

硼在油田卤水蒸发过程中的特殊结晶行为研究

崔香梅^{1,2} 董亚萍¹ 乃学瑛¹ 冯海涛¹ 李 洁^{1,2} 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: 青海南翼山油田卤水是高钙含硼盐卤体系, 蒸发过程中硼的行为与已往报道的高镁含硼盐卤体系有较大不同, 蒸发过程中不外加试剂就可自然结晶析出硼酸。研究分析证明, 油田卤水体系硼的特殊结晶行为与体系 pH 值变化密切相关。

关键词: 油田卤水; pH 值变化; 硼酸; 蒸发

中图分类号: O613.8⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2009)08-1434-05

Special Crystallization Behavior of Boron during Oilfield Brine Evaporation

CUI Xiang-Mei^{1,2} DONG Ya-Ping¹ NAI Xue-Ying¹ FENG Hai-Tao¹ LI Jie^{1,2} LI Wu^{*,1}

(¹ Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008)

(² Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: Oilfield brine in Nanyishan district, Qinghai province, is high calcium and boron-containing brine system. According to former research, crystallization behavior of boron in this system is very different from that of high magnesium boron-containing brine systems. Boric acid can crystallize spontaneously without any external reagent in this system. Our investigations reveal that the pH change is the key factor for this special crystallization behavior of boron in this system.

Key words: oilfield brine; pH change; boric acid; evaporation

青藏高原的盐湖卤水中储有丰富的液体硼矿资源, 具有极大开发利用价值^[1,2]。中国已往的盐卤硼酸盐化学研究主要针对青藏高原盐湖的高镁体系, 高世扬及其团队进行相关研究 50 余年, 已使其较为系统化和学科化^[3]。含钙盐卤体系因为缺少对应的卤水资源而研究较少, 见报道的限于少数盐湖中沉积或析出的钠硼解石 $[\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]^{[4]}$ 等几种含钙硼酸盐的研究。青海油田卤水是新近受到研发关注且有“地下柴达木”之称的资源宝库, 其卤水类型是与青藏高原盐湖高镁体系不同的高钙体系, 对其进行系统研究, 将进一步发展和丰富盐卤硼酸盐化学。

我们测得青海南翼山油田卤水主要组分如表 1, 其中钙、钠和硼的含量都很高, 依据钠硼解石常温平衡液相组成^[5]应该析出钠硼解石。然而研究中并没有如文献所述析出纤维状、针状结晶钠硼解石, 虽析出针状结晶, 却为不含硼的类光卤石同二晶矿物^[6]。

本研究盐卤体系的蒸发析出物中目前仅发现一种含硼化合物——硼酸, 是在无任何外加试剂的情况下, 自然蒸发结晶析出。美、德和意大利等国曾有天然硼酸的发现报道^[7], 但中国尚未有天然硼酸发现报道, 也未见天然盐卤体系经浓缩而自然结晶硼酸的报道。针对这一现象, 进行多次实验并结合文献分析认为: 相对低的 pH 值导致硼酸盐难以析出, pH

收稿日期: 2009-03-23。收修改稿日期: 2009-05-31。

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, 29 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。

表 1 油田卤水原料中常量组分含量

Table 1 content of macro-constituents in oilfield brine

Items	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	B ₂ O ₃
Concentration / (g·L ⁻¹)	13.19	8.22	18.08	0.66	1.53	189.81	3.13

值随浓缩进行而进一步降低导致硼酸自然析出。

1 实验部分

1.1 实验方法

1.1.1 油田水等温蒸发实验

称取油田卤水原料于蒸发容器中,测定比重、pH 值、气温、水温、相对湿度及主要离子含量等参数,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。根据以上各参数及析出固相形态变化,适时进行固、液相分离。

1.1.2 油田水样品化学分析

液相样品制备:用移液管准确吸取待测液相并稀释、定容于容量瓶中,摇匀。

固体样品制备:将真空抽气过滤分离后的固体按“四分法”制成均匀的测试样,再用电子天平称取适量该测试样品,溶解并定容于容量瓶中,摇匀。样品硼含量的测定参考文献^[7]中甘露醇法。

1.2 仪器与试剂

仪器:荷兰帕纳科公司 XPert 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 α 辐射, Ni 滤波, 波长 0.154 06 nm; 美国 PE 公司 FTIR spectrum BX II 型红外光谱仪, KBr 压片, 测定范围为 4 000~400 cm⁻¹, 扫描次数为 16 次; 梅特勒-托利多电子仪器(上海)有限公司 METTLER-AE24 型电子天平; 北京赛多利斯仪器有限公司 PB-10 型酸度计。

试剂: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)、四苯硼钠(A.R.,上海试剂一厂)、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。

2 结果与讨论

2.1 硼以硼酸形式自然结晶析出

由表 2 可以看出,蒸发过程进行到某一阶段时,液相中的硼浓度达到一个极大值,相应固相硼含量表明从该点开始析出含硼化合物。

表 2 第 1 次和第 2 次蒸发液相和固相的硼含量

Table 2 Boron in liquid and solid phases during the first and the second evaporations

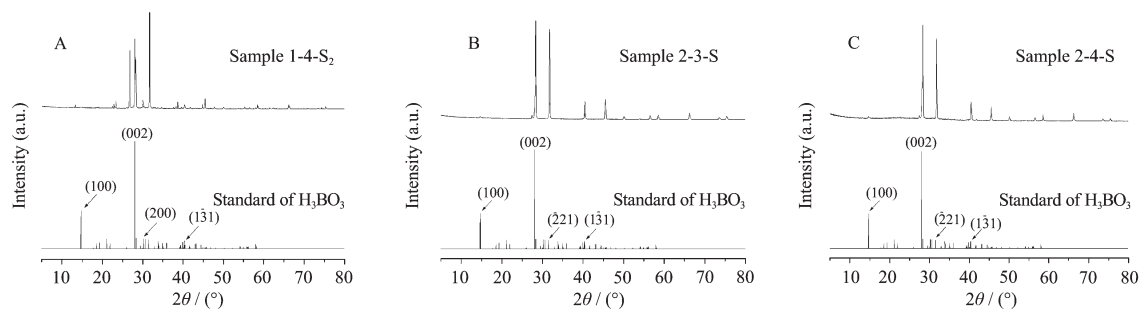
First evaporation	Density of liquid / (g·cm ⁻³)	Content of B ₂ O ₃ / wt%	Second evaporation	Density of liquid / (g·cm ⁻³)	Content of B ₂ O ₃ / wt%
1-1-L	1.226 4	0.48	2-1-L	1.249 6	0.73
1-1-S		0.045	2-1-S		0.66
1-2-L	1.332 3	1.52	2-2-L	1.331 7	1.64
1-2-S		0.18	2-2-S		0.48
1-3-L	1.364 2	1.35	2-3-L	1.357 6	1.42
1-3-S		8.63	2-3-S		8.77
1-4-L	1.387 5	1.11	2-4-L	1.383 5	1.28
1-4-S ₁		2.56	2-4-S		11.08
1-4-S ₂		7.99			

Note: ①For symbol A-B-L or A-B-S, A refers to the sequence of the evaporation, B refers to the correlated separation step, L and S short for liquid phase and solid phase, respectively(similarly hereinafter).

②Sample 1-4-S₁ and 1-4-S₂ relate to the selected morphological crystal and mixed crystal at the forth separation step of the first evaporation, respectively.

对硼含量较高的固相进行 X-射线衍射分析(图 1),发现这些固相中都含有硼酸(H₃BO₃, PDF No.01-073-2158)。由图 2 所示红外谱图对照可见,样品的多数谱峰与手册中硼酸特征峰^[8]吻合较好,个别峰

如 3 180 cm⁻¹ 处的羟基吸收谱峰,由于共同析出的 CaCl₂·6H₂O 等盐类中结晶水的吸收峰而被叠加和掩盖。红外测试结果辅助 XRD 结果,说明油田卤水析出固相中含有硼酸。同时,配盐结果(表 3)也证实



A for sample 1-4-S₂, solid phase crystallized at the forth step during the first evaporation

B for sample 2-3-S, solid phase crystallized at the third step during the second evaporation

C for sample 2-4-S, solid phase crystallized at the forth step during the second evaporation

图 1 油田卤水析出固相的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of solid phases crystallized from oilfield brine

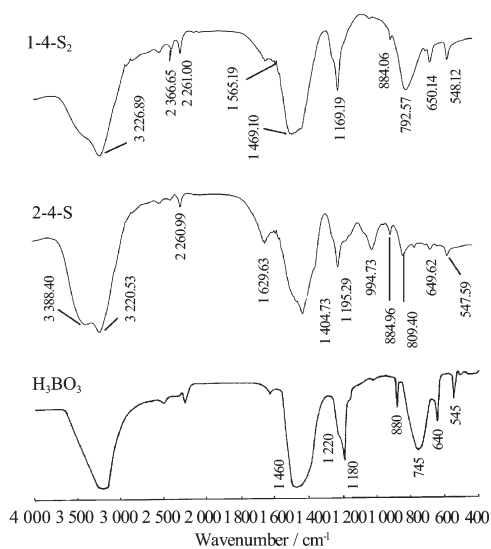


图 2 油田卤水析出固相的 IR 图谱

Fig.2 IR spectra of solid phases crystallized from oilfield brine

了析出固体中有较大量的硼酸,而且析出物多为无机物,红外活性基团很少,除羟基吸收峰外,都不干扰硼酸的其它特征峰。

综上所述,硼在油田卤水蒸发过程中初始阶段在液相中持续富集,到某一程度时以硼酸的形式自然结晶析出。

2.2 油田卤水中硼的特殊结晶行为的机理推测

2.2.1 高镁含硼盐卤体系浓缩时的硼行为及析出硼酸的条件

含硼盐卤体系中硼的存在形式复杂多样^[9],一直是硼酸盐化学研究的前沿和热点问题。根据高世扬的研究结论^[1],高镁含硼盐卤体系蒸发浓缩过程中硼通常不会析出,卤水浓缩倍数与硼在液相中的富集倍数基本一致;在无外加试剂条件下,高镁含硼盐卤体系中较高浓度的硼存在过饱和和溶解度现象,即硼在液相稳定数月才以硼酸盐形式缓慢析出。

高镁含硼盐卤体系中硼以 $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ 的“综合统计”形式存在^[1],使该体系析出硼酸需要外加酸,使 pH 值小于 3 才会析出硼酸,工业上酸法提硼^[10]一般要控制 pH 值 2 左右以保证体系中硼析出的更多。

2.2.2 油田卤水蒸发过程中硼的特殊结晶行为与机理初探

南翼山油田卤水原料的 pH 值为 5 左右,随着浓缩的进行,在没有外加剂的情况下 pH 值继续降低且有硼酸自然析出。该卤水在蒸发过程和放置过程中都未发现硼酸盐的析出,各浓缩取样点卤水分析的稀释过程中也没有发现像高镁体系那样因稀释而析出硼酸盐^[1],以上几点与高镁盐卤体系中硼的

表 3 第 1 次和第 2 次蒸发相关固体配盐

Table 3 Salt-marching result of correlated solid samples of the first and the second evaporations

samples	H ₃ BO ₃	NaCl	KCl	NH ₄ Cl	MgCl ₂ ·6H ₂ O	CaCl ₂ ·6H ₂ O	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	Total
1-4-S ₂	14.19	28.95	1.63	2.99	—	4.87	46.25	98.88
2-3-S	15.58	36.31	35.07	3.20	0.062	6.12	—	96.34
2-4-S	19.68	28.22	41.78	2.34	0.56	5.25	—	97.83

Note: “—” means this salt does not exist in this sample

行为相比很特殊。

如本文 2.2.1 节所述,只有在 pH 值足够低的酸性条件下,硼酸才可能析出。为考察本体系硼酸析出的条件和机制,在随后的第 3 次蒸发实验中增加了液相 pH 值的测定。

由图 3 可以看出,直到第 3 个数据点时尚能够保持较好的线性关系,硼在液相中的富集倍数与油田卤水浓缩倍数一致,即此过程中硼始终在液相富集而未析出。数据点 3 到 5 的曲线线性变差且斜率依次减小,即液相中硼富集与油田水浓缩开始不一致,硼自液相结晶而转入固相。第 5 阶段分离得到固体 3-5-S 的 XRD 和 IR 分析也发现 H_3BO_3 的存在(图 4 和图 5)。同时,其固相配盐结果(表 4)定量的说明体系析出硼酸。由此可知,第 3 次蒸发过程也析出硼酸。

图 6 为第 3 次蒸发过程液相密度与 pH 值变化关系。此 pH 值范围和变化趋势与高世扬等所得含硼浓缩盐卤的盐酸滴定曲线^[1,11~12]的趋势基本一致,能够满足硼酸析出的条件。

将创造类似 pH 值条件而析出硼酸的研究文献^[11,12]与本实验结果进行对比和分析认为:此氯化物型油田卤水中硼酸析出,主要是因为体系的 pH 值范围和变化满足了硼酸析出所需条件:硼在液相中

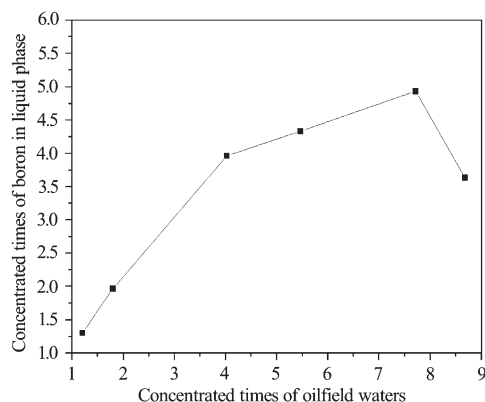
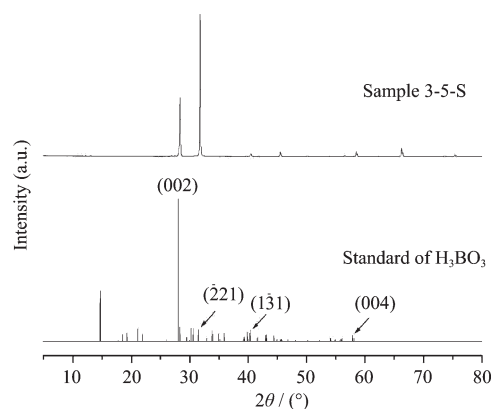


图 3 第 3 次蒸发过程油田水浓缩倍数与液相硼富集倍数关系

Fig.3 Relationship between concentrated times of oilfield waters and concentrated times of boron in liquid phase during the third evaporation

浓度较低且体系 pH 值未到达硼酸析出所需临界值时,硼以某种硼氧配阴离子 $[B_xO_y(OH)_z]^{n-}$ 的形式存在



Sample 3-5-S refers to solid phase crystallized at the fifth step during the third evaporation

图 4 油田卤水析出固相的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of solid phase crystallized from oilfield brine

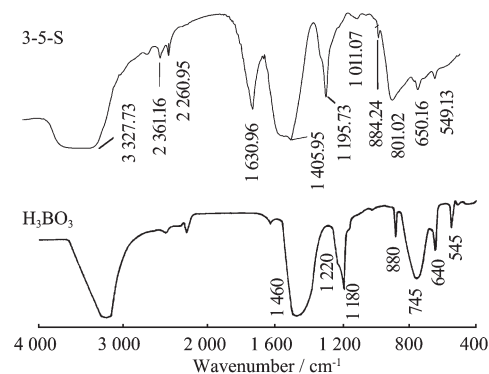


图 5 固相 3-5-S 的 IR 图谱

Fig.5 IR spectra of solid phase 3-5-S

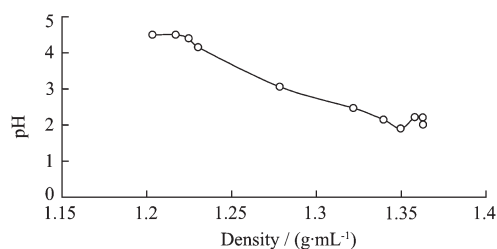


图 6 液相比重与 pH 值关系

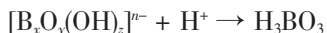
Fig.6 Relationship between pH value and density of liquid phase

表 4 第 3 次蒸发固体配盐

Table 4 Salt-marching result of solid samples of the third evaporation

samples	H_3BO_3	NaCl	KCl	NH_4Cl	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	Total
3-5-S	6.29	44.80	38.44	1.36	1.09	6.07	98.05

于液相,并随蒸发的进行持续富集,结合图 3 和图 6 可知,当体系 pH 值降低到小于 3.06 之后硼酸开始析出。以下反应式可以直观的概括和表述硼在液相富集和硼酸自体系统结晶析出的过程。



盐卤体系中常见的阳离子主要是碱金属、碱土金属、铵离子和水合氢离子,这使得体系中与硼酸结合析出的只可能是对应的硼化合物,而以上可能析出物在酸性条件下都会转化成硼酸。本油田卤水体系较低的 pH 值条件使得溶解度较小的钠硼解石等偏碱性硼酸盐矿物无法存在,近中性的硼酸盐也因溶解度较大而无法达到饱和而析出;随浓缩的进行,硼浓度开始增大并倾向于饱和析出,而体系 pH 值的同步降低致使本体系中硼只能以硼酸形式饱和析出。所以,体系 pH 值条件和离子组成使得南翼山油田卤水这一高钙含硼体系中硼的结晶行为与以往报道的高镁含硼体系中硼的行为不同。

综上,南翼山油田卤水体系硼的析出受 pH 值条件制约:蒸发过程中硼不断在液相富集但无法以硼酸盐的形式析出,同时油田卤水 pH 值随浓缩而不断降低,直到液相硼浓度和 pH 值都满足硼酸析出条件时硼即以硼酸的形式自然结晶析出。

根据油田卤水中硼的特殊行为与机理,通过合理调控蒸发速率和过程,到达适宜结晶段可获得如表 3 所示含量高达 15%~20%的硼酸矿。

3 结 论

(1) 南翼山油田卤水浓缩过程中能够自然结晶析出硼酸,此发现属国内首次;

(2) 南翼山油田卤水硼的析出受 pH 值条件离子组成制约,体系 pH 值降低到一个临界值 3.06 左右时硼酸才能析出;

(3) 高钙含硼的油田卤水体系中硼的特殊行为与机理研究具有重要理论意义和现实意义,可丰富盐卤硼酸盐化学,可指导该类型盐卤资源的开发。

参考文献:

- [1] GAO Shi-Yang(高世扬), SONG Peng-Sheng(宋彭生), XIA Shu-Ping(夏树屏), et al. *Saline Chemistry: New type of Boron Lithium Saline* (盐湖化学——新类型硼锂盐湖). Beijing: Science Press, 2007.
- [2] ZHENG Xue-Jia(郑学家), XIAO Jing-Bo(肖景波), LI Wu(李武), et al. *Manufacturing and Application of Boron Compound* (硼化合物生产与应用). Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [3] CHEN Ruo-Yu(陈若愚), GAO Shi-Yang(高世扬), FENG Shou-Hua(冯守华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2004, 20(7): 812~818
- [4] LIU Zhi-Hong(刘志宏), YIN Xiao-Li(尹筱莉). *J. Shaanxi Normal Univ. (Nat. Sci.)* ((Shaanxi Shifan Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban))), 2002, 30(2): 70~72
- [5] CUI Xiang-Mei(崔香梅), DONG Ya-Ping(董亚萍), WU Zhi-Jian(吴志坚), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2008, 24(1): 73~77
- [6] WU Liang-Shi(吴良士), BAI Ge(白 鸽), YUAN Zhong-Xin(袁忠信). *Practical Handbook of Natural Product-Mineral and Rock* (实用天然产物手册——矿物与岩石). Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 168~169
- [7] 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.
- [8] YANG Nan-Ru(杨南如), YUE Wen-Hai(岳文海). *Spectrum Handbook for Inorganic Nonmetallic Materials* (无机非金属材料图谱手册). Wuhan: Wuhan University for Technology Press, 2000. 320
- [9] Кешаи А Д, Translated by CHENG Si-Wei(成思危). *Synthesis and analysis of borate in aqueous solution* (硼酸盐在水溶液中的合成及其研究). Beijing: Science Press, 1962.
- [10] YANG Cun-Dao(杨存道), JIA You-Liang(贾优良), LI Jun-Shi(李君势). *Chem. Eng. (Huaxue Gongcheng)*, 1992, 20(3): 22~27, 32
- [11] LI Ji-Cai(李积才), GAO Shi-Yang(高世扬), ZHAI Zong-Xi(翟宗玺). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 1995, 11(1): 57~62
- [12] JIA Yong-Zhong(贾永忠), GAO Shi-Yang(高世扬), XIA Shu-Ping(夏树屏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2001, 17(3): 383~387