

研究简报

盐 卤 硼 酸 盐 化 学

Ⅶ. 盐卤在天然冷冻析盐过程中硼酸盐的行为

高世扬 刘化国 牟振基

(中国科学院盐湖研究所, 西宁)

某硼酸盐盐湖卤水经日晒蒸发到不同析盐阶段, 分别取泻盐和钾盐饱和卤水在实验盐田中储存越冬。前者在天然冷冻析出泻盐之后, 当卤水中硼含量达到1.69% MgB_4O_7 , 温度为 -21°C 时开始结晶析出 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 。对于后者, 当硼含量为2.43% MgB_4O_7 , 温度为 -17°C 时开始结晶析出 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 。

关键词: 盐卤 天然冷冻 硼酸盐

某新类型硼酸盐盐湖位于青藏高原, 年平均气温约为 0°C , 冬季最低气温可达 -30°C 。湖区已找到九种硼酸盐^[1]。卤水中含钠、钾和镁的氯化物、硫酸盐和硼酸盐。我们在对该盐湖卤水天然蒸发浓缩过程中硼酸盐的行为^[2]进行研究, 在对含硼氯化镁共饱和卤水进行冷冻实验^[3]的同时, 对不同浓缩卤水在天然冷冻析盐过程中硼酸盐的行为进行了考察。

一、盐卤天然冷冻实验步骤

首先将某盐湖卤水泵入蒸发池中, 经日晒蒸发到不同浓缩析盐阶段。入冬前, 分别把硫酸镁饱和卤水和钾盐饱和卤水转入面积为40平方米的实验盐池中, 储水深度40公分。从9月底开始到第二年1月底进行天然冷冻, 每隔一定时间或者当卤水冷冻析出新的固相时取卤水样按文献[4]方法进行分析。注意观测并记录析出固相, 尤其是硼酸盐固相开始结晶析出的条件。

二、硫酸镁饱和卤水天然冷冻实验结果

从表1中所列结果可见, 硫酸镁浓缩卤水在湖区储存越冬过程中有两个多月的时间卤水温度在 -10°C 以下, 最低达 -21.5°C 。图1中所示冷冻析盐过程与 Na^+ 、 K^+ 、 $\text{Mg}^{++}/\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{--}-\text{H}_2\text{O}$ 五元体系相图^[5,6]预示结果基本上相符合。卤水温度从 17.6°C 降到 2.4°C 时析出 $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 从 2.4°C 到 -19.7°C 期间析出 $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$ 。由于大量泻盐结晶析出, 使卤水中 MgCl_2 和 MgB_4O_7 含量进一步提高。当卤水中硼含量达到1.69% MgB_4O_7 , 卤水温度降低到 -19.7°C 时开始析出 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ^[3]。

表 1 硫酸镁饱和卤水天然冷冻实验结果
Table 1 Results of Natural Cooling of MgSO_4 -Saturated Brine

No.	liquid phase										solid phase
	tempera- ture (°C)	density (g/cm ³)/°C	chemical composition					phase diagram index			
			NaCl (%)	KCl (%)	MgCl ₂ (%)	MgSO ₄ (%)	MgB ₂ O ₇ (%)	2K ⁺ (%)	Mg ⁺⁺ (%)	SO ₄ ⁼ (%)	
1	17.6	1.287/7.6	6.98	3.38	12.68	7.15	1.01	8.3	70.1	21.6	NaCl + MgSO ₄ ·7H ₂ O
2	8.3	1.295/8	3.38	3.82	14.20	6.77	1.15	8.9	71.5	19.6	NaCl + MgSO ₄ ·7H ₂ O
3	2.4	1.295/2.4	4.85	3.83	16.15	5.40	1.28	9.0	75.2	15.8	NaCl + MgSO ₄ ·7H ₂ O + KCl
4	0.2	1.291/0.2	4.60	3.83	16.85	5.78	1.34	9.2	77.1	13.7	NaCl + MgSO ₄ ·7H ₂ O + KCl
5	4.2	1.293/4	4.21	3.55	17.52	4.63	1.41	8.4	78.1	13.5	NaCl + MgSO ₄ ·7H ₂ O + KCl
6	-0.4	1.295/-0.4	3.70	3.28	18.43	4.24	1.45	7.7	80.0	12.3	NaCl + MgSO ₄ ·7H ₂ O + KCl
7	-4.2	1.291/-4	3.48	3.28	18.92	3.85	1.48	7.7	81.0	11.3	NaCl + MgSO ₄ ·7H ₂ O + KCl
8	-2.0	1.290/-2	3.34	3.01	19.57	3.34	1.54	7.2	82.9	9.9	NaCl + MgSO ₄ ·7H ₂ O + KCl
9	-6.8	1.291/-7	3.19	2.63	20.23	3.06	1.60	6.3	84.7	9.0	NaCl + MgSO ₄ ·7H ₂ O + KCl
10	-10.5	1.289/-10	2.94	2.40	20.59	2.78	1.63	5.8	85.9	8.3	NaCl + MgSO ₄ ·7H ₂ O + KCl
11	-12.2	1.285/-12	2.94	2.33	20.77	2.53	1.65	5.4	86.9	7.7	NaCl + MgSO ₄ ·7H ₂ O + KCl
12	-15.0	1.285/-15	2.83	2.12	21.05	2.27	1.66	5.2	87.9	6.9	NaCl + MgSO ₄ ·7H ₂ O + KCl
13	-16.7	1.285/-17	2.78	2.07	21.07	2.20	1.66	5.1	88.2	6.7	NaCl + MgSO ₄ ·7H ₂ O + KCl
14	-19.7	1.283/-20	2.66	1.92	21.40	1.97	1.69	4.8	89.2	6.0	NaCl + MgSO ₄ ·7H ₂ O + MgO·3B ₂ O ₃ ·7.5H ₂ O
15	-21.5	1.276/-22	2.92	1.62	21.29	1.70	1.63	4.1	90.5	5.4	NaCl + MgSO ₄ ·7H ₂ O + MgCl ₂ · KCl·6H ₂ O + MgO·3B ₂ O ₃ ·7.5H ₂ O
16	-15.9	1.279/-16	2.74	1.79	21.52	1.76	1.62	4.5	90.0	5.5	NaCl + MgSO ₄ ·7H ₂ O + MgCl ₂ · KCl·6H ₂ O + MgO·3B ₂ O ₃ ·7.5H ₂ O
17	-15.0	1.280/-15	2.85	1.85	21.60	1.74	1.63	4.6	90.0	5.4	NaCl + MgSO ₄ ·7H ₂ O + MgCl ₂ · KCl·6H ₂ O + MgO·3B ₂ O ₃ ·7.5H ₂ O

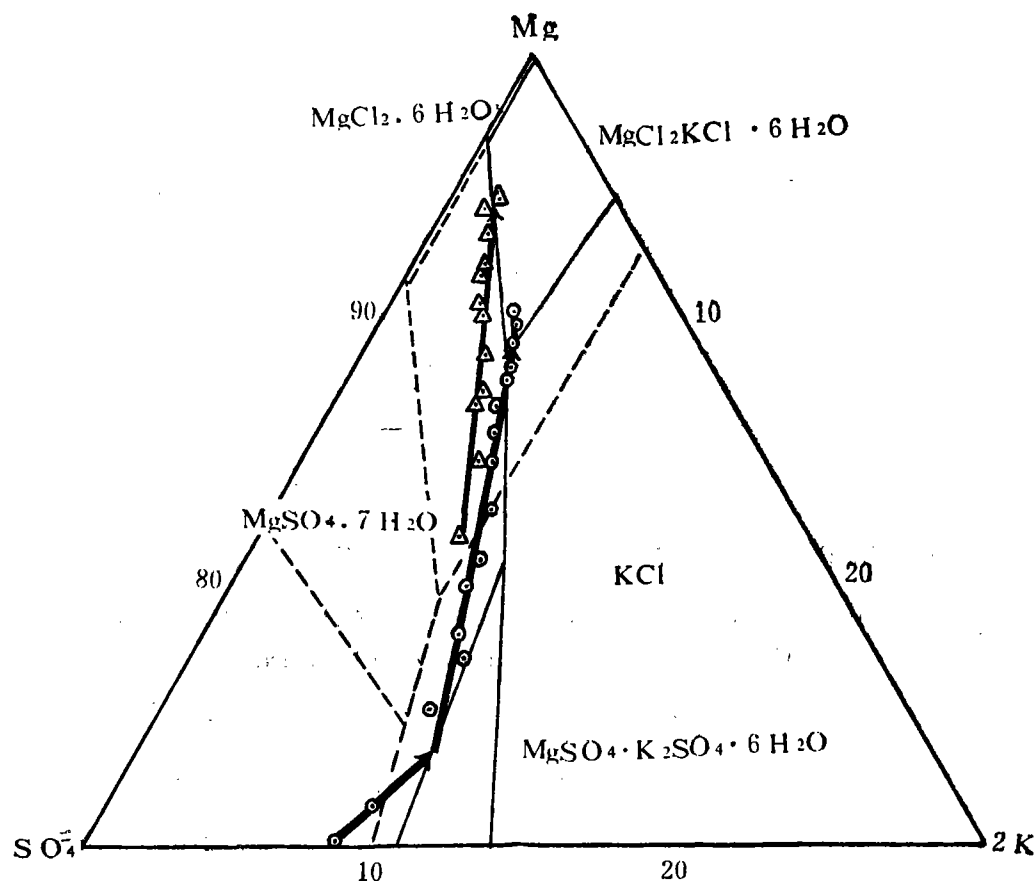


图1 不同浓缩卤水天然冷冻结晶路线

Fig.1 Crystallization path of different concentrated brine

--- metastable phase diagram at 25°C

—— equilibrium solubility phase diagram at 0°C⁽⁶⁾⊙ MgSO₄-saturated brine

△ potassium salt-saturated brine

三、钾盐饱和卤水天然冷冻实验结果

表2中所列结果表明,钾盐浓缩卤水在湖区储存越冬冷冻的第一阶段(卤水温度从6.7℃降低到3℃)结晶析出 $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$,从3℃到-17℃期间析出 $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。在冷冻析出大量泻盐和光卤石的过程中,卤水得到浓缩,使其中硼酸盐进一步提高。当卤水中硼含量达到2.58% MgB_4O_7 ,温度降低到-18℃时开始结晶出 $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ⁽³⁾。图1中所示钾盐饱和卤水天然冷冻析盐过程与相图预示结果基本上一致。

致谢: 本工作是中国科学院《盐卤硼酸盐化学》重点课题的一部分,承中国科学院院内科学基金资助和柳大纲教授热情关怀和指导,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 高世扬、李秉孝, 矿物学报, (2), 107—111 (1982) .
 [2] 高世扬、李国英, 高等学校化学学报, 3 (2), 141—146 (1982) .
 [3] 高世扬、赵金福、薛方山、符廷进, 化学学报, 41 (3), 217—221 (1983) .
 [4] 中国科学院青海盐湖研究所, 盐和卤水的分析方法, 科学出版社, 北京 (1973) .
 [5] Курнаков Н.С. и Николаев В.И., Изв. Ин-та. Физ.-Хим. Анализа АН-СССР, Том. X, 233-366 (1938) .
 [6] Зданковскии А.Ъ., Ляховская Е.И. и Щлеимович Р.Э., Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водных солевых систем, Том.1, Стр.1160, Госхимиздат, Ленинград.(1953).

CHEMISTRY OF BORATE IN SALT LAKE BRINE

VII. BEHAVIOUR OF BORATE DURING NATURAL COOLING
OF DIFFERENT CONCENTRATED BRINE

Gao Shiyang Liu Huaguo Mou Zhenji

(Qinghai Institute of Salt Lake, Academia Sinica, Xining)

The brine taken from the borate salt lake is concentrated by solar evaporation to that it just begin to crystallize epsomite or potassium salt out. The different concentrated brine containing borate is transfered separately into experimental basin which is in the field of the salt lake before winter is coming. The results show that $\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ can be crystallized out from the brines which contains 1.69% MgB_4O_7 or 2.43% MgB_4O_7 when they are frozen to -21°C and -17°C respectively during natural cooling in winter.

Keywords brine natural cooling borate