

浓缩油田水中“镂空”形貌复盐的析出及其鉴定

崔香梅^{1,2} 董亚萍¹ 吴志坚¹ 李 武^{*,1}

(¹ 中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

(² 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 南翼山油田水室内蒸发过程中, 在类光卤石复盐结晶段析出一种长针状“镂空”形貌的晶体。通过 XRD、SEM、EDS 等仪器分析, 并结合化学分析方法对该晶体进行了分析和表征, 确认其是组成为 $K(NH_4)Mg_2Cl_6 \cdot 12H_2O$ 的铵钾光卤石复盐。

关键词: 油田水; “镂空”形貌; $K(NH_4)Mg_2Cl_6 \cdot 12H_2O$

中图分类号: O614.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2008)01-0073-05

Double Salt Crystals with a Hollowed-out Morphology: Precipitation from Concentrated Oilfield Water and Their Identification

CUI Xiang-Mei^{1,2} DONG Ya-Ping¹ WU Zhi-Jian¹ LI Wu^{*,1}

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

(*Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049*)

Abstract: Needle-like crystals with a hollowed-out morphology were precipitated from the oilfield water during its evaporation at the carnallite-precipitation step. The crystals were identified as a sort of carnallite-type double salt $K(NH_4)Mg_2Cl_6 \cdot 12H_2O$ with the help of XRD, SEM, EDS and chemical analysis.

Key words: oilfield water; hollowed-out morphology; $K(NH_4)Mg_2Cl_6 \cdot 12H_2O$

柴达木盆地有丰富的油田水资源, 其中南翼山油田水为钾、硼、锂、碘资源富集区, 水化学类型以苏打型属氯化钙型, 主要特点为高矿化度、高钙、低镁和低硫酸根, 另外含一定量的 NH_4^+ 。南翼山油田水经过蒸发结晶能够得到钾盐产品和锂、硼、碘等多元素富集的卤水, 具有极大的综合利用价值^[1,2]。

南翼山油田水室内蒸发析盐顺序大致可分为石盐、钾石盐、类光卤石复盐和南极石等阶段。一定条件下, 在类光卤石复盐结晶段会析出一种 1~2 cm 长的“绒”针状晶体, 显微镜下呈“镂空”形貌, 且有明显的浮生、连生与嵌生现象, 通过化学分析和物理表征, 认为该晶体的化学组成可表示为: $K(NH_4)Mg_2Cl_6 \cdot 12H_2O$, 与文献^[3]报道的铵钾光卤石复盐相似。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试 剂

硝酸汞(A.R., 北京金星化工厂)、浓硝酸(A.R., 白银化学试剂厂)、乙二醇四乙酸二钠(A.R., 天津(香港)新通精细化工有限公司)、氯化铵(A.R., 西安化学试剂厂)、浓氨水(A.R., 白银化学试剂厂)、三乙醇胺(A.R., 天津市化学试剂六厂三分厂)、抗坏血酸(A.R., 西安化学试剂厂)、氢氧化钠(A.R., 北京益利精细化学品有限公司)、甘露醇(A.R., 天津市永大化学试剂开发中心)、十六烷基三甲基溴化铵(A.R., 天津市光复精细化工研究所)、四苯硼化钠(A.R., 上海试剂

收稿日期: 2007-07-23。收修改稿日期: 2007-11-12。

国家自然科学基金(No.40673022)和国家科技支撑计划项目(No.2006BAB09B07)资助。

*通讯联系人。E-mail: driverlaoli@163.com

第一作者: 崔香梅, 女, 27 岁, 博士研究生; 研究方向: 油气田(盐湖)卤水中成盐元素化学研究。

一厂)、无水乙酸钠(A.R.,天津市化学试剂六厂三分厂)、冰乙酸(A.R.,天津市河东区红岩试剂厂),水为二次蒸馏水。

1.1.2 仪器

荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO 型 X-射线粉末衍射仪,工作条件:电压 40 kV,电流 40 mA,线焦点, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, Ni 滤波, 波长 0.154 06 nm; 日本 JEOL 公司 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜,工作条件:室温 20 °C,图像分辨率 3.5 nm;英国牛津仪器公司 Inca 系列 X-射线电子能谱仪;索尼电子(无锡)有限公司 DSC-W1 型数码相机。

1.2 实验方法

1.2.1 油田水室内蒸发

称取 10 kg 原料油田水,采用红外灯模拟日照,电风扇代替自然风,进行室内蒸发实验。实时观测各参数及析出固体的晶形,定时分离固、液相并进行主要组分含量测定。

1.2.2 化学分析

按文献^[45]方法进行化学分析: Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 采用 EDTA 法; Cl^- 采用汞量法; K^+ 和 NH_4^+ 采用四苯硼化钠-季胺盐回滴法; 硼采用甘露醇法; Na^+ 采用差减法计算。

2 结果与讨论

2.1 针状晶体的析出条件

图 1 为南翼山油田水室内蒸发析出针状晶体的照片,肉眼观察为无色“绒”针状,显微镜下观察

发现晶体表面有许多不规则颗粒:菱方块、立方块或不完整的菱方、立方块。

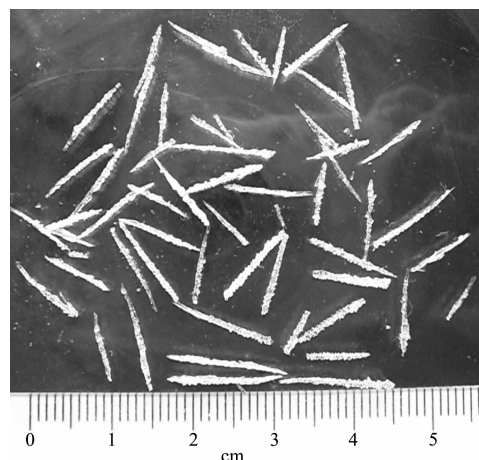


图 1 精选针状晶体照片

Fig.1 Photo of the selected needle-like crystals

表 1 给出 2 次得到针状晶体析出的环境条件。可以看出,针状晶体析出后母液的密度与环境温度有一定的关系:针状晶体在温度较高的夏季蒸发实验中析出时,对应液相的密度相对较大,而在温度较低的冬季蒸发实验中析出时,对应液相密度较小。母液的密度与不同温度时盐类的溶解度有关,油田水蒸发浓缩过程中,钙、镁、铵等的氯化物在水中溶解度随温度升高而增大^[6],温度较高时,其在液相中持续富集而不析出,而温度较低时则相反。析出晶体后母液化学组成分析中各组分浓度数据也证实了这一点,如表 2。

表 1 针状晶体析出的环境条件

Table 1 Environmental condition for the precipitation of the needle-like crystals

No.	Experimental seasons	Room temperature / °C	Temperature of the oilfield water / °C	Comparative humidity / %	Density of the mother liquid / (g·cm ⁻³)
1	Summer	26.0	27.6	46.7	1.387 5
2	Winter	18.9	16.3	12.2	1.363 0

表 2 析出针状晶体母液各组分质量分数

Table 2 Mass fraction of each component of the mother liquid after needle-like crystal precipitation

No.	Density of the mother liquid / (g·cm ⁻³)	Mass fraction of each component / %					
		Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	NH_4^+	Cl^-	B_2O_3
1	1.387 5	0.42	11.74	2.16	0.99	26.16	1.11
2	1.363 0	0.56	10.82	1.75	0.72	25.00	0.98

该针状晶体在油田水室内蒸发过程中类光卤石复盐结晶段析出,表 2 为 2 次析出针状晶体母液化学组成。可以看出,析出针状晶体时母液为高

Ca^{2+} 、 Cl^- 和低 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 的体系。

影响本体系针状晶体析出的因素较复杂,实验结果表明,浓缩油田水密度达到一定的范围(约

$1.36 \sim 1.39 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),才能够得到该针状晶体。

2.2 SEM 观察针状晶体形貌

图 2 为针状晶体的 SEM 图片。可观察到晶体中明显的连生与浮生现象^[7],由图 2B 和图 2C 可见,在显微形貌上该晶体并不是真正的针状,而是由一个个板状晶体平行连生而成;如局部放大的形貌图 2D 所示,晶体中嵌生有不规则的晶体;另外,从图

2A 和图 2B 表面也可看到浮生的小晶体。如图 2A 所示,结晶良好的晶体呈现明显的“镂空”形貌,“镂空”链条上的空隙,成为杂盐晶体嵌入和浮生的场所。晶体在“镂空”形貌结构形成和生长的过程中,有逐渐长实的趋势,如图 2D 所示,如同将其空架内的盐晶体包裹起来形成嵌晶。

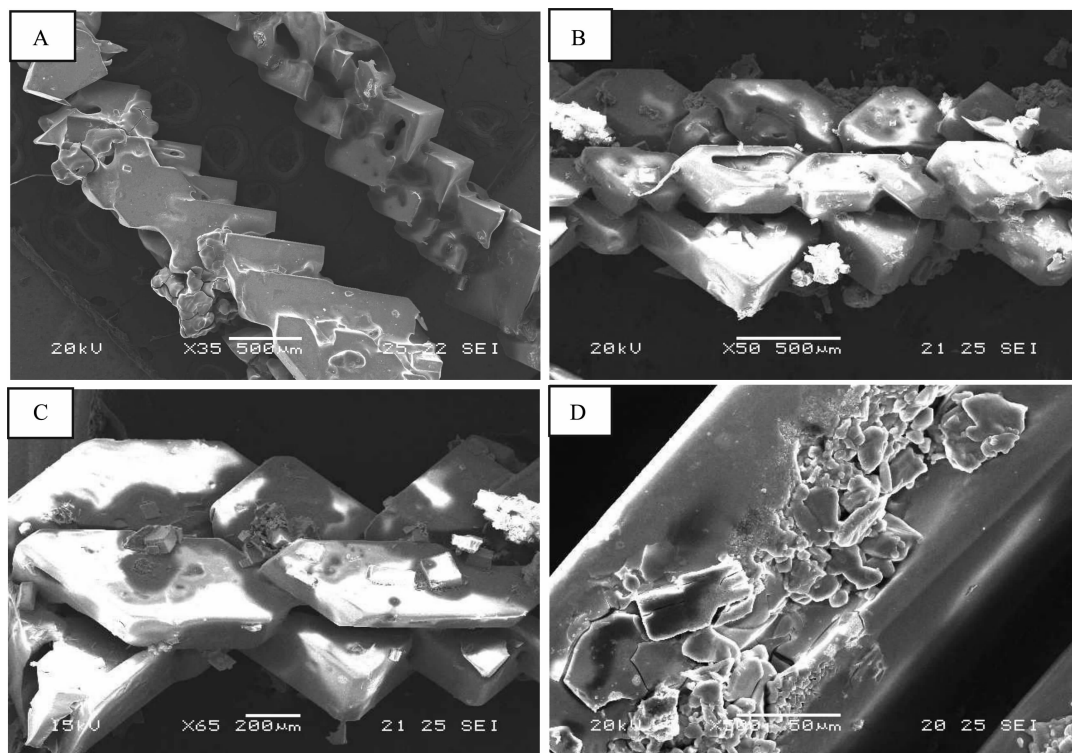


图 2 针状晶体 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the needle-like crystals

2.3 EDS 分析

挑选几根结晶较好的针状晶体做了 X-射线电

子能谱分析,结果见图 3。可以看出,该针状晶体主要组成元素为 Mg、K、Cl、O,还有少量的 Ca、Na。

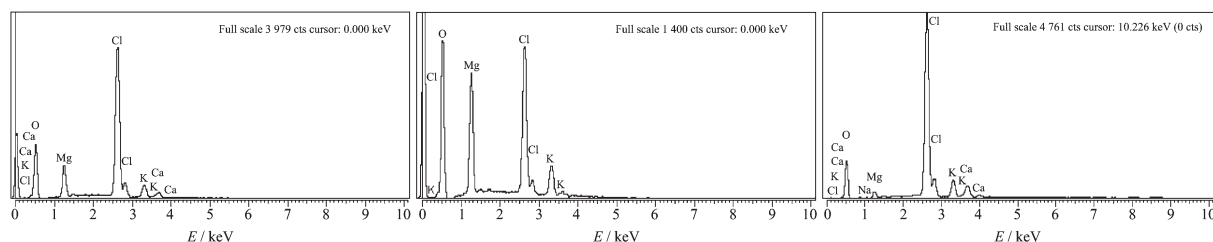


图 3 精选针状晶体 EDS 分析谱图

Fig.3 EDS analysis of the selected needle-like crystals

2.4 化学分析

挑选结晶良好的针状晶体,称重、溶解并定容,各组分的质量分数见表 3。

根据表 3 所示针状晶体的 K^+ 和 NH_4^+ 质量分数可以看出, K^+ 和 NH_4^+ 的物质的量之比接近 1:1,可用

化学式 $\text{K}(\text{NH}_4)\text{Mg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 近似表示本体系析出针状晶体的组成,理由如下:

第一,文献^[3]曾报道组成为 $\text{K}_2(\text{NH}_4)\text{Mg}_3\text{Cl}_9 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 的晶相;认为是 NH_4^+ 替代 K^+ 嵌入光卤石结构而形成铵钾光卤石复盐晶体。这表明,含铵的油田

水在蒸发过程中,适宜条件下能够析出铵钾光卤石复盐;

第二,本研究体系中析出的针状晶体各组分的质量分数如表 3,其中阴离子主要为 Cl^- ,阳离子主要为 K^+ 、 NH_4^+ 和 Mg^{2+} ,其他离子的含量相对都很小,以主要阴阳离子组配该晶体的组成,就是铵钾

光卤石复盐,而且 K^+ 和 NH_4^+ 的物质的量之比接近 1:1,所以将该针状晶体表示为 $\text{K}(\text{NH}_4)\text{Mg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 较合理(表 4)。针状晶体析出后母液主要成分为氯化钙,所以在易形成嵌晶的该“镂空”形貌晶体中会夹带较多的 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

表 3 针状晶体各组分的质量分数

Table 3 Mass fraction of each component of the needle-like crystals

Items	Selected needle-like crystals of No.1 / %	Selected needle-like crystals of No.2 / %
K^+	7.18	6.67
NH_4^+	3.39	3.28
Mg^{2+}	7.24	7.33
Ca^{2+}	1.52	1.53
Cl^-	39.11	38.75
B_2O_3	2.56	2.32
Na^+	1.24	1.47

表 4 针状晶体组分配盐结果

Table 4 Salt marching results of the needle-like crystals

	$\text{K}(\text{NH}_4)\text{Mg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_3BO_3	KCl	NH_4Cl	NaCl	Total
No.1 / %	79.61	8.31	4.55	2.91	1.86	3.15	100.39
No.2 / %	80.60	8.37	4.12	2.32	1.66	3.74	100.81

2.5 X-射线衍射分析

挑选 2 次得到的结晶较好的针状晶体做 XRD 分析,2 次析出针状晶体的主要衍射线基本吻合,属于同一物质,但标准卡片库里没有与之完全对应的标准物质数据,只与标准铵光卤石晶体的数据(PDF 标准卡片号为 01-077-0422)最为接近。

表 5 为该针状晶体主要 XRD 谱线与铵光卤石标准衍射线的对比。可以看出,针状晶体的 d 值均小于相应标准铵光卤石谱线的 d 值,而且对应的峰强度也趋于相对较弱。整体看来,针状晶体的谱峰位置较之标准铵光卤石谱峰明显向右偏移,具有一定的规律性,认为并非单纯由杂质造成,而是针状

表 5 针状晶体与标准铵光卤石 XRD 对比

Table 5 XRD comparisons between the selected needle-like crystals and the standard $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Standard $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			Selected needle-like crystals of No.1		
$2\theta / (^\circ)$	d / nm	$I / \%$	$2\theta / (^\circ)$	d / nm	$I / \%$
13.303	0.665 049	25.8	13.382 9	0.661 619	4.06
18.840	0.470 640	6.7	18.885 0	0.469 917	1.30
22.900	0.388 031	64.2	22.976 7	0.387 077	6.37
23.311	0.381 285	73.5	23.367 5	0.380 691	25.09
26.739	0.333 133	100.0	26.868 8	0.331 551	100.0
26.789	0.332 525	98.6	26.954 7	0.331 336	33.54
			28.048 5	0.317 868	5.51
29.979	0.2978 29	29.0			
			30.070 5	0.296 939	9.00
30.289	0.294 851	9.6	30.340 9	0.294 354	2.59
30.409	0.293 712	9.9	30.437 8	0.294 168	1.89
31.051	0.287 782	5.9	31.076 0	0.287 556	1.26
			31.720 1	0.281 862	5.74

续表 1

32.607	0.274 400	7.4	32.677 9	0.273 816	0.72
33.074	0.270 624	6.4			
33.227	0.269 414	6.9	33.247 8	0.269 253	0.91
37.645	0.238 748	14.0	37.704 4	0.238 388	1.06
38.215	0.235 320	32.2	38.223 1	0.235 272	3.14
38.697	0.232 497	5.7	38.737 1	0.232 267	3.07
40.364	0.223 275	6.0	40.447 9	0.222 829	1.24
42.967	0.210 332	5.2			
44.761	0.202 307	22.0	44.823 9	0.202 039	2.97
45.067	0.201 005	10.4	44.946 1	0.202 018	1.40
45.302	0.200 018	15.7	45.135 8	0.200 715	1.28
45.437	0.199 453	28.0	45.486 6	0.199 248	3.12
46.785	0.194 016	5.0	46.875 8	0.193 662	1.96
47.664	0.190 642	7.6	47.726 2	0.190 408	14.18
			47.857 0	0.190 390	6.99
61.531	0.150 588	5.9	61.597 4	0.150 442	0.74
62.364	0.148 776	10.2	62.452 7	0.148 586	2.80

晶体本身的结构特点决定的。

根据文献^[8-11]报道,可能形成的光卤石型复盐所属的晶系并不完全相同:多数氯光卤石复盐、溴光卤石复盐和碘光卤石复盐归属单斜晶系,而唯一已知的例外是钾的氯光卤石,即通常所说的光卤石为正交晶系;钾氯光卤石和铵氯光卤石所属晶系不同,因而出现相应的同二晶现象。同二晶晶体的 X-射线衍射谱图与其组分纯盐晶体的 X-射线衍射谱图不完全相同,却有一定的规律:即同二晶的谱线倾向于更接近含量较高的组分纯盐晶体的衍射谱图。因此,本体系析出针状晶体也可称为铵钾光卤石同二晶复盐。

3 结 论

(1) 油田水室内蒸发光卤石结晶段得到一种针状晶体,该晶体具有相对特殊的“镂空”显微形貌,晶体中存在明显的连生、嵌生和浮生现象。

(2) 结合化学分析、XRD、SEM 和 EDS 等表征手段,确定了南翼山油田水室内蒸发类光卤石段析出针状晶体的化学组成为:K(NH₄)Mg₂Cl₆·12H₂O。

参考文献:

[1] FU Jian-Long(付建龙), YU Sheng-Song(于升松), LI Shi-Jin (李世金), et al. *J. Salt Lake Research (Yanhu Yanjiu)*, **2005**,13(3):17~21

[2] Qinghai Geological Survey Institute(青海省地质调查院). *Resources Evaluation for Perspective Areas of Tertiary Strata Oilfield Water Abundant in Potassium, Boron, Lithium and Iodine in Western Qaidam Basin in Qinghai Province*(青海省柴达木盆地西部第三系富钾硼锂碘油田水资源远景区评价). Xining: Qinghai Geological Survey Institute, **2003**.

[3] Siemann M G, Neues Jahrb. *Mineral. Monatsh.*, **1994**,3:97~100

[4] Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences (中国科学院青海盐湖研究所). *Analysis Methods for Brines and Salts (Second Edition)*(卤水和盐的分析方法(第二版)). Beijing: Science Press, **1988**.

[5] DING Hui-Ping(丁惠萍), LONG Li-Ping(龙丽萍), HUANG Ping(黄平). *China Pharmacy (Zhongguo Yaofang)*, **2005**,16(14):1102~1103

[6] ZHANG Tie-Yuan(张铁垣). *The Practical Handbook for Assay Work* (化验工作实用手册). Beijing: Chemical Industry Press, **2003**.254~258

[7] ZHAO Shan-Rong(赵珊茸). *Crystallography and Mineralogy* (结晶学及矿物学). Beijing: High Education Press, **2004**. 136~152

[8] Christov C. *J. Chem. Thermodynamics*, **1995**,27:821~828

[9] Tepavitcharova S, Macicek J, Balarew C, et al. *J. Solid State Chem.*, **1997**,129:200~205

[10] Balarew C, Christov C, Valyashko V, et al. *J. Solution Chem.*, **1993**,22(2):173~181

[11] Tepavitcharova S, Balarew C. *J. Solid State Chem.*, **1994**, **108**:207~210