~ 295.15 K 温度范围内 H_3BO_3 在 NaCl 溶液中的溶解度和介稳区宽度, 对油田卤水体系中 H_3BO_3 结晶动力学数据进行进一步补充完善。

1.2 介稳区理论方法

介稳区宽度是指体系的溶解度曲线与超溶解度(物质自发成核的极限过饱和点)曲线之间的距离^[9]。对于介稳区宽度理论, 经典的 Nývlt 方程, $\lg \Delta T_{max} = k + \frac{1}{m} \lg R$ ^[10] 中的成核常数 k 和表观成核级数 m 没有具体的物理意义^[11]。2009 年, 波兰的 Sangwal 提出了两种新的理论, Nývlt 自洽方程理论和经典三维成核理论(CNT)^[11-14]。

Nývlt 自洽方程理论 基于溶液中溶质成核速率 J 与过饱和度 Δc_{max} 及降温速率 R 有关,

收稿日期:2014-12-29;修回日期:2015-03-09

基金项目:国家自然科学基金项目(41273032, 41472078); 青海省科技厅项目(2013-Z-705); 青海盐湖研究所青年引导基金(Y360151030)“NaCl 对 H_3BO_3 溶解度、介稳区宽度及成核动力学的影响”资助

作者简介:董乃金(1988-),男,硕士研究生,主要研究方向为结晶动力学。

通信作者:董亚萍。Email:dyp811@126.com。

对于最大过冷比($\Delta T_{\max}/T_0$)与降温速率 R 的关系可用下式表示,

$$\frac{\Delta T_{\max}}{T_0} = \left(\frac{f}{K T_0} \right)^{1/m} \left(\frac{\Delta H_s}{R_G T_{\lim}} \right)^{(1-m)/m} R^{1/m}。 \quad (1)$$

其中 m 是表观成核级数; K 是与 J 有相同单位的成核常数(单位:核的数目 $m^{-3} \cdot h^{-1}$); R_G 是气体常数; f 是可由溶质浓度计算的常数(单位:核的数目 m^{-3}); T_{\lim} 是在一定降温速率下首次检测到晶核时的温度; T_0 是溶液的饱和温度; ΔH_s 是溶质的溶解焓,可根据溶解度数据由范特霍夫方程得到,

$$\ln c^* = - \frac{\Delta H_s}{R_G T_0} + \frac{\Delta S_s}{R_G}。 \quad (2)$$

c^* 是溶质的摩尔分数, ΔS_s 是溶质的溶解熵。

对公式(1)两边分别取对数,可得,

$$\begin{aligned} \ln(\Delta T_{\max}/T_0) &= \Phi' - \beta \ln T_0 + \beta \ln R \\ &= \Phi + \beta \ln R。 \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $\beta = 1/m$; $\Phi = \Phi' - \beta \ln T_0$; (4)

$$\Phi' = \frac{1-m}{m} \ln \left(\frac{\Delta H_s}{R_G T_{\lim}} \right) + \frac{1}{m} \ln \left(\frac{f}{K} \right)。 \quad (5)$$

从公式(3)可见 $\ln(\Delta T_{\max}/T_0)$ 与 $\ln R$ 呈线性关系,因此根据直线的斜率 β 和截距 Φ 可以分别得到成核级数 m 和成核常数 K 。

经典三维成核理论(CNT) 三维成核理论中成核速率 J 与过饱和度 $\ln S_{\max}$ 之间的关系表示为,

$$J = A \exp[-B/\ln(S_{\max})^2]。 \quad (6)$$

$$\text{其中, } B = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\gamma \Omega^3}{k_B T_{\lim}} \right)^3; \quad (7)$$

A 是与成核动力学有关的常数(单位:核的数目

$m^{-3} \cdot h^{-1}$); γ 是有效固—液界面能; k_B 是玻尔兹曼常数; Ω 是分子体积。

根据成核速率 J 的推导,可得 $(T_0/\Delta T_{\max})^2$ 和 $\ln R$ 的关系,

$$\begin{aligned} (T_0/\Delta T_{\max})^2 &= F - F_1 \ln R \\ &= F(1 - Z \ln R)。 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\text{其中, } F = \frac{1}{ZB} \left(\frac{\Delta H_s}{R_G T_{\lim}} \right)^2; \quad (9)$$

$$Z = \frac{F_1}{F} = \ln \left(\frac{f}{A T_0} \frac{\Delta H_s}{R_G T_{\lim}} \right)。 \quad (10)$$

由公式(8)可见 $(T_0/\Delta T_{\max})^2$ 与 $\ln R$ 呈线性关系,由直线的斜率 F_1 和截距 F 根据公式(7)、(9)、(10)可分别求出固—液界面能 γ 和常数 A 。

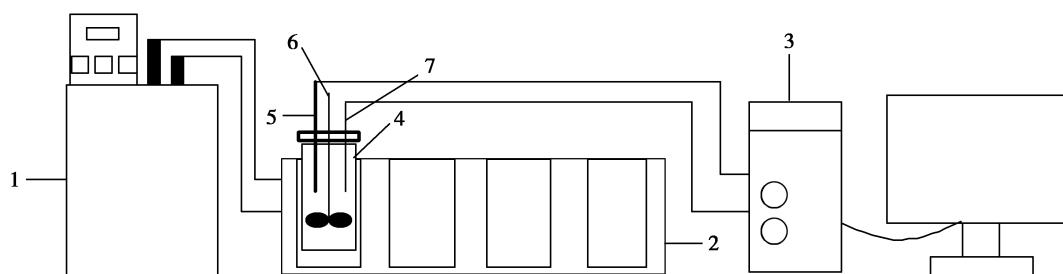
2 实验部分

2.1 试剂与仪器

H_3BO_3 (AR,天津市永大化学试剂有限公司),二次重结晶;NaCl(基准试剂,天津市永大化学试剂开发中心),550°C恒重;超纯水(电阻率18.25 MΩ·cm),0.22 μm微滤膜过滤;NaOH(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司);Hg(NO₃)₂(AR,姜堰市环球试剂厂);甘露醇(AR,天津市永大化学试剂有限公司)。

Crystal SCAN PB4 四通道平行结晶筛选系统(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 cm³,内径42.9 mm)。

实验仪器及装置如图1所示。



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

图1 溶解度和介稳区测定装置图

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

该装置主要由温度控制系统、结晶系统、搅拌系统、温度及浊度测量系统、程序控制系统组成。采用红外激光浊度探头测定晶核的形成,温度探头检测温度,在线监测并实时显示参数曲线。

2.2 硼酸介稳区宽度的测定

将准确称重的75 g晶浆(准确称重的H₃BO₃和NaCl混合后再加入一定质量的水,使其总质量为75 g)置于结晶器中,恒定电磁搅拌速率为300 r/min,对溶液进行升温,使H₃BO₃和NaCl完全溶解,溶液变澄清,此时浊度曲线为一平直的直线,表明晶粒完全溶解。温度继续升高5 K,平衡10 min,然后以速率R降温,当浊度开始急剧上升时,表明H₃BO₃晶体开始结晶析出,此时所对应的温度即为此降温速率下的结晶温度点T_{lim};继续降温5 K,平衡10 min,然后以速率R升温,随温度升高浊度值逐渐降低,当浊度值降至基线时所对应的温度即为此速率下的溶解温度点T_s。以51 K/h、42 K/h、30 K/h、21 K/h、12 K/h 5个速率分别重复上述实验步骤,得到不同速率下的结晶温度点T_{lim}和溶解温度点T_s。

在本实验中,将所得的5个溶解温度点T_{s1}、T_{s2}、T_{s3}、T_{s4}和T_{s5}对5个升温速率作图,曲线外推至升温速率为零,此时所得的温度点即为该浓度下的饱和温度T₀^[15]。饱和温度与不同速率下的结晶温度的差值为相应速率下的介稳区宽度,即 $\Delta T_{\max} = T_0 - T_{\lim}$ 。

2.3 分析方法

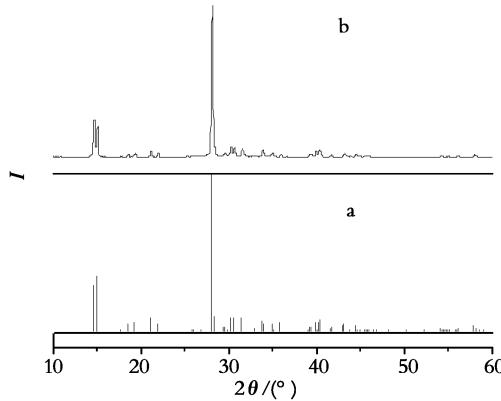
硼含量的测定采用甘露醇法^[16],以甲基红和酚酞为指示剂,用标准NaOH溶液滴定。NaCl含量测定采用Hg(NO₃)₂容量法测Cl⁻,以二苯偶氮碳酰肼—溴酚蓝为混合指示剂,用标准Hg(NO₃)₂溶液滴定^[17]。

3 结果与讨论

3.1 结晶固相组分鉴定

对降温过程中析出的固相进行XRD分析,

图2b为19.99% NaCl-2.12% H₃BO₃-H₂O体系降温过程中析出固相的XRD谱图,图2a为H₃BO₃标准谱图(PDF No. 01-071-3790),证实实验过程中析出的固相为H₃BO₃。其它浓度的溶液降温析出的固相经XRD鉴定均为H₃BO₃,在此不再予以列出。



a) H₃BO₃ 标准谱图 (PDF No. 01 - 071 - 3790);
b) 体系析出固相谱图

图2 19.99% NaCl-2.12% H₃BO₃-H₂O 体系析出固相 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of solid crystallized from 19.99% NaCl-2.12% H₃BO₃-H₂O system

a) The standard pattern(PDF No. 01 - 071 - 3790) of boric acid; b) Pattern of solid crystallized from the system

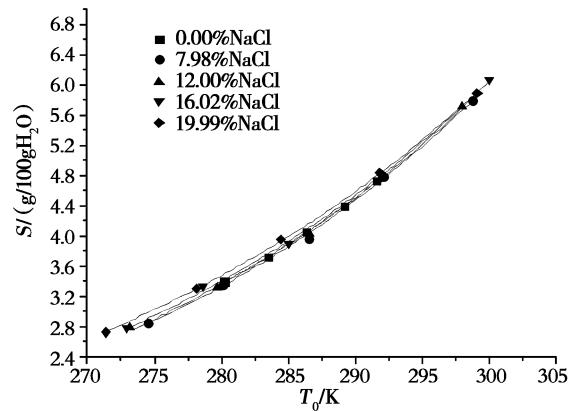


图3 NaCl-H₃BO₃-H₂O 体系中 H₃BO₃ 的溶解度曲线

Fig. 3 Solubility curve of boric acid in NaCl-H₃BO₃-H₂O system

3.2 氯化钠对硼酸溶解度的影响

图3所示为不同浓度NaCl体系中H₃BO₃

的溶解度。从图中可以看出,随NaCl浓度的增大, H_3BO_3 溶解度稍微变大,低温下这种影响相对更明显,随着温度的升高,NaCl对 H_3BO_3 溶解度的影响减小,总体上NaCl对 H_3BO_3 的溶解度影响较小。

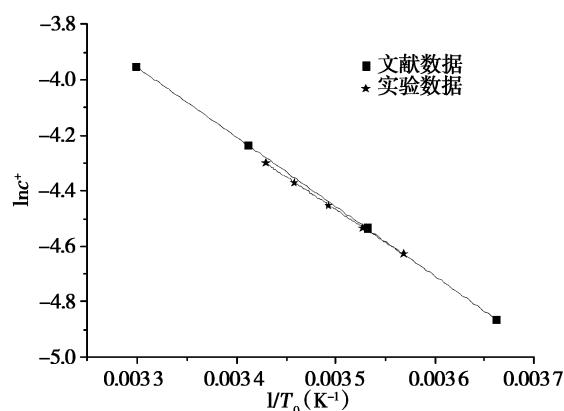


图4 H_3BO_3 摩尔分数与饱和温度的范特霍夫关系图
Fig. 4 Van't Hoff plot of logarithm mole fraction of boric acid on saturated temperature

根据 H_3BO_3 在纯水中的溶解度数据,以溶质摩尔分数的对数 $\ln c^*$ 对溶液饱和温度的倒数 $1/T_0$ 作图(见图4),从图4得到直线的斜率和截距,通过公式(2)根据直线的斜率和截距可得水溶液中 H_3BO_3 的溶解焓 ΔH_s 和溶解熵

ΔS_s ,结果见表1。由表1可知 ΔH_s 的实验值与文献值吻合较好, ΔS_s 的差距可能是由于实验值所选温度范围较窄,导致延长直线所得截距产生误差所致。

表1 H_3BO_3 的溶解焓和溶解熵

Table 1 The dissolutionenthalpy and entropy values of boric acid

数据	ΔH_s $/(KJ \cdot mol^{-1})$	ΔS_s $/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	R_c
文献值 ^[18]	20.87	35.99	0.998 4
实验值	19.59	31.43	0.990 7

3.3 氯化钠对硼酸介稳区宽度的影响

表2是实验得到的 H_3BO_3 在不同NaCl- H_3BO_3 - H_2O 体系中的介稳区宽度数据。由表2可知,在 H_3BO_3 浓度相同的条件下,随着NaCl浓度的增大, H_3BO_3 介稳区宽度逐渐变大;在NaCl浓度相同时,随着 H_3BO_3 浓度的增大,其介稳区宽度逐渐变小。这是因为 H_3BO_3 溶解度越大,饱和温度也越高,溶质分子的热运动加剧,分子间的距离缩短,从而使分子碰撞的几率增加,导致介稳区宽度变小。

表2 NaCl- H_3BO_3 - H_2O 体系中 H_3BO_3 的介稳区宽度数据

Table 2 Metastable zone width values of boric acid in NaCl- H_3BO_3 - H_2O system

NaCl浓度/%															
7.98				12.00				16.02				19.99			
H_3BO_3	T_0	R	ΔT_{\max}	H_3BO_3	T_0	R	ΔT_{\max}	H_3BO_3	T_0	R	ΔT_{\max}	H_3BO_3	T_0	R	ΔT_{\max}
	51	7.15			50	8.17			51	8.82			52	9.70	
	42	6.95			43	7.87			41	8.40			44	9.29	
2.85	274.50	30	6.74	2.78	273.13	30	7.52	2.78	272.97	30	7.96	2.72	271.35	31	8.85
	21	6.40			21	7.11			21	7.62			21	8.43	
	12	6.07			12	6.66			12	7.09			12	7.86	
	51	6.57			51	7.22			49	7.74			52	8.64	
	42	6.38			42	7.12			42	7.51			44	8.47	
3.36	280.12	30	6.17	3.31	279.73	30	6.74	3.32	278.60	31	7.25	3.29	278.15	30	7.88
	21	5.87			21	6.48			22	6.85			21	7.60	
	12	5.44			12	5.99			12	6.37			13	7.02	

续表2:

				NaCl浓度/%												
7.98				12.00				16.02				19.99				
H ₃ BO ₃	T ₀	R	ΔT _{max}	H ₃ BO ₃	T ₀	R	ΔT _{max}	H ₃ BO ₃	T ₀	R	ΔT _{max}	H ₃ BO ₃	T ₀	R	ΔT _{max}	
	51	5.88			51	6.33			51	6.99				51	7.66	
	42	5.70			42	6.08			42	6.71				42	7.33	
3.97	286.53	30	5.28	4.03	286.58	30	5.74	3.90	285.04	30	6.38	3.95	284.47	30	6.97	
	21	4.92			21	5.42			21	6.00				21	6.51	
	12	4.53			12	5.00			12	5.59				12	6.07	
	51	5.08			51	5.45			51	6.20				51	6.73	
	42	4.87			42	5.27			42	5.95				42	6.43	
4.78	292.07	30	4.57	4.77	291.90	30	4.99	4.74	291.82	30	5.55	4.84	291.83	30	6.17	
	21	4.37			21	4.72			21	5.23				21	5.79	
	12	4.00			12	4.30			12	4.77				12	5.40	
	51	4.46			51	4.84			51	4.96				51	5.83	
	42	4.37			42	4.70			42	4.75				42	5.64	
5.80	298.75	30	4.17	5.71	298.02	30	4.40	6.07	299.97	30	4.56	5.89	299.09	30	5.26	
	21	3.88			21	4.19			21	4.39				21	5.00	
	12	3.60			12	3.87			12	4.01				12	4.61	

注:H₃BO₃(g/100g H₂O);T₀(K);R(K·h⁻¹);ΔT_{max}(K)

3.4 硼酸成核动力学

根据表2中的数据,以 $\ln(\Delta T_{\max}/T_0)$ 对 $\ln R$ 作图(见图5),获得相应于公式(3)的直线;以 $(T_0/\Delta T_{\max})^2$ 对 $\ln R$ 作图(见图6),获得相应于公式(8)的直线。通过直线的斜率和截距可分

别获得参数m、K和γ、A,其值列于表3和表4;图5和图6是7.98% NaCl和19.99% NaCl体系的相关直线,12.00% NaCl和16.02% NaCl体系的直线与所列体系趋势一致,在此不再予以列出。

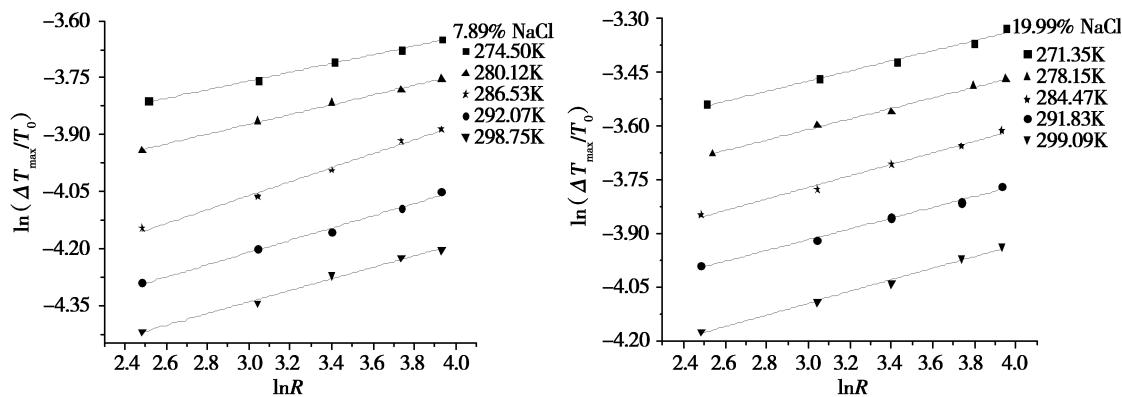
图5 7.98% NaCl和19.99% NaCl体系中H₃BO₃的 $\ln(\Delta T_{\max}/T_0)$ 和 $\ln R$ 关系图Fig. 5 Plots of $\ln(\Delta T_{\max}/T_0)$ against $\ln R$ for boric acid in 7.98% NaCl and 19.99% NaCl system

表3 NaCl-H₃BO₃-H₂O体系中H₃BO₃的m与K的值Table 3 The values of m and K for boric acid in NaCl-H₃BO₃-H₂O system

NaCl浓度 /%	H ₃ BO ₃ /(g/100g H ₂ O)	T ₀ /K	m	K/(×10 ³² m ⁻³ ·h ⁻¹)	R _c
7.98	2.85	274.50	8.62	1.32	0.994 5
	3.36	280.12	7.75	1.10	0.996 5
	3.97	286.53	5.43	0.08	0.990 3
	4.78	292.07	6.17	1.01	0.991 5
	5.80	298.75	6.54	6.87	0.991 4
12.00	2.78	273.13	7.14	0.06	0.988 5
	3.31	279.73	7.63	0.44	0.994 2
	4.03	286.58	6.17	0.18	0.995 2
	4.77	291.90	6.13	0.59	0.999 7
	5.71	298.02	6.45	3.58	0.993 8
16.02	2.78	272.97	6.67	0.02	0.985 6
	3.32	278.60	7.14	0.13	0.994 7
	3.90	285.04	6.49	0.15	0.991 9
	4.74	291.82	5.56	0.10	0.995 2
	6.07	299.97	7.14	14.82	0.988 3
19.99	2.72	271.35	7.09	0.02	0.986 0
	3.29	278.15	6.85	0.04	0.992 6
	3.95	284.47	6.25	0.07	0.988 6
	4.84	291.83	6.67	0.48	0.989 2
	5.89	299.09	6.13	0.72	0.991 7

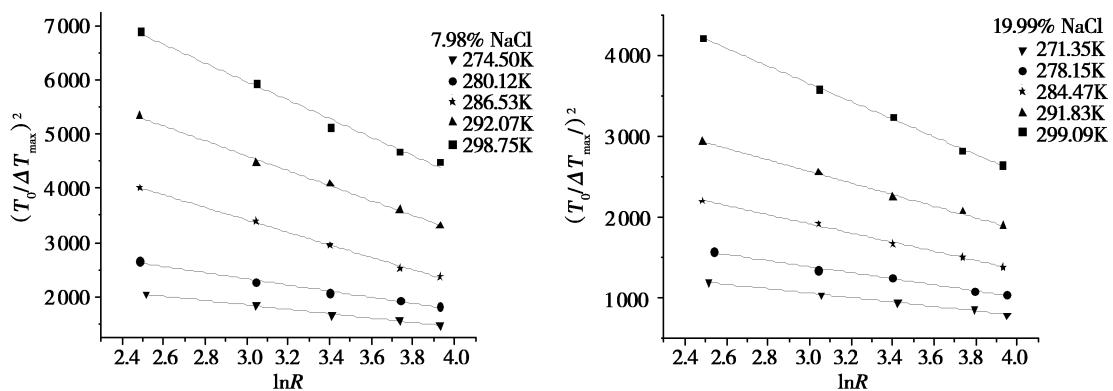
图6 7.98% NaCl和19.99% NaCl体系中H₃BO₃的(T₀/ΔT_{max})²和lnR关系图Fig. 6 Plots of (T₀/ΔT_{max})² against lnR for boric acid in 7.98% NaCl and 19.99% NaCl system

表4 NaCl-H₃BO₃-H₂O体系中H₃BO₃的A与γ的值
Table 4 The values of A and γ for boric acid in NaCl-H₃BO₃-H₂O system

NaCl浓度 /%	H ₃ BO ₃ /(g/100g H ₂ O)	T ₀ /K	A/(×10 ²⁴ m ⁻³ ·h ⁻¹)	γ/(mJ·m ⁻²)	R _c
7.98	2.85	274.50	6.98	4.80	0.995 3
	3.36	280.12	7.77	4.50	0.988 2
	3.97	286.53	8.46	3.59	0.997 4
	4.78	292.07	9.83	3.40	0.996 2
	5.80	298.75	11.29	3.19	0.986 8
	2.78	273.13	6.41	5.02	0.995 4
12.00	3.31	279.73	7.24	4.73	0.988 3
	4.03	286.58	8.19	3.93	0.999 7
	4.77	291.90	9.25	3.53	0.993 0
	5.71	298.02	10.54	3.30	0.998 3
	2.78	272.97	6.03	5.09	0.995 7
	3.32	278.60	6.89	4.79	0.995 1
16.02	3.90	285.04	7.61	4.26	0.998 5
	4.74	291.82	8.63	3.66	0.999 1
	6.07	299.97	10.50	3.45	0.982 3
	2.72	271.35	5.56	5.44	0.994 6
	3.29	278.15	6.32	4.95	0.991 1
	19.99	284.47	7.12	4.35	0.996 5
	4.84	291.83	8.24	4.07	0.995 3
	5.89	299.09	9.37	3.56	0.998 5

由表3可见,在同一NaCl浓度下H₃BO₃成核级数m受温度影响不大,而K随饱和温度T₀的增大有变大的趋势;不同浓度NaCl对m的影响比较小,而随NaCl浓度增大K变小。表4显示在同一NaCl浓度下A随温度增大而增大,固—液界面能γ随温度增大而减小;随着NaCl浓度的增大,A逐渐减小而γ变大。

根据公式(6)可得,成核速率J与固—液界面能γ有如下关系^[12],

$$J = A \exp \left[-\frac{16\pi}{3} \left(\frac{\gamma \Omega^{2/3}}{k_B T_{\lim}} \right)^3 \times \left(\frac{R_c T_{\lim}}{\Delta H_s} \right)^2 \times \left(\frac{T_0}{\Delta T_{max}} \right)^2 \right] \quad (11)$$

由式(11)可知J与γ是负相关,即固—液界面能γ越小,成核速率J越大。这可能是因为γ越小,溶质粒子更容易越过成核能垒嵌入晶胚,从而使晶胚长大为晶核,导致成核速率变大。图7为不同浓度NaCl体系中H₃BO₃成核过程中的γ随饱和温度的变化。由图7可见,

在NaCl浓度相同的条件下,随溶液饱和温度的增大H₃BO₃的γ减小,即成核速率J变大,相对应介稳区宽度变窄;而随NaCl浓度的增大,其γ值逐渐变大,导致成核速率J变小,从而使介稳区宽度随NaCl浓度增大而变宽。

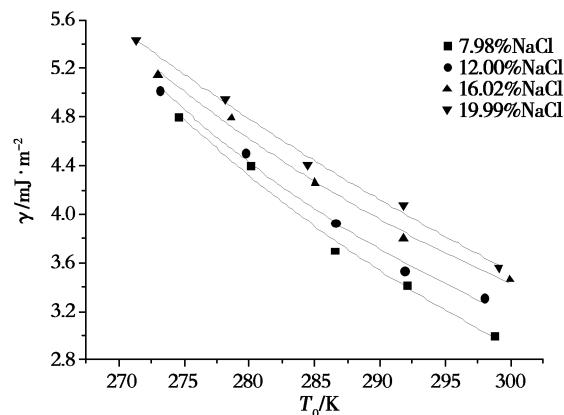


图7 不同NaCl体系中H₃BO₃的固—液界面能γ与饱和温度T₀关系图

Fig. 7 Plots of solid-liquid interfacial energy γ against saturation temperature T₀ for boric acid in various NaCl systems

4 结 论

本文研究了 261.15 K ~ 295.15 K 温度范围内 NaCl 对 H_3BO_3 溶解度和介稳区宽度的影响,并通过自洽方程理论和三维成核理论探讨了 H_3BO_3 的成核动力学。实验结果表明,在所研究温度范围内 NaCl 浓度的增大使 H_3BO_3 溶解度稍微变大,并且温度越低影响相对越明显,但总体 NaCl 对 H_3BO_3 的溶解度影响很小;随着 NaCl 浓度的增大, H_3BO_3 的介稳区宽度逐渐变大,说明 NaCl 的存在不利于 H_3BO_3 的析出;在 NaCl 浓度相同的条件下,随着 H_3BO_3 浓度的增大,其介稳区宽度逐渐变小。通过两个理论获得了相关的成核参数,根据固一液界面能 γ 随饱和温度 T_0 的增大而减小及随 NaCl 浓度的增大而增大的现象,解释了 H_3BO_3 介稳区宽度的相关变化。在 NaCl 浓度相同的条件下,随溶液饱和温度的增大, H_3BO_3 的 γ 减小,即成核速率 J 变大,相对应介稳区宽度变窄;而随 NaCl 浓度的增大,其 γ 值逐渐变大,导致成核速率 J 变小,从而使介稳区宽度随 NaCl 浓度增大而变宽。

根据实验测得的 H_3BO_3 在纯水中的溶解度数据,计算得出了 H_3BO_3 的溶解焓和溶解熵,其结果与通过文献值计算得出的数据吻合。

参 考 文 献:

- [1] 李武,董亚萍,宋彭生,等.盐湖卤水资源开发利用 [M].北京:化学工业出版社,2012:136.
- [2] 郑绵平.论中国盐湖[J].矿床地质,2001,20(2):181~189.
- [3] 李武,董亚萍,宋彭生,等.盐湖卤水资源开发利用 [M].北京:化学工业出版社,2012:225~226.
- [4] 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(8):1434~1438.
- [5] 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,2010,68(17):1699~1706.
- [6] 常林,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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 丁绪淮,谈道.工业结晶[M].北京:化学工业出版社,1985:11~13.
- [10] Nyvlt J. Kinetics of nucleation in solution[J]. Journal of Crystal Growth,1968,(3,4):377~383.
- [11] Sangwal K, Wojcik K. Investigation of metastable zone width of ammonium oxalate aqueous solutions[J]. Crystal Research and Technology,2009,44(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 and Design,2009,9(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 and Technology,2009,44(3):231~247.
- [14] Sangwal K. Some features of metastable zone width of various systems determined by polythermal method[J]. Cryst Eng Comm,2011,13:489~501.
- [15] 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.
- [16] Zhang A Y, Yao Y, Li L T, et al. Isopiestic determination of the osmotic coefficients and Pitzer model representation for $Li_2B_4O_7$ (aq) at $T = 298.15\text{ K}$ [J]. Journal of Chemical Thermodynamics,2005,37(2):101~109.
- [17] 中国科学院青海盐湖研究所.卤水和盐的分析方法[M].第2版.北京:科学出版社,1988:64~65.
- [18] Dean J A. 兰氏化学手册[M].第13版.北京:科学出版社,1991.

(下转第 51 页)

Study on Enrichment of Low Grade Boron Ore in Da Qaidam

LI Wu, LIANG Jian, YANG Bo, PENG Jiao-yu, MENG Qing-fen, HUANG Pei-jing,
KONG Fan-zhi, DONG Ya-ping

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

Abstract: Da Qaidam Salt Lake is a typical sulfate salt subtype salt lakes with abundant Boron and Lithium in Qinghai-Tibet Plateau. Nine kinds of borate minerals have been discovered in Da Qaidam Salt Lakes, coexisted with several carbonates, sulfate salts, halite and ooze. The feature of the boron deposit makes the grade of this kind of borate minerals low and difficult to utilize. Based on the analysis to the component of boron ore and associated ores in this area, Hydraulic Vortex Flow Method was used to separate the gypsum and carbonate according to the difference of physical properties, and the boron ore of higher grade with impurities of carbonate or sulfate salts were obtained respectively for further processing. This method can reduce the consumption of decomposition agent during the further processing, and provides a new utilization route for this kind of boron resource with low grade.

Key words: Da Qaidam; Low-grade borates; Hydrocyclone separation; Carbortes; Sulfate salts

(上接第 36 页)

The Effect of Sodium Chloride on the Solubility, Metastable Zone Width and Nucleation Kinetics of Boric Acid

DONG Nai-jin^{1,2}, DONG Ya-ping¹, PENG Jiao-yu^{1,2}, WANG Li-ping^{1,2}

(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 solutions containing sodium chloride were determined in the temperature ranging from 261.15 K to 295.15 K by turbidity method. At the same time the dissolution enthalpy and entropy of boric acid in aqueous solution were calculated by van't Hoff equation. The self-consistent Nyvlt-like equation and the novel equation based on classical three-dimensional nucleation theory were used to explain the nucleation kinetics of boric acid and the relevant parameters were obtained. The experimental results showed that sodium chloride has little influence on the solubility of boric acid. The metastable zone width of boric acid becomes wider with increasing the concentration of sodium chloride whereas decreases with improvement of the saturation temperature.

Key words: Boric acid; Sodium chloride; Solubility; Metastable zone; Nucleation kinetics