

盐湖卤水体系的热力学模型及其应用 III

在 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系加工工艺方面的应用

宋彭生, 姚 燕
(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 在第1报告和第2报告中介绍了获得全部 Pitzer 参数的“盐湖卤水体系” $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ (298.15K) 在溶液物理化学方面和相平衡预测方面的应用后, 在这一报告中简要报道模型在卤水加工工艺方面的应用。主要包括卤水在 25℃ 等温蒸发中析盐顺序的理论预测; 蒸发量与析盐量、成卤量间关系的计算; 含锂复盐加工问题等。

关键词: 盐湖卤水体系; Pitzer 模型参数; 含锂卤水等温蒸发过程

中图分类号: O643.12 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2004)03-0001-10

0 前言

在前两报告^[1,2]中我们介绍了参数化的 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系离子相互作用模型在物理化学方面的应用和在溶解平衡预测方面的应用。事实上, Pitzer 离子相互作用模型除了在溶液化学、含锂多组分水盐体系相平衡关系等基础方面的应用外, 在化学工艺方面同样具有广泛的应用前景。盐湖卤水和天然盐矿的加工, 几乎都是“湿法”过程。最显著的特点就是这些工艺都以水盐体系相平衡规律为基本依据。我们在论文^[3,4]中就曾讨论过软钾镁矾转化过程的最佳条件问题。那些计算就是在获得了海水体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ NaCl 不饱和时硫酸钾相区的溶解度关系^[5]之后才完成的。这里, 在完成了参数化的盐湖卤水体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 溶解度预测之后, 当然很容易就可以进行含锂卤水和含锂盐类的加工工艺过程的基础研究。本报告我们将简略介绍这方面的一

些研究成果。

1 柴达木盆地几种富锂卤水 25℃ 等温蒸发的理论研究

1.1 盐类结晶析出顺序的理论预测

盐湖卤水等温蒸发过程中盐类结晶析出顺序、析出量、剩余母液量及其组成变化规律是盐湖资源综合利用的一项基础性研究工作。它不仅给盐田工艺设计提供最基本的资料和依据, 还会对后续工艺的选择起决定性作用。同时它也是盐湖地球化学演化研究的理论基础。盐湖卤水等温蒸发过程本质上是一个盐类溶解、析出的多相平衡问题, 当然还有过程的动力学控制等等问题。我们在获得了包含 Li^+, K^+ 和 $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}$ 二离子的有关混合参数后, 曾经利用它们并选用 Pitzer 给出的包含 Li^+, Na^+ 二离子的混合参数计算过青海一里坪盐湖浓缩时盐类的饱和度^[6,7]。当时的研究目的是探讨盐类的饱和度与总离子强度的变化关系, 不考虑盐类结晶析出的问题。现在我们在盐湖卤水的热力

学模型彻底研究的基础上, 获得了全部 Pitzer 模型参数的盐湖卤水体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$, 对三种含锂盐湖卤水 25°C 等温蒸发过程进行了包含析盐顺序、析出量关系在内的理论预测研究。

计算的基本原理如下^[8]: 首先取一定量的某确定组成的卤水, 从中减掉一确定量的水, 则溶液变成一个新的组成。检验这一新组成的溶液对体系中 23 个固相的饱和程度。令过饱和的固相析出, 减少一定量该固相后, 液相达到一个新的平衡组成。然后再减少一定量的水, 又形成一个新组成的液相。再重复进行固相过饱和程度的判断, 如此反复, 直至达到最终共饱和点。计算中, 每次析出的固相都扣除掉, 由平衡

母液再继续进行蒸发, 即所谓“fractionation”方式, 这样符合盐田工艺的实际, 也和通常等温蒸发实验研究相一致。我们进行了 3 种卤水的 25°C 等温蒸发理论计算: 西台吉乃尔盐湖卤水、一里坪盐湖卤水、东台吉乃尔盐湖卤水, 因为它们的锂含量在柴达木盆地盐湖中居于前列, 最有开发价值。计算所用的原始卤水与第 1 报告表 5 所列完全一样, 这里不再列出。3 种卤水中以东台吉乃尔盐湖卤水含锂量最高, 西台吉乃尔盐湖卤水次之, 而一里坪盐湖卤水最低。按质量摩尔浓度计, 后者锂含量只相当于前者的 1/4。但后者的 NaCl 含量在三种卤水中却是最高。析盐顺序的理论计算预测结果与实验测定结果的对比分别列在表 1~3 中。

表 1 西台吉乃尔盐湖卤水 25°C 等温蒸发析盐顺序对比

Table 1 Calculated sequences during evaporation of Xitajinar brine at 25°C

实验的析盐顺序	理论计算的析盐顺序
原始卤水	原始卤水 NaCl 未饱和
H	H
H+Pic	H+ Pic
H+Pic+ Eps	H+ Pic+ Eps
H+ Sy I+ Eps	H+ SyI+ Eps
(未观察到理论预测情况)	H+ SyI+ Eps+ Hex
H+ Sy I+ Hex	H+ SyI+ Hex(以下转为稳定平衡)
H+Hex+ SyI+ Kai+ Car	H+ Hex+ SyI+ Kai+ Car
H+Hex+ Kai+ Car	H+ Hex+ Kai+ Car
H+ Car+ Hex+ Bis(蒸发实验结束)	H+ Car+ Ih+ Bis
	H+ Car+ Ih+ Bis+ Ls
	H+ Car+ Lc+ Lic+ Ls(共结点)

表 2 一里坪盐湖卤水 25°C 等温蒸发析盐顺序对比

Table 2 Calculated sequences during evaporation of Yiliping brine at 25°C

实验的析盐顺序	理论计算的析盐顺序
原始卤水	原始卤水 NaCl 近饱和
H	H
H+ Sy I	H+ SyI
H+ Sy I+ Hex	H+ SyI+ Hex
H+ Hex+ Car	H+ Hex+ Car(以后转为稳定平衡)
H+ Hex+ Car+ Kai	H+ Hex+ Car+ Kai
H+ Hex+ Car	
H+ Car+ Pt	H+ Car+ Pt
H+ Car+ Pt+ Lh	H+ Car+ Pt+ Ih
H+ Car+ Pt+ Bi(蒸发实验结束)	H+ Car+ Pt+ Bis
	H+ Car+ Ih+ Bis+ Ls
	H+ Car+ Lc+ LiC+ Ls(共结点)

表3 东台吉乃尔盐湖卤水 25℃等温蒸发析盐顺序对比

Table 3 Calculated sequences during evaporation of Dongtajinar brine at 25℃

实验的析盐顺序	理论计算的析盐顺序
原始卤水	原始卤水 NaCl 未饱和
H	H
H+ Syl	H+ Syl
H+ Syl+ Eps	H+ Syl+ Eps
H+ Syl+ Eps+ Hex	H+ Syl+ Eps+ Hex
H+ Syl+ Hex+ Car	H+ Syl+ Hex+ Car
H+ Syl+ Hex+ Kai+ Car	(以后转为稳定平衡)
H+ Hex+ Kai+ Car	H+ Hex+ Kai+ Car
H+ Hex+ Car	H+ Hex+ Car
H+ Hex+ Car+ Pt	H+ Hex+ Car+ Pt
H+ Car+ Pt	H+ Car+ Pt
H+ Car+ Pt+ Lh	H+ Car+ Pt+ Lh
H+ Car+ Lh+ Bis+ Ls(蒸发实验结束)	H+ Car+ Lh
	H+ Car+ Lh+ Bis
	H+ Car+ Lh+ Bis+ Ls
	H+ Car+ Lc+ LiC+ Ls(共结点)

从所完成的含锂盐湖卤水 25℃等温蒸发实验结果, 我们可以看出, 它们和一般的硫酸盐型卤水或富硼卤水的蒸发有很大不同。这些富锂盐湖卤水, 在等温蒸发过程中更易呈现稳定平衡而不是介稳平衡, 例如这三种卤水蒸发过程都有钾盐镁矾(KCl·MgSO₄·3H₂O)析出, 东台和一里坪卤水更结晶析出了极罕见的四水硫酸镁(MgSO₄·4H₂O)。我们的理论计算结果证实了这一点。

从我们的理论计算可以得出如下一些重要结论:

(1) 我们的计算进一步表明, 这些富含锂的卤水在锂盐浓度较低的开始阶段, 蒸发按介稳平衡相图进行, 到一定程度后就转入稳定平衡态相图的结晶路线。在表1~3中所列的理论计算析盐顺序, 开始是按介稳平衡计算的(计算方法见我们的有关论文^[9-10]), 中途再转为稳定平衡态计算。

(2) 3种含锂盐湖卤水蒸发实验皆未达到体系的最终共结点, 它们25℃等温蒸发最终共

结点的平衡固相都应该是 Car+H+ Lc+ LiC+ Ls, 而非 Bir+Car+H+ Lh+ Ls。共结点相当于本系列论文第2报告中表8六元体系中无变量点 E208, 东台盐湖卤水蒸发的终点相当于表中的点 E205, 尚有一段距离。西台吉乃尔盐湖卤水、一里坪盐湖卤水距离共结点更远一些。

(3) 西台吉乃尔盐湖卤水、一里坪盐湖卤水在达到实验的终点后, 如再进一步蒸发, 第一个达到饱和的锂盐是硫酸锂(在表中只列出了理论预测的最终共结点, 并未列出中间的每一步)。这一结论对于含锂盐湖卤水盐田工艺十分重要。它指明, 虽然六元体系中含锂复盐有许多种, 但在蒸发过程中都不会结晶析出, 可以在母液中一直富集到硫酸锂饱和。

(4) 3种盐湖卤水由于锂的含量不同以及锂与共存离子的比值大小不一, 达到最终共结点的蒸发水量也不相同。其中, 东台吉乃尔盐湖卤水蒸发水量最小即可达到共结点, 西台吉乃尔盐湖卤水蒸发水量要稍多一些, 一里坪盐湖卤水蒸发水量最多, 才能达到最终共结点。

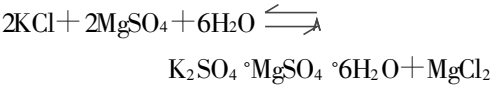
关于蒸发过程的物料数量关系, 在下面我们 will 详细讨论。

1.2 蒸发过程中卤水组成的变化和几种盐类饱和点的理论确定

蒸发过程中卤水组成的变化、析出盐的种类以及它们之间的关系, 是制定盐田工艺和分离工艺的基本依据, 是盐湖卤水蒸发研究必需求取的数据。我们的理论计算结果稍加处理就可获得所需的这些数据。为节省篇幅我们仅用图 1 来表示西台吉乃尔盐湖水 25℃等温蒸发过程时卤水中成分随卤水比重(以波美度表示)的变化情况, 而略掉数据表。

由图 1 卤水中各成分的变化情况可以看出; NaCl 的浓度稍稍提高一点大约至 30Bé 后就开始下降。这说明从那里开始 NaCl 饱和而结

晶析出。大约从 33.8~33.9Bé 起 MgSO₄ 和 KCl 浓度都开始降低, 而 LiCl 浓度明显上升, MgCl₂ 浓度则急剧增加。由计算结果知道此时开始有钾盐——软钾镁矾析出, 溶液中会发生下列反应, 而形成软钾镁矾:



这一转化反应使 KCl 减少而 MgCl₂ 增加, 同时析出的软钾镁矾还要带走 6 个分子结晶水, 这就是 MgCl₂ 浓度急剧增加的原因。从这一点以后卤水组成的变化情况更为复杂, 固相的种类增多, 必须结合固相物种的成分综合分析。这里我们再依据卤水中离子成分随蒸发水量的变化情况画出图 2。从图 2 的离子成分变化曲线再结合表 1 的析盐顺序, 就可以做更多的分析。

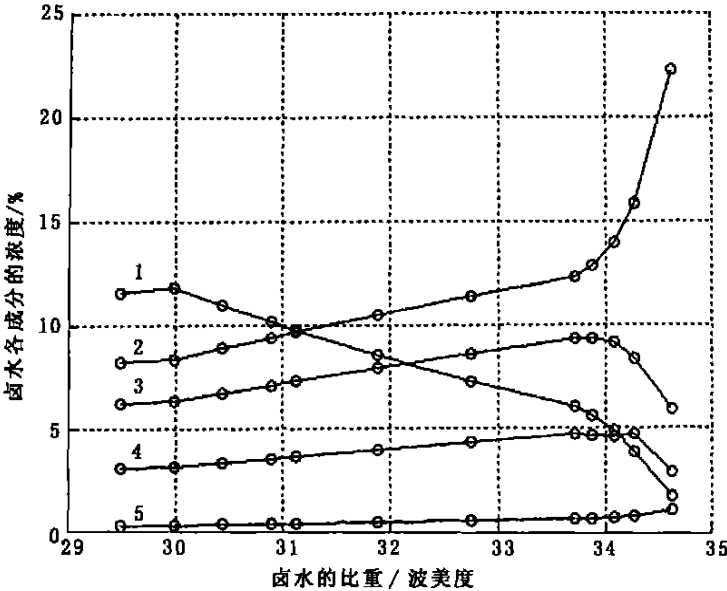


图 1 西台吉乃尔盐湖卤水 25℃等温蒸发过程组成的变化
1—NaCl; 2—MgCl₂; 3—MgSO₄; 4—KCl; 5—LiCl

Fig 1 Composition variation of Xitajinar brine during its evaporation at 25℃

盐类饱和点是指在卤水蒸发过程中, 某种盐类刚刚开始饱和时卤水的组成及相关的物理性质。这一数据对于盐田蒸发过程的控制具有及其重要的价值。因为它提供一套控制参数的基本依据, 可以实施析出盐类的分段采收。以保证析出的混合盐类的最佳质量和各有用成分的最佳回收率。

下面仍以东台吉乃尔、西台吉乃尔和一里坪盐湖卤水为例, 将各相关盐类饱和点的化学组成和比重数据列于表 4、6、7 中。包括有第一个饱和的盐类 NaCl、第一个结晶析出的钾盐——软钾镁矾或钾岩盐的饱和点、第一个结晶析出的锂盐——硫酸锂的饱和点等。表中, a_w、D₄²⁵、Bé 分别代表该卤水的水活度、密度和波美

浓度。限于篇幅, 此处对这些饱和点的应用不再进一步的讨论。不同组成的卤水的比重还是

采用我们以往的方法计算, 相应的参数在我们的论文中都能查到。

表 4 含锂盐湖卤水 25℃时 NaCl 饱和点的对比(w/%)

Table 4 Compositions of different salt lake brines saturated with NaCl at 25℃(w/%)

LiCl	NaCl	KCl	MgCl ₂	MgSO ₄	a _w	B [°]	说 明
0.4133	11.8063	3.1919	8.3753	6.3267	0.6906	29.99	西台吉乃尔盐湖卤水
0.6537	11.4968	3.3597	8.9753	5.2024	0.6893	29.30	东台吉乃尔盐湖卤水
0.1610	15.9011	1.9864	7.2752	2.3168	0.7194	26.53	一里坪盐湖卤水

表 4 中给出了 3 种含锂盐湖卤水的氯化钠饱和点。氯化钠的饱和点在海盐生产中也叫“漂花点”, 是指在卤水表面可以看见有白色的盐花结晶漂浮的那一刻。此时将卤水从浓缩池转入结晶池, 以前析出的碳酸钙、石膏等就留在浓缩池, 以保证此后获得的食盐的质量。因此, 漂花点对于海盐生产有很重要的意义。含锂盐湖卤水蒸发工艺虽然重点不在食盐的质量方面, 但同样可以得到一些很有价值的信息。由

原始湖水和 NaCl 饱和点的组成可以算出, 蒸发至 NaCl 饱和点的蒸水量是不同的, 分别为 1.84%、2.18%、1.70%。由此可知, 对 NaCl 而言一里坪盐湖是最浓的, 所需蒸水量最少即可达到 NaCl 饱和, 西台次之, 东台再次之。这与本文第一报告计算获得的 3 种盐湖 NaCl 饱和度的计算结果是完全一致的, 即一里坪盐湖水中 NaCl 饱和度为 0.952, 后两者分别为 0.932、0.914。

表 5 含锂盐湖卤水 25℃蒸发时析出的第一种钾盐的饱和点的对比

Table 5 Comparison of the saturation points of different brines at which the first potassium salts precipitate out

LiCl	NaCl	KCl	MgCl ₂	MgSO ₄	a _w	D ₄ ²⁵	B [°]	平衡固相	卤 水
0.6133	5.9206	4.7324	12.4305	9.3818	0.6271	1.3059	33.80	H+Pic	西台吉乃尔湖
1.0309	4.6821	5.2827	14.1545	8.2048	0.6039	1.3055	33.77	H+Syl	东台吉乃尔湖
0.3853	4.1868	4.7513	17.4033	5.5421	0.5972	1.2919	32.60	H+Syl	一里坪盐湖

3 含锂盐湖卤水在 25℃蒸发过程中都会有钾盐析出, 但析出的钾盐种类并不相同, 西台吉乃尔盐湖卤水析出的是软钾镁矾, 而东台和一里坪卤水析出的是钾岩盐 KCl。后两种卤水析出的虽然都是 KCl, 但因卤水中钾的浓度及各

成分间比值不同, KCl 开始析出时的卤水组成和比重皆不相同。钾盐都是第 2 个析出的固相, 所以其后析出的固相皆为石盐与相应的钾盐。从原始湖水算起, 至钾盐开始饱和过程的物料关系汇总在表 6 中。

表 6 含锂盐湖卤水至钾盐饱和时情况的对比

Table 6 Statistics of the brines evaporated to the potassium saturation level

蒸水率/%	NaCl 析出率/%	成卤率/%	锂浓度 w/%	锂浓缩倍数	说 明
26.16	66.19	63.96	0.1004	1.51	西台吉乃尔湖
29.59	74.16	59.36	0.1687	1.61	东台吉乃尔湖
45.00	88.99	38.83	0.0631	2.43	一里坪盐湖

- 1) 从蒸发水量来看, 虽然东台吉乃尔盐湖卤水的钾盐含量高于西台吉乃尔盐湖(以氯化钾计分别为 3. 27%与 3. 12%), 但西台吉乃尔盐湖卤水却蒸发水量最少(26. 16%) 即可达到钾盐饱和, 而东台吉乃尔盐湖卤水需蒸发 29. 59%的水量钾盐才开始饱和, 至于一里坪盐湖则需蒸发更多的水量(45. 00%)时, 钾盐才能饱和。
- 2) 从生产 NaCl 来看, 使用一里坪盐湖卤水最为有利。至钾盐饱和时, NaCl 的析出量最多, 已达 89%。而且还要注意, 此时对 NaCl 而言的“杂质”硫酸镁、氯化锂等含量多是最底的, 析出食盐可能夹带的杂质最少、盐质高。
- 3) 从综合利用的角度看, 钾盐饱和时氯化钾的浓度一里坪盐湖与西台吉乃尔盐湖卤水几乎完全一样。其它成分浓度低的另一个优点是, 在此前析出的食盐夹带较低浓度的含钾、锂

母液, 其夹带损失少。钾盐饱和时一里坪盐湖卤水的氯化镁浓度最高, 如以利用氯化镁为目的, 最为合适。即尽最大可能回收食盐后, 如不再利用钾、锂, 可将此老卤当作浓氯化镁溶液用于喷洒道路、挖土方的工地防灰尘, 或制造镁水泥、氢氧化镁等。

4) 从提取锂盐的角度看, 东台吉乃尔盐湖更有利些。至钾盐饱和时卤水中锂盐的浓度最高, 接近西台吉乃尔盐湖卤水的 1. 7 倍。其次, 还要看到另一个极重要的因素, 即成卤率也很高, 也就是剩余的老卤的量较多, 实际只比西台吉乃尔盐湖少一些。但此后的蒸发过程就必须特别注意一点, 即析出盐类对母液的夹带损失。关于卤水在 25℃等温蒸发过程中蒸水量、析盐量、成卤量之间的数量关系的变化, 在下一节中还会讨论。其它有关提取锂盐的讨论再列到后面。

表 7 含锂盐湖卤水 25℃等温蒸发时析出的第 1 种锂盐的饱和点组成和比重

Table 2 Composition and SG of the brine evaporated to have the first lithium salt precipitated out at 25℃

LiCl	NaCl	KCl	MgCl ₂	MgSO ₄	a _w	D ₄ ²⁵	Bé	平衡固相
2. 8373	0. 3074	0. 1040	30. 8549	2. 7609	0. 3182	1. 2000	36. 94	H+ Bis+ Lhe+ Car+ Ls

1. 3 蒸水率、析盐率、成卤率之间的关系

前面提到的盐湖卤水在 25℃等温蒸发过程中蒸水量、析盐量、成卤量之间的数量关系, 都可以很容易地计算出来。下面以西台吉乃尔盐湖卤水为例, 将浓度在 34Bé 以前的数量关系用图清晰地表示出来 (图 2), 为节省篇幅, 相关的数据已略掉。在图 3 中我们画出了西台吉乃尔盐湖卤水 25℃等温蒸发过程中的成卤率, 包括体积成卤率和重量成卤率。但是要注意, 这是从原卤起算的, 而不是从食盐饱和点起算的。

1. 4 关于蒸发过程中析出锂盐的种类、锂盐的饱和点

在 1. 1 节的讨论中已经提到, 如表 1~3

可以看出, 3 种含锂盐湖卤水 25℃等温蒸发过程中第一个饱和的锂盐都是 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 此时的平衡固相为 $\text{NaCl} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。但是这一点并不是体系的最终共节点, 它仅仅是一个转变点, 体系最终的共节点是 $\text{NaCl} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl} + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。因此, 3 种卤水到达 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 开始饱和的上述转变点时, 其蒸水量多少、析出其它非锂盐量的多少、成卤率多少, 对于卤水综合利用及提取锂盐就非常重要。

西台吉乃尔盐湖、东台吉乃尔盐湖和一里坪盐湖 3 种卤水 25℃等温蒸发时, 从钾盐饱和至锂盐饱和时蒸发水量、析出混和盐量、锂盐饱和卤水生成量以及混合盐的组成等数据, 都列在表 8 中。

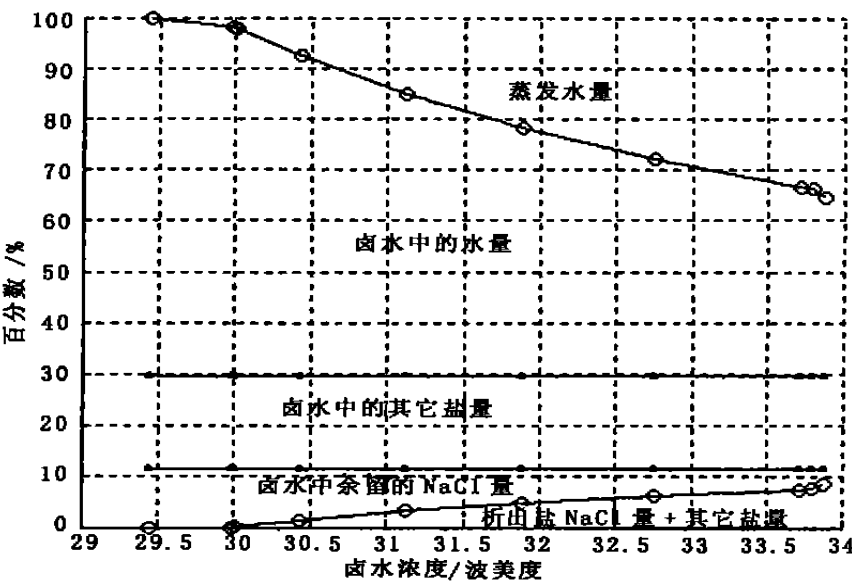


图2 西台吉乃尔盐湖卤水 25℃等温蒸发过程中蒸水量、析盐量、成卤量的变化

Fig 2 Variation of the volumes of evaporated water, precipitated salts and remainder brine from the Xitajinar brine under isothermal evaporation at 25℃

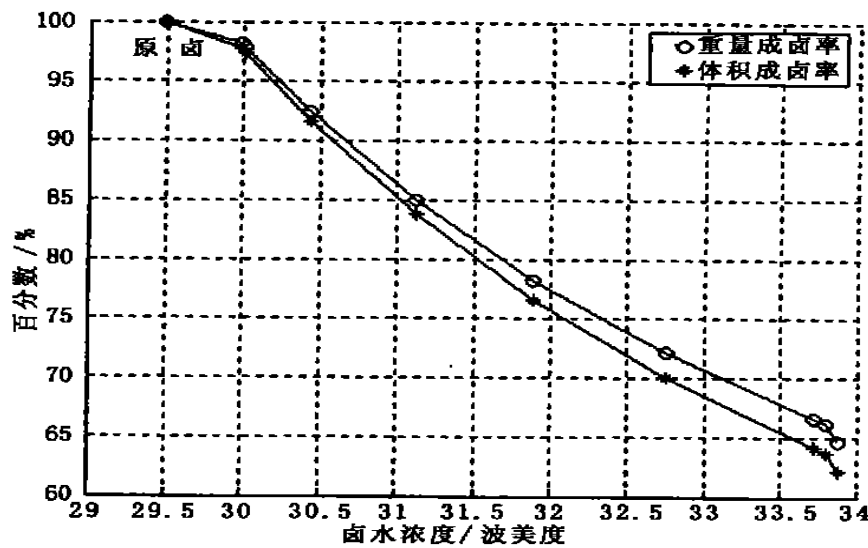


图3 西台吉乃尔盐湖卤水 25℃等温蒸发过程中的成卤率

Fig 3 Brine ratio variation of the Xitajinar brine during its isothermal evaporation at 25℃

表8 含锂卤水 25℃等温蒸发至锂盐饱和时物料量的对比 (g, 以 100g 原始湖水计)

Table 8 Mass balance of the brines at the lithium-saturated level during their isothermal evaporation at 25℃

蒸水量	析出混盐量	老卤量	混盐 NaCl /%	混盐 KCl /%	混盐 MgSO ₄ /%	说 明
51.00	27.028	14.302	14.332	11.536	21.512	西台吉乃尔盐湖
49.98	19.135	25.539	14.789	17.052	23.342	东台吉乃尔盐湖
53.37	27.138	5.5828	6.277	7.172	7.821	一里坪盐湖

注: 上表“析出混盐”指从钾盐饱和至锂盐饱和阶段析出的混合盐总量及组成

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

1.5 调节卤水组成、改变锂盐的析出状况

前述 3 种盐湖卤水虽然都含锂盐, 它们的蒸发结晶路线并不完全相同。因为在溶液中各离子之间的相互作用, 乃至离子与溶剂水的相互作用是非常复杂的物理化学过程。盐类组成的稍许变化如离子种类、某一种离子的浓度、不同离子间浓度的比值、溶液中离子的总浓度等等的变化都会影响这一过程。而这一切, 又都会影响蒸发过程中各盐类的结晶析出、脱水、转化溶解等行为。可以设想, 如果我们设法调节卤水组成, 就可以相应改变盐类的析出状况, 特别是我们最感兴趣的锂盐的析出状况。这里所谓“析出状况”当然是指锂盐的结晶析出行为, 包括析出锂盐的种类、数量及其分布等, 同时还应该包括综合利用中其它盐类如钾盐、镁盐、硼酸盐等的结晶析出行为。我们的模型完全可以运用于这方面的研究。为了深入认识调节卤水组成对盐类析出状况的影响, 特别是对锂盐析出状况的影响, 我们已经完成了大量的计算。

在这里我们介绍针对东台吉乃尔盐湖卤水的某些计算结果。我们通过兑卤调节了原料卤的组成, 然后使其在 25°C 时进行等温蒸发, 研究计算的结果。找到一种方法, 优化了盐类的析出状况。卤水的 NaCl 饱和点、析出的第一种钾盐的饱和点、至第一种锂盐饱和时前面所析出混合盐的组成, 都不相同了。第一种锂盐的饱和点其平衡固相仍然不变, 还是 $\text{H} + \text{Bis} + \text{Lh} + \text{Car} + \text{Ls}$, 因而其组成与前述结果一样。因为这一点是六元体系的一个共饱点, 很接近该六元体系的最终无变量点。其空间结晶区域很大, 虽然原始组成点有所改变, 蒸发路线仍然穿过这一结晶区到达该点。

调节后的卤水蒸发水分 15.51% 时钾盐饱和, 而原始东台卤水要蒸发水分 29.59% 时钾盐才饱和, 至锂盐饱和时调节后的卤水蒸发水分 40.14%, 而原始东台卤水要蒸发水分 49.98% 时锂盐才饱和。析出的混合盐也有利于转化法生产硫酸钾。

2 智利 Atacama 干盐湖卤水加工工艺的理论研究

2.1 盐类结晶析出顺序的理论预测

智利阿塔卡玛干盐湖(Salar de Atacama) 卤水富含硼、锂, 目前已被开发利用。

Pedro Pavlovic—Zuvic 等人^[11] 的实验研究表明, 阿塔卡玛盐湖卤水蒸发过程中会形成含锂的混合盐。夏季蒸发生成含复盐 LiKSO_4 的混合盐, 冬季蒸发则生成含 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合盐。这样原始卤水中的锂不是全部富集到最终的老卤中, 而是分散在混合盐和最终老卤中。

我们对 Atacama 干盐湖卤水 25°C 等温蒸发进行了理论计算。其盐类结晶析出顺序的理论预测与上述实验结果完全一致。即夏季卤水在 25°C 等温蒸发过程中确实会结晶析出 LiKSO_4 , 这是由卤水组成和该体系的相平衡关系决定的。因而夏季卤水在蒸发过程中生成含 LiKSO_4 的混合盐是不可避免的。但是我们已经找到一种方案, 通过兑卤调节原料卤水的组成, 可以让卤水在蒸发过程中不析出含 LiKSO_4 的混合盐。这里对此不再详细介绍。

2.2 含锂混合盐的加工问题

Atacama 盐湖卤水在盐田蒸发过程中析出的含锂混盐, 经研究得知混盐含有氯化钠、氯化钾、复盐 LiKSO_4 、钾盐镁矾等^[12]。因此, 这种混盐是含有钾、钠、锂、镁的氯化物和硫酸盐的混合物。完全可以从 Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系的相平衡关系出发, 来讨论其加工处理工艺问题。例如, 加水能否使混盐中某些盐溶解, 而剩余部分能否使某成分变得品位相对较高。或者加入另一种盐类, 使其生成较为单一的产品。混盐的组成列在表 9 中, 原始数据只有质量分数。如果我们取 100g 混盐, 将其溶解在 1 000g 水中形成溶液, 得各成分的质量摩尔浓度, 我们姑且也将其称为 molality。其绝对值并不重要, 加入的水量也并不是刚好形成饱和溶液所需要的。只不过反过来蒸发水分稍多些或少些的问题。当蒸发水分时只要采用“non—fractionation”, 即可很容易找到刚好饱和时的加水量, 或多加水产生的“分解产物”的组成。我们已经找到了一种处理这种复盐的办

法, 可以获得单一产品, 由此能够发展成为一种新的加工工艺。

表 9 混合盐的组成

Table 9 Chemical composition of the salt mixture

成 分	w/ %	Molality
NaCl	45. 70	0. 78196
KCl	11. 73	0. 15733
LiKSO ₄	24. 77	0. 17431
KCl·MgSO ₄ ·2. 75H ₂ O	16. 25	0. 06647
Others	1. 55	—

3 热力学模型在含锂盐湖资源加工中的应用领域

天然液固相盐类资源加工过程, 经常采用蒸发结晶、加水溶解或部分溶解(分解) 转化、兑卤混合等操作。这些操作的基本理论依据都是水—盐液固多相溶解平衡问题。因此, 我们获得的六元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 的热力学模型, 可以用来对天然液固相盐类资源加工工艺做出理论分析, 寻找最佳的基本工艺条件。

上面我们就青海柴达木盆地 3 种富含锂盐的卤水在 25℃等温蒸发过程中的盐类结晶顺序、卤水组成的变化和几种盐类饱和点确定; 蒸水率、析盐率、成卤率之间的关系; 析出钾盐和锂盐的情况; 调节卤水组成、改变锂盐的析出状况以及智利 Atacama 干盐湖卤水加工工艺问题等进行了分析和讨论。事实上, 本体系热力学模型的应用还远不止于此, 只是限于篇幅不做更多的列举。但是, 应该清楚, 热力学研究对加工工艺的作用在于它提供的是一种“理论依据”, 即过程方向和最大转化率的理论极限, 而未涉及动力学问题或转化速率问题。但正是这种过程方向的判断和最大转化率的确定, 才是评价一切工艺方案的基本依据。

4 盐湖卤水热力学模型的发展及其应用前景

我们在连续的 3 篇文章中, 对于 $\text{Li}^+, \text{Na}^+,$

$\text{K}^+, \text{Mg}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系 25℃热力学模型(基于 Pitzer 离子相互作用模型) 在体系物理化学方面、体系溶解平衡预测上以及在属于本体系的液、固相盐类资源加工工艺方面的应用做了简要的介绍。这里我们再对盐类溶液热力学模型的发展做一个概括地总结。

Pitzer 的电解质溶液离子相互作用模型可以被推广应用到更高离子强度的含锂盐湖卤水体系上。关键是要获得合理的参数, 也正是为此, 我们才花费时日自己测定了大量相关的数据, 最终获得模型所需的参数。Pitzer 最初提出其电解质溶液离子相互作用模型^[13] 时, 给出的模型参数适用的浓度范围最高为 $I = 6\text{mol}$, 这是 Pitzer 模型发展过程的第一阶段。其后 1980 年 Harvie C E, Moller N, Weare JH^[14] 将此模型应用到含有更多组分更高离子强度的体系中。这是 Pitzer 模型发展过程的第 2 阶段。此次, 我们成功地将其应用于离子强度 $I > 20\text{mol}$ 的含锂盐湖卤水体系上。这是 Pitzer 型发展过程的第 3 阶段。

虽然具有了合理参数的 Pitzer 模型可以用于高离子强度的复杂的含锂盐体系, 但是通过 Pitzer 模型本身的完善, 还会进一步提高模型描述的精确性。例如, 在高浓度溶液中, 较准确的 LiCl 的活度系数, Pitzer 本人曾提出过含有 D_{Φ} 、 E_{Φ} 的表达式^[15]。我们已进行了一些改进 Pitzer 模型的初步工作^[16], 进一步的工作还在进行中。

最近, 龙光明、姚燕等^[17] 又发表了 $\text{LiCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系混合溶液渗透系数的测定结果。这样, 实际上我们的模型已经推进到了 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+} / \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 七组分体系, 其适用范围更加广泛。

盐湖卤水在天然条件下随四季气温而变化, 例如东台吉乃尔盐湖卤水温度变化范围是 $-15 \sim 16^\circ\text{C}$ 左右。工业加工过程中温度可达 100°C 以上。为了进一步扩大模型的应用范围, 还应该进一步补充由低温到高温的热力学、相平衡、热化学数据, 相应开展模型化研究。

我国“西部大开发”的高潮已经到来。中国盐湖分布的 4 大省区都位于我国西部。2000

年国家西部大开发的十项重点基础建设项目中,就有开发利用盐湖资源的青海钾肥二期工程,西部各省区也都加大了盐湖资源开发的力度。因此,作为盐湖资源开发前期必不可少的基础性研究工作,盐湖卤水物理化学或热力学研究必须进一步加快步伐、扩展深度,特别要拓宽其应用范围。美国大盐湖矿物和化学品公司(Great Salt Lake Minerals & Chemicals Corp. GSL),控制盐田操作和加工工艺的相平衡化学模型,是花 50×10^4 美元购自 MIT 的 H. P. Meissner 60 年代末的经验数学模型^[18]。由此可以看出,盐湖卤水物理化学或热力学模型对资源开发的重要性。现在 Pitzer 电解质混合溶液模型,在许多领域的应用已经证明它的广泛的适用性。如今,我们在更高浓度的复杂含锂盐湖卤水体系也成功地应用了这一模型,我们相信通过努力,我们获得的模型肯定能在我国盐湖资源开发上发挥重要作用。

参考文献:

- [1] 宋彭生,姚燕. 盐湖卤水体系的热力学模型及其应用 I: 在 Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系物理化学方面的应用[J]. 盐湖研究, 2003, 11(3): 1—8
- [2] 宋彭生,姚燕. 盐湖卤水体系的热力学模型及其应用 II: Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系溶解平衡的预测[J]. 盐湖研究, 2003, 11(4): 1—8
- [3] 牛自得,宋彭生. 纯净软钾镁矾与氯化钾转化制取硫酸钾工艺条件的研究[J]. 海湖盐与化工, 1993, 23(3): 4—6
- [4] 牛自得,宋彭生. 不纯净软钾镁矾与氯化钾转化制取硫酸钾工艺条件的研究[J]. 海湖盐与化工, 1994, 24(1): 21—25
- [5] 牛自得,宋彭生. Na , K , Mg/Cl , $\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系硫酸钾相区 25°C 溶解度的理论计算[J]. 海湖盐与化工, 1993, 23(4): 26—29
- [6] 姚燕,宋彭生,张洁. 青海一里坪盐湖卤水 $\text{Li}-\text{Na}-\text{K}-\text{Mg}-\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 体系 25°C 时渗透系数、活度系数和饱和度的预测[J]. 海洋与湖沼, 1999, 30(1): 6—13
- [7] 姚燕,宋彭生,王瑞陵,龙光明. 合成盐湖卤水体系 $\text{Li}-\text{Na}-\text{K}-\text{Mg}-\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 25°C 下的等压研究和离子相互作用模型的应用[J]. 化学学报, 2002, 60(11), 2004—2010
- [8] 宋彭生. 海水 25°C 等温蒸发过程的理论计算(1)[J]. 盐湖研究, 1990, (3): 16—22
- [9] 宋彭生. 海水体系介稳相图的计算及对介稳平衡性质的认识(一)[J]. 盐湖科技资料, 1984, (1—2): 20—33
- [10] 宋彭生. 海水体系介稳相图的计算[J]. 盐湖研究, 1995, 6(2—3): 17—25
- [11] Pedro Pavlovic—Zuvic, Nancy Parada—Fredrick, Luis Vergara—Edwards Recovery of potassium chloride, potassium sulfate and boric acid from the Salar de Atacama brines[A]. Sixth International Symposium on Salt[C]. 1988, 2: 377—394
- [12] Luis Vergara—Edwards, Nancy Parada—Fredrick, Pedro Pavlovic—Zuvic Recovery of Lithium from crystallized salts in the solar evaporation of Salar de Atacama brines[A]. Richardo Bach. Lithium, Current applications in science, medicine, and technology[C]. 1985, 47—59
- [13] K. S. Pitzer Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent[J]. J. Phys. Chem., 1973, 77(19): 2300—2308
- [14] C. E. Harvie, J. H. Weare The prediction of mineral solubilities in natural waters; The $\text{Na}-\text{K}-\text{Mg}-\text{Ca}-\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ systems from zero to high concentration at 25°C [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1980, 44(7): 981—997
- [15] R. G. Anstiss, K. S. Pitzer, Thermodynamics of very concentrated aqueous electrolytes LiCl , ZnCl_2 , $\text{ZnCl}_2-\text{NaCl}$ at 25°C [J]. J. Solution Chem., 1991, 20(9): 849—858
- [16] 宋彭生,姚燕. LiCl 的 Pitzer 参数的优化[J]. 盐湖研究, 1996, 4(2): 55—63
- [17] 龙光明,姚燕,王凤琴,等. 等压法测定 298.15K 下 $\text{LiCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 体系的活度系数[J]. 物理化学学报, 1999, 15(10): 956—960

(下转 15 页)

盐湖沉积物和青海湖南岸埋深 10m 以下样品常温下的穆斯堡尔谱中出现了赤铁矿的 Fe^{3+} 六线分裂,而在青海湖中心样品的谱中却没有出现。我们认为,这一方面说明上述盐湖未成盐阶段沉积过程的气候环境可能比青海湖更偏于干燥和温暖;另一方面,青海湖中心钻孔样品取样深度较浅(0~5m),也是没有出现赤铁矿的一个主要原因。因为干燥温暖的环境,较深的埋藏深度和较长的埋藏时间,都有利于赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)晶体的生长。对青海湖两个钻孔沉积物的谱进行比较,也可发现明显的区别。在湖中心样品常温下的谱中有两个 Fe^{2+} 的双线分裂和两个 Fe^{3+} 的双线分裂,而在南岸样品的谱中,却只各有一个,说明两个钻孔样品中的铁离子在黏土矿的顺向(cis)和横向(trans)八面体配位上分配比例不同。如前所述,由低温下谱的对比,可以看到两个钻孔样品中 Fe^{3+} 的氢氧化物的含量也有很大的差别。

从铁的氧化态($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)可以看出不同地域和不同年代沉积环境的区别。各盐湖沉积物的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值均在 0.76~1.94 之间;而青海湖沉积物的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值较低,其中南岸样品 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 为 0.19~0.91,湖中心样品 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 为 0.64~0.76,说明青海湖的沉积环

境同上述盐湖有较明显的差别。青海湖南岸样品(0.34~150m)的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值随深度变化较大,在 50m 附近出现一个最大值;青海湖中心钻孔样品(0~5m)的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比值随深度变化很小。这说明青海湖南岸和湖中心沉积过程中氧化还原环境有明显的差异。

2.6 同 X—射线衍射分析结果的对照

对青海湖沉积物样品也做了 X—射线衍射分析^[2,3]。结果显示,同前文所述盐湖沉积物的黏土矿物成分相近,主要是伊利石利绿泥石,还有一定数量的高岭石和蒙脱石等。穆斯堡尔谱的分析结果说明,黏土矿中主要的含铁矿物是绿泥石。

参考文献:

[1] 中国科学院兰州分院,中国科学院西部资源环境研究中心. 青海湖近代环境的演化和预测[M]. 北京: 科学出版社,1994.

[2] 徐昶. 中国盐湖黏土矿物研究[M]. 北京: 科学出版社,1993.

[3] 徐昶,林乐芝,杨波. 青海湖沉积物中的黏土矿物[J]. 地质科学,1989,(4): 348—354.

[4] 祁永唐, Ensling J. and Guetlich P. 盐湖沉积物的穆斯堡尔效应研究[J]. 盐湖研究,2003,(11) 1, 1—7.

(下转 19 页)

(上接 10 页)

Parameters of Pitzer Model for the Salt Lake Brine System and their Applications

III Applications in Process technology in the system $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$

SONG Peng-sheng, YAO Yan
(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008 China)

Abstract: As the third one of a series of papers, applications of Pitzer model for the Salt Lake Brine System $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ at 298.15K is described briefly in this paper.

Key words: The salt lake brine system; Parameters of Pitzer model; Applications