

东台吉乃尔盐湖卤水的相化学研究(I)

25℃等温蒸发实验

张宝全 刘铸唐 符廷进 王 萍

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘 要 为了研究东台吉乃尔盐湖卤水蒸发时的相化学, 确定钾盐、镁盐和锂盐的结晶路线和结晶特性, 在实验室内对卤水进行了 25℃等温蒸发结晶过程的研究. 实验结果与 Na^+ 、 K^+ 、 $\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元水盐体系介稳相图进行了比较与讨论.

关键词 相化学 卤水 盐湖

1 引言

青海省柴达木盆地的东台吉乃尔盐湖卤水^[1]是氯化钠饱和溶液, 它含有 Na、K、Mg、Cl、 SO_4 、Li、B 和少量 Ca, 是一个典型的硫酸镁亚型可溶性钾盐矿床. 同时因富含锂而被称为锂矿盐湖.

为了确定卤水在蒸发浓缩过程中的结晶路线, 了解钾盐、镁盐和锂盐的结晶特性, 对卤水进行相化学研究是非常必要的. 因此, 结合当地气象条件在 25℃时进行了卤水蒸发结晶路线的测定, 全部实验工作在实验室内完成.

从相化学观点出发, 东台吉乃尔盐湖卤水的主要组份符合 Na 、 K 、 $\text{Mg} // \text{Cl}$ 、 $\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 五元水盐体系. 由于 B 和 Li 浓度低(相对于其它组份), 在卤水的早期浓缩阶段, 对于五组份盐类结晶过程的影响不大.

本文列出的实验数据, 同该五元体系的介稳相图进行了比较, 试图用以指导卤水在天然日晒蒸发时的动态结晶过程.

2 Na 、 K 、 $\text{Mg} // \text{Cl}$ 、 $\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 五元水盐体系

自十九世纪以来, 世界各国学者对天然盐湖卤水进行过许多相化学研究. 尤其是海水型卤水, 前苏联的卡拉博加兹弯、英吉尔湖、美国的大盐湖^[2]、智利的阿塔卡玛盐湖^[3]及中国的大小柴旦盐湖等卤水^[4], 其中以 J. H. Van't Hoff 和 N. S. Kurnakov 为两大学派的主要代表^[6]. Van't Hoff 通过对 Na 、 K 、 $\text{Mg} // \text{Cl}$ 、 $\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 的研究绘出了该五元体系的稳定平衡相图. 之后, Kurnakov 对该类型盐湖卤水研究发现, 在天然蒸发过程中存在介稳现象, 一些复盐结晶区域消失, 如钾盐镁矾、钾镁矾、硫镁矾, 并绘出了太阳相图. 金作美^[6]、苏裕光^[7]等分别对该体系在 25℃、15℃下绘出了介稳相图, 指出了与 Van't Hoff 稳定相图的区别, 得到了与 Kurnakov 某些相同的结论.

3 实验部分

3.1 原料卤水

取自东台吉乃尔盐湖晶间卤水, 密度为 $1.2626 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ (25℃), 化学组成见表 1.

表 1 原料卤水组成

组 份	NaCl(%)	KCl(%)	MgCl ₂ (%)	MgSO ₄ (%)	LiCl(%)	B ₂ O ₃ (%)
含 量	17.45	2.63	2.78	7.48	0.39	0.27

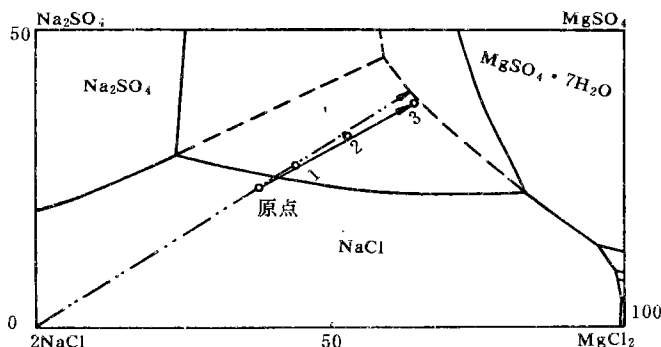


图 1 (Na⁺、Mg²⁺), (Cl⁻、SO₄²⁻), H₂O 25℃

盐花外,并借助偏光显微镜观测析出固相的晶形及结晶光学性质^[8],分离点以新相析出或蒸发水量来确定,同时测定卤水密度、粘度和 pH 值。

化学分析^[9]: Na₂-EDTA 法测定 Ca、Mg,汞量法测定 Cl,硫酸钡重量法测定 SO₄²⁻,四苯硼化钾重量法测定 K,原子吸收分光光度法测定 Li、Ca 和微量 Na,加甘露醇碱滴定法测定 B,用差减法测定 Na。

3.2 装置

恒温操作是在红外灯泡作热源以电子继电器和接点水银温度计控制卤水温度的通风橱内进行.温度控制在 25±0.1℃.除引风扇外,另辅以风扇吹风使接近天然条件.蒸发容器采用与各段卤水体积相当的有机玻璃槽或塑料盆。

3.3 方法

蒸发容器盛一定量卤水置于通风橱内,在 25±0.1℃下进行蒸发.除了观察卤水密度和水面

3.4 卤水蒸发

实验进行近四个月,卤水蒸发至氯化镁饱和.共进行液固相分离 11 次,表 2、3 分别列出液固相组成的变化.卤水的蒸发路线见图 1、2。

结果表明,卤水在蒸发过程中氯化钠始终处于饱和状态.起始卤水组成点虽然位于五元体系介稳相图(如图 2)的软钾镁矾相区,由于钾盐并没有饱和,开始蒸发阶段只析出石盐,起始卤水组成点不动.在四元交互体系相图(如图 1),起始卤水组成点位于石盐区.当卤水在蒸发过程的第一阶段,组成点基本上沿着石盐固相点和起始卤水组成点连线的

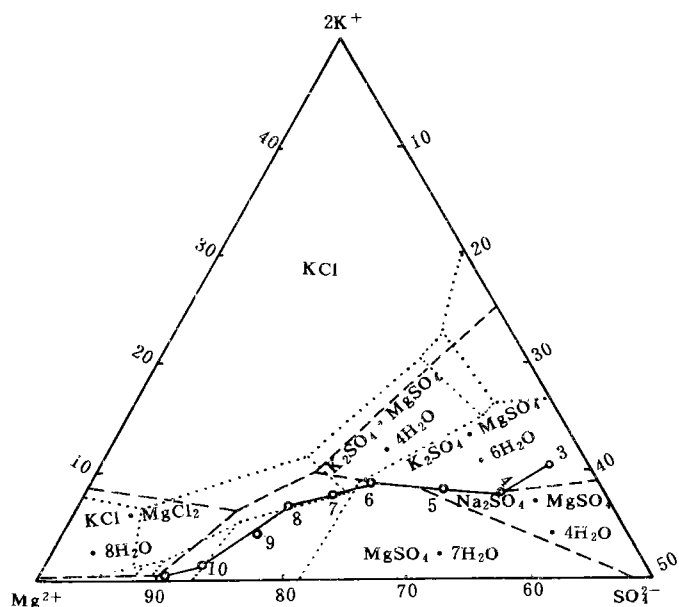


图 2 东台盐湖卤水 25℃蒸发结晶路线

... Van't Hoff 稳定平衡相图 —— 金作美 介稳平衡相图

延伸线远离起始卤水组成点方向移动,固相中仅发现有石盐.当卤水移至点3时钾盐开始饱和.继续蒸发,卤水在五元体系相图上开始移动,并沿软钾镁矾固相组成点与起始卤水组成点连线的延伸线远离起始卤水组成点方向移动.达到点4前仅有石盐和软钾镁矾结晶析出.从点4开始,卤水改变移动方向,析出的固相除软钾镁矾和石盐外,泻利盐开始结晶析出.卤水组成到达点6时,钾石盐开始饱和,卤水组成移动方向再次发生改变,此时被确认的固相有:石盐、钾石盐和泻利盐.继续蒸发到点7时,六水泻盐在固相中被发现,但泻利盐消失,钾石盐继续析出.同时在点7和点8间,观察到一个重要现象,析出的钾石盐与六水泻盐在卤水中发生固相反应并转化形成钾盐镁矾,此时存在的固相是六水泻盐、钾盐镁矾和石盐.从点8开始,卤水移动方向又有新的变化.光卤石开始结晶析出,这个新的方向几乎与金作美等人发表的五元体系“介稳相图”中的光卤石与硫酸镁盐的共饱和线平行.再次发现光卤石和六水泻盐也发生固相转变,生成钾盐镁矾.结晶的固相是光卤石、钾盐镁矾、六水泻盐和石盐.

表 2 卤水蒸发过程中的液相组成

序号	密度(25℃) ×10 ³ kg/m ³	M/1000 MH ₂ O				2Na+Mg=100M 2Cl+SO ₄ =100M		2K+Mg+SO ₄ =100M		
		2KCl	2NaCl	MgCl ₂	MgSO ₄	2Na ⁺	2Cl ⁻	2K ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻
0	1.2626	4.56	38.58	7.54	16.07	62.1	76.2	10.3	53.4	36.3
1	1.2812	5.58	36.52	8.90	19.59	56.2	72.6	10.4	53.1	36.5
2	1.2997	6.86	31.64	11.13	24.13	47.3	67.7	10.4	53.2	36.4
3	1.3224	8.3	24.95	14.73	29.60	36.1	62.4	10.1	53.8	36.1
4	1.3335	7.28	18.29	22.60	31.10			7.9	58.3	33.8
5	1.3267	7.49	13.00	30.55	26.16			8.3	62.7	29.0
6	1.3349	8.53	7.31	43.11	21.98			8.9	68.1	23.0
7	1.3355	7.50	5.04	49.87	19.08			7.8	72.2	20.0
8	1.3390	6.31	2.46	57.25	16.37			6.6	76.4	17.0
9	1.3425	4.00	1.38	61.79	15.47			4.1	79.9	16.0
10	1.3528	1.25	1.12	71.73	12.73			1.3	85.8	12.9
11	1.3978	0.23	0.78	93.13	11.81			0.2	89.7	10.1

表 3 卤水蒸发过程中析出盐类组成

序号	石 盐	软钾镁矾	泻利盐	钾石盐	钾盐镁矾	六水泻盐	光卤石	水氯镁石	一水硫酸锂
1	99.96								
2	100.23								
3	95.68	5.15							
4	51.40	47.07	0.80						
5	25.55	15.96	58.97						
6	29.03	15.76	55.34						
7	16.70		68.25	15.35					
8	18.07				64.32	12.83	4.66		
9	8.03				23.73	12.29	55.81		
10	7.24				3.80	37.68	51.28		
11	7.63						39.01	22.42	30.23

另外,在钾盐镁矾结晶时,尽管卤水不断蒸发,溶液密度理应增大,在实验中却发现卤水密度降低或变化不大,这是因为在进行固相反应时放出结晶水,使溶液浓度降低.在点 10 时,卤水结晶路线再次改变移动方向,一种新的矿物即一水硫酸锂结晶析出.六水泻盐同时在固相中消失.析出的固相是光卤石、一水硫酸锂和石盐.到达点 11 时水氯镁石饱和并开始结晶析出.硼在卤水蒸发过程中被浓缩富集,并未观察到有固体硼酸盐从卤水中结晶析出.此时硼的浓度为 $B_2O_3: 2.58\%$,很容易从卤水中结晶析出.

东台吉乃尔盐湖卤水在 $25^\circ C$ 蒸发时,盐类结晶顺序如下:

石盐($NaCl$)

石盐+软钾镁矾($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$)

石盐+软钾镁矾+泻利盐($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)

石盐+泻利盐+钾石盐(KCl)

石盐+六水泻盐($MgSO_4 \cdot 6H_2O$)+钾盐镁矾($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 2.75H_2O$)

石盐+六水泻盐+钾盐镁矾+光卤石($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$)

石盐+光卤石+一水硫酸锂($Li_2SO_4 \cdot H_2O$)+水氯镁石($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)

4 概要与结论

东台吉乃尔盐湖卤水在实验室内通过 $25^\circ C$ 等温蒸发实验研究发现,卤水的蒸发路线基本上遵循金作美的 $25^\circ C$ 介稳相图进行.研究表明,六水泻盐在蒸发过程中结晶析出,后与钾石盐或光卤石在与卤水接触条件下发生固相反应,生成次生的钾盐镁矾,同时出现卤水密度降低现象,这是因为发生固相转化反应时放出结晶水,使卤水浓度降低.反应如下:



锂盐在卤水中以一水硫酸锂的形式析出,由于氯化镁浓度较高(约 $100mol/1000mol H_2O$),锂不会以硫酸锂钾形式析出.

硼在蒸发过程中被浓缩富集,不会以固体硼酸盐形式结晶析出,到氯化镁饱和时 B_2O_3 可达 2.58% .

参 考 文 献

- 1 张彭熹,柴达木盆地盐湖,北京:科学出版社,1987
- 2 Pablo Hadzgeriga, Society of Mining Engineers, 1967, 12, 413—9
- 3 Luis Vergara-Edwards, Sixth International Symposium on Salt, 1983, 11, 345—66
- 4 陈敬清等,盐湖科技资料,1983,1—2
- 5 Л. Б. Здановский, Е. И. Ляховская, Р. Э. Шлеймович, Справочник ПО Растворимости Солевых Систем, ТОМ II, Ленинград, Госхимиздат, 1954, 1126—76
- 6 金作美等,化学学报,1980,38(4)
- 7 苏裕光等,化工学报,1992,43(5)
- 8 曲懿华等,盐矿物鉴定手册,北京:地质出版社,1979
- 9 中国科学院盐湖研究所分析室,卤水与盐的分析方法,北京:科学出版社,1988

Study of the Phase Chemistry of Dongtaijinaier Salt Lake Brine(I) —Isothermal Evaporation at 25℃

Zhang Baoquan ,Liu Zhutang , Fu Tingjin and Wang Ping

(*Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008*)

ABSTRACT

In order to study the phase chemistry of Dontaajinaier salt lake brine and determine the crystallization characteristics of potassium, magnesium and lithium salts, the evaporation experiment of the brine has been done in the laboratory at 25℃. The results showed that the crystallization sequence of salts is agreement with the expected results from metastable phase diagram of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} and H_2O system.

Keywords Phase chemistry, Brine, Salt lake