

察尔汗盐湖钾肥生产流程中有机物的组成分析

黄孟丽^{1,2}, 杨克利^{1,2}, 张耀玲¹, 钱桂敏¹, 董亚萍¹, 李 武¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要:采用 Bond Elute PPL 固相萃取小柱对察尔汗 1×10^6 t 钾肥生产工艺流程中的盐湖卤水有机物进行分离富集, 通过元素分析、紫外可见光谱分析、傅里叶红外光谱分析 (FTIR) 以及高温裂解—气相色谱质谱 (Py-GC/MS) 对富集得到的有机物进行表征。分析结果表明, 察尔汗百万吨钾肥生产工艺流程卤水中, 有机物的组成有烷烃烯烃类、醛酮类、含氮类、脂环类、脂肪酸类、芳香类、呋喃及呋喃衍生物类有机物。其中脂环类、脂肪酸类、芳香类、呋喃及呋喃衍生物含量较高。

关键词:盐湖卤水; 固相萃取; 溶解性有机物; 钾肥生产

中图分类号: TS311

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2015)03-0014-09

1 引 言

察尔汗盐湖由达布逊湖以及南霍布逊、北霍布逊、涩聂等盐池汇聚而成, 是一个以钾盐为

主, 伴生有镁、钠、锂、硼、碘等多种矿产的大型内陆综合性盐湖。察尔汗目前是我国最大的钾盐生产基地, 其生产工艺可分为盐田工艺和加工工艺^[1], 主要采用反浮选—结晶法。工艺流程如图1和图2所示。

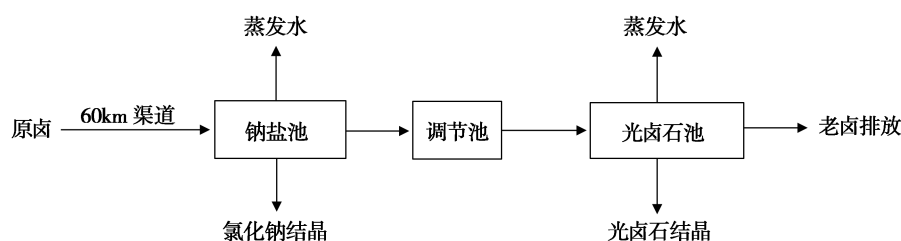


图1 盐田工艺流程图

Fig. 1 The flow chart of salt field process

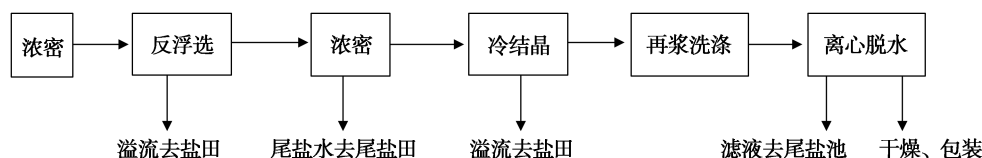


图2 加工工艺流程图

Fig. 2 The flow chart of production process

收稿日期: 2014-12-29; 修回日期: 2015-03-10

基金项目: 青海省科技计划项目 (2014-ZJ-937Q); 中国科学院“西部之光”培养计划; 中国科学院青海盐湖研究所青年引导基金 (Y360171031) 和国家自然科学基金 (41403108) 项目资助

作者简介: 黄孟丽 (1989-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为分析化学。Email: cqhuangmengli@163.com。

通信作者: 钱桂敏。Email: qianguimin@isl.ac.cn。

在以往对盐湖卤水资源综合利用的过程中,有机物对于无机盐生产工艺的影响引起了人们广泛的关注。例如,南风化工集团以运城盐湖卤水为原料生产硫酸钡、氢氧化镁、氯化钡等系列产品时,由于原料卤水中有机物含量较高而使得产品的纯度和白度下降,从而降低了产品质量^[2]。青海盐湖工业股份有限公司等企业利用察尔汗盐湖卤水生产氯化钾,在对经过浮选—结晶法排出的老卤进行综合利用时,往往得不到期望质量的产品,对其中的镁离子进行化学分析时也出现严重的不平衡现象^[3]。另外,还有报道称卤水中存在的较高含量的有机物往往使得整个卤水体系呈棕黄色粘性液体,一些细小的泥沙颗粒等也因水体的粘度过大而呈悬浮态存在。所有这些物质都非常容易吸附或夹杂在产品中,影响卤水产品的质量。存在于卤水中的有机物还会和无机盐离子发生絮凝作用而沉积在设备中,使生产设备结垢、堵塞,进而影响产品的生产和产品质量^[4]。因此,研究者们就如何经济有效地去除卤水中的有机物做过大量的研究,然而目前尚没有理想的去除方法^[4-9]。由此可见,盐湖卤水体系中有有机物的组成十分复杂,且随着地理环境、气候条件的不同,盐田工艺的不同,其有机物的组成是不断变化的。要想从根本上解决有机物对无机盐生产工艺和产品质量的影响问题,就得首先了解盐湖卤水有机物的组成、来源、变化等,目前对盐湖卤水有机物的研究已有了一定的报道^[10-15],但存在有机物富集效率低、分析方法单一、分析的卤水样品不够全面等问题。

本文采用固相萃取吸附剂—Bond Elute PPL对察尔汗盐湖卤水中的DOM(溶解性有机物)进行富集,PPL前期已被用于海水及油田卤水中有机物分离富集,其对有机碳的回收率在34%~60%之间^[16-17],是针对高盐水体较为理想的固相萃取材料。通过紫外可见光谱(UV-Vis)、元素分析仪、傅里叶红外光谱(FT-IR)、高温裂解气相色谱质谱(Py-GC/MS)对所富集的有机物进行表征,以获得DOM的组成、结构、官能团等信息,从而为分析有机物对产品质量的影响以及有机物脱除方法研究提供必要的基础数据信息。

2 实验部分

2.1 样品采集

水样采自察尔汗盐湖 1×10^6 t钾肥生产线,分别为原卤、8#光卤石池、48 m浓密机溢流、45 m浓密机溢流、5#尾池。采集后的水样储存于 -20°C 冰柜中。

2.2 仪器与试剂

主要仪器设备 multi C/N 3100 总有机碳分析仪(德国耶拿公司);TU-1901 紫外可见吸收光谱(中国北京普析通用仪器有限责任公司);Vario EL cube 元素分析仪(德国元素公司);NEXUS 傅里叶变换红外光谱仪(美国热电公司);CDS2000 热解吸仪(美国CDS公司);GC/MS-QP2010 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司)。

材料与试剂 Bond Elute PPL 固相萃取小柱(美国安捷伦公司);甲醇(色谱纯,山东禹王实业有限公司);盐酸(分析纯,白银银环化学制剂厂);Milli-Q 超纯水(电导 $18.2 \mu\text{S}/\text{cm}$)。

2.3 GC/MS 分析检测条件

高温裂解条件 界面温度 250°C ,样品在 250°C 下以 $5^\circ\text{C}/\text{ms}$ 升到 610°C ,保持10 s,裂解物在氦气下以 $1 \text{ mL}/\text{min}$ 吹入气相色谱。

气相色谱条件 色谱柱为 HP-5MS 柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$),进样口温度 250°C ,载气(高纯氦气);总流速 $15.0 \text{ mL}/\text{min}$,柱流速 $1.14 \text{ mL}/\text{min}$,程序升温,起始温度 40.0°C ,保持2 min,以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 310°C 。

质谱条件 SCAN 方式,分流进样,分流比20:1,电子轰击离子源(EI),离子源温度 200°C ,界面温度 250°C ,发射电子能量70 eV,质量扫描范围45~650 m/z。

2.4 卤水中溶解性有机物(DOM)的分离富集方法

先将卤水样经 $0.7 \mu\text{m}$ 的玻璃纤维膜(Whatman GF/F)过滤,再用盐酸酸化至 $\text{pH}=2$,

酸化后的卤水样以 2 mL/min 的速度上样至经甲醇活化的 PPL(1g,6 mL)小柱。上样完成后,用 pH=2 的水除去小柱上吸附的盐,干燥5 min,用甲醇以小于 2 mL/min 的流速将其洗脱。洗脱液经氮吹仪将甲醇吹干,加水定容,进行 TOC、紫外-可见光谱的测定,通过 TOC 测定可得到回收率。其余样品经冷冻干燥成粉末,进行元素分析、FTIR 光谱和 Py-GC/MS 的检测。

3 结果与讨论

3.1 盐湖卤水的基本情况

察尔汗盐湖 1×10^6 t 钾盐生产线中原卤、8[#]光卤石池、48 m 浓密机、45 m 浓密机和 5[#]尾池 5 个采用点卤水的 TOC、TN、pH 及电导变化情况如图 3 所示。原卤溶液中电导是最大的;8[#]光卤石池中 TOC 的含量最高,达 $89.48 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$,而原卤中 TOC 的含量最低;45 m 浓密机中 TN 的含量最高,达 $72.90 \text{ mgN} \cdot \text{L}^{-1}$,5[#]尾池中 TN 的含量最低;5 个采样点 pH 变化不明显,为 5.6 到 6.5。盐湖卤水 TOC 含量远远高于文献报道海水^[17]中 TOC 含量,和美国大盐湖卤水中 TOC 含量^[18]相近。

3.2 元素分析

元素分析是表征有机物组成的有效手段,表 1 为 5 个采样点样品经 PPL 富集得到的有机物 C、H、N、O 元素的含量及其原子比。从表 1 可知,5 个采用点中有机物 C、H、N、O 元素的含量及原子比变化不明显。8[#]光卤石和 48 m 浓

密机 H/C 较低,不饱和程度较高,所含不饱和烃、芳香类有机物较多。5[#]尾池的 O/C 较高,含氧类有机物较多。

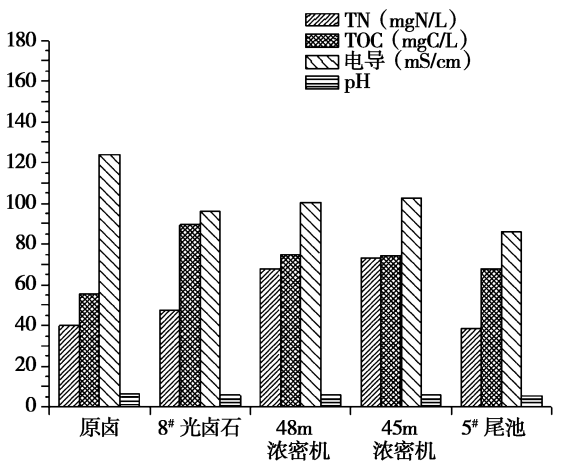


图 3 原卤、8[#]光卤石池、48 m 浓密机溢流、45 m 浓密机溢流、5[#]尾池 5 个采用点卤水中总有机碳、总氮含量、pH 及电导

Fig. 3 Total organic carbon and nitrogen content of five sample sites (raw brine, 8[#]carnallite pool, 48 m thickener, 45 m thickener and 5[#] final pool)

3.3 紫外—可见光谱分析

紫外—可见光谱可以间接反映有机物的官能团结构, SUVA_{254} 表示在 254 nm 的紫外吸光系数,其大小可间接反映有机物芳香程度^[19]。 $\text{SUVA}_{254} = A_{254} / (b \cdot C)$,其中 A_{254} 为波长 254 nm 的吸收值; b 为吸收池厚度; C 为溶液含碳浓度。5 个采样点样品经 PPL 富集所得有机物的 SUVA_{254} 值列于表 2。5 个采样点 SUVA_{254} 值相

表 1 原卤、8[#]光卤石池、48 m 浓密机溢流、45 m 浓密机溢流、5[#]尾池中 DOM 的元素组成、原子比以及 SUVA_{254} 值
Table 1 Elemental compositions, atomic ratios and SUVA_{254} of the different sample sites(raw brine, 8[#]carnallite pool, 48 m thickener, 45 m thickener and 5[#] final pool) from Qarhan Salt Lake

采样点	C /%	H /%	N /%	O /%	H/C	N/C	O/C	SUVA_{254} / $(\text{m}^{-1} \cdot \text{mgC}^{-1})$
原卤	45.18	6.06	2.47	46.38	1.61	0.047	0.77	0.88
8 [#] 光卤石	43.26	5.53	2.35	48.86	1.54	0.046	0.85	0.91
48 m 浓密机	44.30	5.70	2.37	47.67	1.54	0.046	0.81	0.94
45 m 浓密机	44.05	5.70	2.36	47.89	1.56	0.045	0.81	0.90
5 [#] 尾池	42.21	5.80	2.36	49.63	1.67	0.047	0.88	0.90

差不多,48 m 浓密机的 $SUVA_{254}$ 值最大,芳香性有机物含量最多。盐湖卤水中有机物的 $SUVA_{254}$ 值小于文献报道的海水、河水、湖水中的 $SUVA_{254}$ [20-22],湖水中所含芳香性有机物最多,盐湖卤水中芳香性有机物相对较少。

3.4 FTIR 光谱分析

傅利叶红外光谱可为我们提供物质的结构和官能团信息,图4为5个采样点经PPL富集所得有机物的红外谱图。5个采样点有机物的红外谱图相似,在 3420 cm^{-1} 、 3160 cm^{-1} 、 2920 cm^{-1} 、 2850 cm^{-1} 、 1720 cm^{-1} 、 1640 cm^{-1} 、 1400 cm^{-1} 处都有吸收峰。实验涉及的5个采样点样品中含有相同的官能团主要有醇类、酚类、胺类、酰胺类、烷基、烯烃、芳香化合物、羧酸类、醛、酮、酯等。

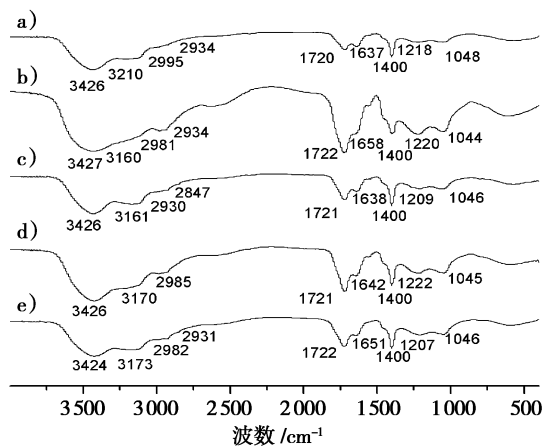


图4 a)原卤、b)8[#]光卤石池、c)48 m 浓密机、d) 45 m 浓密机、e)5[#]尾池 PPL 萃取有机物的红外光谱图

Fig. 4 FT-IR spectra for DOM isolated from raw brine, 8[#] carnallite pool, 48 m thickener, 45 m thickener and 5[#] final pool

3.5 Py-GC/MS 分析

Py-GC/MS 用于分析样品中挥发相和溶解性有机物,5个采样点样品经PPL富集所得有机物的Py-GC/MS谱图如图5所示,高温裂解化合物以及相对含量如表2所示,有机化合物被归为含氮类(Num = 1, 15, 18, 21, 56, 64)、醛酮类(Num = 20, 29, 36, 61, 89, 90, 93, 99,

104)、烷烃烯烃类(Num = 8, 39, 59, 66, 87, 88, 91, 92, 94, 95, 96, 102, 103, 107, 109, 110, 111, 112, 115)、脂环类(Num = 2, 5, 6, 14, 24, 26, 30, 37, 49, 52, 54, 67, 69, 79, 83)、脂肪酸类(Num = 4, 11, 105, 106, 113, 116)、芳香类(Num = 7, 16, 32, 34, 38, 40, 41, 46, 53, 57, 58, 60, 63, 65, 68, 70, 72, 73, 74, 76, 81, 82, 88, 85, 86, 97, 98, 100, 108, 117)和呋喃及呋喃衍生物类(Num = 3, 9, 10, 12, 19, 22, 25, 27, 31, 33, 44, 50, 51, 55, 56, 62, 75),7类有机化合物含量在5个采样点的变化情况如图6所示。

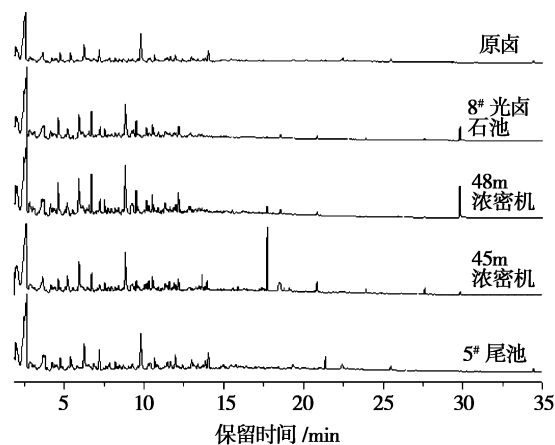


图5 原卤、8[#]光卤石池、48 m 浓密机、45 m 浓密机和5[#]尾池卤水中有机物的Py-GC/MS

Fig. 5 Py-GC/MS chromatograms of DOM extracted from raw brine, 8[#] carnallite pool, 48 m thickener, 45 m thickener and 5[#] final pool

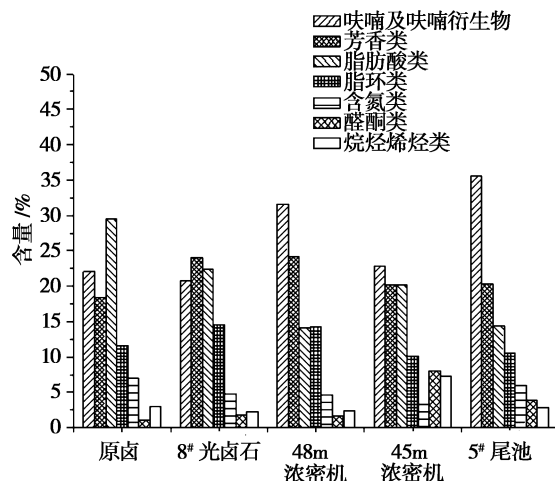


图6 不同种类有机物含量变化情况

Fig. 6 Changes in the different types of organic content

由图 6 可知,察尔汗 1×10^6 t 钾肥生产工艺流程卤水中,有机物有烷烃烯烃类、醛酮类、含氮类、脂环类、脂肪酸类、芳香类、呋喃及呋喃衍生物类有机物,与红外分析结果一致。烷烃烯烃类、醛酮类、含氮类有机物含量较低;脂环类、脂肪酸类、芳香类、呋喃及呋喃衍生物类有机物含量较高。原卤中脂肪酸类和含氮类有机物的含量是 5 个采样点中最高的;8[#]光卤石池中,芳香类有机物含量最高,和元素分析 H/C 比以及 SUVA₂₅₄的结果一致,脂环类有机物则是 5 个采样点中最高的;48 m 浓密机中,呋喃及呋喃衍生物含量最高,芳香类有机物含量是 5 个采样点中最高的;45 m 浓密机中,呋喃及呋喃衍生物类有机物含量最高,烷烃烯烃类有机物和醛酮类有机物含量在 5 个采样点中最高;5[#]尾池中,呋喃及呋喃衍生物含量最高,与元素分析中 O/C 比结果一致,同时也是 5 个采样点中最高的。

3.6 讨 论

察尔汗钾肥 1×10^6 t 生产线原始卤水主要来源于大、小别勒滩;卤水中有机物主要为天然有机物,来源于盐湖中浮游生物的代谢产物与河流输入的陆源有机物。由于盐湖卤水盐度较高,存活在其中的浮游生物较少,因而陆源有机物可能占主导地位,陆源有机物主要以腐殖化合物的形式存在,其主要的结构单元是醌羟基多芳香酸,其中含有侧链或某些官能团的杂环,氧、氮和硫等原子在这些侧链或杂环上,这些主要的结构单元彼此以各种不同的链连接在一起^[9]。其余部分来源于工艺流程中人工引入的有机物,例如邻苯二甲酸脂类有机物。5 个采样点不同种类有机物含量变化可能与工艺流程中盐的析出和水分的蒸发有关,有机物浓缩会造成含量变化,在工艺流程中人工引入的有机物也会造成含量的变化。

表 2 原卤(A)、8[#]光卤石池(B)、48 m 浓密机(C)、45 m 浓密机(D)和 5[#]尾池(E)的裂解化合物及相对含量

Table 2 The pyrolysis compounds and relative peak areas of raw brine (A), 8[#] carnallite pool (B), 48 m thickener (C), 45 m thickener (D) and 5[#] final pool (E)

序 号	名 称	A/%	B/%	C/%	D/%	E/%
1	N,N-二甲基-1-庚癸胺	4.19	3.57	3.94	2.23	4.23
2	乙烯基甲基环丙烷	3.87	3.52	4.02	2.14	3.89
3	2-甲基呋喃	-	-	11.25	-	11.92
4	醋酸	23.11	20.70	11.83	20.11	12.04
5	1-甲基-1,3-环戊二烯	2.68	2.62	2.08	1.83	1.60
6	1-甲基环戊烯	-	-	0.95	-	-
7	苯	-	2.14	0.8	0.42	1.11
8	2-己烯	-	0.45	0.52	-	0.57
9	2-乙基呋喃	-	-	1.55	-	-
10	2,5-二甲基呋喃	-	2.99	1.85	2.40	3.82
11	2-丙烯酸	6.24	1.65	2.18	-	2.37
12	乙烯基呋喃	0.62	0.62	0.58	0.21	0.72
13	1-甲基-2-环己烯-1-醇	1.51	1.51	1.72	1.35	1.76
14	3-甲基环己烯	0.97	0.77	0.92	0.79	0.97
15	吡咯	1.35	1.24	0.68	1.05	1.09
16	甲苯	2.19	2.79	3.32	2.02	2.00
17	3-环己烯-1-甲醇	0.91	0.78	0.76	0.87	0.78
18	噻唑	-	-0.35	-	-	0.13
19	4-甲基-2,3-二氢呋喃	-0.38	0.59	0.3	0.25	0.33
20	环戊酮	-	-	0.67	-	0.73
21	3-羟基丙酸酐	0.8	-	-	-	-
22	5-羟甲基-2(5H)-呋喃酮	2.78	2.18	1.41	3.25	1.83

续表 2-1:

序 号	名 称	A/%	B/%	C/%	D/%	E/%
23	2,5 - 二甲基 - 六 - 2,4 - 二烯	-	-	0.70	-	-
24	5,5 - 二甲基 - 1,3 - 己二烯	-	0.26	0.21	-	-
25	2,3,5 - 三甲基呋喃	0.91	0.54	0.70	1.01	1.02
26	2,5,5 - 三甲基环戊二烯	-	0.24	0.36	-	0.63
27	糠醛	4.76	3.84	3.85	5.47	3.87
28	4 - 羟基环己基乙酯	1.2	-	-	0.74	-
29	3 - 甲基环戊酮	-	-	-	-	0.95
30	1,2 - 二甲基 - 4 - 亚甲基 - 1 - 环戊烯	0.96	1.65	1.07	0.80	0.89
31	马来酸酐	1.44	1.05	1.03	1.08	2.34
32	乙苯	0.67	0.86	1.09	0.47	0.59
33	2 - 丙基呋喃	0.26	0.30	0.25	-	0.23
34	对二甲苯	2.29	2.80	2.99	2.43	2.17
35	2,5 - 环辛二烯 - 1 酮	-	0.81	-	-	-
36	4 - 环戊烯 - 1,3 - 二酮	0.82	0.94	0.53	0.68	0.81
37	3 - 亚乙基 - 1 - 甲基环戊烯	-	-	0.27	-	-
38	苯乙烯	0.58	-	0.48	-	0.47
39	1 - 壬烯	-	-	-	0.81	-
40	1,3 - 二甲基苯	0.92	1.63	1.32	0.71	0.83
41	邻二甲苯	0.19	-	-	-	-
42	6 - 甲基 - 5 - 庚烯 - 1 - 炔	-	0.42	0.31	-	-
43	2 - 甲基 - 2 - 环戊烯酮	0.83	1.15	1.11	1.01	0.98
44	1 - (2 - 呋喃基) - 乙酮	0.45	0.44	0.42	0.36	0.47
45	2(5H) - 呋喃酮	1.22	0.6	1.15	1.13	1.25
46	1 - 苯乙基哌啶	1.38	1.46	1.09	1.27	1.27
47	3 - (1 - 甲基乙基) - 2 - 环戊烯 - 1 - 酮	0.17	1.14	0.82	-	-
48	2 - 环戊烯 - 1 - 酮	-	-	-	0.94	0.21
49	1 - (1 - 甲基乙基) - 环戊烯	-	-	0.34	-	0.20
50	5 - 甲基 - 2(5H)呋喃酮	0.43	-	0.35	-	0.46
51	衣康酸酐	0.96	1.73	0.83	1.39	1.16
52	1 - 甲氧基 - 1,4 - 环己二烯	-	-	0.30	0.44	-
53	1 - 氰基哌啶	0.34	-	-	-	-
54	3 - 丙基 - 环戊烯	0.81	0.93	0.40	0.88	0.43
55	5 - 甲基 - 2 - 呋喃甲醛	6.62	5.49	5.71	6.30	4.7
56	4 - 氨基 - 2(1H) - 吡啶酮	0.7	-	-	-	-
57	苯酚	1.54	1.31	1.93	2.64	1.49
58	苯甲腈	-	1.58	0.72	-	-
59	1 - 癸烯	-	-	0.15	0.48	0.13
60	1,3,5 - 三甲基苯	1.55	1.45	1.57	1.28	1.27
61	2,5 - 二甲基环戊酮	-	-	-	0.69	-
62	3,5 - 二甲基 - 2(5H) - 呋喃酮	0.54	0.7	0.41	-	0.40
63	4 - 甲基苯甲醇	-	0.41	-	-	0.12
64	2 - 甲醛 - 1H - 吡咯	-	-	-	-	0.49
65	1,2,4 - 三甲基苯	1.55	1.46	1.40	-	1.65
66	顺式 - 十二碳烯	1.50	1.37	1.26	-	1.49
67	环辛烯	1.87	1.92	1.82	2.25	1.99
68	丙基苯	-	-	-	-	0.66
69	茚	-	0.79	0.71	-	-

续表 2-2:

序 号	名 称	A/%	B/%	C/%	D/%	E/%
70	2-甲基-苯酚	0.89	1.15	0.97	-	0.80
71	2,3,4-三甲基-2-环戊烯-1-酮	0.22	0.43	0.29	0.34	0.25
72	1-苯基乙酮	-	-	-	-	0.18
73	3-甲基-苯酚	1.63	2.06	1.75	1.75	1.73
74	1-乙基-2,3-二甲基苯	-	0.62	0.36	-	-
75	2,5-二氢-3,5-二甲基-2-呋喃酮	-	-	-	-	1.09
76	1-甲氧基苯酚	-	0.97	0.87	-	-
77	2-丙基环己醇	-	-	-	-	0.48
78	左旋葡萄糖酮	2.66	2.38	2.13	2.03	2.35
79	(1-甲基亚乙基)-环己烷	-	0.90	0.26	0.61	-
80	1-环己基-1-乙酮	0.42	-	-	-	-
81	2,3-二甲基苯酚	0.73	-	0.95	1.11	0.83
82	2-乙基-1,3-二甲基苯	0.20	-	-	-	-
83	1-甲基-1H-茚	0.43	0.98	0.49	0.37	-
84	叔丁基苯	-	0.56	0.28	-	0.17
85	1-丁炔苯	0.16	-	0.45	-	0.40
86	1-(3-甲基苯基)-乙酮	-	-	0.34	-	0.42
87	1-十一烯	0.27	-	-	1.36	0.27
88	十一烷	-	-	0.32	0.49	0.20
89	癸醛	-	0.29	-	1.43	0.58
90	十一醛	-	-	0.04	-	-
91	1-十三烯	-	-	-	0.68	-
92	十三烷	-	-	-	0.23	-
93	十二醛	0.27	-	-	0.56	-
94	1-十三烯	-	-	-	0.53	-
95	1-十四烯	-	-	-	0.62	-
96	十四烷	-	-	-	0.66	-
97	苯酐	0.75	-	0.21	1.06	0.64
98	3-十五烷基苯乙酸酯	-	-	-	0.13	0.31
99	十三醛	-	-	0.35	4.60	0.80
100	3-氨基-1,2,3-苯并三嗪-4(3H)-酮	0.72	0.81	0.36	3.33	0.77
101	1-氯-十二烷	0.27	0.18	0.07	0.79	0.08
102	1-十五烯	0.20	0.29	0.06	0.92	0.06
103	十五烷	0.18	-	0.07	-	0.08
104	十四醛	-	-	-	0.11	-
105	十二酸	0.13	-	-	-	-
106	十四酸	-	-	-	0.10	-
107	1-十六烯	0.10	0.04	-	0.14	0.05
108	双(1-甲基-4-戊烯基)邻苯二甲酸酯	-	0.33	0.26	1.30	0.38
109	1-十七烯	0.14	-	-	-	-
110	十七烷	0.10	-	-	-	-
111	2,3,3-三甲基辛烷	0.17	0.07	0.05	-	0.08
112	1-十八烯	-	0.03	0.02	0.17	-
113	n-十六酸	0.11	0.03	0.05	-	0.04
114	十九烷	0.09	-	-	0.14	-
115	9-二十碳烯	0.07	-	-	-	-
116	n-十七酸	-	-	-	-	-
117	邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯	0.06	0.05	-	0.18	0.06

4 结 论

察尔汗 1×10^6 t 钾肥生产工艺流程各阶段卤水中,有机物有烷烃烯烃类、醛酮类、含氮类、脂环类、脂肪酸类、芳香类、呋喃及呋喃衍生物类。其中脂环类、脂肪酸类、芳香类、呋喃及呋喃衍生物含量较高。 $8^{\#}$ 光卤石池中,芳香类有机物含量最高,脂环烃类有机物是5个采样点中最高的; 48 m 浓密机中,呋喃及呋喃衍生物含量最高,芳香类有机物含量是5个采样点中最高的; 45 m 浓密机中,呋喃及呋喃衍生物类有机物含量最高,烷烃烯烃类有机物和醛酮类有机物含量是在5个采样点中最高; $5^{\#}$ 尾池中,呋喃及呋喃衍生物含量最高,同时也是5个采样点中最高的。

参考文献:

- [1] 100 万吨钾肥综合利用项目报告书(简本) - 行业报 [EB/OL]. <http://doc.mbalib.com/view/1720779bd1357ee4fa370ca14ee5bf4a.html>
- [2] 赵秀萍. 卤水中有机物对硫酸钡等产品质量的影响探讨[J]. 无机盐工业, 2008, 40(11): 34-36.
- [3] 宋茜茜. 卤水中有机物检测方法的建立[D]. 西宁:中国科学院青海盐湖研究所, 2012.
- [4] 赵秀萍. 运城盐湖高镁卤水中有机物的膜过滤应用研究[J]. 盐业与化工, 2010, 39(2): 30-33.
- [5] 宋西强. 卤水中高浓度有机物去除工艺研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2006.
- [6] 张子兴, 刘海龙, 杨凤玲, 等. 双氧水氧化盐湖卤水脱色的研究[J]. 无机盐工业, 2008(3): 49-51.
- [7] 金鹏康, 白军平, 王晓昌. 高镁卤水中有机物去除的工艺研究[J]. 工业用水与废水, 2007, 38(2): 40-44.
- [8] 王相文. 盐湖卤水 COD 的测定及脱色方法研究[D]. 西宁:中国科学院青海盐湖研究所, 2007.
- [9] 王海增, 郭鲁钢, 于红. 絮凝吸附法脱除盐湖卤水中的有色物质[J]. 海盐湖与化工, 2003, 32(1): 22-24.
- [10] 孙志中, 邓小川, 伊文涛, 等. GC-MS 联用技术对卤水中有机物的分析[J]. 盐湖研究, 2008, 16(3): 40-43.
- [11] 李新宁, 董茹, 宋茜茜, 等. 固相萃取—气相色谱/质谱法检测卤水中有机物的种类[J]. 盐湖研究, 2011, 19(1): 30-34.
- [12] 李新宁, 宋茜茜, 李武, 等. 固相萃取—气相色谱/质谱结合保留指数检测卤水中有机物[J]. 分析科学学报, 2011, 27(6): 705-709.
- [13] Song Q, Xu B, Li X, *et al.* Identification of volatile and semivolatile organic compounds in salt lake brine[J]. American Laboratory, 2011, 43(9): 41-45.
- [14] 胡世伟, 王浩, 宋文东, 等. 徐闻卤水中无机盐阴、阳离子色谱分析与有机物 GC-MS 分析[J]. 安徽农业大学学报, 2010, 37(2): 352-356.
- [15] 尚传胜. 四川盆地地下水卤水中铷与有机物的检测[D]. 成都:成都理工大学, 2012.
- [16] Green N W, Perdue E M, Aiken G R, *et al.* An intercomparison of three methods for the large-scale isolation of oceanic dissolved organic matter[J]. Marine Chemistry, 2014, 161: 14-19.
- [17] Dittmar T, Koch B, Hertkorn N, *et al.* A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater[J]. Limnol. Oceanogr. Methods, 2008, 6: 230-235.
- [18] Leenheer J A, Noyes T I, Rostad C E, *et al.* Characterization and origin of polar dissolved organic matter from the Great Salt Lake[J]. Biogeochemistry, 2004, 69(1): 125-141.
- [19] Cook R L, Birdwell J E, Latta C, *et al.* A multi-method comparison of Atchafalaya Basin surface water organic matter samples[J]. Journal of environmental quality, 2009, 38(2): 702-711.
- [20] Wang L, Wu F, Zhang R, *et al.* Characterization of dissolved organic matter fractions from Lake Hongfeng, Southwestern China Plateau[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(5): 581-588.
- [21] Wang C, Zhang X, Wang J, *et al.* Characterization of dissolved organic matter as N-nitrosamine precursors based on hydrophobicity, molecular weight and fluorescence[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(1): 85-95.
- [22] Cawley K M, Butler K D, Aiken G R, *et al.* Identifying fluorescent pulp mill effluent in the Gulf of Maine and its watershed[J]. Marine pollution bulletin, 2012, 64(8): 1678-1687.

Composition Analysis of Organic from Some Stages of Potash Fertilizer Production in the Qarhan Salt lake

HUANG Meng-li^{1,2}, YANG Ke-li^{1,2}, ZHANG Yao-ling¹, QIAN Gui-min¹, DONG Ya-ping¹, LI Wu¹

(1. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;*

2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China*)

Abstract: Bond Elute PPL was used to isolate dissolved organic matter (DOM) in the salt lake brine from the production line of one million tons of potash fertilizer of Qarhan. The isolated DOM was characterized by elemental analysis, UV-visible spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). The analysis results indicated that the components of DOM in Qarhan Salt Lake brine are mainly alkanes/alkenes, aldehydes, ketones, N-containing compounds, alicyclic, fatty acids, aromatic as well as furan and furan derivatives. The content of alicyclic, fatty acids, aromatic, furan and furan derivatives was relatively higher.

Key words: Salt lake brine; Solid phase extraction; Dissolved organic matter; Potash fertilizer production

(上接第 4 页)

Differences of Particle Parameters Calculated by Graphic and Moment Methods in Sediments at the West Taijinar Salt Lake Region

ZENG Fang-ming¹, ZHANG Ping²

(1. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;*

2. *Library, China University of Geosciences, Wuhan, 430074, China*)

Abstract: West Taijinar salt lake is an important production base of salt lake resources. Grain size of sediments in salt lakes can reflect the depositional environments and dynamic changes in lake conditions, which is of significance for understanding the formation and evolution of salt lake. Currently, report about particle parameters (mean grain size, standard deviation, skewness and kurtosis) in salt lake sediment is still few. Based on the Beckman Coulter LS 13320 laser particle sizer, the grain sizes of 121 samples of the sediments from the West Taijinar salt lake region (XT section, 240 cm thick) have been tested. The particle parameters of the sediments in XT section have been compared by methods of graphical and moment methods. The results show that: (1) For the sediments in the XT section, the mean grain size and the standard deviation calculated by graphical and moment methods are very consistent, and both can substitute for each other; (2) There are significant differences in skewness and kurtosis derived from the two methods, and both cannot be replaced for each other; (3) Due to the moment method considering the whole frequency distribution of the grain size in a sample, the particle parameters derived from the moment method are more comprehensive than those obtained by the graphical method.

Key words: Qaidam basin; West Taijinar salt lake; Grain size