



西藏龙木错湖水 5 °C 蒸发析盐规律研究

杨美洁, 董景岗, 袁建军, 沙作良

(天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

摘要: 以西藏龙木错湖水为研究对象, 对其进行了 5 °C 低温蒸发析盐实验, 研究了该湖水在蒸发过程中元素的富集行为和盐类析出规律, 并依据 $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 五元水盐体系相图进行了分析, 为以后合理开发利用该盐湖提供了基础实验数据. 同时, 蒸发所得富锂溶液, 可进行提锂工艺.

关键词: 龙木错湖水; 析盐规律; 锂

中图分类号: TS352

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2013)03-0047-04

Investigation on the Salting-out Law of Longmucuo Brine under 5 °C Evaporation

YANG Meijie, DONG Jinggang, YUAN Jianjun, SHA Zuoliang

(Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The aim of this research is to experimentally investigate the salting out law of the Longmucuo brine of Tibet at 5 °C. Based on the analysis of the phase diagram of $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$, the enrichment behavior of the chemicals in the liquid phase and the salting out law of the chemicals in the brine were studied through an evaporation process at 5 °C. The maximum lithium enrichment point was found. It could be used for the extraction of lithium from this salt lake

Key words: Longmucuo brines; salting out law; lithium

我国是一个盐湖资源大国, 尤其是青海和西藏的盐湖中钾、锂、硼、铯、铷等稀有化学资源非常丰富, 具有很高的开采价值和巨大的潜在经济效益. “十五”期间国家加大对西藏开发的力度, 包括盐湖提锂在内的盐湖资源综合利用已经成为西部开发的热点之一^[1].

西藏龙木错位于阿里地区日土县松西区境内, 龙木错盐湖是属于含锂、钾、镁资源较丰富的高镁锂比硫酸镁亚型盐湖. 为了合理地开发利用该盐湖资源, 有必要对湖水进行相化学研究, 了解该湖水在蒸发过程中的化学组成变化及盐类的析出规律, 为合理开发利用该盐湖资源提供实验依据.

国内关于盐湖资源开发利用的研究已有一些报道, 例如郭爱武等^[2]研究了西台吉乃尔盐湖卤水在自然条件下的蒸发析盐规律, 获得了其晶间卤水蒸发结

晶路线以及各盐类分离的控制参数; 桑世华等^[3]、杨建元等^[4]、郑绵平等^[5-6]分别对西藏扎布耶盐湖卤水进行了 0 °C、15 °C 和 25 °C 等温蒸发实验, 研究了其蒸发过程中卤水中不同离子的富集规律及盐类析出规律, 为以后合理开发利用扎布耶盐湖资源提供了实验基础.

但 0 °C 和 15 °C 的 $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 五元水盐体系相图中盐类相区差异较大, 相对 0 °C 相图而言, 在 15 °C 相图中出现了新的盐类. 目前有关研究 0 ~ 15 °C 之间低温度 (如 5 °C) 的盐湖析盐规律的报道较少. 研究盐湖卤水在低温下的析盐规律, 不仅可以丰富相图理论, 还可以为合理利用盐湖资源提供更加可靠的实验依据. 基于此原因, 本文主要研究了龙木错湖水 5 °C 蒸发过程中盐类的析出规律.

收稿日期: 2012-10-18; 修回日期: 2012-11-22

作者简介: 杨美洁 (1987—), 女, 山东潍坊人, 硕士研究生; 通信作者: 袁建军, 教授, jj_yuan@tust.edu.cn.

1 材料与方法

1.1 实验湖水

实验原料取自西藏龙木错盐湖,该湖水的 pH 为 7.77,密度为 1.101 g/mL (15 °C),黏度为 1.464 mPa·s. 该湖水中 Mg²⁺的质量分数为 1.07%,Li⁺的质量分数仅为 0.01%,属于高镁锂比的硫酸镁亚型盐湖.

1.2 蒸发实验

卤水蒸发浓缩实验参考了有关海卤水蒸发浓缩析盐规律的研究报道^[7-12]. 但考虑到西藏地理环境、当地气温的影响、实验的耗时以及蒸发过程中状态函数的特征(如离子浓度),实验最终采用了高温沸腾蒸发,低温平衡冷却的方法. 实验中将定量的原湖水置于蒸发装置中,然后加热至沸腾蒸发. 在蒸发装置中设有搅拌装置,避免因在蒸发的过程中固相析出而固结在蒸发装置底部,从而影响传热效果. 同时控制搅拌速度防止卤水在蒸发过程中溅出. 当蒸发水量达到预定的蒸发量时,将蒸发后的试样转移至平衡槽内进行恒温平衡,并准确控制平衡槽温度为 5 °C,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,以确定出准确的质量蒸发率(简称蒸发率),然后进行固液分离,并分别取固相和液相进行分析. 质量蒸发率按照式(1)进行计算.

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

式中: ω 为质量蒸发率,%; $m_{\text{原}}$ 为蒸发时所取湖水质量, g; $m_{\text{剩}}$ 为蒸发后剩余湖水的质量, g.

1.3 离子分析方法^[13]

用硝酸银容量法测定 Cl⁻ 含量;用 EDTA 络合滴定法测 Ca²⁺、Mg²⁺ 含量;用硫酸钡重量法测 SO₄²⁻ 含量;用四苯硼酸钾重量法测 K⁺ 含量;用火焰原子吸收光度法测 Li⁺ 含量;用甘露醇容量法测 B₂O₃ 含量;用差减法计算 Na⁺ 含量.

2 结果与讨论

蒸发过程中得到了 16 个样品点(其蒸发初始湖水的质量都已转化为以 100 g 原湖水为基准),对其进行化学分析,实验结果见表 1.

表 1 龙木错湖水 5 °C 蒸发液相组成

Tab. 1 Chemical composition of the liquid phase of Longmucuo brines at 5 °C evaporation

样品 编号	蒸发率/ %	pH	黏度/ (mPa·s)	密度/ (g·mL ⁻¹)	质量分数/%									母液余量/ g
					Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	K ⁺	B ₂ O ₃	Li ⁺	Na ⁺	H ₂ O	
原湖水	0	7.77	1.46	1.10	7.83	0.12	1.07	0.61	0.33	0.08	0.01	2.98	86.98	100.00
L ₁	9.52	7.72	1.52	1.11	8.45	0.10	1.21	0.67	0.34	0.08	0.01	3.17	86.48	90.48
L ₂	18.34	7.63	1.59	1.13	9.34	0.10	1.34	0.74	0.38	0.09	0.02	3.48	85.13	81.66
L ₃	20.09	7.52	1.72	1.15	10.84	0.12	1.54	0.84	0.45	0.11	0.02	4.05	82.23	70.91
L ₄	44.79	7.06	2.08	1.19	13.84	0.07	1.94	0.87	0.56	0.14	0.02	5.23	77.33	54.68
L ₅	50.01	7.07	2.32	1.21	14.97	0.04	2.20	0.88	0.62	0.16	0.03	5.48	75.62	49.60
L ₆	52.30	7.03	2.43	1.22	15.85	0.06	2.28	0.87	0.65	0.14	0.02	5.85	74.27	46.79
L ₇	60.06	6.82	2.65	1.22	16.05	0.06	2.89	1.08	0.85	0.19	0.03	4.77	74.57	35.30
L ₈	62.24	6.71	2.77	1.23	16.39	0.04	3.19	1.18	0.90	0.23	0.03	4.47	74.40	33.33
L ₉	65.58	6.59	2.99	1.23	18.19	0.04	3.68	1.30	1.05	0.22	0.04	4.65	71.01	28.69
L ₁₀	69.88	6.29	2.64	1.24	16.88	0.03	4.46	1.59	1.28	0.26	0.05	2.31	74.11	23.08
L ₁₁	74.58	5.40	5.17	1.28	17.90	0.01	5.64	1.91	1.58	0.38	0.06	0.71	72.66	17.24
L ₁₂	77.34	5.66	5.09	1.28	19.10	0.02	6.06	2.09	1.57	0.34	0.07	0.76	70.77	15.29
L ₁₃	79.17	4.89	8.25	1.31	20.04	0.00	6.61	3.22	0.45	0.58	0.09	1.49	68.40	9.59
L ₁₄	79.88	4.18	17.25	1.37	20.08	0.01	6.64	2.47	0.04	0.59	0.09	1.31	69.02	9.87
L ₁₅	80.69	2.93	20.30	1.36	22.80	0.00	7.67	2.50	0.03	1.59	0.40	0.13	65.45	1.28

2.1 相图分析

由表 1 可知,该湖水中主要化学组成是 Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻ 可以归属于 Na⁺、K⁺、Mg²⁺//Cl⁻、SO₄²⁻-H₂O 五元水盐体系,但由于目前文献中只有 0 °C 及 15 °C 的 Na⁺、K⁺、Mg²⁺//Cl⁻、SO₄²⁻-H₂O 五元水盐体系相图,在缺乏具体相图理论依据的条件下,

首先依据 0 °C 及 15 °C 的相图分别进行了理论上的结晶路线分析.

2.1.1 0 °C 相图理论分析

将实验所得的样品点绘制于 0 °C 的 Na⁺、K⁺、Mg²⁺//Cl⁻、SO₄²⁻-H₂O 五元体系相图中,如图 1 所示. 由图 1 可以看出原湖水系统点位于 M₇(MgSO₄·7H₂O)

相区, 因此, 若在 0 °C 对该湖水进行等温蒸发, 原湖水经过蒸发浓缩后, 体系首先析出 NaCl, 继续蒸发后, M_7 饱和析出, 系统点沿背离 M_7 方向运动, 达到 M_7 和 KCl 的共饱线, 两盐共析, 然后沿共饱线移动, 到达 M_7 、KCl 及 Car(光卤石) 三相共饱点。

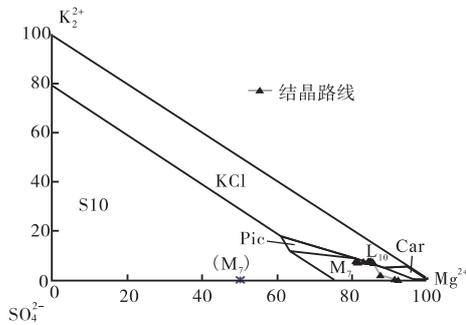


图 1 $Na^+, K^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 五元体系 0 °C 相图
Fig. 1 Phase diagram and crystallization path of the quinary system $Na^+, K^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ at 0 °C

2.1.2 15 °C 相图理论分析

将该原湖水组成, 绘制于 $Na^+, K^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 15 °C 相图(图 2)中, 原湖水点如图 L_0 点, 可以看出其系统点位于 Kai(钾盐镁矾, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) 的相区, 这意味着: 如果在 15 °C 时对该湖水进行等温蒸发, 原湖水经过蒸发浓缩后, 体系首先析出 NaCl, 继续蒸发后, Kai 饱和开始析出, 继续蒸发, 系统点沿背离 Kai 方向运动, 达到 Kai 和 KCl 的共饱线, 两盐共析, 然后是光卤石和其他钾、镁混盐析出。

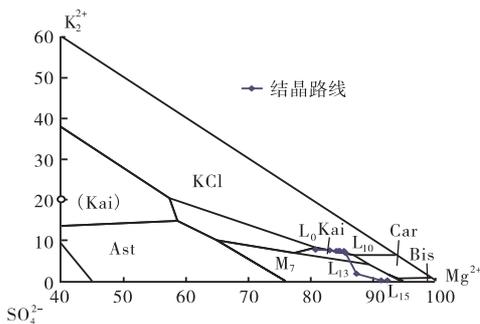


图 2 $Na^+, K^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 五元体系 15 °C 相图
Fig. 2 Phase diagram and crystallization path of the quinary system $Na^+, K^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ at 15 °C

2.1.3 实验蒸发结晶路线分析

由图 1 和图 2 可以看出, 实验所得到的结晶路线与 0 °C 及 15 °C 的理论结晶路线相差较大, 相比较而言, 15 °C 相图更为丰富且与实验所得结果相近, 因此可用 15 °C 相图作一定的参考。在蒸发的过程中, 由

于实验原湖水已被 $CaSO_4$ 饱和, 因此在蒸发一开始就有 $CaSO_4$ 析出, 随着湖水的不断蒸发, 氯化钠也达到饱和并不断析出, 即由 L_0 向 L_{10} 方向移动的过程中, 析出的固相主要是 $CaSO_4$ 和 NaCl。继续蒸发, 液相点在达到 Kai 饱和析出点之前就已经进入 KCl 相区, Kai 独析的过程基本没有, 到 L_{10} 后 KCl 开始饱和, 析出固相为 KCl, 系统点沿背离 K^+ 的方向运动, 即由 L_{10} 向 L_{13} 方向移动。后期主要是钾、镁混盐的析出过程, 析出物质较为复杂。其实验盐类的实际析出顺序为: $CaSO_4$ 、NaCl、KCl、 $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (后期析盐较复杂, 主要是钾、镁混盐)。

2.2 液相中主要元素的富集规律

为了探讨液相中主要元素的富集规律, 以质量蒸发率为横坐标, 以剩余母液中各离子/物质的质量分数为纵坐标作图, 结果如图 3、图 4 所示。

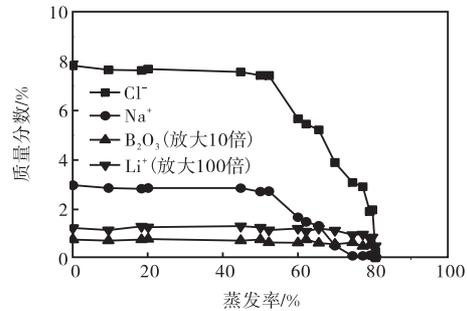


图 3 剩余母液中 Cl^- 、 Na^+ 、 Li^+ 、 B_2O_3 含量与蒸发率的关系曲线
Fig. 3 Curve of relationship between evaporation rate and the concentration of Cl^- 、 Na^+ 、 Li^+ and B_2O_3 in the residual mother liquor

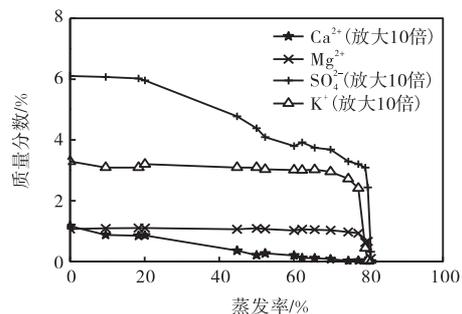


图 4 剩余母液中 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 含量与蒸发率的关系曲线
Fig. 4 Curve of relationship between evaporation rate and the concentration of Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} and SO_4^{2-} in the residual mother liquor

由图 3 可知: 前期蒸发过程中 Na^+ 和 Cl^- 变化不明显, 基本保持不变, 蒸发率达 52.3% 左右时 Na^+ 和 Cl^- 的量都减少, 说明此时 NaCl 开始析出; 随着蒸发

率的增加, Li^+ 和 B_2O_3 变化波动不大, 蒸发过程中基本没有析出, 最终蒸发剩余母液中 B_2O_3 的质量分数为 1.59% (20.70 g/L), Li^+ 的质量分数为 0.40% (5.24 g/L), 蒸发所得的富锂母液可以作为提纯锂工艺的原料。

由图 4 可知: 前期即蒸发率在 74.58% 以前, Ca^{2+} 及 SO_4^{2-} 的变化趋势较一致, Ca^{2+} 及 SO_4^{2-} 的量一直在减少, 这是由于蒸发前期原湖水已经被 CaSO_4 饱和, 因此在蒸发一开始就有 CaSO_4 析出, 在蒸发率为 74.58% 时, Ca^{2+} 基本已没有, 但 SO_4^{2-} 的量仍在减少。同时蒸发率为 65% 左右时 K^+ 、 Mg^{2+} 离子的量也开始减少, 这是随着 SO_4^{2-} 的减少, 液相点在达到 Kai 析出之前已转入 KCl 相区, 所以质量蒸发率为 65% 以后 K^+ 以 KCl 形式析出; 蒸发后期 (蒸发率达 79.17% 之后) 各离子的量都大量减少, 进入光卤石 ($\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和其他钾混盐共析区, 析出物较复杂。

2.3 实验讨论

(1) 考虑到西藏当地平均气温比较低, 故本实验采用高温沸腾蒸发低温平衡冷却的方法进行实验, 虽然离子浓度是状态函数, 只与初始状态有关, 与过程无关, 但沸腾蒸发过程蒸发速率较快, 使体系远远偏离了其平衡状态, 而后来的冷却平衡可能达不到经等温蒸发所能达到的效果, 而且影响冷却平衡的因素也较多, 同时相图分析借用的是 15 °C 相图, 与 5 °C 有一定的差异, 所以其实验相图分析与理论相图分析存在一定的偏离。

(2) 实验所用的湖水, 其初始离子组成主要是 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 基本符合 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} // Cl^- 、 SO_4^{2-} - H_2O 五元体系相图的理论组成。但是随着湖水的不断蒸发浓缩, 湖水中的其他元素 (如 B、Li、Ca 等) 的化合物对湖水的性质产生了一定的影响, 使得湖水的主要化学组成与理论组成有一定的偏差, 这种影响随湖水蒸发浓缩而增大^[14]。

3 结 论

通过对该盐湖低温蒸发、高温平衡冷却实验研究其蒸发析盐规律, 结果表明: NaCl 的析出点在蒸发率为 52.3% 左右; 整个蒸发过程 CaSO_4 一直在析出, 直到蒸发率为 74.58%, SO_4^{2-} 浓度的降低基本上是 CaSO_4 析出造成的; 随着 SO_4^{2-} 的减少, 液相点在 Kai 析出前已转入 KCl 相区, 所以蒸发率为 65% 以后

KCl 析出; 从蒸发率 79.17% 开始, 进入光卤石 ($\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和其他钾混盐共析区, 主要离子都迅速减少, 析出固相组成复杂。蒸发最后所得的富锂母液中 Li^+ 的质量分数为 0.40% (5.24 g/L), 可用于进一步的提锂工艺研究, 使资源得到充分合理利用。

参考文献:

- [1] 袁建军, 郭桂兰, 陈丽芳. 盐湖卤水提锂过程中析盐规律的研究[J]. 中国井矿盐, 2003, 34(6): 10-13.
- [2] 郭爱武, 李吉生, 王菊香, 等. 西台吉乃尔盐湖卤水自然蒸发试验研究[J]. 盐湖研究, 2009, 17(3): 29-31.
- [3] 桑世华, 卜令忠, 候彩红, 等. 扎布耶盐湖卤水-10 °C 冷冻后 0 °C 等温蒸发实验研究[J]. 成都理工大学学报: 自然科学版, 2010, 37(5): 518-522.
- [4] 杨建元, 张勇, 程温莹, 等. 西藏扎布耶盐湖冬季卤水 25 °C 等温蒸发研究[J]. 海湖盐与化工, 1996, 25(5): 21-24.
- [5] 郑绵平, 邓月金, 卮贞, 等. 西藏扎布耶盐湖秋季卤水 25 °C 等温蒸发研究[J]. 地质学报, 2007, 81(12): 1742-1749.
- [6] 张永生, 郑绵平, 卮贞, 等. 西藏扎布耶盐湖碳酸盐型卤水 15 °C 等温蒸发实验[J]. 海湖盐与化工, 2005, 34(4): 1-5.
- [7] 孙之南, 郭绍珍. 海水蒸发浓缩析盐析盐规律研究[J]. 海湖盐与化工, 1985, 14(4): 1-8.
- [8] Baseggio G. The composition of sea water and its concentrates [C]// Proceedings of the Fourth Symposium on Salt. Alexandria: Northern Ohio Geological Society, 1974: 351-358.
- [9] 左秉坚. 制盐工业手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1994: 105-106.
- [10] 苑庆忠, 李俊英, 李鹏, 等. 制碱废清液兑卤后高度卤水析盐规律研究[J]. 山东化工, 1999(1): 6-9.
- [11] 黄雪莉, 马风云, 胡子昭. 新疆玛纳斯湖水蒸发过程研究[J]. 新疆大学学报: 自然科学版, 2002, 19(4): 471-474.
- [12] 衣丽霞, 王学魁, 孙之南, 等. 扎布耶盐湖冷冻后卤水常温蒸发 (20 °C) 析盐规律[J]. 海湖盐与化工, 2002, 31(4): 4-8.
- [13] 中国科学院青海盐湖所分析室. 卤水和盐的分析方法 [M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 1988.
- [14] 李海民, 王芝兰, 李纪泽. 昆特依盐湖晶间卤水 25 °C 等温蒸发试验研究[J]. 盐湖研究, 1999, 7(3): 15-21.

责任编辑: 周建军