东台吉乃尔盐湖卤水的相化学研究(Ⅱ) —冬夏季卤水蒸发实验

张宝全 刘铸唐 符廷进 王 萍 张 军 李永华

(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、镁和锂盐的结晶特性,在实验室内 25 C 等温蒸发实验基础上和自然条件下进行了冬夏季日晒蒸发试验.东台吉乃尔盐湖卤水 是由氟化钠饱和的多组分复杂体条构成的.卤水中存在的离子是 Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Li⁺、Ca²⁺、B³⁺、 SO²⁻和 Cl⁻,试验数据与 Na⁺、K⁺、Mg²⁺//Cl⁻、SO²⁻k H₂O 五元体条介稳平衡数据进行了讨论和比 较. Autenrieth 相图被用来表示各数据间的关系和证明冬夏季蒸发时结晶行为的差别.

关键词 相化学 卤水 盐湖

前 言

盐湖卤水是一种十分宝贵的高浓度的液体盐类资源.盐湖所在地区,一般都具有独特的自 然条件和环境,能充分利用太阳能.通过日晒池(盐田)的天然蒸发,回收卤水中的盐类,是开发 盐湖资源必须采用而有效的技术路线.美国、智利、以色列、约旦和中国等国家通过对本国盐 湖卤水进行长时间的相化学研究^[1-5],采用先进的盐田工艺,可以选择性析出工业中所需的廉 价盐类原料,进而加工有关盐产品.

为了了解东台吉乃尔盐湖卤水的蒸发路线和钾盐、镁盐及锂盐的结晶特性、对该卤水在日 晒蒸发过程中的相化学进行了研究.目的是为从东台卤水中回收钾、锂和硼酸提供依据.作者 曾对该湖卤水在试验室内进行了 25℃等温蒸发过程的研究,但在自然条件下,由于受气象条 件的影响,卤水的日晒蒸发过程是非等温的.因此对该卤水在天然条件下进行了冬夏季蒸发实 验.实验工作是在与东台吉乃尔盐湖地区气象条件接近的察尔汗地区,或试验室内完成的.本 文报道了冬季越冬冷冻蒸发和夏季天然蒸发试验的全部试验结果.

试验工作

| 原料卤水

试验用原料卤水在东台吉乃尔盐湖现场采集,挖坑(深约 0.6~1.0 米)取表层晶间卤水, 采卤点位于地质勘探线 24~28 线 CK73~CK93 钻孔之间.卤水组成见表 1

2 试验方法

夏季天然蒸发试验在察尔汗盐湖地区进行,将卤水装在适当体积的塑料蒸发槽内,计量后

试验	采卤时间	卤水密度	`		化	学	组成	(W%)	
KAN THE	年.月	$10^{3}(kg/m^{3})/C$	Na	、K	Mg	Cl	SO₄	В	Li
夏季	93.5	1.266/25	7.24	1.16	2.03	13.62	6.55	7.83×10 ⁻²	6.24×10 ⁻²
冬季	92.5	1.265/21	6.86	1.38	2.22	14.09	5.97	8. 51×10^{-2}	6.36×10 ⁻²

表1 东台吉乃尔盐湖原料卤水组成

冬季越冬冷冻蒸发试验在最冷季节将卤水置于室外(加淡水)冷冻制硝后,卤水转入恒温装置 中进行等温蒸发,温度控制在 25℃±0.1℃.日观测温度、密度变化,并借助于偏光显微镜观察 析出固相的晶形与光性.分离点以新相析出时或蒸发量多少来确定,分离时对蒸水量,液固相 物料进行计量并进行测定其组成.

样品的化学分析方法参考《卤水与盐的分析方法》[6]一书进行.

3 试验结果

3.1 结晶路线

从相化学观点出发,卤水以 Na⁺、K⁺、Mg²⁺、SO² 和 Cl⁻为主,由于较低的硼锂含量,在卤 水的前期蒸发过程中对相化学平衡影响不大.夏季卤水温度平均在 15 C左右,图 1 描绘了该 五元体系 15 C的介稳平衡相图^[7].图中实线为夏季卤水蒸发路线.冬季冷冻卤水最低温度达 -10 C左右,本试验达-11 C,冷冻析硝后卤水移入室内进行 25 C等温蒸发,结晶路线描绘于 图 2^[8].蒸发曲线数据见表 2、3.

表 2 夏季卤水组成(mol/100mol)

序号	Mg	K ₂	SO₄
1	50.4	8.8	40.8
2	51.5	9.9	38.6
3	57.5	9.3	33. 3
4	67.8	10.4	21.8
5	74.9	8.2	16.9
6	78.1	5.5	16.4
7	86.1	1.5	12.4
8	91.3	0.3	8.4

表 3 冬季卤水组成(mol/100mol)

序号	Mg	\mathbf{K}_2	SO4
1	53.4	10.3	36.3
2	76.6	14.3	9.1
3	77.7	13.1	9.2
4	82.7	7.7	9.6
5	83.5	6.9	9.6
6	86.9	1.4	11.7
7	89.4	0.3	10.3

3.2 结晶盐类

夏季卤水蒸发析盐顺序为:

石盐(NaCl)

石盐+泻利盐(MgSO₄・7H₂O)

石盐+泻利盐+软钾镁矾(K₂SO₄・MgSO₄・6H₂O)

石盐+泻利盐+钾石盐(KCl)

石盐+钾石盐+六水泻盐(MgSO4・6H2O)

石盐+六水泻盐+光卤石(KCl・MgCl₂・6H₂O)+钾盐镁矾(KCl・MgSO₄・2.75H₂O)

石盐+光卤石+一水硫酸锂(Li₂SO₄・H₂O)

根据相图钾盐镁矾不会在蒸发中析出,但结晶盐类中的确出现了钾盐镁矾,并且发现它是



一种次生盐类, 钾石盐或光卤石和六水泻盐在一定浓度的卤水体系中发生反应生成钾盐镁矾, 另一个差别, 在光卤石结晶后期锂以一水硫酸锂形式从液相中析出, 采用的相图不含锂盐, 锂 析出后应选用交互体系 Li⁺, Mg²⁺ // Cl⁻, SO²⁻—H₂O 四元相图表示.

卤水在冬季冷冻后,由于析出了大量芒硝,改变了卤水组成,故结晶路线发生了变化,其结晶析盐顺序如下:

芒硝(Na₂SO₄・10H₂O)

石盐

石盐+钾石盐

石盐+钾石盐+泻利盐

石盐+六水泻盐+光卤石

结晶盐类与相图预测基本一致.但与夏季卤水蒸发时有一定差别,固相中没有发现钾盐镁矾(尽管固相有六水泻盐和光卤石共存,但卤水组成发生了变化).

表 4,5 分别为卤水夏季和越冬冷冻蒸发时固相盐的组成.

MgCl ₂ M/1000M H ₂ O	石盐	钾石盐	软钾镁矾	泻利盐	六水泻盐	钾盐镁矾	光卤石	一 水 硫酸锂	水氯镁石
4.0									
9.0	83.57		0.22	16.93					
17.5	39.46		26.68	34.37					
35.9	34.77		15.86	49.67					
44.6	23.26	15.33	3.04	59.16					
54.6	27.89	12.53			22.28		38.29		
69.3	' 9.91				18.86	29.84	41.70		
86.7	22.60		•				44.91	31.80	0.75

表4 夏季盐组成(W%)

表5 冬季盐组成(W%)

MgCl ₂	$M/1000M H_2O$	芒硝	石盐	钾石盐	泻利盐	六水泻盐	光卤石	水氯镁石
7.	6							
18.	4	100.0						
47.	5		97.28	2.72				
63.	5		52.20	40.37	2.18		4.30	
66.	9		49.04	29.44	1.60		19.92	
79.	7		10.34			0.53	88.48	
98.	7		12.51			31.75	52.48	3.25

3.3 蒸发时卤水组成变化

为了提供更多的相化学数据,Autenrieth 相图 是非常有用的.图 3~7 绘出了卤水组成变 化曲线,图中卤水各离子浓度作为氯化镁浓度的函数.在每一个卤水样中,硫酸根被处理成硫 酸镁,余下的镁是氯化镁,但因为在夏季蒸发后期,由于一水硫酸锂的结晶,显然硫酸镁仅是人 为的确定量.

卤水中的水量并不是直接测定(测定样品的全部含盐量,余下的即为含水量).图 8 为卤水 蒸发时密度变化.冬夏季进行蒸发时最明显的区别是,锂在夏季可以一水硫酸锂形式析出,而 在冬季蒸发时,不会出现锂盐的结晶.锂的浓度也不同,夏季最高可达 9g/L,冬季到氯化镁饱



(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.ne

和时为 4g/L. 硼夏季达 B₂O₃40g/L,冬季 17g/L.

3.4 物料平衡

以开始蒸发时卤水量为准,对各不同浓缩阶段蒸水量、成卤量和析矿(结晶)量进行了计算,绘出了物料图.图9,10分别为夏冬季物料平衡图,可以发现在夏季蒸发时,100吨卤水需蒸发56吨水,析出盐类37吨,可得到氯化镁饱和卤水7吨.冬季100吨卤水冷冻蒸发时,需蒸水54.6吨,析出盐类30.7吨,得到氯化镁饱和卤水14.7吨.



蒸发水、结晶、成卤(%)

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.ne

1 为了回收钾、镁和锂盐等,在连续的日晒池中,设计一个日晒蒸发过程,选择性结晶不同盐类是可能的,得到的钾盐可用来生产氯化钾或硫酸钾.冬季得到的芒硝可进一步加工生产 硫酸钠.锂盐可以从固相中得到(以一水硫酸锂形式),也可以从高锂浓度的卤水中提取(Li:4 ~9g/L).硼只能从卤水中提取(B₂O₃:17~40g/Ll).

2 卤水在进行冬季冷冻后蒸发时,因采用等温蒸发,结晶路线与 Na⁺、K⁺、Mg²⁺//Cl⁻, SO²⁻—H₂O 五元体系介稳平衡相图(25℃)基本一致.夏季卤水蒸发时并不能精确遵循该五元 体系的标准相图,只能对结晶路线作为粗略的指导.因为相图并未考虑锂盐的存在,而且蒸发 是不等温的.

3 夏季天然与25℃等温蒸发实验结晶路线基本相同,只是因为两者起始卤水组成不同,除石盐结晶外,夏季天然蒸发首先析出泻利盐,而等温蒸发是软钾镁矾首先析出,继续蒸发时析盐顺序一致。

4 Autenrieth 相图证明在描述卤水浓缩过程的结晶行为时是有用的. 图 11,12 非常清楚 地显示了卤水在进行冬夏季蒸发时的不同行为.

5 为了确定更好的日晒蒸发结晶过程,得到更多的有关东台吉乃尔盐湖卤水的相化学数据和资料,进一步的试验工作正在实验室内或自然条件下进行。

参考文献

1 Pablo Hadzeriga, Society of Mining Engineers, 1967, (12): 413-9

2 U. S. Patent 1971. 6, 29, (3): 589, 871

3 Luis Vergara-Edwards, et. al., Sixth International Symposium on Salt, 1983, 11: 345-53

4 Pedro Pavlovic-Zuric, et. al., Sixth International Symposium on Salt, 1983 11: 371

5 吴景泉,中国专利,87103934(1988)

6 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

7 苏裕光等, 化工学报, 1992, 43(5)

8 金作美等,化学学报,1980.38(4)

Study of the Phase Chemistry of Dongtaijinaier Salt Lake Brine (I)

-Solar Evaporation in Summer and Winter

Zhang baoquan, Lui zhutang, Fu tingjin, Wang ping, Zhang jun, Li yonghua (Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

ABSTRACT

In order to study the phase chemistry of Dongtaijinaier salt lake brine as it evaporates, and to determine the crystallization characteristics of potassium, magnesium and lithium salts, on the basis of isothermal evaporation at 25 °C in the laboratory, a complete solar evaporation test in summer and winter was made respectively in the laboratory and the natural conditions.

The brine constitutes a complex multicomponent system saturated with sodium chloride. The ions presenting in this brine are Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Li⁺, Ca²⁺, B³⁺, SO²⁻₄ and Cl⁻. These experimental results are discussed and compare with metastable equilibrium data of the quinary system Na⁺, K⁺, Mg²⁺ // Cl⁻, SO²⁻₄—H₂O. An Autenrieth typedigram was used to show the correlation of all the brine data and to illustrate the differences between summer and winter solar evaporation.

Keywards Phase chemistry, Brine, Salt lake