



## 西藏查波措盐湖卤水 15 °C 蒸发析盐规律研究

王学魁, 张震震, 沙作良, 董景岗

(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:** 以西藏查波措盐湖湖水作为研究对象, 依据 15 °C 下  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ // $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  五元相图, 研究了高温蒸发后再冷却至 15 °C 过程中湖水的析盐规律, 同时获得了湖水组成、体积及蒸发量等的变化规律, 为盐田规划设计、指导现场生产操作提供了依据。

**关键词:** 盐湖卤水; 蒸发浓缩; 析盐规律

中图分类号: TS749<sup>+</sup>.7

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2013)01-0034-04

### Study on the Salt Crystallization Law of the Brine from Chabocuo Salt Lake in Tibet through Evaporation under the Temperature of 15 °C

WANG Xuekui, ZHANG Zhenzhen, SHA Zuoliang, DONG Jinggang

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

**Abstract:** The object of the research is the brine in Chabocuo Salt Lake of Tibetan Plateau. According to the quinary metastable phase diagram of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ // $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$ , the crystallization law of the salts from the brine was studied through the process of 15 °C normal temperature evaporation. At the same time, data about the composition and volume of the brine, as well as the evaporation rate were obtained. All this can provide important information for the programming and designing of salt fields and production on the spot.

**Key words:** brine of salt lake; evaporation and concentration; crystallization law of salts

盐湖资源, 作为化学资源的重要组成部分, 对其的开发利用已被世界各国广泛重视. 西藏具有多个盐湖, 其资源的品位很高. 位于西藏高原的查波措盐湖, 是一个富锂硫酸盐型盐湖, 其卤水富含丰富的钾、锂、硼、铷、铯等元素, 对其资源的综合利用技术已被广泛关注. 国内对盐湖资源进行析盐规律的研究有比较多的报道, 黄雪莉等<sup>[1]</sup>对新疆玛纳斯湖水蒸发过程进行了研究; 李浩等<sup>[2]</sup>对罗布泊盐湖卤水进行了等温蒸发研究, 得出了该湖在 25 °C 下的析盐规律; 李树生等<sup>[3]</sup>对定边盐湖卤水析盐规律进行了研究, 得到了一系列的基础数据, 为后续的工艺开发奠定了基础; 郑绵平等<sup>[4]</sup>对西藏扎布耶盐湖秋季卤水进行了 25 °C 下的等温蒸发的研究, 研究了该季节卤水

25 °C 等温蒸发过程中盐类结晶路线和析出规律, 为该盐湖卤水的综合开发利用提供重要的依据. 作为个体盐湖的开发, 其析盐规律是最基础的举出数据. 本研究的主要目标是以查波措盐湖资源为背景, 采用 15 °C 条件下  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ // $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$  五元平衡水盐体系作为理论指导, 分析卤水蒸发过程的析盐规律和各元素的行为.

## 1 实验

### 1.1 实验所用卤水组成

本次蒸发实验所用卤水采自 2011 年 4 月份的查波措盐湖湖水, 以下简称“湖水”, 该湖水 pH 为

收稿日期: 2012-07-13; 修回日期: 2012-09-12

基金项目: 天津市科委重点基金资助项目(12JCZDJ30000)

作者简介: 王学魁(1956—), 男, 天津人, 教授; 通信作者: 董景岗, 副教授, dongjinggang@tust.edu.cn.

8.3, 密度为 1.138 6 g/cm<sup>3</sup>, 其组成见表 1.

表 1 实验用查波措湖水主要化学成分

Tab. 1 Main chemical composition of Chabocuo Salt Lake brines %

Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
0.010 55	0.354 2	0.899 8	5.499
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Li <sup>+</sup>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1.040 4	9.620 4	0.014 5	0.068 1

1.2 蒸发实验方法

蒸发实验参考了有关海水蒸发浓缩析盐规律的研究报道<sup>[5-7]</sup>. 将湖水盛于搪瓷缸内, 置于电磁炉上沸腾蒸发, 蒸发到达预定取样点时, 将蒸后试样转移至平衡槽平衡, 并准确控制平衡槽温度为 15 °C, 平衡时间为 48 h.

1.3 化学分析方法<sup>[8]</sup>

用梅特勒-托利多 DE51 型密度计测卤水密度; 用 EDTA 络合滴定法测 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 含量; 用硝酸银沉淀滴定法测 Cl<sup>-</sup> 含量; 用硫酸钡重量法测 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量; 用四苯硼酸钾重量法测 K<sup>+</sup> 含量; 用差减法计算 Na<sup>+</sup> 含量.

2 结果与讨论

2.1 相图理论分析

湖水中主要含有 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 还含有一定的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Li<sup>+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等其他微量成分, 而且这些成分在蒸发过程中会不断富集, 严格地讲该盐湖卤水属于五元以上的体系, 但这方面的相

图资料难以从文献中找到. 从卤水组成分析看, 其他组分含量较低, 卤水可简化为 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 五元水盐体系, 其 15 °C 五元水盐体系相图如图 1 所示.

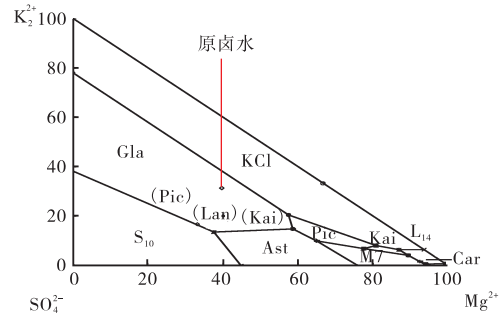


图 1 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O 五元体系 15 °C 相图  
Fig. 1 Metastable phase diagram and crystallization path of the quinary system Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O at 15 °C

本次实验的湖水组成位于图 1 中的原卤水点, 体系首先经历浓缩阶段, 然后到达 NaCl 析出阶段, 接着体系会到达 KCl 和 NaCl 两盐共析阶段, 除了析出 NaCl 外, 还可能析出钾芒硝(Gla)、软钾镁矾(Pic)、钾盐镁矾(Kai)、光卤石(Car)、泻利盐 M7 等钾镁盐, 期间还出现多种复盐的转溶; 最后体系到达四盐共析点, 直至蒸干.

2.2 查波措盐湖卤水蒸发析盐规律

实验过程中, 对液相中的离子组成以及密度、黏度进行了分析测定, 详细数据见表 2. 蒸发过程中不同离子(或物质)质量分数随蒸发率的变化见图 2、图 3.

表 2 查波措湖水 15 °C 蒸发过程中液相组成

Tab. 2 Chemical composition of the liquid phase formed with 15 °C-isothermal evaporation of the brine of Chabocuo Salt Lake

编号	质量分数/%									ρ/(g·mL <sup>-1</sup> )	η/(mPa·s)
	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O		
L <sub>1</sub>	0.011	0.354	9.62	1.040	0.900	0.014	0.068	5.500	82.88	1.137 0	1.430
L <sub>2</sub>	0.011	0.372	10.10	1.092	0.945	0.015	0.072	5.777	79.66	1.160 7	1.578
L <sub>3</sub>	0.014	0.507	13.77	1.488	1.288	0.021	0.097	7.874	75.50	1.200 1	1.836
L <sub>4</sub>	0.016	0.590	16.03	1.730	1.500	0.024	0.114	9.167	72.00	1.229 0	2.135
L <sub>5</sub>	0.016	0.668	15.55	1.951	1.696	0.027	0.128	8.692	71.70	1.233 9	2.136
L <sub>6</sub>	0.016	0.770	15.26	2.245	1.957	0.032	0.148	8.289	71.45	1.245 4	2.221
L <sub>7</sub>	0.015	0.903	15.15	2.625	2.295	0.037	0.174	7.941	71.08	1.247 6	2.239
L <sub>8</sub>	0.014	1.098	15.05	3.181	2.790	0.045	0.211	7.469	70.70	1.256 0	2.316
L <sub>9</sub>	0.012	1.377	14.94	3.975	3.499	0.056	0.265	6.819	69.59	1.264 4	2.425
L <sub>10</sub>	0.009	1.636	15.02	4.711	4.156	0.067	0.315	6.329	68.70	1.283 9	2.809
L <sub>11</sub>	0.008	1.709	15.12	4.600	4.162	0.080	0.377	6.186	68.50	1.284 4	3.324
L <sub>12</sub>	0.006	1.782	15.22	4.489	4.108	0.104	0.486	6.044	67.42	1.285 0	3.839
L <sub>13</sub>	0.004	3.000	16.51	3.635	3.692	0.221	1.040	4.208	64.98	1.293 5	4.878
L <sub>14</sub>	0.002	6.323	23.13	0.520	2.016	0.518	2.432	1.182	62.91	1.346 9	15.080

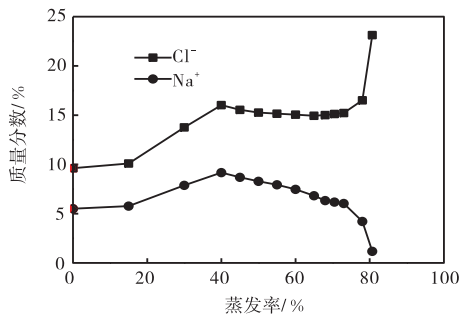


图2 蒸发浓缩过程中氯、钠离子含量变化

Fig. 2 Changes of the content of sodium ion and chloride ion in the process of evaporation and concentration

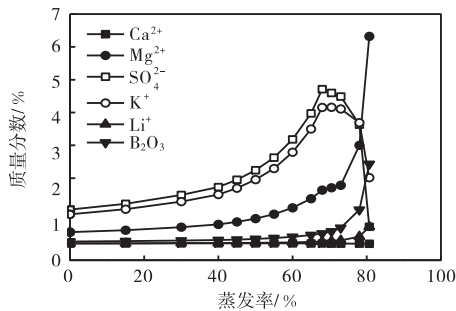


图3 蒸发浓缩过程中其他组分的含量变化

Fig. 3 Changes of the content of others in the process of evaporation and concentration

由图2、图3可知,随着蒸发的进行,卤水中Cl<sup>-</sup>和Na<sup>+</sup>浓度升高,但从氯化钠析出开始,二者的浓度逐渐降低.在钾混盐析出后,二者的含量变化仍延续这种逐渐减少的趋势;但在钾混盐析出阶段后期(大约从质量蒸发率 78%开始),二者含量变化出现背离,钠含量大幅度减少,蒸发终止时母液中钠含量接近零,而氯离子含量大幅度增加,蒸发终止时母液中Cl<sup>-</sup>质量分数超过 25%.随着蒸发的进行,卤水中的SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和K<sup>+</sup>离子含量变化规律相同.在浓缩阶段含量逐渐增加,钠盐析出阶段,含量增加幅度加大.钾混盐开始析出时二者浓度达到峰值,随后下降;在钾混盐析出阶段后期(大约从质量蒸发率 78%开始),二者含量大幅度减少.从浓缩开始至蒸发终止,卤水中的Li<sup>+</sup>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量随着卤水的蒸发而不断的升高,锂在整个蒸发过程中没有析出迹象,最终质量分数约0.5%(6.73 g/L);但在蒸发的后期(质量蒸发率约 75%时)硼含量降低,应有硼化合物析出,结果得到的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量分数约1.3%(17.51 g/L);如果硼没有析出,理论上得到的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量分数为2.43%(32.73 g/L).

在蒸发过程中,卤水随着不断蒸发浓缩,其密度和黏度不断升高.湖水蒸发分为3个阶段:①湖水浓缩阶段,质量蒸发率从0到40.0%;②钠盐析出阶段,

质量蒸发率自40.0%到68.1%;③钾混盐析出阶段,质量蒸发率自68.1%到80.7%.80.7%是本实验环境条件下所采集到的最高蒸发率点,即本实验蒸发终止于该点.

在钾混盐与氯化钠共析阶段,所得钾混盐可能有钾芒硝(Gla)、软钾镁矾(Pic)、钾盐镁矾(Kai, KCl·MgSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O)、光卤石(Car)和氯化钾,钾混盐中还含有相当多的氯化钠;从L<sub>11</sub>钾混盐开始析出到蒸发终止的L<sub>14</sub>,整个钾混盐析出阶段所得钾混盐中K<sup>+</sup>质量分数为14.1%.

### 2.3 实验结果的相图分析

在图4中,实验湖水即图中“原卤水”点,卤水浓缩和氯化钠析出阶段,系统(液相)点L<sub>1</sub>至L<sub>11</sub>一直固定在原卤点不动.此后液相点向L<sub>12</sub>、L<sub>13</sub>、L<sub>14</sub>移动,固相点的组成显示,这期间固相中钾含量持续增加,而硫酸根和镁离子含量持续减少.从相图上看,最终的液相点已经接近15℃相图的光卤石相区.

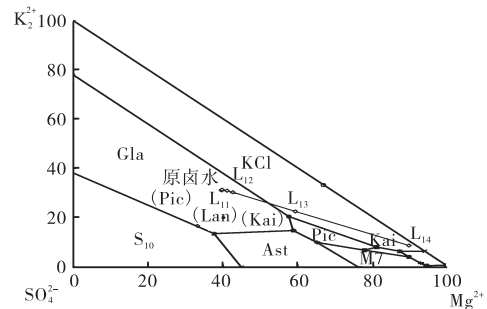


图4 实验后Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O五元体系15℃相图分析

Fig. 4 Analysis of metastable phase diagram and crystallization path of the quinary system Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>//Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O at 15℃ after the experiment

## 3 结 语

通过对查波措湖水的蒸发实验,得到湖水蒸发过程分为3个阶段:①湖水浓缩阶段,湖水质量蒸发率从0到40.0%,属于湖水浓缩阶段.该阶段没有任何盐类析出;②钠盐析出阶段,原料质量蒸发率从40.0%左右到68.1%,在此蒸发阶段,析出的盐仅有钠盐;③钾混盐析出阶段,质量蒸发率自68.1%到80.7%,80.7%是本实验环境条件下所采集到的最高蒸发率点,即本实验蒸发终止于该点.蒸发实验中各种盐类的析出呈现较为明确的阶段性,对于盐湖资源综合利用提供了可靠的应用基础.

同时通过将实验结果的相图分析结果与理论相

图分析结果相比较,可以发现二者的结果存在差别,其主要原因是相图研究的是平衡状态下的析盐规律,而本实验过程中体系未能达到完全平衡状态。所以建议在适当的条件下,利用等温蒸发单独蒸发几个点,用来与现在的方法进行比较,进而找到更贴近实际的析盐规律。

#### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 李浩,唐中凡,尹新斌,等. 罗布泊盐湖卤水等温蒸发研究[J]. 化工矿物与加工,2008,37(11):5-8.
- [3] 李树生,靳志玲,付云朋,等. 定边盐湖卤水析盐规律

的研究[J]. 盐业与化工,2008,37(5):1-3.

- [4] 郑绵平,邓月金,卞贞,等. 西藏扎布耶盐湖秋季卤水25℃等温蒸发研究[J]. 地质学报,2007,81(12):1742-1749.
- [5] 孙之南,郭绍珍. 海水蒸发浓缩析盐规律研究[J]. 盐湖盐与化工,1985(4):1-8.
- [6] 桑世华,卜令忠,侯彩红,等. 扎布耶盐湖卤水-10℃冷冻后0℃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.
- [7] 左秉坚. 制盐工业手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,1994:323.
- [8] 曾诚壁,刘志达. 海盐工业分析[M]. 北京:中国轻工业出版社,1989:476.

责任编辑:周建军

(上接第16页)

### 3 结论

采用截留相对分子质量为10 000超滤膜来脱除大蒜粗多糖中的蛋白质,当大蒜粗多糖的质量浓度为20 mg/mL,在27.58 kPa的压力下超滤3次时,大蒜多糖通过率达到92.1%,蛋白质含量由0.5%降低到了0.05%。当使用超滤膜后,不进行清洗,再次使用时,大蒜多糖的通过率为74.7%,仅为原通过率的78.1%。经蒸馏水清洗后,大蒜多糖的通过率提高到83.2%,恢复到原通过率的87.0%;经蒸馏水—NaOH溶液—蒸馏水混合清洗后,大蒜多糖的通过率为93.2%,恢复到原通过率的97.5%。

#### 参考文献:

- [1] 王文玲,黄雪松,曾莉莎. 大蒜多糖的研究综述[J]. 广州食品工业科技,2004,20(4):140-146.
- [2] 王金鹏,陈寒青,邓力,等. 刺五加多糖提取过程中不

同脱蛋白质方法的比较研究[J]. 天然产物研究与开发,2009,21(1):155-158.

- [3] 王湛. 膜分离技术基础[M]. 北京:化学工业出版社,2001:208-210.
- [4] 闫超,黄建城,刘昔辉,等. 超滤法提取分离甘蔗叶多糖的研究[J]. 生物技术,2008,18(3):49-51.
- [5] 张民,秦培军,陈倩娟. 大蒜多糖提取分离工艺及分子质量分布[J]. 食品与发酵工业,2009,35(7):160-163.
- [6] 张惟杰. 糖复合物生化研究技术[M]. 2版. 杭州:浙江大学出版社,2006:11-12.
- [7] 王文平,郭祀远,李琳,等. 考马斯亮蓝法测定野木瓜多糖中蛋白质的含量[J]. 食品研究与开发,2008,29(1):115-117.
- [8] 张民,雷娜,陈倩娟,等. 超滤对大蒜中蒜氨酸和大蒜多糖的分离效果研究[J]. 中国食品添加剂,2011(1):137-140.
- [9] 杨祖金,江燕斌,葛发欢,等. 超滤膜技术分离灵芝多糖的研究[J]. 中药材,2009,32(1):126-128.

责任编辑:郎婧