

水盐体系相图与盐湖资源开发利用

宋彭生

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要:盐湖是天然存在于地球表面上的水与盐类共存的复杂体系。在盐湖中不断发生着盐类的沉积析出或溶解、混合等过程,即相变化过程。水盐体系相图是水盐体系相平衡的几何表示,在描述水盐体系相变化过程中,因其具有的明显的几何直观性,得到了最广泛的应用。从水盐体系相图在盐湖化学分类、卤水蒸发过程、卤水中各成分的分离提取、水盐体系热力学模型的建立和应用等多方面论述了相图的应用。从盐湖资源开发利用的实际问题出发,列举了作者计算获得(非引自通常的参考文献或出版物)的众多典型实例。

关键词:水盐体系相图;水盐体系相平衡;相平衡热力学;盐湖资源开发利用

中图分类号:TS396

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2016)03-0035-15

盐湖是存在于地球表面上的水和盐类共存的复杂体系。由于在自然条件下湖中水分的蒸发或补给,在盐湖中不断地发生着盐类的沉积析出或混合、溶解等过程,这是盐湖中发生的最主要的物理化学过程,即相平衡过程。从盐湖卤水中分离各种盐类也都与这种相平衡过程紧密相关。

相平衡是研究体系相变规律的科学。作为由水和多种盐类组成的盐湖这种水盐体系,能够影响相的产生、存在、消失、转化等相变过程的因素只有外界的温度、压力,以及体系内的变化因素,即各盐类组分浓度的增减。由于压力对水盐体系相的变化几乎没有影响,所以作为水盐体系相平衡的几何表示—水盐体系相图,主要涉及的都是在不同温度下盐类组分浓度的变化与相变化之间的规律,即溶解度与相的变化关系。因此,具有明显几何直观性的水盐体系相图,在描述水盐体系各种相变化过程中,取得了最广泛的应用。本文从四方面论述水盐体系相图在盐湖资源开发利用中的应用,在已往文献中未见报道。

1 盐湖化学分类的水盐体系相平衡基础

盐湖是含盐分最高的一类湖泊,在底部大多沉积有石盐、碳酸盐、硫酸盐甚至硼酸盐。湖水含有丰富的钠、钾、镁、硼、锂等元素。毫无疑问,盐湖乃是一种固液相共存的盐类矿藏^[1]。

按照盐湖卤水的化学组成,通常将盐湖分成氯化物型、硫酸盐型、碳酸盐型,而硫酸盐型又分成硫酸镁亚型和硫酸钠亚型。不同类型盐湖所含物质成分不同,平衡体系不同;在自然状态下,夏季和冬季可能析出的盐类不相同。而同一化学类型的盐湖,在卤水地球化学特征、盐湖变质过程、盐类资源加工利用工艺路线的选择、可生产出的产品系列结构等方面,则有许多相同之处。

1.1 盐湖化学分类标准

定义不同类型盐湖的特征系数标准列在表1中^[2]。根据卤水的化学组成,得出卤水的

各特征系数,即可便捷地初步判断盐湖所属的化学类型。科学家早已指出,这种分类可以涵盖地球表面上的和沉积地层中的所有天然水,

只有火山口流出和留存的水不归属于此,它们不是典型的地表水。

表 1 卤水分类特征系数和对应的卤水类型

Table 1 Chemical types of salt lake brine

特征系数		K_I	K_{II}^I	K_{II}^2	K_{III}
碳酸盐型		≥ 1	∞	—	—
硫酸盐型	硫酸钠亚型	0	n	∞	—
	硫酸镁亚型	—	0	n	0
氯化物型		—	—	0	n

$$K_I = \frac{Na_2CO_3 + NaHCO_3}{Na_2SO_4}; K_{II}^I = \frac{Na_2SO_4}{MgSO_4}; K_{II}^2 = \frac{MgSO_4}{MgCl_2}; K_{III} = \frac{MgCl_2}{CaCl_2}; \text{以 \% 计}$$

1.2 盐湖化学分类的相图表示及卤水变质过程

分类表中采用的这些特征系数,实质上表示了盐湖水中某种盐类存在与否以及体系中的平衡关系。例如系数 K_I 大于 1,表明卤水中除少量钙、镁的碳酸盐和重碳酸盐外,还有一定的碱金属钠、钾的碳酸盐和重碳酸盐存在。若 K_I 小于 1,则表明除少量钙、镁的碳酸盐和重碳酸盐外,还有钙、镁的硫酸盐和氯化物存在。对于其它特征系数也可以做这样类似的解释。不同类型的盐湖其卤水中平衡盐类不同,在天然条件下可能析出的盐类,必然具有相平衡的分组性,由此可以用表示体系中平衡关系的水盐体系相图来研究盐湖的分类。

图 1 描绘出 4 种不同类型盐湖卤水所分属的水盐体系。I 为氯化物型盐湖,卤水中含有的主要盐类成分为 $NaCl$ 、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$,含有的微量成分 SO_4^{2-} 是在 $CaSO_4$ 溶解度限制的范围之内, CO_3^{2-} 在 $CaCO_3$ 溶解度限制之内。II 为硫酸镁型盐湖,卤水的主要盐类成分为 $NaCl$ 、 $MgCl_2$ 、 $MgSO_4$,含有的微量成分 Ca^{2+} 在 $CaSO_4$ 溶解度限制的范围之内, CO_3^{2-} 在 $CaCO_3$ 或 $MgCO_3$ 溶解度限制之内。III 为硫酸钠型盐湖,IV 为碳酸盐型盐湖,其成分的性质,可做类似的分析。

通过以水盐体系相图描述盐湖的化学分类,就可以从本质上深入认识不同类型盐湖卤水间的差异与相互联系,即相互转化的关系。

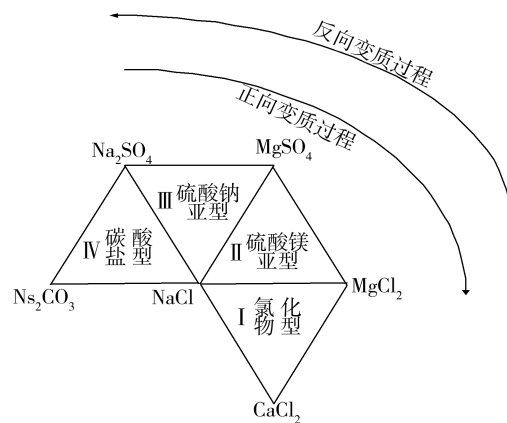


图 1 盐湖化学分类的相图表示

Fig. 1 Phase diagram expression of different chemical types of salt lakes

还可以明确不同类型盐湖卤水中存在的主要化学平衡是什么,以及当外界条件变化后盐湖卤水如何向另一种类型转化。

在自然状态下由于环境的影响,盐湖中不断地发生着一些天然过程。通常有周边补给水引起的恒定过程,使湖水的化学组成朝着单一方向逐渐变化的变质过程;多年气候波动造成的间歇过程;一年当中气候变化引起的循环过程。这些过程在盐湖演化进程中,都会使盐湖这一天然水盐体系发生相变化,其程度或轻或重各不相同。淤泥沉积物胶体粒子的离子交换作用,以及细菌微生物参与下的某些生物化学过程,也都对上述过程有影响^[3]。

盐湖水体与地表径流、地下潜水等总是保持紧密联系的。这些常年不断的补给水所带来的盐分,使湖水的化学组成朝着某一确定方向发生渐进性的变化,这就是湖水的变质过程。图1概略地画出了卤水正向变质和反向变质过程方向。如果用通常表示同离子四元体系和交互四元体系的直角三角形和正方形来描绘(省略具体的溶解度曲线),就可以更清晰地看出卤水变质过程的相变化。如果属于 $\text{Na}^+//\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} , CO_3^{2-} - H_2O 体系的某一碱湖卤水,当不断有富含 Ca^{2+} 离子的水流入补充时,无疑 Ca^{2+} 离子将与卤水中的 CO_3^{2-} 发生作用,形成溶解度极小的 CaCO_3 (溶度积为 5.0×10^{-9}) 沉淀,即卤水中 CO_3^{2-} 的浓度越来越小。这样一来卤水的组成点就向着远离 Na_2CO_3 角顶的方向移动,如图中箭头所指的方向,发生正向变质过程。前苏联地球化学家瓦里亚什科曾用实验证实这一点,并指出初期阶段补给水中的 Ca^{2+} 离子与碳酸根生成的是单斜钠钙石(复盐 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),并占据三角形相图的大部分面积,后期形成方解石 CaCO_3 沿着 Na_2SO_4 - NaCl 边分布^[4]。

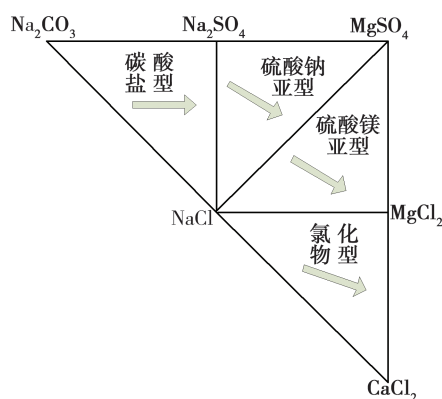


图2 不同类型盐湖之间的变质转化

Fig.2 Metamorphic process of chemical types of salt lakes

地球化学研究还指出气候条件变化对盐湖卤水变质过程的影响^[3,5-6]。干燥条件盐湖逐渐由碳酸盐型转变成硫酸盐型,进而转变成氯化物型,即发生正向变质过程。而在潮湿气候下则发生反向变质过程。我国盐湖科学家根据柴达木盆地、藏北高原不同类型盐湖的空间分布,结合青藏高原隆起和古气候变化,探讨过盐

湖形成的地质时期的气候条件等。我们以硫酸钠亚型盐湖向硫酸镁亚型的变质过程为例,从 Na^+ , $\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} - H_2O 体系相图中来阐述这一过程。

硫酸钠亚型盐湖卤水的组成点都应该分布在相图 Na_2SO_4 - MgSO_4 - NaCl 三角形区域内。硫酸镁亚型则处在 MgSO_4 - NaCl - MgCl_2 三角形区域内。在干燥气候条件下,卤水蒸发和析盐作用强烈,促使卤水组成向着体系共结点方向趋近(图2箭头所示)。从 Na^+ , $\text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-$, SO_4^{2-} - H_2O 体系相图数据可知,在 0°C 到 100°C 范围内,该四元体系的最终共结点位于靠近 MgCl_2 组成点处,即处在硫酸镁亚型盐湖卤水的区域内。也就是说,在干燥气候条件下由于卤水不断被浓缩,各成分之间比例发生了变化,卤水已变质转变所属类型,最终成为硫酸镁亚型。若能达到共结点,则平衡固相应为 $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。由于温度不同,硫酸镁水合物也不同,可能是 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。从溶液化学的角度不难看出,溶解度最大、盐析作用强的 MgCl_2 仍然留存在溶液中。

2 盐湖卤水蒸发过程的相图计算

2.1 盐湖卤水的等温蒸发和天然蒸发,相图对氯化物型卤水的应用

盐湖都是分布于气候干燥少雨的地带,蒸发量远大于降水量。从盐湖卤水中分离提取盐类的一个最简便方法是蒸发去水,使盐类结晶析出。这可以通过在湖区建造盐田,在自然条件下使湖水蒸发,从而让析盐过程经济地实现。国内外开发盐湖资源的国家正是这样做的,例如中东地区的死海、美国大盐湖的开发,都修建了上百平方千米的盐田。为制定合理的盐田工艺,必须清楚蒸发过程中盐类的析出顺序、卤水组成的变化规律、蒸水量与析出各盐类的数量关系等。卤水蒸发使得盐类结晶析出,是典型的水盐体系相变过程。对于卤水在蒸发过程中的这些变化规律,通常总是先根据水盐体系相图(包括介稳平衡相图)来判断析盐顺序,进行

蒸发过程中物料关系的计算,然后辅以实验研究验证,并测定动力学方面的某些数据,如湖区现场不同析盐阶段的比蒸发数据等,达到对整个析盐过程全面科学的认识。而根据某一温度的水盐体系相图,计算某一确定组成溶液的等温蒸发过程中的析盐顺序、液固相物料间的数量关系则是相对容易完成的。

达布逊盐湖与死海类似,属于氯化物型,是

我国生产 KCl 钾肥的重要基地之一。达布逊盐湖水的等温蒸发过程,可利用 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系相图描述。在此利用该体系 25 °C 相图,计算湖水的等温蒸发过程。原料卤水有两种,达布逊湖东岸原始湖水和盐田区的晶间卤水^[7],其组成见表 2。现将 25 °C 时体系相图、计算结果的物料衡算图、各特殊点的组成列出,如表 3、图 3、图 4 和图 5。

表 2 计算所用的原料组成

Table 2 Chemical composition of brines in calculation %

计算用原料卤水	化 学 组 成				
	KCl	NaCl	MgCl ₂	CaSO ₄	MgSO ₄
达布逊湖东岸湖水	3. 17	7. 13	16. 77	0. 13	0. 53
盐田区晶间卤水	1. 87	5. 30	20. 36	0. 18	0. 49

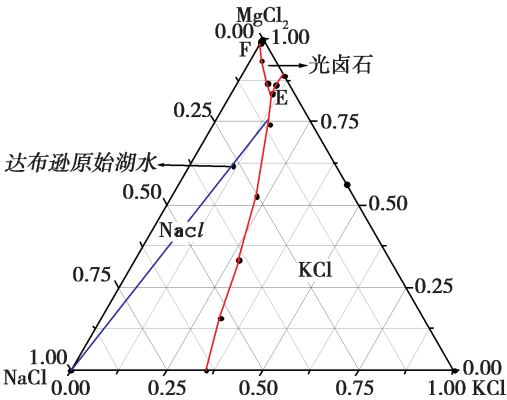


图 3 达布逊原始湖水在 25 °C 四元体系相图上的图形点及蒸发路径

Fig. 3 Composition points and evaporation path of Dabuxun brine on the phase diagram at 25 °C

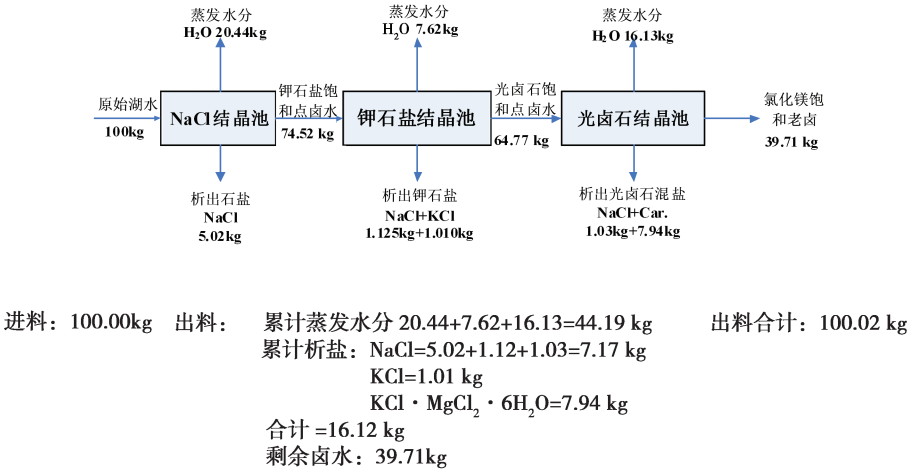


图 4 达布逊原始湖水 25 °C 蒸发过程各段物料关系图

Fig. 4 Mass balance of materials during evaporation of Dabuxun brine at 25 °C

表 3 按四元体系相图计算获得的达布逊盐湖卤水 25 ℃ 等温蒸发过程各种物料的组成

Table 3 Composition of materials during isothermal evaporation of Dabuxun brine at 25 ℃

名 称	液固相化学组成/%					相图指数			
	NaCl	KCl	MgCl ₂	盐合计	H ₂ O	NaCl	KCl	MgCl ₂	H ₂ O
原始湖水	7.31	3.17	16.77	27.25	72.75	11.63	26.83	61.54	266.97
NaCl 饱和点	7.82	3.39	17.93	29.14	70.86	11.63	26.83	61.54	253.20
KCl 饱和点	3.07	4.26	22.47	29.80	70.20	10.30	14.30	75.40	235.50
Car. 饱和点	1.80	3.35	25.85	31.00	69.00	5.81	10.80	83.39	222.58
Bis. 饱和点	0.35	0.10	35.40	35.85	64.15	0.98	0.28	98.74	178.94
钾石盐矿	52.80	47.20	0.0	100.00	0.00	52.80	47.20	0.00	0.0
光卤石矿	11.48	23.75	30.34	65.57	34.43	17.51	35.22	46.27	52.51

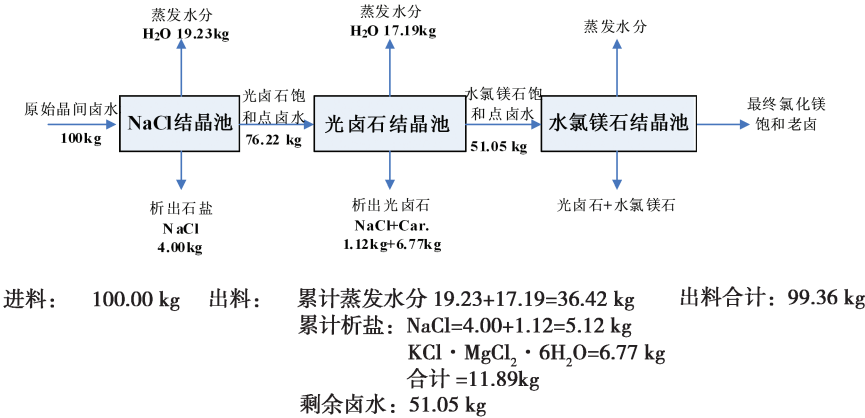


图 5 达布逊湖晶间卤水 25 ℃ 蒸发过程各段物料关系图

Fig.5 Mass balance of materials during evaporation of Dabuxun interstitial brine at 25 ℃

表 4 氯化物型盐湖卤水蒸发过程共结点与 Na⁺, K⁺, Mg²⁺ // Cl⁻ - H₂O 体系相图共饱点组成比较

Table 4 Comparison of experimental data with the eutectic points of the phase diagram

图形点	H + S + C 无变量点							
液相组成和 相图点组成	组成/%				m/(2NaCl + 2KCl + MgCl ₂) × 100			
	NaCl	KCl	MgCl ₂	H ₂ O	2NaCl	2KCl	MgCl ₂	H ₂ O
体系相图组成点	1.80	3.35	25.85	69.00	5.10	7.30	87.60	1 235
达布逊等温蒸发	2.20	3.39	25.15	68.70	6.17	7.43	86.40	1 248
达布逊天然蒸发	2.02	3.21	25.01	69.00	5.72	7.13	87.14	1 271
图形点	S + C + B 无变量点							
液相组成和 相图点组成	组成/%				m/(2NaCl + 2KCl + MgCl ₂) × 100			
	NaCl	KCl	MgCl ₂	H ₂ O	2NaCl	2KCl	MgCl ₂	H ₂ O
体系相图组成点	0.35	0.10	35.40	64.15	0.75	0.20	99.05	950
察尔汗等温蒸发	0.76	0.19	33.95	65.01	1.84	0.36	97.80	990
达布逊等温蒸发	0.35	0.16	34.23	64.46	0.83	0.30	98.87	986
达布逊天然蒸发	0.12	0.10	34.56	64.29	0.30	0.17	99.53	958

陈敬清等^[8]曾对卤水的蒸发过程进行过深入的研究,认为对氯化物型卤水而言,完全可以按照四元体系 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 相图进行计算,与实验研究结果偏差较小。对氯化物型盐湖卤水,25 °C 相图计算结果和实验研究结果的对比,引述在表 4 中。

2.2 介稳平衡相图、硫酸盐型卤水蒸发过程的计算

通过大量的实验室研究和现场观察,人们发现某些盐湖卤水的等温或天然蒸发往往与水盐体系稳定平衡相图表示的规律有一定偏离,某些平衡固相可以延迟甚至不结晶析出,并且这种偏离既可以重现,又表现出一定规律性。前苏联学者库尔纳科夫等通过大量野外盐湖现场试验和室内实验研究后,于 1937 年提出了著名的“太阳相图”^[9],用于代替通常的稳定平衡相图,来描述体系的这种相平衡关系。他们将这种在等温蒸发过程中水盐体系所呈现的平衡相关系称作水盐体系介稳相平衡,并开展了许多实验研究^[10-17]。遗憾的是国内一些著作并

未指出这一点,而是泛泛地以稳定平衡和介稳平衡的物理概念,对水盐体系介稳相图加以说明。国内已对介稳平衡相图进行了大量研究,作者等曾就此作过系统总结^[18];还进行过海水体系介稳平衡相图的理论预测研究,并探讨过介稳相图本质的有关问题^[19]。大量实验研究表明,硫酸盐特别是含结晶水的硫酸盐复盐,在介稳平衡相图中易于呈介稳相不结晶析出;而富含锂的硫酸镁亚型卤水,反过来又会促使某些硫酸镁介稳相呈现易于析出的稳定相行为^[20]。

大柴旦盐湖属于硫酸镁亚型,且卤水富含硼、锂。在此以大柴旦盐湖水 25 °C 等温蒸发为例,利用 $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 相图计算石盐、泻利盐析出阶段蒸发水量、析盐量、成卤量间的物料关系。图 6 为 $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 四元交互体系 25 °C 介稳相图的干盐图,计算时当然还需绘制各相区分界线的水图。根据大柴旦盐湖夏季湖水组成,略掉 KCl 和其它微量成分,计算卤水组成点的相图指数,用 O 点将其标绘于相图上,也将标准海水的组成点绘于图上,以便对比讨论。

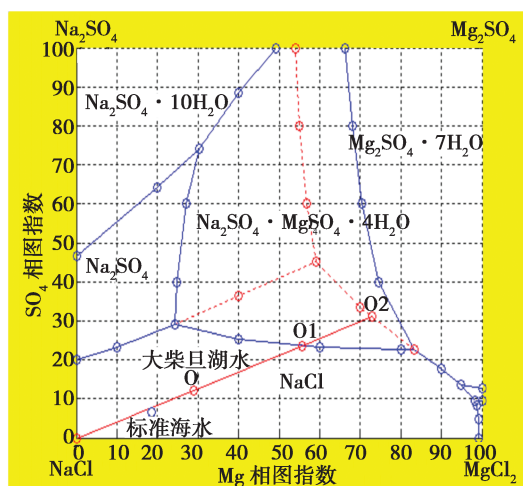


图 6 四元体系 25 °C $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 介稳相图

Fig. 6 Metastable phase diagram of quaternary system $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C

大柴旦原始湖水组成点 O 在相图上位于 NaCl 结晶区,计算表明湖水 NaCl 尚未饱和,须蒸发一定水分后方能达到饱和和结晶析出。连接 O 点与 NaCl 点的直线与 NaCl 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的共饱线交于 O2 处,至此泻利盐 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 作为第二个固相开始饱和析出。然后两种固相共同析出成为混盐,液相组成则沿着共

饱线变化,直到 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 也饱和作为第三种固相一起结晶析出。对整个过程的计算结果,可用图 7 概略表示。

碳酸盐型盐湖涉及到含 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 水盐体系相图,研究的并不充分。我国近年开展了一些介稳相图的研究^[18]。在此暂不做过多探讨。

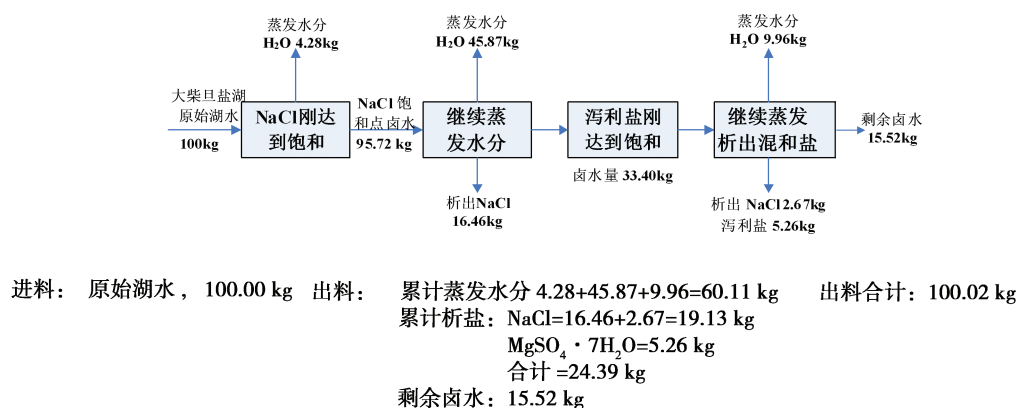


图7 大柴旦盐湖夏季原始湖水 25℃等温蒸发过程相图计算结果

3 卤水中各成分的分离

3.1 分步结晶分离过程中的相转变

多组分体系相平衡关系,是体系各组分间彼此分离过程的理论基础。例如,气液相平衡关系,对于有机混合物间的蒸馏分离过程;水盐体系的液固相平衡关系,对于水—盐类溶液的分步结晶

分离过程等。盐溶液体系中的组分,通过水分蒸发使某一盐组分发生相变,成为固相结晶析出,然后经由液固相的机械分离而实现盐组分间的分离。由此,混合盐溶液中的组分,即可按前后次序一步步地结晶出来,达到分离的目的。卤水是含有多种盐类的溶液体系,盐溶液中各成分的分离,最经常采用的就是这种分步结晶过程。

为了采用分步结晶方法从卤水中分离盐类组分,必须以掌握相应水盐体系的相平衡关系

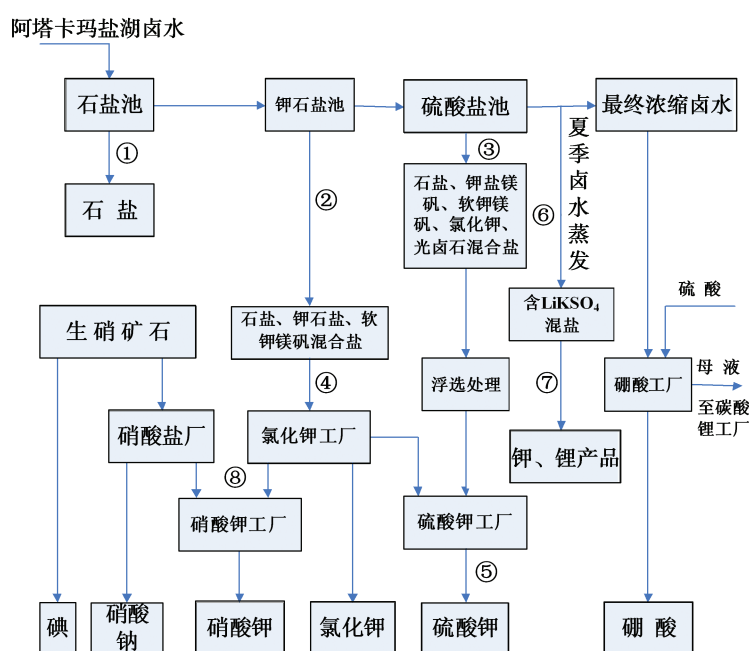


图 8 阿塔卡玛盐湖综合利用产品链框图

Fig. 8 Flow sheet of comprehensive utilization of Atacama brine

Fig. 8 Flow sheet of comprehensive utilization of Atacama brine

和相平衡关系的几何表示为前提,展开该水盐体系的相图分析。著名的美国西尔斯湖卤水综合利用,是分步结晶过程的完美体现。西尔斯湖卤水的主要成分可用 $\text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{HCO}_3^-, \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 体系来代表。早在 1918 年人们就开始利用该湖卤水生产氯化钾。但产品纯度只有 KCl 66.3%, 还含有 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 10.91%、 NaCl 10.93%、 H_2O 9.66%。钾的回收率也只有 60% 左右。后来,由 Teeple 深入研究了该多元体系在数个温度下的相图,于 1929 年发表了经典论著“The Industrial Development of Searles Lake Brine with equilibrium data (西尔斯湖卤水的工业发展,附平衡数据表)”^[21]。根据研究结果制定了新的科学的工艺流程,采用完全闭合的循环,1938 年在附近的 Trona 建成新厂,氯化钾产品质量达 99% 以上。该厂供应了当时美国 40% 钾肥和 97% 的工业氯化钾,同时还生产硼砂、纯碱和硫酸钠等化学产品,成为相图研究在化工实践中应用的典范。

当今,智利阿塔卡玛盐湖综合利用是相当成功的,产品种类多、链条长,锂盐、硝酸盐、钾盐、硼酸盐、碘等销往全世界^[22]。阿塔卡玛盐湖综合利用工艺中也应用了许多水盐体系相变化过程。从卤水的盐田工艺到最终产品的流程框图如图 8 所示^[1,23-24],在此可对其采用的相变过程进行分析。为简化起见,仅考查图中注有编号①、②……之处所发生的水盐体系相变化过程。

各号码标注处的相变化情况如下。①卤水蒸发过程中,石盐 NaCl 最先饱和,从液相转变成固相结晶析出。继续蒸发浓缩到钾岩盐(KCl)饱和前将卤水排至钾石盐结晶池系,同时收集所有析出的石盐。②在钾石盐结晶池系中,随卤水的蒸发,将有钾岩盐从液相转变成固相析出。 NaCl 仍处于饱和状态,也会一起继续以固相形式析出,成为 NaCl 与 KCl 的机械混合物,即钾石盐。从钾石盐结晶池系中收集得到的是钾石盐(可能混有少量后续析出的盐类)。此混盐用于加工成氯化钾产品。③继续蒸发,钾岩盐与软钾镁矾($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)一起呈固相析出,这又是新的另一相变过程。再继续蒸发,则有光卤石饱和析出,还有可能析出

少量钾盐镁矾($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$),其相变过程更为复杂。这一段盐田蒸发析出的混盐种类较多、组成复杂,收集在硫酸盐混盐池中。

④由钾石盐池出来的混盐,进一步加工成氯化钾,加工过程中发生多次相变过程。所得氯化钾既可作为产品销往市场,又用在 SQM 公司自己生产硝酸钾、硫酸钾产品的工艺过程中。⑤硫酸钾混盐加工成硫酸钾工艺的核心工序是复分解转化相变过程,下文还要单独详细介绍。⑥阿塔卡玛盐湖卤水夏季蒸发时,由于环境温度高,在析出钾的硫酸盐混盐后期,会有含硫酸锂的复盐 LiKSO_4 析出,即发生卤水中锂盐的相变过程。由于石盐、钾盐仍然处在饱和状态,此时析出的混盐组成更为复杂。其加工过程涉及到更高组分体系,简化后也包含六组分 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系,所以其加工过程也更为复杂。SQM 公司在开发利用阿塔卡玛盐湖卤水时,还与周边其它矿产资源,特别是著名的智利硝石、硼矿等结合联动开发。⑧为由生硝矿(Caliche)制得的硝酸钠^[25]与卤水中产生的 KCl 通过水盐体系复分解过程,用以生产硝酸钾产品。

3.2 复分解和转化过程

除分步结晶过程外,分解转化特别是交互盐对的复分解过程,也经常用于卤水综合利用,尤其是各种无机盐类的加工过程中。光卤石分解制取氯化钾、硫酸盐与氯化钾复分解转化制取硫酸钾等,是此类应用最成功的例子。

光卤石是由 KCl 和 MgCl_2 组成的含结晶水的复盐 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,它是一种不相称溶解的化合物。因此可以依靠加水不完全溶解,让部分 KCl 成为剩余的固相,使其成为产品而获得。这种依靠加水而使原始复盐分开,成为其组成部分中单独成分的过程,被称为加水分解过程。光卤石的这一“分解”过程,已被用于由光卤石矿生产氯化钾的工业生产中。利用三元体系 $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 相图可以计算出最佳的工艺条件。图 9 为 25 °C 该三元体系相图。由相图计算可知,这种部分加水的“冷分解”法 25 °C 时钾的回收率为 83.86%, 剩余 16.14% 则进入到 E 点母液中。欲再利用这种母液,最

简单的办法是将其进行蒸发,例如在 25 °C 时等温蒸发,母液中 KCl 将再度形成光卤石而结晶析出。由此,以光卤石形式又回收了母液中 KCl 的 96.16%。仍将其在 25 °C 冷分解,无疑又会有 83.86% 的回收率。这样以来,原料光卤石一次分解,母液一次蒸发,再获得的光卤石

又一次分解,氯化钾总回收率可达到 $83.86\% + 16.14\% \times 96.16\% \times 83.86\% = 96.88\%$, 几近完全。除冷分解工艺外,还可以采用高温加水使光卤石全部溶解,再冷却结晶出氯化钾的热溶冷结晶法加工,并可按相应温度的相图进行计算。

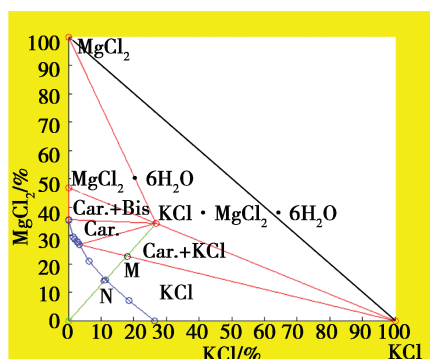


图9 25 °C 三元体系 KCl - MgCl₂ - H₂O 相图

Fig. 9 Phase diagram of KCl - MgCl₂ - H₂O system at 25 °C

氯化物型盐湖如死海、达布逊盐湖、察尔汗盐湖,其卤水经盐田日晒可获得含氯化钠的光卤石矿。这种盐田光卤石经加水“冷分解”后可得到氯化钾与氯化钠的混合物(粗钾),再经浮选分离即可得到精钾产品。含氯化钠的光卤石矿的冷分解加水量关系,可由同离子四元体系 Na⁺, K⁺, Mg²⁺ // Cl⁻ - H₂O 相图计算得到。

在某一温度的四元交互体系中,有一对盐可以稳定存在,而另一对盐为不稳定盐对。在合适浓度下,不稳定盐对发生复分解反应而转变成稳定盐对。四元交互水盐体系相图,通常用于从一组盐对通过复分解制取另一组盐对。

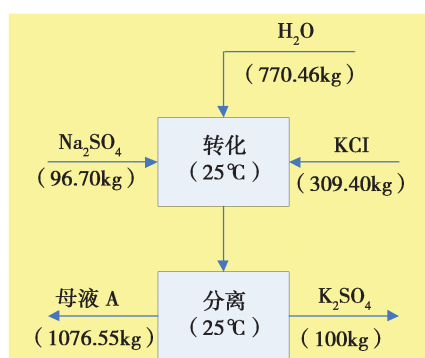


图11 方案一工艺框图和物料关系

Fig. 11 Process and mass balance for Scheme 1

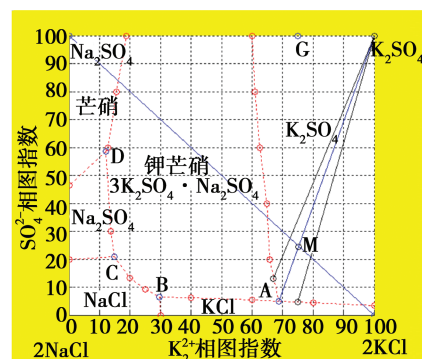


图10 四元交互体系 K⁺, Na⁺ // Cl⁻, SO₄²⁻ - H₂O 25 °C 相图

Fig. 10 Phase diagram of reciprocal system K⁺, Na⁺ // Cl⁻, SO₄²⁻ - H₂O at 25 °C

产生的盐对中可能有一种目标产物,甚至两种都是产品。最典型的例子是由氯化钾与硫酸盐为原料,复分解转化制取硫酸钾。

由氯化钾与硫酸钠、硫酸镁等硫酸盐复分解转化制造硫酸钾,比采用氯化钾与硫酸反应生产硫酸钾的曼海姆工艺,有许多优异之处。特别是对于盐湖资源开发利用的企业而言,它们本身往往都有硫酸钠、硫酸镁等副产品,可以将其当作原料加以利用,不必外购硫酸作原料,又没有副产盐酸的利用、销售、运输等条件限制。复分解转化工艺的最佳工艺条件,就是根据相应盐对的四元交互体系相图制定的^[26]。

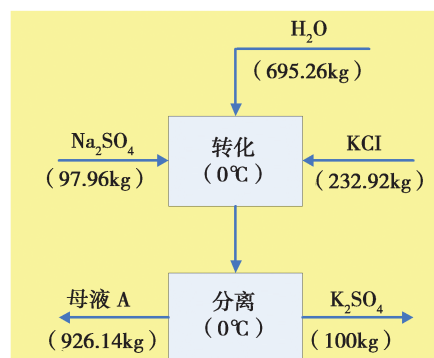


图12 方案二工艺框图和物料关系

Fig. 12 Process and mass balance for Scheme 2

图 10 是 25 °C 四元交互体系 $K^+, Na^+ // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 相图。在这一温度下, KCl 和 Na_2SO_4 是不稳定盐对, 二者在溶液中发生复分解反应, 生成 K_2SO_4 和 $NaCl$ 。因此, 以 KCl 和 Na_2SO_4 为原料在适宜的条件下可以制得 K_2SO_4 。温度对这种“一步法”制取 K_2SO_4 过程有影响, 图 11、图 12 给出了利用 $K^+, Na^+ // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 四元交互体系相图计算得到的 0 °C 和 25 °C 的物料量关系, 计算时选取 A 点为平衡母液。

由图 11、图 12 可知, 25 °C 时“一步法”制取 K_2SO_4 钾的收率为 $100 \times 0.448\ 735 / (309.40 \times 0.524\ 45) \times 100\% = 27.65\%$; 硫酸钠的利用

率为 84.29%。0 °C 时的转化过程钾收率为 36.73%, 硫酸钠利用率为 83.2%。钾的收率较 25 °C 时有所提高, 但仍不够理想。人们又进一步研究出了“两步法”转化制取硫酸钾。在 25 °C $K^+, Na^+ // Cl^-, SO_4^{2-} - H_2O$ 相图中可以看到有复盐钾芒硝 ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$) 存在, 研究发现如果先由 Na_2SO_4 与 KCl 反应生成钾芒硝, 然后再由后者与 KCl 进一步反应生成 K_2SO_4 , KCl 转化成 K_2SO_4 的总收率要高出很多。图 13 为第一步, 由 KCl 与 Na_2SO_4 的反应生成钾芒硝, 平衡母液可选 C 点。图 14 为钾芒硝与氯化钾再转化生成硫酸钾的相图。这种“两步法”的框图和在 25 °C 下计算的物料量关系如图 15 所示。

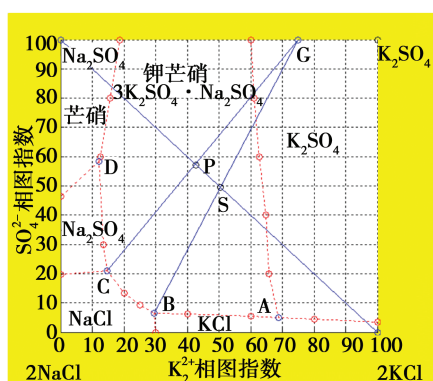


图 13 由 KCl 和 Na_2SO_4 生成钾芒硝的图示

Fig. 13 Preparation of Glaserite from KCl and Na_2SO_4

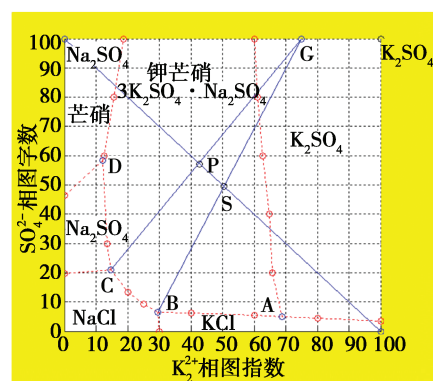


图 14 由钾芒硝再转化生成 K_2SO_4 的图示

Fig. 14 Preparation of K_2SO_4 from conversion of Glaserite and KCl

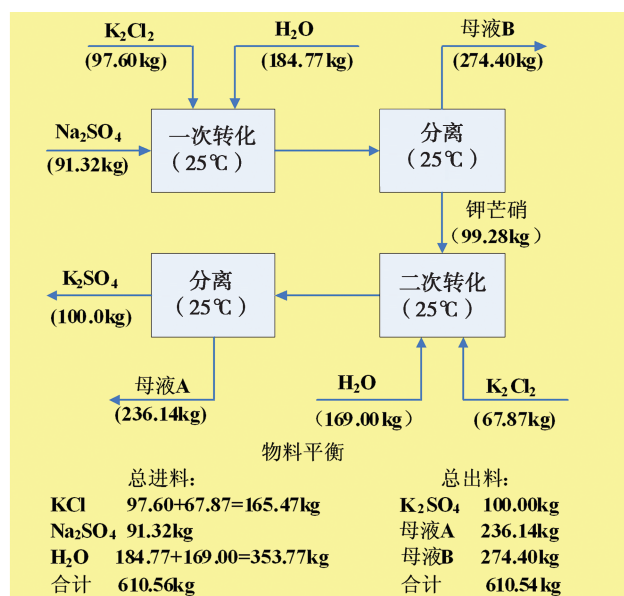


图 15 两步法工艺框图和 25 °C 物料量关系

Fig. 15 Block diagram and mass balance for two-stage process at 25 °C

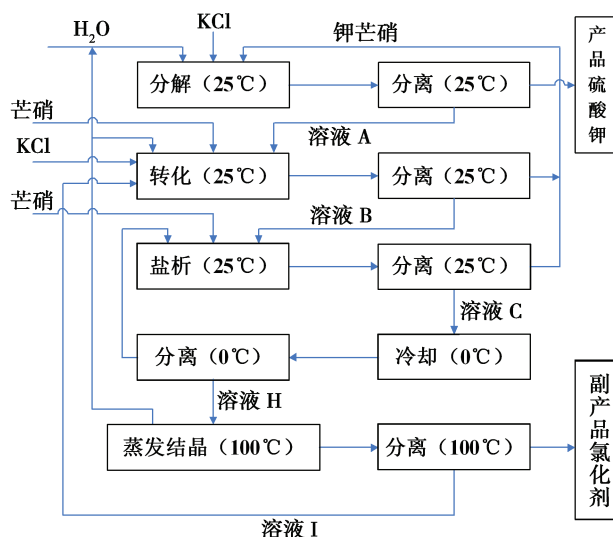


图 16 母液循环利用的由 KCl 与 Na_2SO_4 转化法制取 K_2SO_4 工艺流程框图

Fig. 16 Flow sheet for preparation of K_2SO_4 from KCl and Na_2SO_4 with recycle use of mother liquor

计算结果表明,这种“两步法”钾的回收率为 51.7%,硫酸根的利用率为 89.3%。较之一步法钾 27.66% 的回收率,提高幅度很大,但作为一种化工工艺,理论上只有稍微过半的回收率,仍嫌过低。从操作上来讲,两步法比一步法的转化、分离都多一次操作,总体生产效率提高不是很大。究其原因,是因为转化反应生成硫酸钾同时,也生成了大量含钾量很高的母液,例如 25 °C 时 A 点母液含有 20.8% 的 KCl。从根本上来讲,母液不加利用,钾的回收率难以大幅提高。已经研发出的许多母液循环利用的转化法工艺流程,大多包含高温蒸发、低温冷冻等操作。由 KCl 与 Na_2SO_4 复分解转化法制取 K_2SO_4 ,同时转化产生了 NaCl。工艺过程的各步安排,必须给 NaCl 留有出口,使其从工艺流程中排出,这是一切工艺流程不可能缺少的步骤,任何工艺都没有例外。图 16 是德国研发出的一种工艺流程^[27-28],他们采用了 100 °C 蒸发和 0 °C 冷却的步骤,副产 NaCl 实现母液闭合循环,已经完成中试,作出了经济核算,还给出产品的粒度分析和漂亮的结晶照片。限于篇幅,此处不作详细介绍。

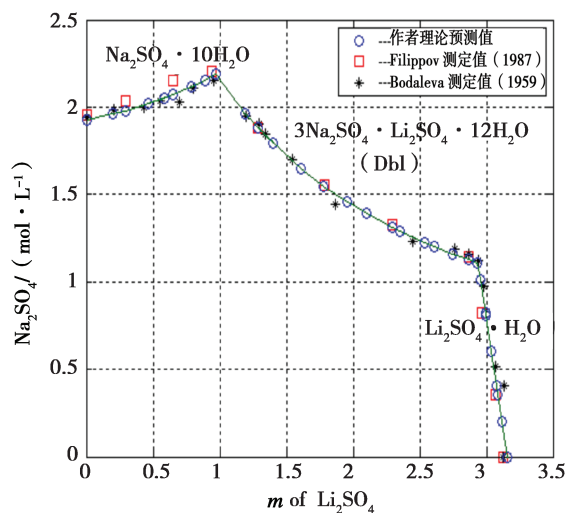
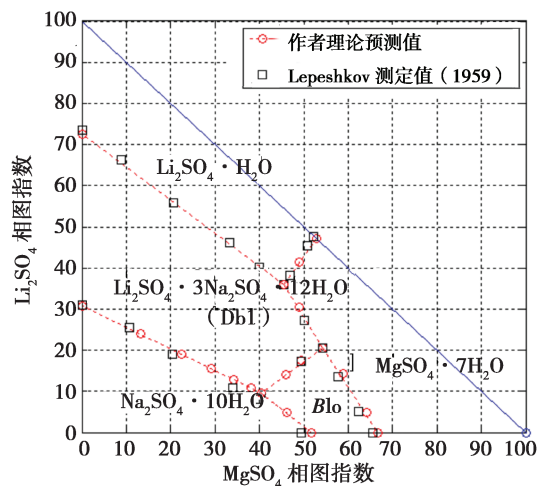
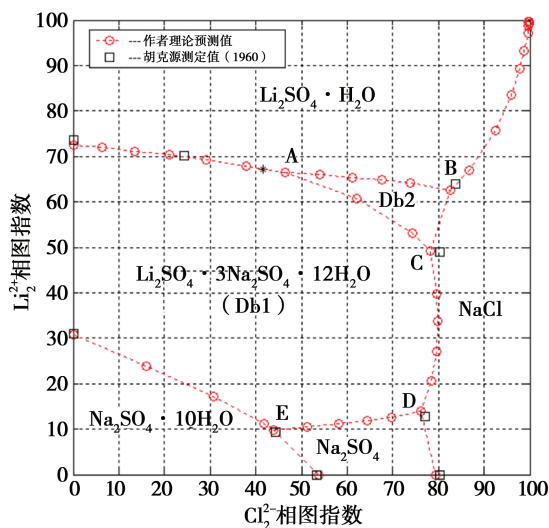
4 盐湖卤水体系的热力学模型在相平衡方面的应用

如前所述,水盐体系相图是体系相平

衡关系的几何表示。盐类在水中溶解的相平衡过程和化学反应平衡一样,都服从化学热力学基本规律。如果建立了一个水盐体系的热力学模型,则可利用模型计算溶液的某些物理化学性质,并预测体系的溶解平衡组成。有鉴于此,考虑国内盐湖卤水富含锂、硼的特点,利用近代浓电解质溶液的 Pitzer 离子相互作用模型^[29] (Pitzer Ion interaction approach),可以构建六元体系 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O 热力学模型^[30-33]。这里只简单介绍一下利用这一模型预测多组分体系溶解度、计算富锂卤水等温蒸发过程、计算复分解转化过程等与相图应用有关的概况。

4.1 体系溶解度的预测

在建立 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O 体系热力学模型时,使用了大量测定的含锂盐的高浓度热力学数据、次级含锂盐体系溶解度数据,以确保参数化的可靠性。在此基础上做出了六元体系 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} // Cl^- , SO_4^{2-} - H_2O 的完整溶解度预测。目前国内外文献中还没有报道过该六元体系的溶解度,无法加以比较。在此只给出 3 个次级体系相图的对比(图 17 ~ 图 19)。

图 17 $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 25 °C 相图Fig. 17 Phase diagram of $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C图 18 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系 25 °C 相图Fig. 18 Phase diagram of $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C图 19 $\text{Li}^+, \text{Na}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系 25 °C 相图Fig. 19 Phase diagram of $\text{Li}^+, \text{Na}^+ // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C

4.2 富锂卤水 25 °C 等温蒸发过程析盐顺序和盐类饱和度的计算

利用模型计算了富锂卤水的等温蒸发过程。因这个六元体系的相图无法在平面上表示出来,所以编制了含有一套公式、参数的计算机程序包。选择东台吉乃尔、西台吉乃尔、一里坪、阿塔卡玛、拉果错、噶尔昆沙、霍姆布勒姆托等多个富锂盐湖进行了计算。表 5 ~ 表 7 只

列出了部分计算结果。

从含锂盐湖卤水 25 °C 等温蒸发实验研究得知,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。例如东台吉乃尔盐湖卤水、西台吉乃尔盐湖卤水、一里坪盐湖卤水 25 °C 等温蒸发过程都有钾盐镁矾 ($\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$) 析出,东台吉乃尔和一里坪卤水更结晶析出了极罕见的四水硫酸镁 ($\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)。理论计算结果也证实了这一点。

对富锂卤水中各种盐类的饱和度也都进行过计算,表 8 列出了东台吉乃尔卤水的计算结果。该卤水的 NaCl 饱和度为 0.872,还没有饱和。一里坪卤水和阿塔卡玛卤水 NaCl 的饱和度分别为 0.908、0.574。由此可知,一里坪卤水比较接近饱和,东台吉乃尔卤水次之,阿塔卡玛卤水石盐远未饱和。而霍姆布雷托盐湖卤水 NaCl 的饱和度为 1.004,已经饱和。

表 5 一里坪盐湖卤水 25 ℃ 等温蒸发析盐顺序对比

Table 1 Comparison of predicted and experimental salt precipitation sequences during isothermal evaporation of Yiliping brine at 25 ℃

实验的析盐顺序	理论计算的析盐顺序
原始卤水 NaCl 未饱和	原始卤水 NaCl 近饱和
H	H
H + Syl	H + Syl
H + Syl + Hex	H + Syl + 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 + Lh
H + Car + Pt + Bis(蒸发实验结束)	H + Car + Pt + Bis
	H + Car + Lh + Bis + Ls
	H + Car + Lc + LiC + Ls(共结点)

表 6 Atacama 盐湖卤水 25℃ 等温蒸发析盐顺序对比

Table 6 Comparison of predicted and experimental salt precipitation sequences during isothermal evaporation of Atacama brine at 25 ℃

Atacama 卤水现场蒸发的析盐顺序	计算的 Atacama 卤水析盐顺序
原始卤水 NaCl 未饱和	原始卤水 NaCl 未饱和
H	H
H + Syl	H + Syl
H + Syl + Db4	H + Syl + Db4
...	H + Syl + Db4 + Hex
...	...(转入稳定平衡)
H + Kai + Ls	H + Kai + Ls
...	...
	H + LiC + Lc + Ls + Car(共结点)

表 7 预测的霍姆布雷托盐湖卤水 25℃ 等温蒸发析盐顺序

Table 7 Predicted salt precipitation sequences during evaporation of Hombre Muerto at 25 °C

Hombre Muterto 卤水的析盐顺序
原始卤水 NaCl 已经饱和, 饱和度 = 1.004
H
H + Ap
H + Ap + Db4
H + Ap + Db4 + Syl
H + Db4 + Syl
H + Db4 + Syl + Ls
H + Syl + Ls
H + Syl + Ls + Car
H + Ls + Car
H + Ls + Car + Bis
H + Ls + Car + Bis + LiC
H + LiC
...
H + LiC + Lc + Ls + Car(共结点)

表 8 东台吉乃尔盐湖卤水中各盐类的饱和度(25 °C)

Table 8 Degree of saturation for salts in East Taijinar brine at 25 °C

盐类名称	化学式	饱和度
石盐	NaCl	0.872
钾石盐	KCl	0.340
泻利盐	MgSO ₄ · 7H ₂ O	0.336
白钠镁矾	Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ · 4H ₂ O	0.285
无水芒硝	Na ₂ SO ₄	0.194
软钾镁矾	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 6H ₂ O	0.093
钾镁矾	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 4H ₂ O	0.085
钾盐镁矾	KCl · MgSO ₄ · 2.75H ₂ O	0.077
芒硝	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	0.049
硫酸钾	K ₂ SO ₄	0.042
六水泻盐	MgSO ₄ · 6H ₂ O	0.027
光卤石	KCl · MgCl ₂ · 6H ₂ O	0.008
水氯镁石	MgCl ₂ · 6H ₂ O	0.002
硫酸锂	Li ₂ SO ₄ · H ₂ O	0.0013
钾芒硝	NaK ₃ (SO ₄) ₂	0.001

此外,还计算出了蒸发过程中析出的多种形式钾盐、锂盐的饱和点、蒸水量、析盐量等有关工艺参数,不再一一列出。事实上早在此模型构建之前,已就利用不含锂盐的五元体系模型计算过软钾镁矾复分解转化过程的 NaCl 含量、加水量等,并对其影响作过应用工艺方面的计算^[34]。

参考文献:

- [1] 宋彭生,李武,孙柏,等. 盐湖资源开发利用进展[J]. 无机化学学报,2011,27(5):801-815.
- [2] 高世扬,宋彭生,夏树屏,等. 盐湖化学—新类型硼锂盐湖[M]. 北京:科学出版社,2007:522.
- [3] 瓦里亚什科 М Г. 钾盐矿床形成的地球化学规律[M]. 范立,等译. 北京:中国工业出版社,1965:354.
- [4] Валяшко М Г. Экспериментальное исследование процессов метаморфизации[M]. Тр. ВНИИ галургии. Вып. 23, 1952.
- [5] 张彭熹,等. 柴达木盆地盐湖[M]. 北京:科学出版社,1987.
- [6] 郑喜玉,唐渊,徐昶,等. 西藏盐湖[M]. 北京:科学出版社,1988:48.
- [7] 中国科学院青海盐湖研究所情报室. 察尔汉盐湖资源的开发利用[J]. 盐湖科技资料,1975,Z1:51-71.
- [8] 陈敬清,刘子琴,房春晖. 盐湖卤水的蒸发结晶过程[J]. 盐湖研究,1994,2(1):43-56.
- [9] Курнаков Н С, Николаев В И. Солнечное испарение морской воды и озерных Рассолов[J]. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа АН СССР,1938,10:333-365.
- [10] Kashkarov O D, Allaberdiev Y M. Metastable equilibrium in the system (Na⁺, K⁺, Mg²⁺), (Cl⁻, SO₄⁻), H₂O [J]. Izvest. Akad. Nauk Turkmen. S. S. R. 1958, (5): 84-88. (in Russian)
- [11] Kashkarov O D, Allaberdiev Y M. Metastable equilibrium in the system (Na⁺, K⁺, Mg²⁺), (Cl⁻, SO₄⁻), H₂O [J]. Izvest. Akad. Nauk Turkmen. S. S. R. 1959, (1): 118-124. (in Russian)
- [12] Kashkarov O D, Allaberdiev Y M. Metastable equilibrium in the system (Na⁺, K⁺, Mg²⁺), (Cl⁻, SO₄⁻), H₂O III [J]. Izvest. Akad. Nauk Turkmen. S. S. R. 1959, (2): 58-62. (in Russian)
- [13] Allaberdiev Y M, Kashkarov O D. The fields of crystallization of potassium salts on isothermal evaporation of solutions in the system (Na⁺, K⁺, Mg²⁺), (Cl⁻, SO₄⁻), H₂O at 50° [J]. Izvest. Akad. Nauk Turkmen. S. S. R. 1959, (3): 15-22. (in Russian)
- [14] Кашкаров О Д, Сапаров Г М. Исследование метастабильных равновесий системы (Na⁺, K⁺, Mg²⁺),

- (Cl^+ , SO_4^{2-}), H_2O при 50°C [J]. Изв. АН Тур. ССР, сер. ФТХГН, 1964, (1): 62 – 67.
- [15] Кашкаров О Д, Сапаров Г М. Поле совместной кристаллизаций сильвина и галита на диаграмме метастабильных равновесий в системе (Na^+ , K^+ , Mg^{2+}), (Cl^+ , SO_4^{2-}), H_2O при 70°C [J]. Изв. АН Тур. ССР, сер. ФТХГН, 1964, (6): 99 – 104.
- [16] Allaberdiev Y M. Isolines of sodium content in crystallization fields of potassium salts on a diagram of five – component sea-water type system [J]. Uch. Zap. Turkmensk. Gos. Univ., 1964, 28, 51 – 60. (in Russian)
- [17] Кашкаров О Д, Сапаров Г М. Исследование метастабильных равновесий при изотермическом испарений в системе (Na^+ , K^+ , Mg^{2+}), (Cl^+ , SO_4^{2-}), H_2O при 70°C (343.2°K) [J]. Изв. АН Тур. ССР, сер. ФТХГН, 1966, (2): 56 – 63.
- [18] Song P, Sun B, Zeng D. Solubility phenomena studies concerning brines in China [J]. Pure Appl. Chem., 2013, 85 (11): 2097 – 2116.
- [19] 宋彭生. 海水体系介稳相图的计算 [J]. 盐湖研究, 1998, 6(2–3): 17 – 26.
- [20] 宋彭生, 姚燕. 盐湖卤水体系的热力学模型及其应用, III. 在 Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} – H_2O 体系加工工艺方面的应用 [J]. 盐湖研究, 2004, 12(3): 1 – 10.
- [21] Teeple J E. The industrial development of Searles lake brines with equilibrium data [M]. New York: Chemical Catalog Co., 1929.
- [22] 宋彭生. 盐湖及相关资源开发利用进展 [J]. 盐湖研究, 2000, 8(1): 1 – 16, 8(2): 33 – 58, 8(3): 44 – 61, 8(4): 50 – 69.
- [23] 宋彭生, 李武, 孙柏. 新世纪南美盐湖资源的开发利用 [J]. 盐湖研究, 2011, 19(2): 43 – 58.
- [24] 宋彭生, 项仁杰. 盐湖锂资源开发利用及对中国锂产业发展的建议 [J]. 矿床地质, 2014, 33(5): 977 – 992.
- [25] 宋彭生. 化工百科全书·钠化合物 [M]. 北京, 化学工业出版社, 1996, 12: 89 – 117.
- [26] 维克托洛夫 М М. 无机物工艺学图解计算 [M]. 罗澄源, 等译. 北京: 中国工业出版社, 1964: 562.
- [27] Scherzberg H, Schmitz R, Messo W W. Pilots new potassium sulphate process [J]. Phosphorus & Potassium, 1992, 178: 2 – 8.
- [28] Scherzberg H, Schmitz R. Duisburg's alternative to Mannheim [J]. Phosphorus & Potassium, 1994, 192: 35 – 40.
- [29] Pitzer K S. Ion interaction approach [M] // Activity coefficients in electrolyte solution, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1991: 75 – 153.
- [30] 宋彭生, 姚燕, 李军. 盐湖卤水体系热力学和相平衡研究进展 [J]. 化学进展, 2000, 12(3): 256 – 267.
- [31] Song P S, Yao Y. Thermodynamics and phase diagram of the salt lake brine system at 25°C , I. Li^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} – H_2O system [J]. CALPHAD, 2001, 25(3): 329 – 341.
- [32] Song P, Yao Y. Thermodynamics and phase diagram of the salt lake brinesystem at 298.15K , V. Model for the system Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} – H_2O and its applications [J]. CALPHAD, 2003, 27(3): 343 – 352.
- [33] 宋彭生, 姚燕, 孙柏, 等. Li , Na , K , Mg/Cl , SO_4 – H_2O 体系 Pitzer 热力学模型 [J]. 中国科学·化学, 2010, 40(9): 1286 – 1296.
- [34] 牛自得, 宋彭生. 不纯净软钾镁矾与氯化钾转化制硫酸钾工艺条件的研究 [J]. 海湖盐与化工, 1994, 23(1): 21 – 25.

The Phase Diagram of Salt-Water Systems and Utilization of Salt Lake Resources

SONG Peng-sheng

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China*)

Abstract: Salt lakes are naturally existing mixtures body of salts and water on the earth. Deposition or dissolution of salts, mixing of brines and water occur continuously. All of them are phase change processes. Phase equilibrium studies the law of phase changes of a system as a branch of chemistry. So phase diagram of salt-water system has been found wide applications in Salt Lake Chemistry. Many aspects of salt-water system applications phase diagram were described in the present paper. Examples of application given in this paper were elaborately designed by the author.

Key words: Phase diagram of salt-water system; Phase equilibrium; Thermodynamics; Utilization of salt lake resources