

西藏扎布耶盐湖卤水 273 K 等温蒸发实验

姜旭^{1,2}, 乜贞², 周保华¹, 卜令忠², 武强³

1. 济南大学资源与环境学院, 济南 250022

2. 中国地质科学院矿产资源研究所, 国土资源部盐湖资源与环境重点实验室, 北京 100037

3. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083

摘要 西藏扎布耶盐湖卤水中蕴藏着丰富的矿产资源, 具有巨大的开发利用价值。盐田相分离技术是盐湖卤水资源开发利用的有效手段, 而盐湖卤水蒸发实验是盐田相分离技术的基础。通过对西藏扎布耶盐湖冬季卤水进行 273 K 等温蒸发实验, 研究了蒸发过程中盐类结晶析出规律, 发现扎布耶冬季卤水 273 K 等温蒸发析盐顺序为石盐、芒硝、硼砂、泡碱、钾石盐、碳酸锂, 与 Na^+ 、 $\text{K}^+//\text{Cl}^-$ 、 CO_3^{2-} 、 $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 五元水盐体系 298 K 相图有一定区别; 锂在实验中得到了有效的富集, 与原卤水相比浓缩倍数达 3.66 倍; 钾主要以钾石盐的形式于蒸发实验中后期结晶析出, 可得到较高品位的钾混盐, 其中钾石盐品位最高可达到 17.13%, 很适合后续提取; 硼砂在整个蒸发过程均有析出, 相比高温条件, 硼砂析出较分散且含量不高, 不利于其利用。扎布耶年均气温在 0°C 左右, 该等温蒸发实验可为低温条件下开发利用扎布耶盐湖卤水资源提供基础依据。

关键词 扎布耶盐湖; 273 K 等温蒸发; 析盐规律; 碳酸盐型卤水; 碳酸锂

中图分类号 P599, TQ115

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.15.006

273 K isothermal evaporation of the Zabuye salt lake brine, Tibet, China

JIANG Xu^{1,2}, NIE Zhen², ZHOU Baohua¹, BU Lingzhong², WU Qiang³

1. School of Resources and Environment, University of Jinan, Jinan 250022, China

2. MLR Key Laboratory of Saline Lake Resources and Environments, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China

3. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China

Abstract Zabuye salt lake is located in the interior of the Tibetan Plateau, China. With its brine rich in mineral resources, the lake is of great economic value. Those resources can be effectively exploited using solar pond technology. As a foundation for solar pond technology, evaporation experiments on salt lake brine were conducted in this study. An isothermal evaporation experiment was carried out at 273 K on the winter brine from Zabuye salt lake. According to the experiment, the crystallization path of salts has been obtained, and the precipitation sequence during 273 K isothermal evaporation was halite (NaCl), mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), natron ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), sylvite (KCl), and zabuyelite (Li_2CO_3), which is different from that of the metastable phase diagram of the quinary system Na^+ , $\text{K}^+//\text{Cl}^-$, CO_3^{2-} , $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 298 K. In the experiment, lithium was enriched effectively in the brine, with its concentration up to 3.66 times compared with that of the original brine. Potassium precipitated as sylvite in the late stage of the evaporation process, and the content of potash reached 17.13% in solid phases. Although borax precipitated during the whole evaporation process, high grade borax

收稿日期: 2014-11-18; 修回日期: 2015-05-20

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41473061); 国家自然科学基金青年科学基金项目(41203046); 国土资源部公益性行业科研专项(201011001)

作者简介: 姜旭, 硕士研究生, 研究方向为盐湖化学, 电子信箱: jiang-bamboo@163.com; 乜贞(通信作者), 研究员, 研究方向为盐湖资源综合利用, 电子信箱: niezhen518@163.com; 周保华(通信作者), 教授, 研究方向为水文与水资源, 电子信箱: zhoubh6381@sina.com

引用格式: 姜旭, 乜贞, 周保华, 等. 西藏扎布耶盐湖卤水 273 K 等温蒸发实验[J]. 科技导报, 2015, 33(15): 43-49.

cannot be obtained in the experiment. The data of the isothermal evaporation experiment at 273 K can be used as the foundation to exploit the Zabuye salt lake brine resources.

Keywords Zabuye salt lake; 273 K isothermal evaporation; crystallization path; carbonate type brine; lithium carbonate

扎布耶盐湖位于西藏日喀则地区仲巴县境内,地理坐标东经 $83^{\circ}52'34''$ — $84^{\circ}23'47''$,北纬 $31^{\circ}14'47''$ — $31^{\circ}33'10''$,湖面海拔高度4421 m,面积242 km²,年平均日照时间3122 h,平均水深1 m,年降水量115.5 mm,年蒸发量2424.8 mm,年平均温度 -0.4°C 。扎布耶盐湖是世界著名盐湖之一,蓄藏着丰富的无机矿产资源和生物资源,其中锂、钾、铷、铯、硼、溴等资源十分丰富,扎布耶盐湖锂资源储量达超大型规模,卤水中铯的含量处于世界第一^[1-5],具有巨大的开发利用价值。

因为扎布耶盐湖卤水化学组成为复杂的 Li^+ , Na^+ , $\text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}$, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ — H_2O 八元体系,现有的相平衡数据不足以描述扎布耶盐湖卤水水盐体系^[6],更不用说适用于低温下的相平衡数据,此方面研究尚属探索阶段。为了有效开发利用扎布耶盐湖卤水中的矿产资源,必须制定针对扎布耶盐湖卤水特点,并与当地地理气候条件相适应的盐田工艺路线,因此需要对扎布耶盐湖卤水在不同温度下进行蒸发实验,获得卤水在蒸发过程中各元素富集浓缩和盐类矿物结晶分离的基础数据,为盐湖资源的开发利用提供基础依据。

在盐湖卤水等温蒸发实验方面前人做了大量相关研究,如陈敬清等^[7]、张宝全等^[8]、郭爱武等^[9]、杨建元等^[10]、张永生等^[11]、郑绵平等^[12]、卮贞等^[13],分别对东西台吉乃尔盐湖、罗布泊盐湖、扎布耶盐湖不同季节盐湖卤水进行了不同温度自然蒸发或室内等温蒸发实验,研究了卤水在蒸发过程中化学组成变化及其盐类矿物的结晶顺序。受扎布耶盐湖地理环境制约,盐湖年平均气温约为 -0.4°C 。鉴于前人的工作没有涉及较低温度下的等温蒸发实验,针对扎布耶盐湖低温条件,在实验室内进行273 K等温蒸发实验,以期在低温下更好地模拟盐湖卤水蒸发过程。

1 实验

1.1 原料

原卤水取自扎布耶北湖1月份冬季卤水,用于等温蒸发实验的卤水质量15 kg,密度 $1.2400\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (1.3°C),卤水的主要成分为: Cl^- (质量分数13.63%), SO_4^{2-} (1.14%), HCO_3^- (0), CO_3^{2-} (1.71%), OH^- (0.036%), $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (0.71%), Li^+ (0.059%), Rb^+ (0.266%), Cs^+ (0.081%), Na^+ (10.04%), K^+ (2.15%)。

该湖卤水属碳酸盐水化学类型,其中 Li^+ 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 相对于 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 的浓度低得多,因而考虑该卤水主要水化学组成为 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} ,可以用 Na^+ 、 K^+/Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} — H_2O 五元体系介稳相图指导扎布耶盐湖卤水273 K等温蒸发实验研究。但到目前为止,国际上尚无该五元体系273 K介稳相图,这里暂用房春晖等^[14]完成的

Na^+ 、 K^+/Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} — H_2O (298 K)五元体系介稳相图代替(图1)。该相图中有5个结晶区,它们表示在干盐立体图中与石盐结晶相交的二元共饱和面,即NaCl与它们的共饱和曲面的简化投影。这5个相区分别是 Na_2SO_4 (Then)、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{Na}_2\text{CO}_3$ (Bu)、 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ (Ap)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sch)、KCl (Sy)。原始卤水的化学组成点位于 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 相区,如图1所示,随着蒸发过程的进行,卤水组成点将远离 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 相点,然后沿 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 与KCl共饱和线移动,最终走向与碱类矿物的三相共晶点。此五元相图没有涉及 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$,不能体现硼砂的蒸发行为。

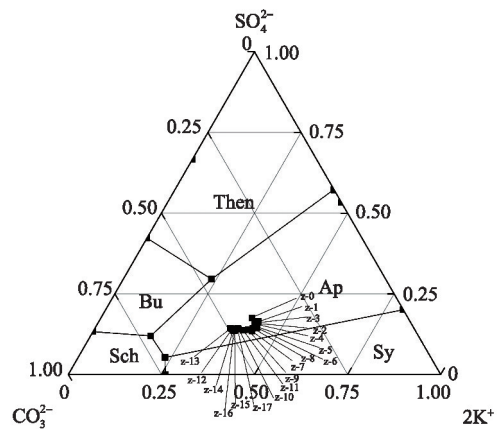


图1 基于 Na^+ 、 K^+/Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} — H_2O 五元水盐体系298 K介稳相图的扎布耶卤水273 K蒸发结晶路线图
Fig. 1 Crystallization path of Zabuye salt lake brine during 273 K isothermal evaporation in the metastable phase diagram of quinary system Na^+ , K^+/Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} — H_2O (298 K)

1.2 实验装置与方法

等温蒸发实验在位于恒温实验室中的恒温蒸发仪内进行,实验温度由室温和恒温仪器双重控制。室内温度控制仪器为DD-6.0/3.0空气冷却机,温度控制精度为0.5 K,恒温仪为Huber K25-NR,控制温度精度为0.01 K。室内湿度控制采用氯化钙干燥剂和ZD-558LB除湿机,并用FS40-T1落地扇增加蒸发速度。实验过程中每天两次定时观察室内温度、湿度、卤水温度及卤水结晶情况,并取样于偏光显微镜下观测。蒸发至有新固相析出时即进行固液分离,并进行固相鉴定。

取样方法:在有新矿物结晶时,进行固液分离;同时取20 mL液样并加入20 mL去离子水稀释保存用于化学分析和相关测试。

1.3 分析方法

K⁺、Li⁺、Na⁺、Rb⁺、Cs⁺:原子吸收法; Cl⁻:硝酸银容量法;
CO₃²⁻、HCO₃⁻:酸碱滴定容量法; SO₄²⁻:硫酸钡重量法;
B₄O₇²⁻:甘露醇容量法^[15]。

2 结果与讨论

蒸发过程中共取液样18个,固样16个,液固相化学分析结果及其相关数据列于表1~表4,结晶路线如图1~图3所示。

表1 扎布耶盐湖卤水273 K等温蒸发实验液相化学组成

Table 1 Chemical composition of brines during 273 K isothermal evaporation

| 样品号 | 相应溶液密度/(g·cm ⁻³) | 成卤率/% | 化学分析结果(液相)/(g·L ⁻¹) | | | | | | | | | | | 2K ⁺ + SO ₄ ²⁻ + CO ₃ ²⁻ = 100M | | |
|------|------------------------------|--------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|--|-------------------------------|-------------------------------|
| | | | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ | CO ₃ ²⁻ | OH ⁻ | B ₄ O ₇ ²⁻ | Li ⁺ | Rb ⁺ | Cs ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | 2K ⁺ | SO ₄ ²⁻ | CO ₃ ²⁻ |
| Z-0 | 1.2400 | 100.00 | 168.98 | 14.15 | 0 | 21.15 | 0.45 | 8.83 | 0.737 | 0.033 | 0.010 | 124.44 | 26.7 | 40.61 | 17.51 | 41.89 |
| Z-1 | 1.2530 | 94.17 | 184.50 | 14.50 | 0 | 22.50 | 0.42 | 8.92 | 0.766 | 0.032 | 0.014 | 126.16 | 30.94 | 42.93 | 16.38 | 40.69 |
| Z-2 | 1.2566 | 89.16 | 189.68 | 14.84 | 0 | 24.16 | 0.34 | 8.54 | 0.854 | 0.034 | 0.016 | 130.78 | 32.66 | 42.85 | 15.85 | 41.30 |
| Z-3 | 1.2595 | 83.25 | 187.94 | 15.50 | 0 | 24.76 | 0.76 | 8.74 | 0.868 | 0.036 | 0.028 | 136.06 | 33.58 | 42.80 | 16.08 | 41.12 |
| Z-4 | 1.2624 | 76.78 | 187.94 | 16.28 | 0 | 27.16 | 0.44 | 9.02 | 0.900 | 0.038 | 0.016 | 137.40 | 35.52 | 42.20 | 15.75 | 42.05 |
| Z-5 | 1.2675 | 68.16 | 186.22 | 17.00 | 0 | 30.16 | 0.48 | 9.80 | 1.014 | 0.044 | 0.014 | 130.56 | 40.36 | 43.17 | 14.80 | 42.03 |
| Z-6 | 1.2719 | 61.73 | 184.50 | 17.64 | 0 | 32.10 | 1.06 | 10.28 | 1.122 | 0.050 | 0.036 | 130.48 | 43.32 | 43.53 | 14.43 | 42.04 |
| Z-7 | 1.2755 | 56.08 | 183.46 | 17.58 | 0 | 35.86 | 0.52 | 10.68 | 1.194 | 0.052 | 0.048 | 125.62 | 45.40 | 42.65 | 13.45 | 43.90 |
| Z-8 | 1.2818 | 48.98 | 182.08 | 20.10 | 0 | 38.10 | 1.36 | 11.64 | 1.336 | 0.062 | 0.022 | 130.88 | 48.84 | 42.52 | 14.25 | 43.23 |
| Z-9 | 1.2836 | 41.79 | 186.92 | 20.36 | 0 | 41.10 | 0.38 | 12.62 | 1.616 | 0.072 | 0.036 | 139.98 | 49.50 | 41.38 | 13.85 | 44.77 |
| Z-10 | 1.2866 | 36.93 | 182.08 | 21.44 | 0 | 45.00 | 0.34 | 13.20 | 1.684 | 0.078 | 0.038 | 127.00 | 48.02 | 38.69 | 14.06 | 47.25 |
| Z-11 | 1.2850 | 30.48 | 182.78 | 20.24 | 0 | 42.60 | 0.64 | 13.78 | 1.990 | 0.088 | 0.030 | 129.78 | 48.32 | 40.16 | 13.70 | 46.14 |
| Z-12 | 1.2891 | 25.61 | 175.88 | 22.50 | 0.16 | 48.76 | 0.00 | 13.38 | 2.284 | 0.102 | 0.040 | 130.10 | 47.88 | 36.91 | 14.12 | 48.98 |
| Z-13 | 1.2905 | 19.62 | 174.16 | 22.86 | 3.06 | 49.36 | 0.00 | 14.94 | 2.696 | 0.122 | 0.052 | 133.16 | 47.62 | 36.48 | 14.25 | 49.27 |
| Z-14 | 1.2907 | 13.21 | 174.16 | 21.76 | 4.20 | 48.68 | 0.00 | 14.66 | 2.630 | 0.166 | 0.074 | 132.26 | 48.52 | 37.42 | 13.66 | 48.92 |
| Z-15 | 1.2880 | 8.35 | 175.88 | 21.46 | 0.76 | 47.86 | 0.00 | 14.16 | 2.448 | 0.220 | 0.102 | 131.92 | 48.68 | 37.88 | 13.59 | 48.53 |
| Z-16 | 1.2895 | 3.71 | 174.16 | 21.28 | 0.16 | 47.86 | 0.00 | 16.10 | 2.700 | 0.432 | 0.186 | 127.58 | 48.24 | 37.71 | 13.54 | 48.75 |
| Z-17 | 1.2909 | 0 | 174.16 | 21.66 | 0 | 45.16 | 0.24 | 15.62 | 2.364 | 0.818 | 3.936 | 124.70 | 47.60 | 38.36 | 14.21 | 47.43 |

表2 扎布耶盐湖卤水273 K等温蒸发实验固相组成

Table 2 Chemical composition of solid phases precipitated during 273 K isothermal evaporation

| 样品号 | 相应溶液密度/(g·cm ³) | 化学分析(固相质量分数)/% | | | | | | | | | | | | | 总量/% |
|-------|-----------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------------|----------------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|---|-------|
| | | Li ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Rb ⁺ | Cs ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Cl ⁻ | HCO ₃ ⁻ | OH ⁻ | CO ₃ ²⁻ | SO ₄ ²⁻ | B ₄ O ₇ ²⁻ | |
| SZ-2 | 1.2566 | 0.02 | 35.87 | 0.81 | 4×10 ⁻⁶ | 0 | 0 | 0.011 | 40.49 | 0 | 0.76 | 1.20 | 15.02 | 5.27 | 99.47 |
| SZ-3 | 1.2595 | 0.04 | 37.84 | 1.42 | 8×10 ⁻⁶ | 0 | 0 | 0.007 | 57.13 | 0 | 0.25 | 0.90 | 0.48 | 1.33 | 99.39 |
| SZ-4 | 1.2624 | 0.04 | 36.75 | 1.43 | 10×10 ⁻⁶ | 0 | 0 | 0.009 | 56.10 | 0 | 0.11 | 1.21 | 0.99 | 0.99 | 97.63 |
| SZ-5 | 1.2675 | 0.03 | 37.29 | 1.23 | 8×10 ⁻⁶ | 0 | 0 | 0.008 | 55.23 | 0 | 0.12 | 0.95 | 2.23 | 0.84 | 97.93 |
| SZ-6 | 1.2719 | 0.05 | 36.71 | 1.77 | 12×10 ⁻⁶ | 0 | 0 | 0.008 | 54.30 | 0 | 0.25 | 1.29 | 2.51 | 1.26 | 98.15 |
| SZ-7 | 1.2755 | 0.05 | 36.73 | 1.94 | 15×10 ⁻⁶ | 0 | 0 | 0.003 | 52.86 | 0 | 0.38 | 1.38 | 3.43 | 1.89 | 98.66 |
| SZ-8 | 1.2818 | 0.05 | 33.55 | 6.69 | 22×10 ⁻⁶ | 0 | 0 | 0.003 | 53.40 | 0 | 0.27 | 1.91 | 1.10 | 1.05 | 98.03 |
| SZ-9 | 1.2836 | 0.06 | 30.27 | 10.09 | 34×10 ⁻⁶ | 0 | 0 | 0.002 | 45.44 | 0 | 0.33 | 6.17 | 3.80 | 1.05 | 97.22 |
| SZ-10 | 1.2866 | 0.07 | 30.59 | 10.30 | 34×10 ⁻⁶ | 0 | 0 | 0.002 | 48.69 | 0 | 0.53 | 2.92 | 2.40 | 2.56 | 98.07 |
| SZ-11 | 1.2850 | 0.07 | 31.16 | 9.19 | 36×10 ⁻⁶ | 0 | 0 | 0.003 | 38.21 | 0 | 0.67 | 10.13 | 6.58 | 1.81 | 97.82 |
| SZ-12 | 1.2891 | 0.08 | 31.20 | 9.40 | 46×10 ⁻⁶ | 0 | 0 | 0.003 | 49.22 | 0 | 0.64 | 3.31 | 1.60 | 3.45 | 98.91 |
| SZ-13 | 1.2905 | 0.15 | 31.28 | 8.79 | 48×10 ⁻⁶ | 0 | 0 | 0.005 | 41.45 | 0 | 0.48 | 8.92 | 4.41 | 1.63 | 97.12 |
| SZ-14 | 1.2907 | 1.13 | 29.01 | 8.40 | 70×10 ⁻⁶ | 8×10 ⁻⁶ | 0 | 0.022 | 36.54 | 0 | 0.95 | 11.52 | 6.46 | 3.84 | 97.87 |
| SZ-15 | 1.2880 | 0.93 | 29.67 | 8.59 | 82×10 ⁻⁶ | 15×10 ⁻⁶ | 0 | 0.027 | 36.57 | 0 | 0.61 | 13.03 | 5.18 | 3.76 | 98.37 |
| SZ-16 | 1.2895 | 0.79 | 29.62 | 8.68 | 134×10 ⁻⁶ | 45×10 ⁻⁶ | 0 | 0.016 | 39.72 | 0 | 0.76 | 10.11 | 4.84 | 3.15 | 97.69 |
| SZ-17 | 1.2909 | 0.86 | 29.29 | 9.00 | 726×10 ⁻⁶ | 234×10 ⁻⁶ | 0 | 0.014 | 38.24 | 0 | 0.87 | 10.49 | 4.53 | 3.80 | 97.09 |

表3 固相混盐中各盐类的质量分数
Table 3 Percentage of salt minerals in solid phases

| 编号 | 质量分数/% | | | | | |
|-------|---------------------------------|---|-------|---|---|-------|
| | Li ₂ CO ₃ | Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O | KCl | Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O | Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O | NaCl |
| SZ-2 | 0.09 | 36.76 | 1.13 | 9.45 | 3.84 | 48.73 |
| SZ-3 | 0.20 | 1.53 | 2.59 | 3.14 | 3.31 | 89.23 |
| SZ-4 | 0.22 | 3.21 | 2.64 | 2.37 | 4.74 | 86.82 |
| SZ-5 | 0.17 | 7.08 | 2.21 | 1.96 | 3.60 | 84.98 |
| SZ-6 | 0.25 | 7.84 | 3.13 | 2.88 | 4.78 | 81.12 |
| SZ-7 | 0.26 | 10.37 | 3.32 | 4.18 | 4.89 | 76.98 |
| SZ-8 | 0.27 | 3.45 | 11.90 | 2.40 | 7.44 | 74.55 |
| SZ-9 | 0.25 | 10.35 | 15.63 | 2.09 | 22.96 | 48.73 |
| SZ-10 | 0.33 | 7.03 | 17.13 | 5.49 | 10.85 | 59.17 |
| SZ-11 | 0.27 | 15.54 | 12.34 | 3.13 | 32.96 | 35.75 |
| SZ-12 | 0.38 | 4.65 | 15.54 | 7.36 | 12.23 | 59.84 |
| SZ-13 | 0.62 | 11.16 | 12.65 | 3.02 | 29.68 | 42.88 |
| SZ-14 | 4.46 | 16.06 | 11.88 | 6.99 | 23.47 | 37.14 |
| SZ-15 | 3.54 | 12.44 | 11.73 | 6.62 | 30.78 | 34.89 |
| SZ-16 | 3.21 | 12.43 | 12.66 | 5.92 | 24.47 | 41.30 |
| SZ-17 | 3.48 | 11.55 | 13.05 | 7.11 | 24.59 | 40.23 |

表4 盐矿镜下鉴定结果

Table 4 Microscopic identification of solid phase minerals precipitated

| 样品号 | 矿物组合 |
|-------|------------|
| SZ-2 | H+M+Bo |
| SZ-3 | H+Bo |
| SZ-4 | H+Bo |
| SZ-5 | H+Bo |
| SZ-6 | H+Bo |
| SZ-7 | H+Bo |
| SZ-8 | H+Bo |
| SZ-9 | H+Sy |
| SZ-10 | H+Sy+Bo |
| SZ-11 | H+Sy |
| SZ-12 | H+Sy+Bo |
| SZ-13 | H+Sy+Bo |
| SZ-14 | H+Th+Sy+Bo |
| SZ-15 | H+Nt+Sy |
| SZ-16 | H+Nt |
| SZ-17 | H+Nt+Sy |

注: H—石盐(NaCl); M—芒硝(Na₂SO₄·10H₂O); Bo—硼砂(Na₂B₄O₇·10H₂O); Nt—泡碱(Na₂CO₃·10H₂O); Sy—钾石盐(KCl); Zb—扎布耶石(Li₂CO₃); Th—水碱(Na₂CO₃·H₂O)。

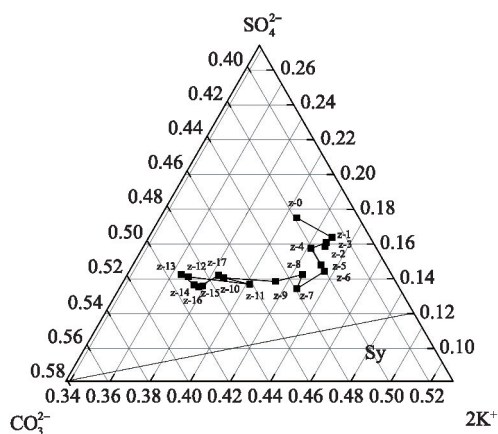


图2 图1局部放大

Fig. 2 Partial enlarged diagram of figure 1

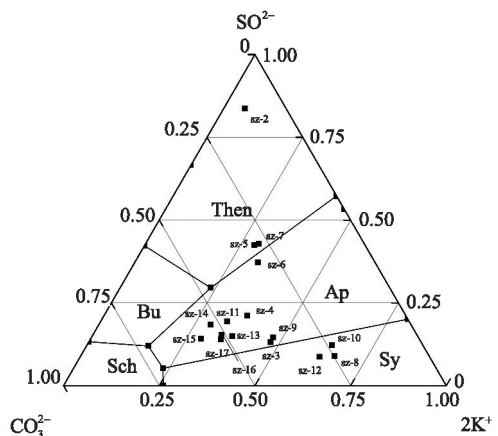


图3 基于Na⁺、K⁺//Cl⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻—H₂O五元水盐体系298 K介稳相图的扎布耶卤水273 K蒸发固相分布

Fig. 3 Distribution of salts during 273 K isothermal evaporation of Zabuye salt lake brine in the metastable phase diagram of quinary system Na⁺, K⁺//Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻—H₂O (298 K)

2.1 蒸发结晶路线

图1为基于Na⁺、K⁺//Cl⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻—H₂O五元水盐体系298 K介稳相图的扎布耶盐湖卤水273 K蒸发结晶路线图,图2为图1局部放大,图3为基于Na⁺、K⁺//Cl⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻—H₂O五元水盐体系298 K介稳相图的273 K蒸发结晶固相点分布。由此可知,蒸发开始时,卤水相点位于钾芒硝(Na₂SO₄·3K₂SO₄)相区。结合图4、图5可以看出,实验开始后NaCl就饱和,然后整个蒸发过程中均有石盐结晶析出,溶液始终被NaCl所饱和。蒸发过程中液相点首先远离芒硝相点,向着钾石盐相点移动,在此过程中,卤水中钾饱和,随后液相点远离钾石盐相点,最终向着泡碱相区移动。低温下碱相区、钾石盐相区有所扩大,借用298 K介稳相图不能准确地表达273 K蒸发过程。

结合表3、表4、图5可见,273 K等温蒸发结晶情况与298 K水盐体系介稳相图不完全一致,蒸发过程中期和后期有碱类矿物出现,碱类相区在298 K介稳相图中为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,这里为泡碱($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)在整个蒸发过程均有出现。

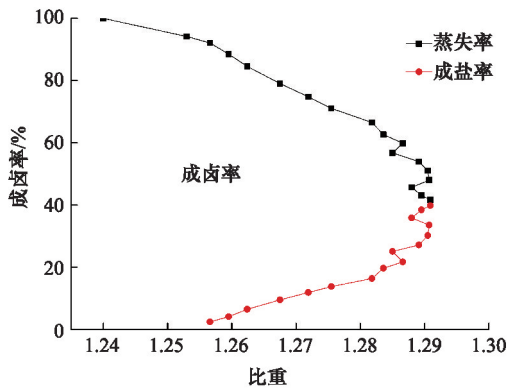


图4 蒸发实验过程中成卤率、蒸失水率、析盐率关系
Fig. 4 Relationship of the brine concentration rate, evaporated water ratio and salt precipitation rate

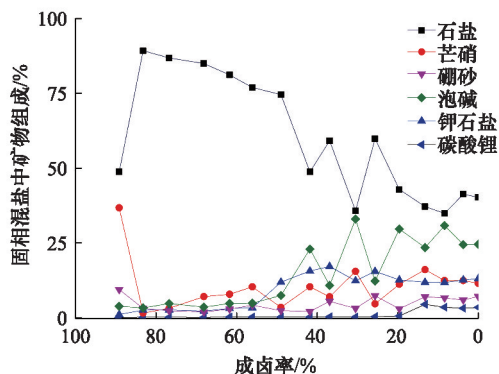


图5 固相样品中各盐类质量分数
Fig. 5 Mineral content in the solid phase

2.2 析盐次序

在本蒸发实验过程中盐类矿物析出的顺序及组合为:

- 1) 石盐(NaCl)。
- 2) 石盐(NaCl)+芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。
- 3) 石盐(NaCl)+芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)+硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。
- 4) 石盐(NaCl)+芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)+硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)+泡碱($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。
- 5) 石盐(NaCl)+芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)+硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)+泡碱($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)+钾石盐(KCl)。
- 6) 石盐(NaCl)+芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)+硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)+泡碱($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)+钾石盐(KCl)+扎布耶石(Li_2CO_3)。

石盐集中析出主要在蒸发过程的前期,对应于蒸发过程中成卤率为82.5%~48.98%,相应的蒸失率为11.54%~33.47%;芒硝在整个蒸发过程中均有结晶,在蒸发初期有一个结晶析出高峰,相应成卤率为89.16%,蒸失率为7.91%;钾主要以钾石盐的形式析出,钾石盐出现于蒸发过程的中期,首次出现在成卤率48.98%点,此后钾石盐在固相中均有出现;硼砂基本上在整个蒸发过程中均有析出,在蒸发过程的初期和后期品位较高;碱类矿物在蒸发后期开始大量析出,对应成卤率为56.08%,蒸失率为28.95%,碱类矿物主要以泡碱的形式结晶析出。整个结晶过程可分为3个阶段,首先是从开始至成卤率61.73%,主要为石盐结晶析出阶段,其次是至成卤率41.79%,主要为芒硝结晶析出阶段,第3阶段主要为钾石盐结晶析出阶段。

2.3 主要元素的富集规律

根据图6可以看出,液相中的Li随着蒸发过程的进行不断富集,有两个富集峰值,分别对应成卤率19.62%、3.71%,相应的质量浓度、蒸失率分别为 $2.696 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、48.99%及 $2.700 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、56.95%。原始卤水中Li⁺的质量浓度为 $0.737 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,而蒸发过程中最高可达到 $2.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,是初始卤水的3.66倍,由此可见,低温环境下Li⁺可以富集到较高的浓度。蒸发过程前期固相中Li的存在为固液分离夹带母液所致,当卤水蒸发至成卤率13.21%时,化学分析结果显示锂在固相中开始结晶析出,但镜下鉴定中未见有含锂矿物出现,这是因为固相中锂含量较低,而且盐矿鉴定所选矿物不具代表性所致。与298 K等温蒸发过程相比,低温环境下锂能持续地富集,结晶析出更集中,Li的提取宜在蒸发过程的后期进行,对应的成卤率为19.62%~3.71%,蒸失率为48.99%~56.95%,此时易获得较高品位的锂混盐,且收率也高。

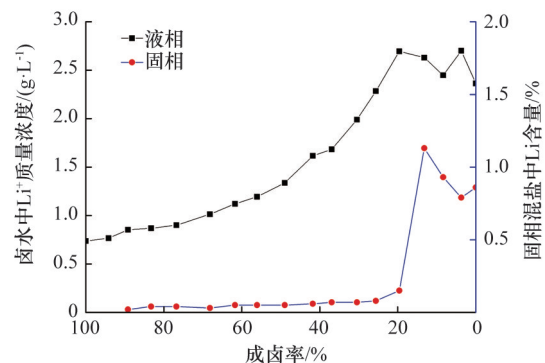


图6 锂在液相及固相中分布
Fig. 6 Distribution of Lithium in the liquid phase and solid phase

由图7可以看出,原始卤水中K的质量浓度较低,为 $26.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,随着蒸发的进行K得到不断富集,至成卤率48.98%,K开始以钾石盐矿物的形式析出,对应的液相质量浓度为 $48.84 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,相应的蒸失率为33.47%,液相中K⁺的质量浓度是

初始卤水的1.85倍,此后随蒸发进行卤水中的K含量趋于平稳。蒸发过程前期固相含有少量的K,为固液分离所夹带母液所致,这与盐矿鉴定的结论是相一致的。实验中后期,固相混盐中钾石盐持续析出,且品位较高,达到工业开发的要求,可用于钾肥产品加工。K元素最适宜的分选区间即成卤率为48.98%~25.61%,蒸失率33.47%~46.07%,钾石盐的最高含量为17.13%,此后钾石盐在混盐中仍具有较高的品位,可以考虑利用。

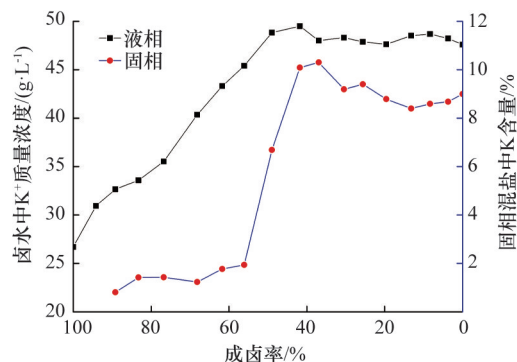


图7 钾在液相及固相中分布

Fig. 7 Distribution of potassium in the liquid phase and solid phase

硼在该卤水中以 $B_4O_7^{2-}$ 形式存在,而对应的固相析出矿物为硼砂。由图8可以看出,原始卤水中 $B_4O_7^{2-}$ 的质量浓度为 $8.83 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,随着蒸发的进行 $B_4O_7^{2-}$ 的浓度逐渐上升。过程液相中 $B_4O_7^{2-}$ 质量浓度不断富集,成卤率3.71%时达到最大值,质量浓度为 $16.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,对应的蒸失率为56.95%。与298 K等温蒸发过程相比,硼砂在整个蒸发过程中均有析出,结晶析出较分散且含量不高。从而说明低温下对于硼的提取宜在蒸发过程的初期与后期,兼顾尾液中硼的回收利用。

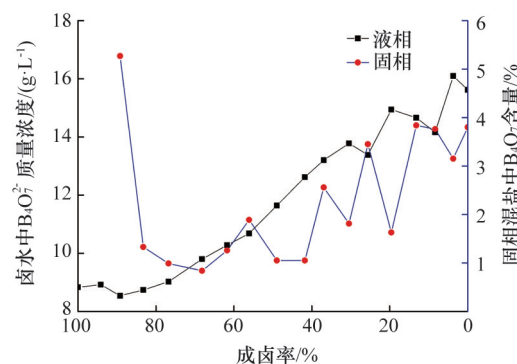


图8 硼在液相及固相中分布

Fig. 8 Distribution of boron in the liquid phase and solid phase

3 结论

1) 西藏扎布耶盐湖冬季卤水273 K等温蒸发实验,盐类

结晶析出顺序是石盐、芒硝、硼砂、泡碱、钾石盐、碳酸锂,与五元体系 $\text{Na}^+ \cdot \text{K}^+ // \text{Cl}^- \cdot \text{CO}_3^{2-} \cdot \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ (298 K) 介稳相图有一定的区别。

2) 锂在273 K蒸发过程中能得到有效的富集,其质量浓度最高可达到 $2.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,是初始卤水浓度的3.66倍,混盐中碳酸锂的品位最高可达到4.46%,说明低温环境有利于锂的浓缩,该卤水可作为制取碳酸锂产品的优质原料。

3) 钾在蒸发中期开始析出,主要以钾石盐的形式结晶析出,最高品位能达到17.13%,能直接做精加工原料,具有很好的开发利用价值。

4) 低温条件下,硼砂在整个蒸发过程中均有析出,相比高温条件,硼砂析出较分散且含量不高。

致谢:中国地质科学院盐湖中心刘丹阳高级工程师鉴定盐矿,刘建华化验师、崔锦化验师、司东新高级工程师进行化学分析。

参考文献 (References)

- [1] 郑绵平. 论中国盐湖[J]. 矿床地质, 2001, 20(2): 181-189.
Zheng Mianping. On saline lakes of China[J]. Mineral Deposits, 2001, 20(2): 181-189.
- [2] 黄春莲. 西藏扎布耶盐湖卤水的开发和利用[J]. 四川有色金属, 2004(1): 29-31.
Huang Chunlian. Exploitation and utilization of Zabuye saltlake brine in Xizang[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2004(1): 29-31.
- [3] 赵元艺, 郑绵平, 卜令忠, 等. 西藏碳酸盐型盐湖卤水锂盐提取盐田工艺研究[J]. 海湖盐与化工, 2005, 34(2): 1-6.
Zhao Yuanyi, Zheng Mianping, Bu Lingzhong, et al. Study on salt pan technology of lithium salt extracting from carbonate-type saline lakes, Tibet[J]. Journal of Sea-lake Salt and Chemical Industry, 2005, 34(2): 1-6.
- [4] 郑绵平, 齐文. 我国盐湖资源及其开发利用[J]. 矿产保护与利用, 2006(5): 45-50.
Zheng Mianping, Qi Wen. Saline resources and its development in China [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2006(5): 45-50.
- [5] 袁瑞强, 程芳琴. 我国盐湖资源综合利用的探讨[J]. 盐湖研究, 2008, 16(1): 67-72.
Yuan Ruiqiang, Cheng Fangqin. Discussion on comprehensive utilization of salt lake resources in China[J]. Journal of Salt Lake Research, 2008, 16(1): 67-72.
- [6] 伍倩, 郑绵平, 卞贞, 等. 西藏当雄错碳酸盐型盐湖卤水自然蒸发析盐规律研究[J]. 无机化学学报, 2012, 28(9): 1895-1903.
Wu Qian, Zheng Mianping, Nie Zhen, et al. Natural evaporation and crystallization regularity of Dangxioguo carbonate-type salt lake brine in Tibet[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 28(9): 1895-1903.
- [7] 陈敬清, 刘子琴, 符廷进, 等. 东台吉乃尔湖间晶间卤水25℃等温蒸发与天然蒸发试验[J]. 盐湖科技资料, 1980(21): 71-82.
Chen Jingqing, Liu Ziqin, Fu Yanjin, et al. 25°C Isothermal evaporation and natural evaporation experiments of the Dongtaijinarer salt lake brine [J]. Salt Lake Sciences and Technology Data, 1980(21): 71-82.
- [8] 张宝全, 刘铸唐, 符廷进, 等. 东台吉乃尔盐湖卤水的相化学研究(I)——25℃等温蒸发实验[J]. 盐湖研究, 1994, 2(2): 57-60.

- Zhang Baoquan, Liu Zhutang, Fu Yanjin, et al. Study of the phase chemistry of Dongtaijinarer salt lake brine (I): Isothermal evaporation at 25°C[J]. Journal of Salt Lake Research, 1994, 2(2): 57-60.
- [9] 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.
- Guo Aiwu, Li Jisheng, Wang Juxiang, et al. Natural evaporation experiment of the Xitaijinarer salt lake brine[J]. Journal of Salt Lake Research, 2009, 17(3): 29-31.
- [10] 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]. 盐湖盐与化工, 1996, 25(5): 21-24.
- Yang Jianyuan, Zhang Yong, Cheng Wenyong, et al. 25°C isothermal evaporating research in winter brine of Zabuye salt lake in Tibet[J]. Journal of Sea-lake Salt and Chemical Industry, 1996, 25(5): 21-24.
- [11] 张永生, 郑绵平, 乜贞, 等. 西藏扎布耶盐湖碳酸盐型卤水 15°C 等温蒸发实验[J]. 盐湖盐与化工, 2005, 34(4): 1-5.
- Zhang Yongsheng, Zheng Mianping, Nie Zhen, et al. 15°C isothermal evaporation experiment on carbonate-type brine from Zabuye Salt Lake, Tibet, Southwestern China[J]. Journal of Sea-lake Salt and Chemical Industry, 2005, 34(4): 1-5.
- [12] 郑绵平, 邓月金, 乜贞, 等. 西藏扎布耶盐湖冬季卤水 25°C 等温蒸发研究[J]. 地质学报, 2007, 81(12): 1742-1749.
- Zheng Mianping, Deng Yuejin, Nie Zhen, et al. 25°C isothermal evaporation of autumn brines from the Zabuye Salt Lake, Tibet, China[J]. Acta Geologica Sinica, 2007, 81(12): 1742-1749.
- [13] 乜贞, 卜令忠, 郑绵平, 等. 西藏扎布耶碳酸盐型盐湖卤水相化学研究[J]. 地质学报, 2010, 84(4): 587-592.
- Nie Zhen, Bu Lingzhong, Zheng Mianping, et al. Phase chemistry study of the Zabuye Salt Lake carbonate-type brine[J]. Acta Geologica Sinica, 2010, 84(4): 587-592.
- [14] 房春晖, 牛自得, 刘子琴, 等. Na⁺、K⁺/Cl⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻-H₂O 五元体系 25°C 介稳相图的研究[J]. 化学学报, 1991, 49: 1062-1070.
- Fang Chunhui, Niu Zide, Liu Ziqin, et al. Studies on the metastable phase diagram in the quinary system of Na⁺, K⁺/Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻ and H₂O at 25°C[J]. Acta Chimica Sinica, 1991, 49: 1062-1070.
- [15] 中国科学院青海盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 1988: 160-200.
- Qinghai Institute of Salt Lake, Chinese Academy of Sciences. Analysis methods for brines and salts[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 1988: 160-200.

(责任编辑 刘志远)

· 学术动态 ·



中国科协第 99 期“新观点新学说学术沙龙”召开

2015年6月27—28日,主题为“超材料:科技突破新机遇”的中国科协第99期“新观点新学说学术沙龙”在杭州举行。本次沙龙由北京大学工学院教授、中国科学院院士方岱宁,国家纳米科学中心研究员张忠,浙江大学材料科学与工程学院教授彭华新担任领衔科学家。

40余位材料、力学、电子、纺织、光学、数学等学科的专家与会,围绕超材料制备与加工技术、超材料隐形、超材料光学器件、完美成像技术、能量技术等进行讨论,并提出:

1) 超材料的设计理念,可与普通工程材料相结合。基于结构材料的超材料化,或基于超材料的结构材料化,达到最终的结合。从材料的制备、加工方面看,从微纳加工,到目前可编码设计,包含了计算机技术,耦合的技术,这是发展的前沿,仍需进一步完善。

2) 超材料是一个年轻并不断发展的学科,需着重发展相关数学、物理、磁学基础理论。实验测试的标准化也需加强,通过标准化实验测试得出的数据才是可信的。

3) 超材料作为一个概念,应向其他领域延伸。如微结构单元的多场耦合,例如电磁与力学结合衍生出一些新现象,如再引入热、电等因素则耦合更复杂,会产生新的反应,对这些新现象的解读可以带动其他新领域新技术的发展。

4) 制备超材料的原材料研究仍需发展。目前很多材料设计很好,但损耗太大,如能找到零损耗的材料,很多问题便可迎刃而解。详见中国科协网 <http://www.cast.org.cn/n35081/n35533/n38575/16500419.html>。