

西藏捌仟措盐湖卤水等温蒸发试验研究

夏 适,李昱昀,汤建良,宁晚云,郑贤福

(湖南省钾及伴生物工程技术研究中心,湖南 长沙 410116)

摘 要:以西藏捌仟措盐湖卤水为研究对象,依据 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元水盐体系相图,对该盐湖卤水进行了 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 等温蒸发试验,研究了卤水蒸发过程中盐类析出规律和钾、锂和硼在蒸发过程中的富集行为,为该盐湖卤水盐田规划设计、现场生产操作提供了依据。

关键词:相图分析; 五元水盐体系相图; 盐湖

中图分类号: P619. 211

文献标识码: A

文章编号: 1008 - 858X(2013) 01 - 0028 - 04

前 言

捌仟措盐湖位于藏北高原腹地西南侧,西藏自治区阿里地区革吉县雄巴区境内,介于北纬 $31^\circ 54' 00''$ 至 $31^\circ 57' 30''$,东经 $82^\circ 45' 00''$ 至 $82^\circ 48' 30''$ 。捌仟措盐湖卤水面积 15.24 km^2 ,湖面海拔高程为 $4\ 956\text{ m}$ 。矿体北西—南东长 6.8 km ,最宽处达 3.1 km ,最窄处宽达 1.9 km ,地表卤水面积为 15.47 km^2 。卤水较浅,多在 2 m 以上,平均水深为 1.18 m 。

捌仟措盐湖卤水是由 $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{Li}^+, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 及 H_2O 组成的复杂水盐体系,水化学类型属硫酸盐型,pH值介于 $7.97 \sim 8.08$ 之间,卤水的平均密度为 1.0864 g/cm^3 ,总硬度(CaCO_3)介于 $20.482 \sim 20.727\text{ g/L}$ 之间,属弱碱性—碱性极硬卤水。卤水中 Li^+ 的平均含量为 0.68 g/L , B_2O_3 平均含量为

2.20 g/L 。此外共生的有用元素 Na^+, K^+ 也达到(边界)工业品位,分别为 30.25 g/L 和 5.35 g/L ,是一个具有经济开发前景的内陆新类型盐湖。

该盐湖卤水中钾、锂和硼等资源分布及储量曾都有过相关报道,但对该盐湖资源的综合利用及相关研究工作未见报道。我们本着从开发和综合利用的角度出发,依据水盐体系相图^[1]对该盐湖的卤水模拟当地气候条件进行了卤水 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 蒸发试验,通过蒸发试验确定K、Li、B等元素收率最佳的结晶路线。

1 实验部分

1.1 原料卤水

本次蒸发试验卤水为夏季卤水,密度为 1.139 g/mL ($5\text{ }^\circ\text{C}$)。其卤水组成如表1所示。

表1 西藏捌仟措原卤组成

Table 1 The brine composition of Baqianco salt lake

名称	组成									
	K^+	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	Na^+	Ca^{2+}	Li^+	B_2O_3	CO_3^{2-}	H_2O
w/%	0.870	0.897	10.79	0.619	5.11	0.094	0.036	0.331	0.182	81.07

收稿日期:2012-12-14; 修回日期:2012-12-26

作者简介:夏适(1982-),男,助理工程师,主要从事盐湖开发和科研工作。

1.2 实验装置

本试验模拟当地的自然气候条件进行,卤水蒸发过程中主要考虑的试验条件是温度和湿度。对于温度的控制,主要通过制冷设备(冰柜)来实现,通过对制冷设备改装,实验室内加装去湿机,以达到蒸发效果。通过采取以上措施,其试验条件基本上满足蒸发试验所要求的温度和湿度。

1.3 实验方法

称取40 kg 卤水盛于塑料盆内,先常温蒸发一定量的水后,再控制温度(5 ± 1) °C 恒温系统内蒸发,当蒸发一定量的水发现有新固相析出时进行分离并取样分析,测定液相和固相重量,液相密度、粘度、pH 值。卤水密度采用比重瓶法测定,粘度采用乌氏玻璃粘度计测定,pH 值使用 PHS-2 型酸度计测定。对钾的测定,采用四苯硼钠-季铵盐重量法;钙、镁以铬黑 T 为指示剂,采用乙二胺四乙酸二钠(EDTA) 氨羧

络合滴定;以混合指示剂(二苯偶氮碳酰肼和溴酚蓝)作指示剂,用已知含量的硝酸汞溶液滴定氯;使用硫酸钡重量法测定硫酸根;硼采用甘露醇法测定;对锂的测定,采用原子吸收法测定;碳酸根采用甘露醇法测定;对于钠的含量,采用阴阳离子差减法^[2]。

2 实验结果

卤水在蒸发浓缩过程中固液分离点的控制以0°C Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} // Cl^- 、 SO_4^{2-} - H_2O 五元稳定水盐体系相图作为理论指导。在蒸发过程中共取8次液相分析和4次固液分离,蒸发过程中各分离固相组成如表2所示,卤水性质及组成变化如表3所示,蒸发结晶路线如图1所示,卤水蒸发过程中液相组成变化如表4所示^[3]。

结合表2、表3的数据可知氯化钾阶段析出的盐 B-S-2 中 K^+ 含量为 13.97%,钾镁混盐阶段析出的 B-S-3 中 K^+ 含量为 23.52%,钾盐主要为氯化钾^[4];光卤石矿 B-S-4 中 K^+ 含量为

表2 捌仟措卤水蒸发过程中析出固相组成

Table 2 The precipitated solid phase compositions in Baqianco salt lake brine evaporation process

编号	卤水各组分质量分数 w/%									
	K^+	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	Na^+	Ca^{2+}	Li^+	B_2O_3	CO_3^{2-}	H_2O
B-S-1	0.589	0.541	50.55	1.62	31.48	0.627	0.018	0.220	0.00	14.35
B-S-2	13.97	0.830	51.46	1.20	23.75	0.173	0.093	0.282	0.00	8.24
B-S-3	23.52	1.44	44.91	1.65	13.14	0.015	0.097	0.366	0.00	14.86
B-S-4	5.93	6.21	35.15	7.37	11.02	0.023	0.111	0.987	0.00	33.20

表3 捌仟措卤水蒸发过程中卤水性质及组成变化

Table 3 The brine characteristic and compositions change of liquid phase in Baqianco salt lake brine evaporation process

编号	卤水各组分质量分数 w/%										$\rho / (\text{g/mL})$	$\eta / (\text{mPa}\cdot\text{s})$	pH
	K^+	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	Na^+	Ca^{2+}	Li^+	B_2O_3	CO_3^{2-}	H_2O			
B-L-0	0.870	0.897	10.79	0.619	5.11	0.094	0.036	0.331	0.182	81.07	1.139	3.0	6.66
B-L-1	2.92	3.04	17.10	1.50	4.71	0.039	0.122	1.110	0.595	68.86	1.247	4.0	5.61
B-L-2	2.66	3.68	17.27	1.80	3.99	0.043	0.148	1.344	0.726	68.33	1.243	5.0	5.65
B-L-3	2.17	5.25	18.87	2.49	2.82	0.026	0.210	1.907	0.915	65.34			
B-L-4	1.96	5.29	19.09	2.47	3.01	0.032	0.206	1.956	0.889	65.10	1.281	6.4	4.78
B-L-5	0.891	6.09	19.56	2.78	2.85	0.016	0.232	2.265	1.201	64.12	1.291	8.8	4.52
B-L-6	0.468	6.72	20.58	2.63	2.50	0.031	0.322	2.800	1.387	62.56			
B-L-7	0.141	7.54	21.55	2.58	2.02	0.017	0.312	3.060	1.562	61.22	1.331	22.0	3.48

5.93%。从析出的矿物组成和钾盐种类分析, 卤水蒸发析出的钾镁混盐和光卤石矿适合进一步加工产品。整个蒸发过程中卤水密度从原卤的 1.139 增加到了 1.331 粘度从 3.0 增加到了 22, 而 pH 值则从 6.66 降到了 3.48。同时可以

看出在卤水蒸发浓缩过程中, 卤水中 K^+ 含量先增加, 但当氯化钾开始析出后, 卤水中的 K^+ 含量开始下降, 而卤水中的硼和锂在卤水蒸发过程中随着蒸发失水率的不断升高其含量升高。

表 4 捌仟措盐湖卤水蒸发过程中液相组成变化

Table 4 The compositions change of liquid phase in Baqianco salt lake brine evaporation process

编号	各组分质量分数 $w/\%$					J($2K^+ + Mg^{2+} + SO_4^{2-} = 100mol$)					相图点
	K^+	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	Na^+	H_2O	$2K^+$	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	$2Na^+$	H_2O	
B-L-0	0.870	0.897	0.619	5.11	81.07	21.35	70.81	7.84	213.05	8.635	A
B-L-1	2.92	3.04	1.50	4.71	68.86	21.09	70.64	8.26	57.86	2.159	B
B-L-2	2.66	3.68	1.80	3.99	68.33	16.75	74.55	8.70	42.78	1.868	C
B-L-3	2.17	5.25	2.49	2.82	65.34	10.32	80.29	9.40	22.83	1.348	D
B-L-4	1.96	5.29	2.47	3.01	65.10	9.37	81.32	9.31	24.45	1.350	E
B-L-5	0.891	6.09	2.78	2.85	64.12	3.92	86.25	9.83	21.31	1.225	F
B-L-6	0.468	6.72	2.63	2.50	62.56	1.94	89.46	8.60	17.59	1.124	G
B-L-7	0.141	7.54	2.58	2.02	61.22	0.53	91.65	7.82	13.00	1.005	H

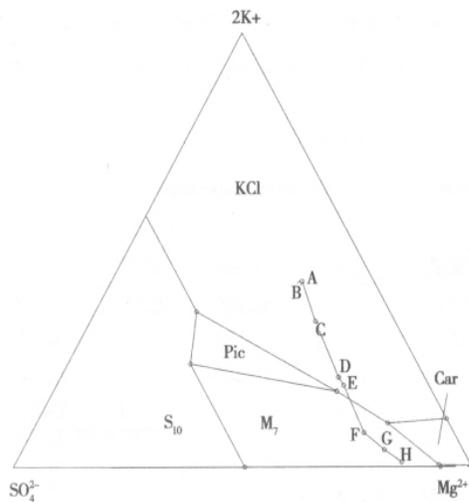


图 1 卤水蒸发结晶路线图

Fig. 1 Crystallization route diagram of Baqianco brine evaporation

由图 1 卤水蒸发结晶路线图可以看出^[5], 卤水蒸发路线与 $0^\circ C Na^+, K^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 五元水盐体系结晶路线基本吻合, 该卤水在 $5^\circ C$ 下的自然蒸发路线分别经过了氯化钠、氯化钾、钾镁混盐和光卤石阶段, 其蒸发析盐顺序: $NaCl$; $NaCl$ 和 KCl ; $NaCl$ 、 KCl 和 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; $NaCl$ 、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 阶段。结晶路线线性或平滑度不强, 主

要原因是固液分离量大, 分离时间较长, 对卤水的分离和取样分析影响较大。

3 结果与讨论

本文以捌仟措盐湖卤水为研究对象, 模拟当地气候条件进行了卤水蒸发试验研究, 分析了钾、锂、硼等组分的富集行为, 给出了捌仟措盐湖卤水原则蒸发路线。

1) 卤水蒸发路线与 $0^\circ C Na^+, K^+, Mg^{2+} // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 五元水盐体系结晶路线基本吻合, 蒸发过程中析出的钾镁混盐和光卤石含钾品位较好, 适合进一步加工处理。

2) 蒸发试验结果表明, 锂收率不稳定, 除了大部分锂损失属母液夹带外, 还有一个重要的原因是光卤石阶段后期, 卤水中部分 Li^+ 以 Li_2SO_4 形式析出^[6]。

3) 卤水在蒸发过程中, 硼富集高, 但在蒸发过程中, 特别是蒸发后期, 存在硼酸镁等形式析出^[7]。

4) 固液相中水的含量规律递减不强, 含量高低有所起伏, 结晶路线线性或平滑度不强, 主要原因是固液分离量大, 分离时间较长, 对卤水的分离和取样分析影响较大^[8]。

参考文献:

- [1] 牛自得,程芳琴,等. 水盐体系相图及其应用[M]. 天津: 天津大学出版社, 2005.
- [2] 中国科学院青海盐湖研究. 卤水和盐的分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- [3] 梁保民. 水盐体系相图原理及运用[M]. 北京: 轻工业出版社, 1986.
- [4] 盐类系统溶解手册[M]. 前苏联, 1954.
- [5] 维克托洛夫 M M. 无机物工艺学图解计算[M]. 第 2 版. 罗澄源, 等译. 北京: 中国工业出版社, 1964.
- [6] 黄雪莉. 多元体系相图工艺计算方法研究[J]. 盐湖盐与化工(现《盐业与化工》) 2001, 30(6): 12-15.
- [7] 王志坚, 殷辉安. 国内水盐体系相平衡研究现状[J]. 盐湖盐与化工(现《盐业与化工》) 2000, 29(6): 1-3, 7.
- [8] 张永生. 西藏扎布耶盐湖碳酸盐型卤水 15℃ 等温蒸发实验[J]. 盐湖盐与化工(现《盐业与化工》) 2005, 34(4): 1-5.

Experimental Research on the Isothermal Evaporation of the Brine in Baqiancuo Salt Lake

XIA Shi, LI Yu-yun, TANG Jian-liang, NING Wan-yun, ZHENG Xian-fu
(Hunan Engineering Research Center of Potassium and its Co-existed Resources,
Changsha, 410116, China)

Abstract: The subject of this paper is the brine in Ba Qiancuo salt lake of Tibet Plateau according to the metastable phase of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O , the isothermal evaporation of the brine is carried out at 5°C, through the experiment crystallization law of salts and the enrichment behaviour of K^+ , Li^+ , B_2O_3 is studied. A basis for the programming as well as designing of salt fields and directing the production and operation on the spot were given.

Key words: Analysis of phase diagrams; Phase of the five-elements water and saltsystem; Salt lake

《盐湖研究》2013 年征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993 年创刊并在国内外公开发行。

《盐湖研究》是国内唯一的研究盐湖科学和技术的专业性期刊。面向国内外报导交流盐湖、地下卤水、油田水、海水等基础、应用、开发和技术及管理的研究报告、论文和成果,探讨其资源的分离提取技术与综合利用途径。

《盐湖研究》为季刊, A₄ 开本, 72 页, 每季末月 5 日出版发行。单价: 8.00 元/本, 全年订价: 32.00 元。中国标准刊号: ISSN1008-858X; CN63-1026/P。邮发代号: 56-20。全国各地邮局均可订阅, 也可直接与《盐湖研究》编辑部联系, 联系电话: 0971-6301683