



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.2014.03.010

## 拉果错盐湖卤水 15 °C 等温蒸发析盐规律研究

吴敬礼, 王学魁, 董景岗, 沙作良  
(天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 以西藏拉果错盐湖卤水为研究对象, 研究该湖水在 15 °C 蒸发过程中离子的富集规律及析盐规律, 为拉果错盐湖资源利用提供基础数据. 实验结果表明: 在蒸发率为 52% 时硫酸钠开始析出且在整个蒸发过程中都大量析出; 钾在蒸发率为 87% 时开始析出; 锂在蒸发率为 82% 时达到最高质量浓度 2.30 g/L,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  在卤水中已达到该温度下的溶解平衡, 会以  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  形式析出; 硼在蒸发率为 67% 时开始大量析出, 母液中硼的最高质量浓度为 15.92 g/L.

**关键词:** 拉果错; 盐湖; 析盐规律; 相图

中图分类号: TS352 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2014)03-0049-04

## Salting-out Law of the Brine from the Laguocuo Salt Lake through Isothermal Evaporation at 15 °C

WU Jingli, WANG Xuekui, DONG Jinggang, SHA Zuoliang

(College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** Laguocuo Salt Lake brine in Tibet was used in the research to study its enrichment behavior and the crystallization process through isothermal evaporation at 15 °C, which can provide basic data for the utilization of the brine. The experiment showed that sodium sulfate began to precipitate when the evaporation rate reached 52%, and a large quantity of precipitation took place during the whole evaporation process; potassium began to precipitate when the evaporation rate reached 87%; the maximum mass concentration of  $\text{Li}^+$  in the mother liquor was 2.30 g/L when the evaporation rate was 82%;  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  precipitated when it reached the dissolution equilibrium in the brine; boron began to precipitate when the evaporation rate reached 67% and the maximum mass concentration of  $\text{B}_2\text{O}_3$  in the mother liquor was 15.92 g/L.

**Key words:** Laguocuo; saltlake; salting-out law; phase diagram

研究蒸发过程析盐规律是盐湖资源开发必不可少的前期科研工作, 它们能给盐田设计和各组分离提取工艺提供基本依据. 拉果错位于西藏阿里高原南部, 其中心纬度 84°05'N, 经度 32°02'E, 湖面海拔 4 470 m, 属于高原亚寒带干旱区. 湖水化学类型属于硫酸钠亚型, 富含 Li、B、K 等有开采价值的元素, 含盐量为 5.5%~6.5%. 迄今为止, 对于此盐湖湖水体系的基础性研究鲜有报道<sup>[1-2]</sup>, 未见蒸发析盐规律的研究. 我国新疆、四川、青海及其他省份也普遍存在硫酸钠亚型卤水<sup>[3-5]</sup>, 针对这些盐湖资源, 目前进行开发利用研究较少.

### 1 材料与方法

#### 1.1 实验原料

拉果错湖水具有低  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的特征. 湖水密度 1.048 g/cm<sup>3</sup>、pH 9.03、黏度 1.464 mPa·s, 其主要化学成分见表 1.

实验所用卤水根据拉果错盐湖卤水组成进行配制, 密度 1.049 g/cm<sup>3</sup>、pH 9.68、黏度 1.253 mPa·s, 其主要化学成分见表 2. 尽管所配制的卤水与该盐湖湖水组成略有差异, 由于盐湖湖水离子组成随着季节变

收稿日期: 2013-09-03; 修回日期: 2013-12-10

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目(12JCZDJC30000, 12JCZDJC28200)

作者简介: 吴敬礼 (1988—), 男, 山东枣庄人, 硕士研究生; 通信作者: 董景岗, 副教授, dongjinggang@tust.edu.cn.

化会发生变化,这种差异是可以接受的.

表 1 拉果错盐湖卤水主要化学组成

Tab. 1 Main chemical composition of the Laguocuo brine

成分	质量分数/%	成分	质量分数/%
Ca <sup>2+</sup>	0.003 1	Li <sup>+</sup>	0.027
Cl <sup>-</sup>	1.35	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.90	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.20
K <sup>+</sup>	0.24	Na <sup>+</sup>	1.60

表 2 配制卤水主要化学组成

Tab. 2 Main chemical composition of the artificially synthesized brine

成分	质量分数/%	成分	质量分数/%
Ca <sup>2+</sup>	0.002 3	Li <sup>+</sup>	0.027
Cl <sup>-</sup>	1.42	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.92	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.34
K <sup>+</sup>	0.25	Na <sup>+</sup>	1.84

注: Mg<sup>2+</sup>含量太低可忽略不计.

## 1.2 实验方法

卤水蒸发析盐实验参考了有关海卤水蒸发析盐规律的研究报道<sup>[6-8]</sup>. 青藏高原湖区夏季的日平均气温一般在 15 ℃左右,因此本实验选择在 15 ℃条件下进行析盐规律研究. 考虑到若在实验室内进行 15 ℃等温蒸发,不仅耗时较长,而且能源消耗也较大,因此本实验采用高温沸腾蒸发,15 ℃平衡冷却的实验方法进行盐湖卤水蒸发析盐实验.

将定量的实验卤水置于搪瓷缸,加热至沸腾蒸发. 在搪瓷缸中设有搅拌器,以避免因在蒸发过程中固相析出而固结在搪瓷缸底部,影响传热效果. 同时控制搅拌速率防止卤水在蒸发过程中溅出搪瓷缸. 当蒸发水量接近预定的质量蒸发率(简称蒸发

率,后同)时,将蒸发后的试样连同搪瓷缸转移至平衡槽内进行恒温平衡,并准确控制平衡槽温度为 15 ℃,平衡时间至少为 3 d. 平衡期间继续搅拌试样,特别是有大量固相生成的试样. 平衡结束后,再次进行称量,以确定出准确的蒸发率,然后进行固液分离,并分别取固相和液相样品进行分析.

蒸发率  $\omega$  按照式(1)进行计算

$$\omega = \frac{m_{\text{原}} - m_{\text{剩}}}{m_{\text{原}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $m_{\text{原}}$  为蒸发时所配原始卤水质量, g;  $m_{\text{剩}}$  为蒸发后液相与固相质量, g.

## 1.3 样品分析方法

液相中各种离子(或物质)含量的分析参照文献[9]进行,具体分析方法如下:用硝酸银容量法测定 Cl<sup>-</sup> 含量;用 EDTA 络合滴定法测定 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 含量;用火焰原子吸收光度法测定 Li<sup>+</sup> 含量;用四苯硼酸钾重量法测定 K<sup>+</sup> 含量;用硫酸钡重量法测定 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量;用甘露醇容量法测定 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量;用酸碱滴定法测定 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量;用差减法计算 Na<sup>+</sup> 含量.

液相样品密度采用密度瓶法测定;pH 采用 pH 分析仪测定;黏度采用乌式黏度计测定;水分采用失重法测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析测定结果

实验卤水 15 ℃等温蒸发,各阶段卤水蒸发率、液相的密度、pH、黏度及化学组成分别见表 3、表 4.

表 3 卤水蒸发过程中液相的物化性质

Tab. 3 Physicochemical properties of the liquid phase of the evaporation process of brine

液相编号	蒸发率/%	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	pH	黏度/(mPa·s)
L <sub>0</sub>	0	1.049 2	9.68	1.253
L <sub>1</sub>	50.94	1.106 2	9.69	1.457
L <sub>2</sub>	61.68	1.125 7	9.72	1.547
L <sub>3</sub>	66.14	1.141 6	9.78	1.575
L <sub>4</sub>	67.42	1.136 6	9.78	1.605
L <sub>5</sub>	71.39	1.167 9	9.80	1.642
L <sub>6</sub>	76.92	1.180 3	9.80	1.865
L <sub>7</sub>	78.97	1.201 8	9.81	1.991
L <sub>8</sub>	81.89	1.250 1	9.83	2.399
L <sub>9</sub>	86.14	1.286 3	9.87	3.143
L <sub>10</sub>	86.92	1.292 4	9.89	3.008
L <sub>11</sub>	89.85	1.312 9	10.16	3.495
L <sub>12</sub>	92.05	1.335 9	10.23	3.689

表 4 拉果错盐湖卤水 15 °C 蒸发液相组成

Tab. 4 Chemical composition of the liquid phase of the Laguocuo brine at 15 °C

液相 编号	质量分数/%							
	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sup>+</sup>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
L <sub>0</sub>	1.42	0.002 3	1.92	0.25	0.24	0.34	0.03	1.84
L <sub>1</sub>	2.84	0.003 4	4.03	0.53	0.52	0.57	0.06	3.69
L <sub>2</sub>	3.87	0.003 5	4.17	0.69	0.67	0.69	0.08	4.38
L <sub>3</sub>	4.34	0.003 6	4.41	0.77	0.75	0.76	0.08	4.78
L <sub>4</sub>	4.75	0.007 2	3.90	0.81	0.76	0.81	0.09	4.78
L <sub>5</sub>	5.55	0.003 6	3.81	1.02	0.79	0.95	0.11	5.19
L <sub>6</sub>	7.72	0.003 5	3.55	1.40	0.80	1.31	0.15	6.38
L <sub>7</sub>	8.48	0.006 8	4.12	1.49	0.80	1.46	0.17	7.15
L <sub>8</sub>	10.82	0.006 6	3.51	1.94	0.84	1.75	0.21	8.18
L <sub>9</sub>	12.53	0.008 9	4.11	2.57	0.85	2.07	0.16	9.62
L <sub>10</sub>	12.57	0.009 5	3.04	2.71	0.91	1.83	0.16	8.90
L <sub>11</sub>	12.25	0.007 0	4.24	3.06	1.16	2.56	0.15	9.64
L <sub>12</sub>	11.65	0.006 1	4.47	2.40	1.23	2.86	0.10	10.13

2.2 主要盐类析出情况

母液中 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的质量分数与蒸发率关系如图 1 所示。

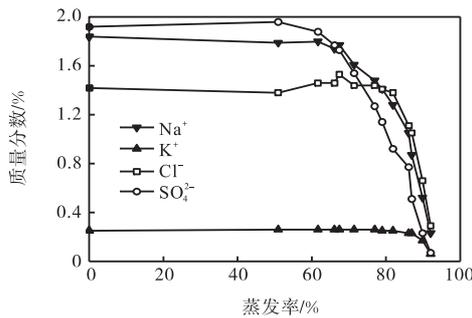


图 1 母液中 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的质量分数与蒸发率关系  
Fig. 1 Relationship between mass fraction of Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the mother liquor and the rate of evaporation

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 作为卤水中含量最多的阴离子, 在蒸发率达到 52% 时, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 质量分数开始下降, 说明有硫酸盐析出. 而阳离子只有 Na<sup>+</sup> 减少, 由此可推断析出的硫酸盐是硫酸钠. 在蒸发率达到 86% 时, Cl<sup>-</sup> 质量分数开始下降, Na<sup>+</sup> 质量分数下降趋势更加明显, 说明氯化钠开始析出.

15 °C 蒸发过程中, 在蒸发率达到 87% 之前, K<sup>+</sup> 质量分数基本保持不变, 蒸发率达到 87% 后, K<sup>+</sup> 质量分数迅速降低, 含钾盐类开始析出.

2.3 锂、硼的富集

2.3.1 锂的富集行为

拉果错湖水低 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 的特征易于 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 提取, 液相中主要元素 Li<sup>+</sup> 的蒸发富集行为如图 2、图 3

所示.

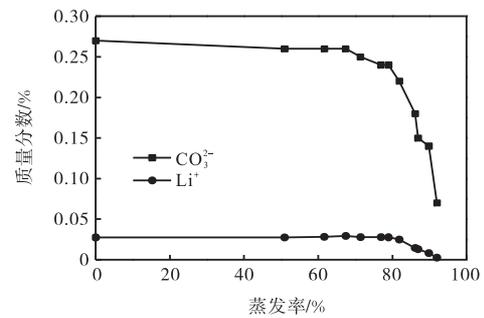


图 2 母液中 Li<sup>+</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 质量分数与蒸发率关系  
Fig. 2 The relationship between mass fraction of Li<sup>+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> in the mother liquor and the rate of evaporation

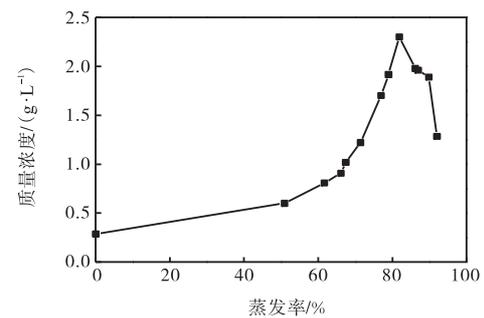


图 3 母液中 Li<sup>+</sup> 质量浓度与蒸发率关系  
Fig. 3 Relationship between lithium concentration in the mother liquor and the rate of evaporation

由于卤水中 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的存在, Li<sup>+</sup> 易和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 结合形成 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 沉淀. 由图 2 可知, 在蒸发率达到 82% 之前, 母液中 Li<sup>+</sup> 质量分数基本保持不变, 因而在蒸发率达到 82% 之前没有 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 析出. 当蒸发率达到 82% 后, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 含量开始下降, 说明 Li<sup>+</sup> 以 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 形式析出. 由

图 3 可知,母液中  $\text{Li}^+$  质量浓度随着蒸发率的增加呈现先上升后下降的趋势,  $\text{Li}^+$  最大富集点即  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  析出点出现在蒸发率为 82% 时, 此时  $\text{Li}^+$  质量浓度达到最大值 2.30 g/L.

### 2.3.2 硼的富集行为

在蒸发过程中,液相中硼(以  $\text{B}_2\text{O}_3$  计)的变化行为如图 4 和图 5 所示. 由图 4 可知:在卤水蒸发率小于 67% 的过程中,硼没有固相析出,当蒸发率达到 67% 左右,硼总量开始下降,说明有含硼固相析出. 但由图 5 可知:随着蒸发率的增加,硼在母液中质量浓度一直在升高,说明在整个蒸发过程中,硼一直在富集,并且在实验区间质量浓度可达约 15.92 g/L,这主要是由于 pH 对溶液的影响,使得溶液中硼氧阴离子配合物的聚结形式不同. 当  $8 \leq \text{pH} \leq 11$ , 随着 pH 继续增加,硼饱和溶液中几种硼氧配阴离子的比例发生变化,硼氧配阴离子由低聚合度硼酸盐阴离子向高聚合度硼酸盐阴离子转变,为溶液中硼质量浓度的继续增加提供条件.

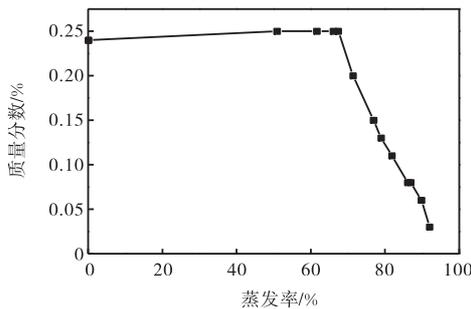


图 4 母液中  $\text{B}_2\text{O}_3$  质量分数与蒸发率关系

Fig. 4 Relationship between mass fraction of  $\text{B}_2\text{O}_3$  in the mother liquor and the rate of evaporation

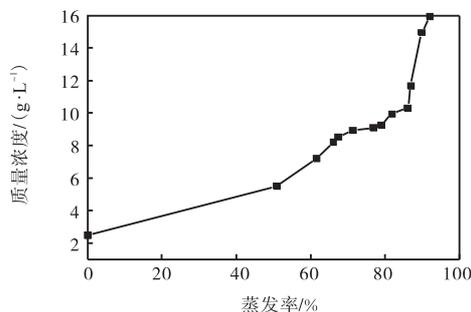


图 5 母液中  $\text{B}_2\text{O}_3$  质量浓度与蒸发率关系

Fig. 5 Relationship between  $\text{B}_2\text{O}_3$  concentration in the mother liquor and the rate of evaporation

### 2.4 相图分析

根据盐湖卤水和实验卤水的化学组成,可简化为  $\text{Na}^+/\text{K}^+//\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  四元水盐体系. 由于文献

没有该体系 15 °C 相图, 本文分别采用 0 °C 和 25 °C  $\text{Na}^+/\text{K}^+//\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  四元体系相图<sup>[10]</sup>来分析本实验蒸发析盐过程, 结果如图 6 和图 7 所示.

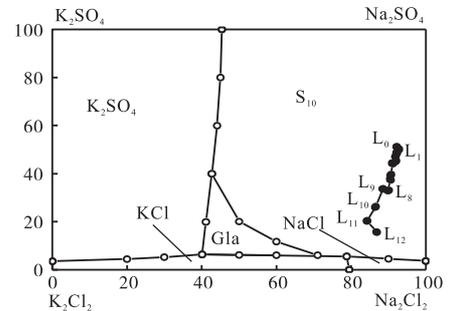


图 6  $\text{Na}^+/\text{K}^+//\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  四元体系 0 °C 等温相图及蒸发结晶路线

Fig. 6 Phase diagram and crystallization path of the quaternary system of  $\text{Na}^+/\text{K}^+//\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  at 0 °C

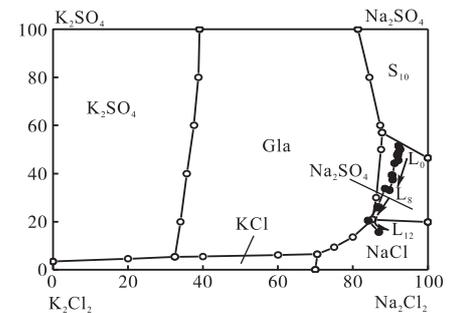


图 7  $\text{Na}^+/\text{K}^+//\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  四元体系 25 °C 等温相图及蒸发结晶路线

Fig. 7 Phase diagram and crystallization path of the quaternary system  $\text{Na}^+/\text{K}^+//\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  at 25 °C

由图 6 可见, 在 0 °C 相图中, 整个系统轨迹完全处在芒硝 ( $\text{S}_{10}$ ) 相区, 不能反映实验卤水蒸发析盐情况. 通过与 25 °C 相图(图 7) 比较和对实验结果分析, 系统轨迹在 25 °C 相图变化更与实验温度 15 °C 接近, 因此, 实验结果采用 25 °C 相图来分析.

从图 7 可以看出,  $\text{Na}^+/\text{K}^+//\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$  四元水盐体系 25 °C 相图包括 6 个相区, 即: 氯化钠、氯化钾、硫酸钠、芒硝、钾芒硝 (Gla) 以及硫酸钾区域. 将本实验液相点标绘于该相图中, 其变化趋势用箭头表示. 由图 7 可知: 实验卤水系统点  $L_0$  位于  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  相区, 蒸发过程中多数液相点集中在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  相区内, 随着蒸发率的增加, 向  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、Gla 和 NaCl 共饱和点运动. 而对相图进行理论分析可知, 系统轨迹会沿着系统点  $L_0$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  固相点直线连线向  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  与 Gla 共饱和线运动, 两盐共析, 然后沿着共饱和线移动, 到

(下转第 57 页)