

# 含硼氯化镁饱和卤水的冷冻实验

高世扬 赵金福 薛方山

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

**摘要** 对含硼浓缩盐卤在冷冻析出一般盐类进行研究结果表明, 在从 $-10^{\circ}\text{C}$ 至 $-20^{\circ}\text{C}$ 范围内, 析出高水合硫酸镁和氯化镁盐。尤其是硼酸镁盐。经化学分析、热分析和X-射线粉末衍射结果表明, 从室温到 $-20.5^{\circ}\text{C}$ 范围内, 不同时间放置析出同一种硼酸镁—三方硼镁石。

**关键词** 卤水 冷冻实验 氯化镁

十九世纪末范特霍夫(J. H. Vanthoff)在研究德国斯塔斯费尔特钾盐矿过程中, 为了阐明钾盐矿床中发现的各种硼酸盐矿物的形成条件, 最早从事镁硼酸盐的合成。<sup>[1]</sup>二十世纪初, 在苏联英迭尔盐湖区发现多种天然硼酸盐矿物之后, 尼克拉耶夫(A. B. Никрлаев)在测定各种天然镁硼酸盐等温溶解度的同时, 对各种镁硼酸盐的热脱水过程进行了研究。尼克拉耶夫将点迭尔盐湖卤水蒸发浓缩到水氯镁石( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )开始析出后, 在继续蒸发过程中, 发现有含镁的水合硼酸盐析出, 但是他并未弄清硼酸盐的组成<sup>[2]</sup>。

我们在进行盐湖卤水天然蒸发过程中, 将得到的含硼氯化镁饱和卤水进行冷冻, 首次获得一种含镁的硼酸盐, 对该硼酸盐进行鉴定, 结果表明, 析出的镁硼酸盐是三方硼镁石(maeallirite, <sup>[8]</sup>trigonomagnelozite<sup>[3]</sup>), 即六硼酸镁( $\text{MgO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ )。

## 1. 含硼氯化镁饱和卤水的冷冻实验

### 1.1 实验用卤水

取用含硼海水型盐湖地表卤水, 无论夏季组成卤水或冬季组成卤水, 在天然条件下进行蒸发浓缩, 或者采用加热蒸发浓缩冷却到室温, 都可以获得“介稳(蒸发)相图”<sup>[4]</sup>中氯化镁共饱和点所示的含硼氯化镁饱和卤水。实验用含硼氯化镁饱和卤水的组成见表1。

### 1.2 实验装置

为了使实验装置能维持低温恒温, 我们利用解放牌DB-40型低温恒温冰箱R作为冷源。在冰箱冷室内放置容积为20升的下口玻璃瓶B, 在玻璃瓶的上下口处安装有带玻璃管的橡皮塞, 在下口塞上的玻璃管上接有真空橡皮管, 与循环齿轮泵(用小马达带动)的入口管连拉, 齿轮泵出口管与超级恒温槽冷却管的进口管连接, 同时出口处与冰箱内玻璃瓶的上口玻璃管连接构成冷源的循环系统。玻璃瓶内盛18~20升工业酒精用作循环冷剂。在超级恒温槽内盛装适量的工业酒精用作低温恒温介质。在此介质酒精内安放玻璃制三孔磨口平底烧瓶(溶积约1升)用作低温平衡反应器, 中间孔带液封搅拌装置, 液封搅拌使用搅拌马达带动, 搅拌马达的转

速用调压变压器进行调节。

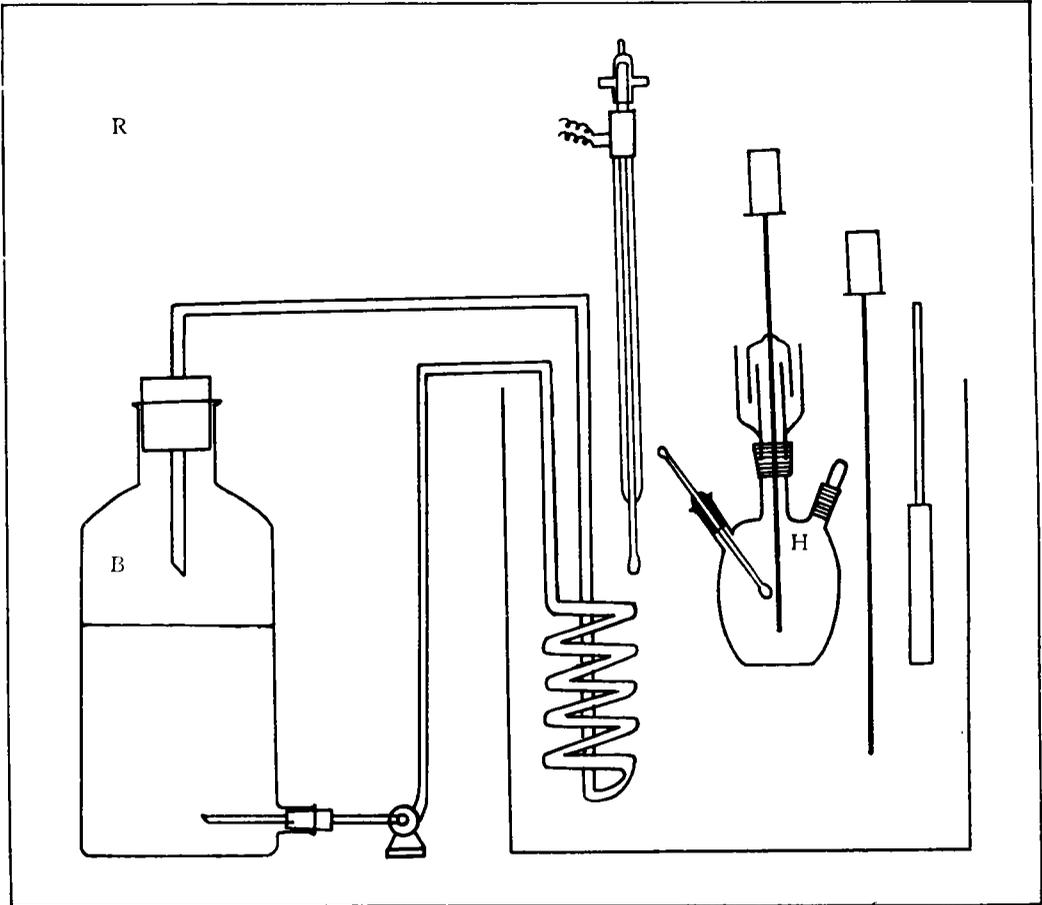


图1 低温冷冻实验装置

表1 含硼氯化镁饱和卤水的化学组成

比重:1.370/24℃

组 份	重 量 百 分 含 量
LiCl	0.78
NaCl	0.37
KCl	0.16
MgCl <sub>2</sub>	29.57
MgSO <sub>4</sub>	4.07
MgO · 2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.92
析出固相:	NaCl + MgSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O + KCl · MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O + MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O

### 3. 操作步骤

将具有表 1 中所示组成的含硼氯化镁饱和卤水盛于玻璃平衡反应器 H 内,在旁测小孔中插入刻度为  $0.1^{\circ}\text{C}$ ,范围  $-20^{\circ}\text{C}\sim+20^{\circ}\text{C}$  的温度计,水银球埋入卤水液面下  $3\sim 5$  厘米。另一小孔供取采用。

把低温恒温冰箱调节到最低温度  $-40^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。开启冰箱到  $-40^{\circ}\text{C}$  低温恒温一昼夜,保证冰箱给室内循环用酒精温度达到最低使用温度。

然后把超级恒温槽上的低温接触温度计 E 调到需要温度  $0.0^{\circ}\text{C}$ ,开动恒温槽 M 和平稀反应器的搅拌马达 K,启动电动齿轮泵 P 使冷剂精开始循环,待恒温槽内酒精介质和反应器内卤水温度达到  $0.0^{\circ}\text{C}$ ,并稳定在  $0^{\circ}\text{C}\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ,开始计时。维持恒温 8 小时之后,停止平衡反应器上的搅拌,使反应器内卤水在  $0^{\circ}\text{C}$  恒温条件下静置八小时。使用液样取样器(脱脂棉塞在细玻璃管内用作过滤器)从上及清液中吸取液样进行化学分析。然后在  $0\sim -2^{\circ}\text{C}$  的温度条件下,使用二号玻璃砂抽滤漏斗,迅速进行固液分离,取固样进行化学分析和物相鉴定。

将  $0^{\circ}\text{C}$  时分离母液以同样操作方式进行  $-10^{\circ}\text{C}$  时的冷冻实验。

最后将  $-10^{\circ}\text{C}$  冷冻分离卤水盛于 500ml 玻璃容器中,插入 1 支低温温度计,再次放入低温恒温箱内。然后将低温恒温箱调节到  $-21^{\circ}\text{C}$  待卤水温度也达到并维持在  $-21.1^{\circ}\text{C}\pm 0.5^{\circ}\text{C}$  (该温度是  $\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  体系介稳析盐过程中的最低温度<sup>(5)</sup>)。一星期后,使用事先放在冷室内的取样器吸取上面清液进行化学分析。用事先放在冷室内的抽滤设备,在冰箱内,迅速进行固液分离,取固样进行化学分析,物相鉴定。

固、液样化学分析按“卤水和盐的分析方法<sup>(6)</sup>”中的下述方法进行:

钾——四苯硼化钾重量法。

镁——铬黑丁指示剂 Na-E、D、F、A 络合滴定。

氯——硝酸汞络合容量滴定。

硫酸根——硫酸钡重量法。

硼——加入甘露醇后用 NaOH 滴定。

锂——使用磺羧型阳离子交换树脂色层分离、淋洗液用火焰光度法测定。

钠——大部分样采用减差方法进行计算,部分样品使用阳离子层分离,火焰光度法测定。

冷冻析出的固相用偏光显微镜进行观察,记录差热分析和热重曲线,X-射线粉晶衍射进行物相鉴定。

### 2. 实验结果

从含硼氯化镁饱和卤水低温恒温冷冻过程中液相和固相组成(表 2)可见,卤水在冷冻过程中当温度降到  $0^{\circ}\text{C}$  以下到  $-21.1^{\circ}\text{C}$  温度范围内,不断析出  $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{MgCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。与此同时,液相中  $\text{MgSO}_4$  含量从原卤水中的 3.28% 降低到在  $-21.1^{\circ}\text{C}$  时的 0.95%。 $\text{MgCl}_2$  含量变化甚小。值得注意的是液相中的  $\text{MgO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  的含量,当卤水冷冻到  $-10^{\circ}\text{C}$  的过程中,含量逐渐增加。当卤水从  $-10^{\circ}\text{C}$  冷冻到  $-21^{\circ}\text{C}$  时,其含量都低于原卤水的含量,显然,在此期间已开始析出固液硼酸盐。

表 2 含硼氯化镁饱和卤水和卤水在冷冻过程中固液相组成

编 号	取样		化学组成												备 注	
	温 度 ℃	条 件 说 明	液相组成(重量百分含量%)						湿固相组成(重量百分含量%)							
			LiCl	NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgO·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LiCl	MgCl	MgSO <sub>4</sub>	MgO·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O·	(固相)		
0	24.0	在湖区蒸发浓缩卤水比重 1.370/24℃	0.78	0.37	0.16	29.67	4.07	2.92	37.19						NaCl+MgSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+MgCl·6H <sub>2</sub> O	
1	40.0	实验起始用卤水在 40℃ 条件下保存	0.78	0.38	0.10	29.66	3.28	2.74	36.16							
2	50	实验起始用卤水在 50℃ 保存三个月以上				30.91	2.68	2.80				6.87	65.09	2.51	22.9	MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O+MgO·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O
3	-0.2	-0.2℃ 恒温冷冻 (搅拌 8 时静置 8 时)	0.79	0.36	0.02	30.18	1.83	2.89	35.28	0.20	20.49	22.32		0.60	56.0	NaCl+MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+MgCl+H <sub>2</sub> O
4	-10.0	-10.0℃ 恒温冷冻 (搅拌 8 时静置 8 时)	0.81	0.42	0.04	29.85	1.38	3.02	34.71	0.13	37.18	12.88		0.48	68.0	NaCl+MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
5	-21.1	-21.1℃ 恒温冷冻 (静放七昼夜)	0.81	0.37	0.02	29.68	0.95	2.72	33.84			27.76	10.01			NaCl+MgSO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+MgCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
6	-20.5	-20.5℃ 冷冻 68 昼夜	~	~	~	30.99	0.67	2.10	~							NaCl+MgSO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O+KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O+MgO·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·7.5H <sub>2</sub> O

注: \* 经热失重记录结果, 加热最高温度 600℃

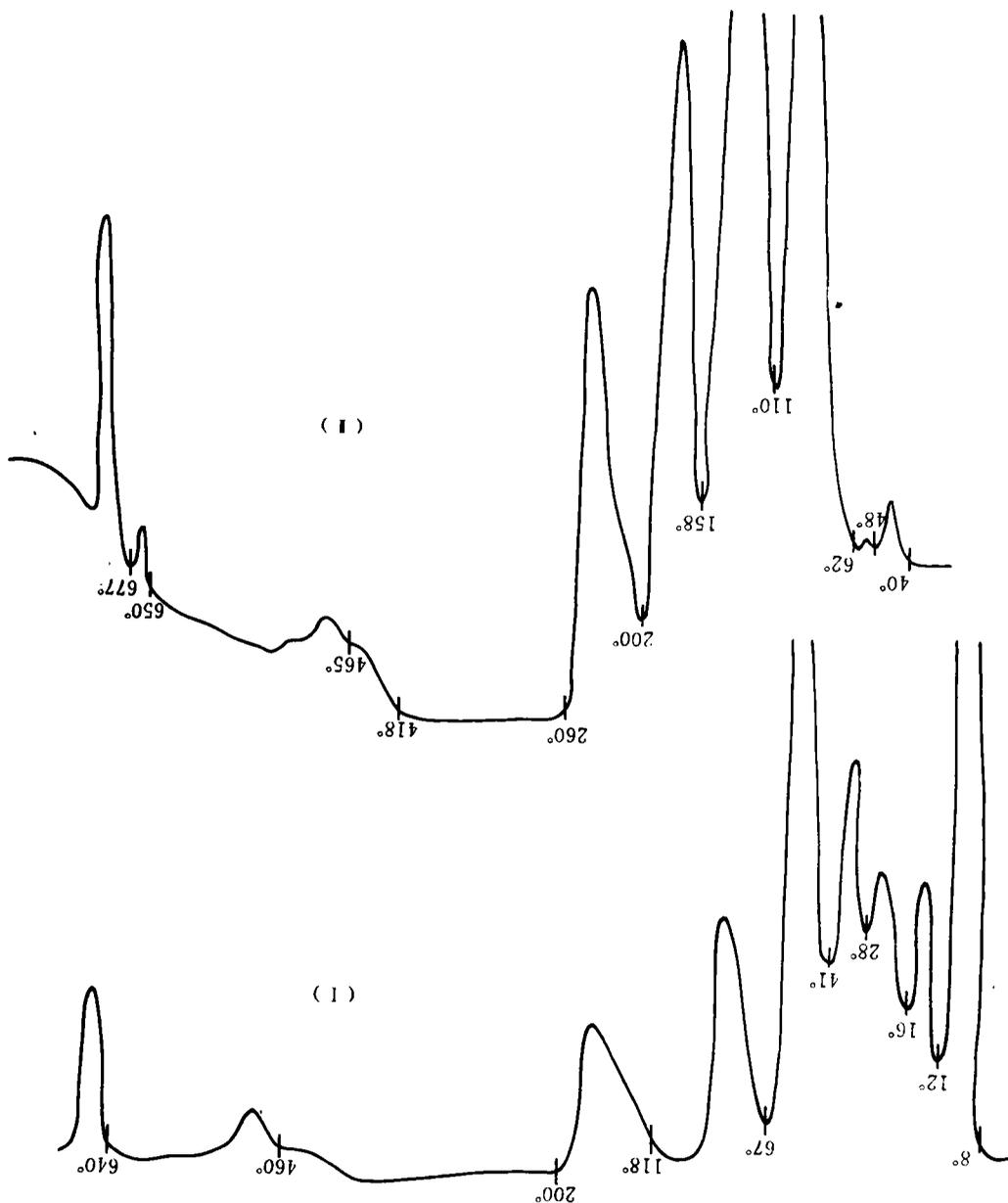


图 2 -21.1°C 分离固样差示热分析图  
 (I) 混样 (II) 手选水氯镁石晶体

我们从-21.1°C时分离固相中选出粒经约1厘米,晶形完好的晶体,用定性滤纸将附着母液吸干后,在室温(15~20°C)下放置一星期,未观察到有任何吸潮和水化现象,晶体保持原有大小和形状。化学分析结果含91.5% $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,在0.7% $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。从差示热分析曲线(图2)可见,该晶体系水氯镁石( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )。

从-21.1℃条件下分离的混合固样的差示热分析曲线(图1)中可以看到,如果我们把相应于水氯镁石( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ )的热反应峰消去的话,在低温部分仍保有3个清晰的吸热反应峰,温度分别相应于8℃、12℃和16℃,这可能是由于在-21.1℃时析出有高水合硫酸镁盐( $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ )所致。

### 3 三方硼镁石的析出条件

上述实验结果表明,含硼氯化镁饱和卤水冷冻到-21℃时已经有固体硼酸盐析出。我们把冷冻到-21.1℃时分离液相继续放置在-20.5℃低温恒温条件下。1月后,卤水底部析出白色细粒(粒径约0.01mm)固体盐。68天后,取上层清液进行化学分析,结果列于表3。然后,小心地将上层清液倾入另一容器中,将底部固体盐留在原来容器内。然后将固体盐连同残存母液一并转入离心管内,用离心机以4000~5000转/分转速使细粒固体盐沉于离心管底部,移去上部清液。用分析纯无水酒精(事先取用1ml离心后清液,加入1ml无水酒精,充分搅拌混合后并不析出任何新的固体盐)进行洗涤,在离心管底湿固体量3~4g的情况下,每次使用3~4ml无水酒精,充分搅拌,振摇,离心沉降后,移去上层清液,反复洗涤10次。最后用分析纯无水乙醚洗涤3次(操作同前)。然后将离心管连同其底部固体盐一并室温下(18~20℃)放置3天,凉干后,将固体盐从离心管内取出。在培养器内松散后,置真空干燥器内(未放干燥剂),在580mm Hg柱差的真空度下放置3昼夜。混匀取样进行化学分析,结果列于表3。同时记录热分析曲线(图3)和X-Ray粉晶衍射结果列于表4。

表3 -20.5℃析出镁硼酸盐的化学组成

组份	-20.5℃析出镁硼酸盐		三方硼镁石( $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7.5H_2O$ ) 理论值(%)
	原样*(%)	水洗样(%)	
MgO	11.47	10.64	10.49
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.28	54.04	54.36
Cl <sup>-</sup>	1.53		
SO <sub>3</sub>	5.73		
H <sub>2</sub> O	37.5	35.28	35.15
总计	100.5	99.96	100.0

\*原样使用AR酒精乙醚洗涤。

从表4中所列结果可见,用酒精乙醚洗后的硼酸盐固样主要是含水的硼酸镁盐,混杂有少量泻盐( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ )和水氯镁石( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ )。为了把硼酸镁盐中混杂的泻盐和水氯镁石除去,考虑到在室温条件下镁硼酸盐的溶解度较泻盐和水氯镁石溶解度为小,我们将上述硼酸盐原样在离心管内,加入适当量蒸馏水,剧烈振摇使泻盐和水氯镁石溶解,离心沉降,吸去上层清液,重复洗涤到没有硫酸盐(在洗水中滴加BaCl<sub>2</sub>溶液不形成BaSO<sub>4</sub>沉淀)为止。将离心管连同洗涤后的固体硼酸盐一并放在真空干燥器内(未放干燥剂,真空度同前)过夜,从离心管内将初步放干的水洗硼酸盐转入称量瓶内,松散粉细,置真空干燥器(同前)内保持一昼夜,再次粉细、混和,直至恒重为止。取样进行化学分析,结果列于表3。记录热分析曲线见图4,X-射线粉晶衍射结果与表4相同。

表 4 20℃~-20℃温度范围内析出镁硼酸盐粉晶分析结果

含硼盐卤在 20℃~-20℃范围析出*		天然产三方硼镁石 <sup>[3]</sup>	
I	dÅ	I	dÅ
9	8.827	10	8.80
8	6.86	8	6.71
		3	5.95
8	5.78	8	5.78
		2	4.81
7	4.405	8	4.38
7	4.03	10	4.08
		2	3.75
		6	3.48
10	3.283	10	3.28
		5	3.049
		6	2.986
		6	2.923
10	2.800	9	2.818
		1	2.778
		3	2.661
		1	2.597
		8	2.471
7	2.453	5	2.444
8	2.277	8	2.279
		4	2.221
9	2.104	8	2.119
		1	2.091
		1	2.078
		1	2.058
		4	1.992
9	1.925	8	1.933
		5	1.879
		4	1.835
3	1.761	5	1.758
4	1.705	7	1.707
4	1.665	5	1.670
		1	1.635
5	1.613	5	1.619
		1	1.604
		1	1.549
		1	1.522
2	1.506	1	1.504
1	1.465	3	1.463
		3	1.437
4	1.407	4	1.407
		5	1.357
		5	1.324
		1	1.261
		1	1.167
		3	1.111
		2	1.091

\* 在-20.5℃析出固样经酒精乙醚洗,和用水洗后结果相同,与室温度下析出固样结果相同。

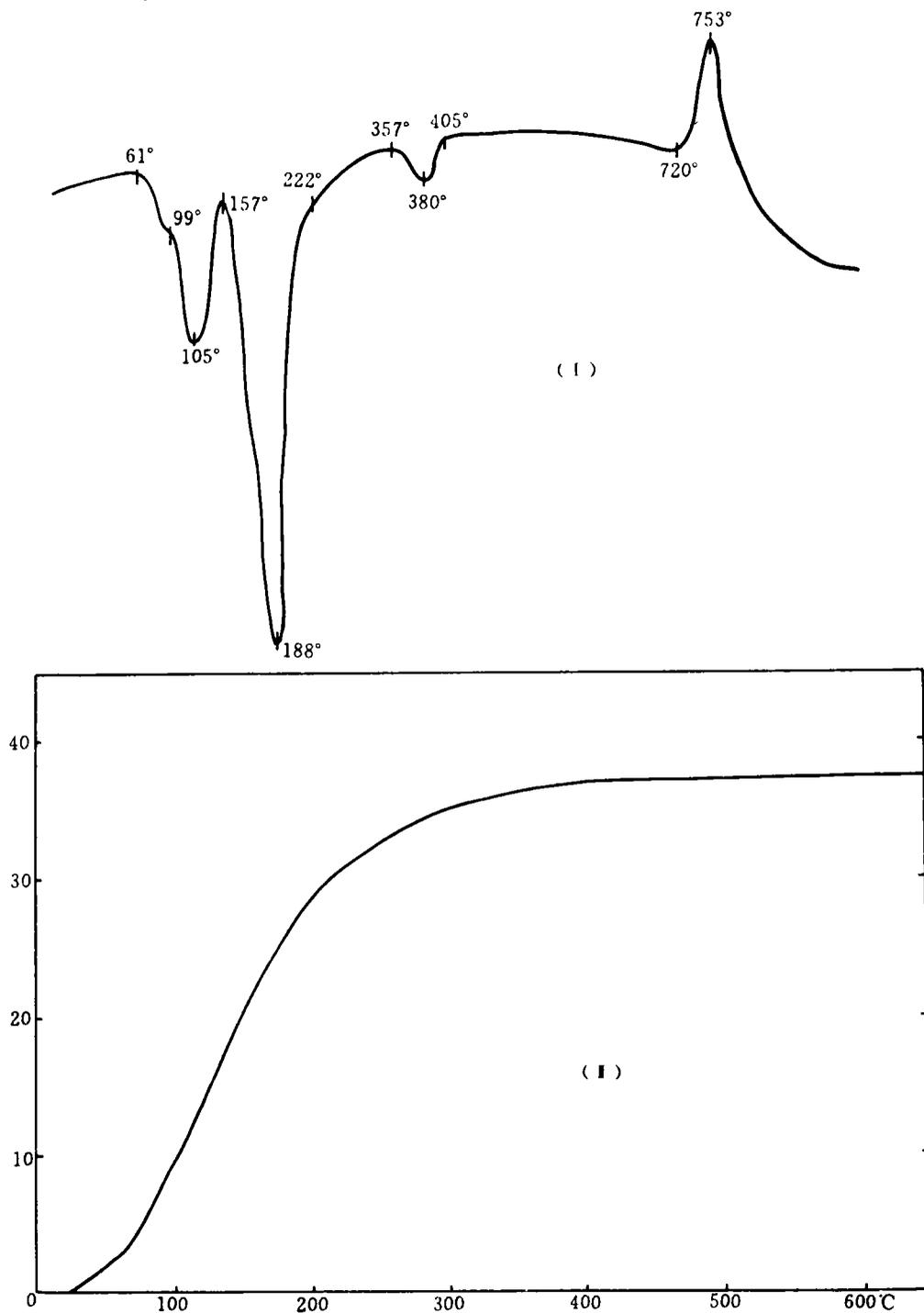


图3 -20.5℃时析出磷酸盐原样热分析曲线  
 (I)差示热分析曲线。(II)热失重曲线。

从表 3 中结果可见,在-20.5℃低温下析出的固体硼酸盐水洗样化学分析结果与三方硼镁石( $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7.5H_2O$ )的理论值相符合。

从原样固体(曾用酒精乙醚洗去附着母液)的差热分析曲线上可以看到,从 61℃开始的吸热效应相应于  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  脱水形成  $MgSO_4 \cdot 6H_2O$  的过程,99℃时的吸热效应相应于  $MgSO_4 \cdot 6H_2O$  脱水形成  $MgSO_4 \cdot 4H_2O$  的过程,从 357℃时开始的吸热效应相应于  $MgSO_4 \cdot H_2O$  脱水形成无水  $MgSO_4$  的过程<sup>(7)</sup>。从 157℃开始的吸热效应,从 720℃时开始的放热效应与水洗样品热分析曲线上的相应温度完全一致。水洗样品的差热分析曲线,热重曲线和 x-ray 粉晶衍射结果与三方硼镁石<sup>(3)</sup>。

在进行上述低温条件下析出镁硼酸盐实验的同时,我们将含硼氯化镁饱和卤水在搅拌条件下速冷至-15℃维持 8~10 小时,静置,然后在-15℃条件下,将上层清液引出(切勿触动底部固体盐),盛于 250ml 磨口玻塞广口玻璃瓶内,在室温(15℃~20℃)放置一月以后开始析出白色细粒盐,3 个月使用 3 号玻璃砂坩埚抽滤分离固液体,固体在离心管内,用蒸馏水进行洗涤(方式同前),一直洗到无氯化物(洗水用  $AgCl$  溶液检查)为止,在室温(18-20℃)真空条件下干燥(方式同前)。取样记录差热分析,热重曲线和 X-射线粉晶衍射,结果与-20.5℃时析出的镁硼酸盐同为三方硼镁石。

## 结 语

综上所述,我们在进行含硼海水型盐湖研究过程中,首次从含硼氯化镁共饱和浓缩盐卤中获得一种镁硼酸盐,经处理后,用化学分析,热分析和 X-射线粉晶衍射进行鉴定,结果表明,析出的镁硼酸盐是三方硼镁( $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7.5H_2O$ )。

同时我们还确定,含 29.67%  $MgCl$ , 4.07%  $MgSO_4$ , 2.92%  $MgO \cdot 2B_2O_3$  的氯化镁共饱和

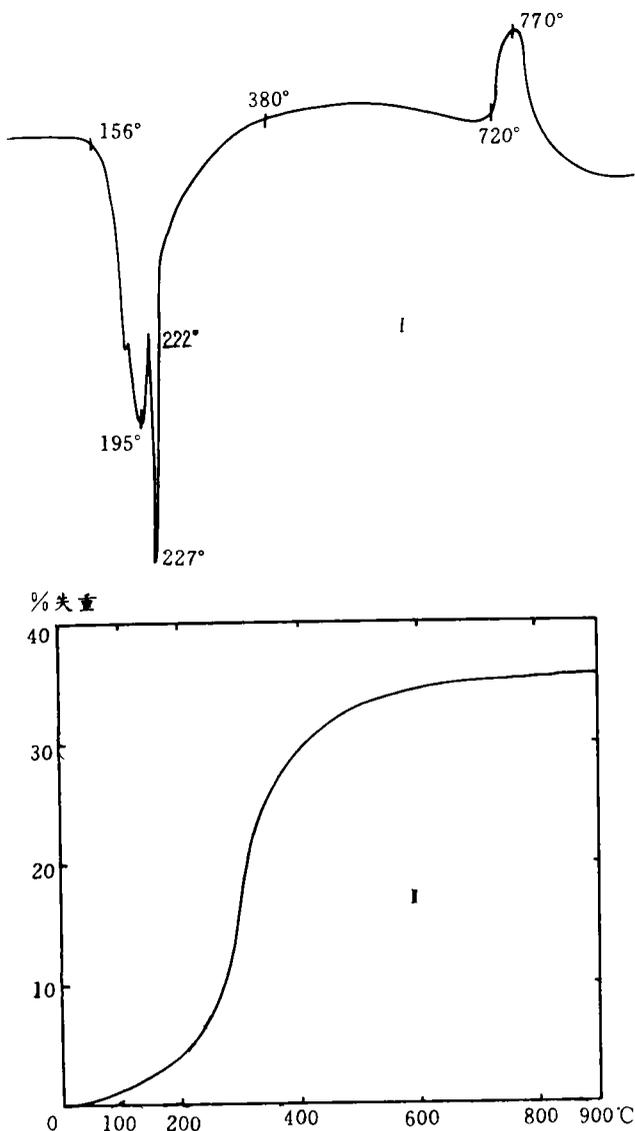


图 4 -20.5℃时析出镁硼酸盐水洗样热分析曲线  
(I)差示热分析曲线。(II)热失重曲线。

卤水在从室温(20℃以下)至-20℃范围内析出的镁硼酸盐是三方硼镁石。

### 参 考 文 献

- [1] J. H. VantHoff, Untersuchungen Uber die Bildungsuerhaltenise der oieanischen salz-ablagerungen, inlbedondece die stasfuitter salglageis, heiausgegeben uon H piechf und E. Cohen, ffipziig (1912), S, 206, 347, 253, 205, 204, 349.
- [2] A. B. hUkaaeb, dpusuko—xumnieckac usgzhue npupoghoox bopatob, (1947).
- [3] 曲一华, 韩尉田, 钱自强, 列来保, 闫霖生. 地质学报(1965), 45(3).
- [4] H. C. Kyphakob, B. U. Hukoaaeb, Conheihoe ucnapphue mopckou Bogou. UeB, AH—Ta abub—xUM, Ahaauea AH CCCP, X(1938)
- [5] GMelins HandBUcl Den Anoganischem chemil Magnedium Teil B. Lief(1953) 1—4, s. 114.
- [6] 中国科学院青海盐湖研究所, 卤水和盐的分析方法, 科学出版社, 1973.
- [7] 中国科学院青海盐湖民盐湖科技资料(内部资料).
- [8] W. T. Schallen, A. C. Ulilidie. M. E. Msode; Am, mines(1965) 50(5—6) 629~640.

## An Experimental Study on Cooling MgCl<sub>2</sub>—Saturated Brine Containing Borate

Gao Shiyang

(Qinghai Institute of salt Lake, Academia Sinica, Xining 810008)

### Abstract

The concentrated MgCl<sub>2</sub>—eutectic brine containing borate was stepwise cooled in stirring to 0℃, -10℃ and -20℃. respectively. The Salts crystallized out at each temperature were identified by chemical analysis, thermal analysis and x-ray powder diffeaction. The results showed that the highly hydrated Mg—chloride was cyrstallized out at -20℃ and MgO · 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 7  $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O will be crystallized out when the brine is let from room temperature to -20.5℃ for different times.

**Key words:** MgCl<sub>2</sub>—saturated brine High hydrated MgCl<sub>2</sub> Hydrated Mg—borate.