

## 多格错仁盐湖卤水冷冻、日晒两步法浓缩制卤研究

乌志明\* 郑绵平 刘喜方 乜 贞

(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)

**摘要:** 藏北无人区的多格错仁盐湖水化学类型为氯化物型, 该湖水钾、锂资源品位好; 结合自然条件制定该低矿化度卤水在严寒区冬季制卤工艺路线。通过冷冻、日晒两步法成功制得了富含钾、锂的精制卤水; 对硫酸钙在该卤水蒸发过程中的过饱和溶解度与石膏缓析现象进行了解析。

**关键词:** 多格错仁; 卤水; 冷冻; 蒸发;  $\text{CaSO}_4$

**中图分类号:** P578.3<sup>2</sup>; P578.7

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-4861(2012)05-0995-06

## Concentration of Brines from the Dogai Coring Lake, Northern Tibet, by Using the Two-Step Process: Freezing and Solar Evaporation

WU Zhi-Ming\* ZHENG Mian-Ping LIU Xi-Fang NIE Zhen

(MLR Key Laboratory of Saline Lake Resources and Environments, Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China)

**Abstract:** The Dogai Coring Salt Lake, located in a depopulated area of northern Tibet, is of chloride type and contains high-grade potassium and lithium resources. A process route for concentrating low-salinity brines in alpine cold areas in winter has been established according to the natural conditions of the lake area. Following the process route, refined brine rich in potassium and lithium has been successfully obtained by using the two-step method of freezing and solar evaporation and the phenomena of supersaturated solubility of calcium sulfate during the brine evaporation and delayed precipitation of gypsum have also been analyzed.

**Key words:** Dogai Coring; brine; freezing; evaporation;  $\text{CaSO}_4$

## 0 引 言

藏北高原盐湖富含钾、锂、硼等资源<sup>[1-2]</sup>, 钾、锂的开发方兴未艾, 国际上钾、锂资源开发与贸易竞争激烈<sup>[3-4]</sup>, 进行相关矿产资源和开发技术储备研究具有重要意义。据西藏地质局藏北地质队 1960 年 6 月数据, 多格错仁盐湖地处藏北无人区, 水化学类型属氯化物型, 表 1 反映该卤水含较高品位的钾。在区调报告和湖泊志等 4 份资料中关于多格错仁湖水组成, 都源自藏北地质队 1960 年 6 月数据, 即该湖卤水资源组成数据 40 余年未有实质更新。

2002 年, 郑绵平等对该湖进行科考, 发现该湖除富含钾资源外, 还含较高品位的锂资源, 因而决定对该盐湖进行深入研究。2009 年 4—5 月刘喜方等对该湖进行资源调查, 实测该湖深约 40 m, 根据卫星影像(TM.2009-4-6)测得该湖面积 488 km<sup>2</sup>。2010 年 12 月下旬至 2011 年 1 月上旬, 本研究团队在多格错仁盐湖再次科考, 据半个月期间笔者记录的气温: 每天气温低于 -20 ℃ 的时间超过 15 h, 夜间最低气温为 -31 ℃。湖面无风时可结 15~25 cm 厚的纵纹冰, 刮风起湖浪时会将冰打散成冰屑。该气温条件下, 湖区若建盐田抽入原卤, 必然被冰封而无法日

收稿日期: 2011-10-24。收修改稿日期: 2011-12-07。

中国地质调查局项目(No.1212010011810)、国土资源部“百人计划”和国土资源部盐湖资源与环境重点实验室开放基金资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: wuzhiming\_yh@163.com; 会员登记号: S06N6498M1202。

晒蒸发,进行原卤的冷冻增浓实验,符合湖区低温实际。

卤水冷冻可实现浓淡分离<sup>[5]</sup>,较淡含盐冰层之下卤水的冰点低于气温,可顺利进行日晒蒸发实验,冷冻、日晒结合可实现高寒地区盐湖卤水的浓缩制卤。多格错仁盐湖区海拔超过 4 800 m,本报告冷冻实验地点藏北当雄错盐湖野外工作站海拔 4 400 m,按文献<sup>[6]</sup>海拔 4 000 m 以上的藏北地区由南向北每升高 100 m,年均气温降低 0.73 ℃,但文献<sup>[6]</sup>所取数据点未涵盖多格错仁盐湖所在的高寒无人区。对比科考实测温度与当雄错野外工作站气象

记录,当雄错工作站比多格错仁盐湖区同期气温高 5~8 ℃。当雄错工作站每年的最冷期温度一般出现在农历“腊八”前后,于此时进行冷冻实验与多格错仁盐湖区初冬的温度条件一致,故冷冻实验定于从 2011 年 1 月 10 日(农历腊七)开始。2010—2011 年实测最冷日为 1 月 11 日(农历腊八):白天-15 ℃,夜间最冷气温-26 ℃,地温-29 ℃,确实与多格错仁盐湖科考期气温一致。本文实验用卤水 2009 年 4 月底取自该湖 N 34°33'52",E 88°53'54"点,卤水化学分析结果见表 1。

表 1 多格错仁盐湖卤水 49 年前后组成对比

Table 1 Comparison of brine composition of Dogai Coring salt lake for the 49 years

| Time   | TDS /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | Density /<br>(g·mL <sup>-1</sup> ) | Li <sup>+</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | Na <sup>+</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | K <sup>+</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | Ca <sup>2+</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | Mg <sup>2+</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | Cl <sup>-</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) |
|--------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 1960.6 | 226.35                        | —                                  | —                                         | 80                                        | 5.16                                     | 1.95                                       | —                                          | 135.73                                    | —                                                       | 3.18                                                    | 0.19                                                    | 0                                                       |
| 2009.4 | 139.36                        | 1.089 3                            | 0.11                                      | 48.91                                     | 2.97                                     | 1.35                                       | 1.1                                        | 82.38                                     | 0.13                                                    | 2.28                                                    | 0.13                                                    | <0.000 1                                                |

表 1 中,1960 年原始文献没能查到,只能从《1:100 万改则幅区调报告》、《1:25 万多格错仁幅区调报告》、《中国盐湖志》和《中国湖泊志》等转引该数据的文献分析,以上 4 份文献都转引了以 mg·L<sup>-1</sup> 为单位的离子含量数值,但阴离子电荷总数都远大于阳离子;其中 TDS 值 2 份是 226.35 g·L<sup>-1</sup>,另 2 份是 260.35 g·L<sup>-1</sup>,都大于离子加和后的值。我们分析认为文献中 Na<sup>+</sup>数值都少录一个“0”;《1:100 万改则幅区调报告》同时列出的当量浓度值,也证明 mg·L<sup>-1</sup> 为单位的 Na<sup>+</sup>数值当为笔误;Na<sup>+</sup>数值增加个数量级转换为表中数值后,阴阳离子电荷基本平衡,离子加和的数值即 TDS 值也与 226.35 g·L<sup>-1</sup> 相符。因此,本文引用时对 Na<sup>+</sup>数值进行修正增加了一个数量级,TDS 取值 226.35 g·L<sup>-1</sup>。离子含量数值转换为 g·L<sup>-1</sup> 为单位,以便与我们数据对比。

由表 1 中 2009 年 4 月卤水数据可见,多格错仁盐湖卤水中钾的质量高于镁钙之和,镁锂质量比为 10,钾、锂资源品位良好,进行该湖卤水资源开发研究具有实际意义。卤水中硫酸钙在 49 年前后都处于过饱和状态,2009 年 4 月的卤水中硫酸钙比纯水中的溶解度高 1.5 倍多,此卤水在藏北工作站放置一年半,卤水中仍未有钙的微溶或难溶盐类石膏等析出。微溶盐硫酸钙在浓盐体系中过饱和而能相对稳定存在,与高世扬在镁硼酸盐化学中发现的过饱和溶解度现象<sup>[7]</sup>类似。多格错仁盐湖卤水对硫酸

钙表现增溶作用,其原因与镁硼酸盐体系的同名离子增溶作用<sup>[8]</sup>类似。研究浓缩过程中,该卤水对硫酸钙增溶作用与硫酸钙过饱和溶解度现象的变化,可加深理解浓盐体系中硼酸镁、硫酸钙等微溶盐的共性,可丰富和完善盐湖化学。

## 1 实验部分

在当雄错盐湖工作站于 2011 年 1 月 10 日开始实验,多格错仁盐湖原卤取样 L-0,称取质量 22.10 kg 的原卤于蒸发盆中在户外进行自然冷冻实验:当夜夜间 23:30,气温-15 ℃,卤水表面结冰厚约 1 cm,翌日上午冰融;经 1 月 11 日一夜冷冻,蒸发盆内卤水实现浓淡分离,上层是盐度较低的约 5~7 cm 厚的冰固相,冰下是盐度较高的未冻结卤水。冰下抽咸得冰下不冻卤,标记为 L-1;上层冰结的固相白天气温回升而开始部分融化,至 15:00 部分融化后所得卤水标记为 L<sub>R</sub>-1;余冰转入室内全融化后所得卤水标记为 L<sub>R</sub>-2。冷冻增浓后的不冻卤 L-1 转入蒸发盆中进行日晒蒸发,蒸发实验参照文献<sup>[9-11]</sup>进行,卤水体积因蒸发而不断减小,也相应减小蒸发器体积,使卤水深度维持在 7~9 cm,基本控制为等深蒸发,每天观测质量和密度等参数变化。蒸发至饱和析盐,开始进行液固相分离,分别取液固相样品,之后间隔取样,液相样品依次记为 L-2~L-7,对应的固相为 S-2~S-7,实验至 2011 年 3 月中旬结

束。实验各阶段所取样品密封,2011年4月样品送至中国科学院兰州分院分析测试中心盐湖化学分析测试部进行化学分析,分析结果结合实验记录整理后分列于表2、表3和表4。

表2 多格错仁盐湖卤水冷冻实验数据表

Table 2 Data for freezing experiment of Dogai Coring salt lake

| No.               | TDS /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | Density /<br>(g·mL <sup>-1</sup> ) | Li <sup>+</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | Na <sup>+</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | K <sup>+</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | Ca <sup>2+</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | Mg <sup>2+</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | Cl <sup>-</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | Weight /<br>kg |
|-------------------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------|
| L-0               | 139.36                        | 1.089 3                            | 0.11                                      | 48.91                                     | 2.97                                     | 1.35                                       | 1.1                                        | 82.38                                     | 0.13                                                    | 2.28                                                    | 0.13                                                    | 22.1           |
| L-1               | 206.15                        | 1.132 2                            | 0.17                                      | 72.27                                     | 4.48                                     | 2.05                                       | 1.67                                       | 122.8                                     | 0.18                                                    | 2.33                                                    | 0.2                                                     | 8.84           |
| L <sub>R</sub> -1 | 159.45                        | 1.103 4                            | 0.12                                      | 55.92                                     | 3.43                                     | 1.54                                       | 1.3                                        | 94.48                                     | 0.13                                                    | 2.37                                                    | 0.16                                                    | 4.08           |
| L <sub>R</sub> -2 | 54.656                        | 1.035 2                            | 0.043                                     | 19.16                                     | 1.17                                     | 0.54                                       | 0.43                                       | 32.2                                      | 0.06                                                    | 0.98                                                    | 0.075                                                   | ~9.16          |

表3 多格错仁盐湖卤水日晒浓缩制卤液相数据表

Table 3 Data of Liquid phase for solar evaporation of Dogai Coring salt lake

| No. | TDS /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | Density /<br>(g·mL <sup>-1</sup> ) | Li <sup>+</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | Na <sup>+</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | K <sup>+</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | Ca <sup>2+</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | Mg <sup>2+</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | Cl <sup>-</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /<br>(g·L <sup>-1</sup> ) |
|-----|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| L-0 | 139.36                        | 1.089 3                            | 0.11                                      | 48.91                                     | 2.97                                     | 1.35                                       | 1.10                                       | 82.38                                     | 0.13                                                    | 2.28                                                    | 0.13                                                    | <0.000 1                                                |
| L-1 | 206.15                        | 1.132 2                            | 0.17                                      | 72.27                                     | 4.48                                     | 2.05                                       | 1.67                                       | 122.80                                    | 0.18                                                    | 2.33                                                    | 0.20                                                    | <0.000 1                                                |
| L-2 | 310.17                        | 1.197 5                            | 0.25                                      | 109.65                                    | 6.90                                     | 2.11                                       | 2.60                                       | 185.57                                    | 0.28                                                    | 2.54                                                    | 0.27                                                    | <0.000 1                                                |
| L-3 | 313.96                        | 1.198 4                            | 0.32                                      | 109.5                                     | 7.94                                     | 2.21                                       | 2.96                                       | 187.57                                    | 0.35                                                    | 2.81                                                    | 0.30                                                    | <0.000 1                                                |
| L-4 | 321.74                        | 1.202 7                            | 0.38                                      | 109.94                                    | 9.68                                     | 2.31                                       | 3.67                                       | 192.48                                    | 0.41                                                    | 2.51                                                    | 0.36                                                    | <0.000 1                                                |
| L-5 | 322.13                        | 1.204 1                            | 0.53                                      | 106.45                                    | 11.99                                    | 2.52                                       | 4.51                                       | 192.48                                    | 0.59                                                    | 2.61                                                    | 0.45                                                    | <0.000 1                                                |
| L-6 | 333.83                        | 1.210 3                            | 1.16                                      | 90.99                                     | 24.74                                    | 3.62                                       | 9.57                                       | 199.76                                    | 1.25                                                    | 1.83                                                    | 0.91                                                    | <0.000 1                                                |
| L-7 | 358.06                        | 1.231 1                            | 4.15                                      | 36.11                                     | 32.64                                    | 11.3                                       | 37.27                                      | 227.96                                    | 4.82                                                    | 0.53                                                    | 3.28                                                    | <0.000 1                                                |

表4 多格错仁盐湖卤水日晒浓缩制卤固相数据表

Table 4 Data of solid phase for solar evaporation of Dogai Coring salt lake

| No. | Li <sup>+</sup> / % | Na <sup>+</sup> / % | K <sup>+</sup> / % | Ca <sup>2+</sup> / % | Mg <sup>2+</sup> / % | Cl <sup>-</sup> / % | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / % | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / % | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / % | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> / % |
|-----|---------------------|---------------------|--------------------|----------------------|----------------------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| S-2 | 0.012               | 33.24               | 0.25               | 2.83                 | 0.076                | 51.26               | 0.015                             | 6.85                              | 0.66                              | 0.024                             |
| S-3 | 0.003 4             | 36.86               | 0.11               | 0.76                 | 0.028                | 57.07               | 0.005 5                           | 1.68                              | 0.076                             | 0.01                              |
| S-4 | 0.006 3             | 38.18               | 0.18               | 0.22                 | 0.051                | 59.23               | 0.008 4                           | 0.44                              | 0.008 6                           | 0.003 6                           |
| S-5 | 0.008 3             | 35.26               | 0.24               | 0.22                 | 0.072                | 54.87               | 0.007 1                           | 0.45                              | 0.004 8                           | 0.002 3                           |
| S-6 | 0.014               | 33.97               | 0.43               | 0.41                 | 0.13                 | 53.26               | 0.014                             | 0.84                              | 0.014                             | 0.007 8                           |
| S-7 | 0.073               | 27.60               | 6.48               | 0.43                 | 0.73                 | 51.21               | 0.095                             | 0.50                              | <0.001 2                          | 0.041                             |

## 2 结果与讨论

### 2.1 多格错仁盐湖卤水冷冻实验结果与讨论

多格错仁盐湖卤水 L-0 经 2011 年 1 月 11 日冷冻,实验结果列于表 2。冬天最低温日进行冷冻,尚未冻结的不冻卤 L-1,在冬季不可能再结冰,可用于日晒蒸发实验的原料。冷冻实验的翌日晨,可由冰下抽取 L-1 到日晒蒸发池。抽取 L-1 后,其上层的冰在日间回温后,有一部分会融化,标记为部分融化卤 L<sub>R</sub>-1,其组成与原料卤 L-0 接近,可与原料卤混合进入下一轮冷冻实验。未融化部分,在高原午时 15:00 左右可通过捞冰与 L<sub>R</sub>-1 分离。由此可制定低矿化度卤水在高寒区冬季制卤工艺:寒夜冷冻增浓、

翌日晨抽取不冻卤、中午捞取淡冰,再通过蒸发不冻卤晒制高含锂、钾卤水。

实验得 8.84 kg 不冻卤 L-1,占原料卤水质量的 40%,其所能达到的盐度浓缩倍数相当于冬初当雄错工作站相近盐度卤水 20~30 d 的日晒蒸发浓缩效果,冷冻制卤效率较高;结冰固相至下午部分融化得 4.08 kg 卤水 L<sub>R</sub>-1,占原料卤水质量 20%;差减得余冰融化卤水 L<sub>R</sub>-2 和蒸发失水共重 9.16 kg,占原料卤水质量 40%。生产时可使部分融化时间延长,使 L<sub>R</sub>-1 与 L-0 组成一致,则 L<sub>R</sub>-2 的盐度会更低些,可脱盐淡化,用作生产所需淡水。

含盐冰部分融化进行咸淡分离的理论基础:寒夜气温骤降,快速冷冻结冰,部分含盐卤水来不及

与冰分开,被冻结在冰中形成小液滴“盐胞”<sup>[12-14]</sup>,这是冷冻增浓时盐类的主要损失方式。冰中的盐胞降温时会再析冰而浓缩变小,升温时会融化围冰而变大。与日光下冰主要反射能量不同,冰中的盐胞是吸收太阳能的升温点。由物理化学中的冰点降低原理,含盐胞的冰与加了盐类融雪剂的冰雪同样,其融化温度低于纯水冰。在阳光照射回温时含盐胞处的冰将吸热先行融化,在融化过程中盐胞的密度大于冰而下移,汇成卤滴而融穿冰固相,形成新的不冻卤水。由表2中分析结果,相对于原始卤水 L-0,不冻卤 L-1 与部分融化卤水 L<sub>R</sub>-1 和余冰融化卤水 L<sub>R</sub>-2 的大多数盐组分都是按相同比例分布,即冷冻与部分融化实验中,盐类按比例在固液相分异主要是盐胞夹带所致。

## 2.2 多格错仁盐湖冷冻增浓卤水的日晒蒸发实验结果与讨论

多格错仁盐湖原始卤水 L-0 经冷冻增浓后的卤水 L-1 在当雄错工作站进行蒸发盆日晒蒸发实验,液相结果列于表3,对应固相结果列于表4。

由表3和表4结果,锂浓缩10倍的L-6点卤水,钠钾质量比由原料卤的16降到3.6,钙锂质量比由原料卤的12降到3,卤水中钙的摩尔数高于硫酸根,若此前加入芒硝,可望析出石膏而进一步降钙;L-6点卤水每立方卤含25 kg的钾和1.2 kg的锂,钾、锂都得到较好的富集,相应的固相中钾、锂含量都无明显突变,说明主要是夹湿带损。综上,L-6点卤水是用于提取钾、锂的精制原料,若继续浓缩如表3中的L-7点,则会导致钾、锂和硼的较大损失;相对L-6点液相锂、硼增浓不到4倍、钾增浓1.3倍,但对应的表4中固相S-7相对S-6锂增浓5倍、硼增浓7倍、钾增浓16倍;固相钾虽然增加较多,但也不是提钾的较优原料,因为钠钾质量比仍然高达4倍,不如液相L-6的3.6倍,且夹带品位不高不低的锂、硼,难以后处理。故冬季制卤实验应控制到L-6点左右,精确的控制点需要通过进一步的实验确定,通过冷冻、日晒两步精制的L-6点左右卤水,是用于提钾、提锂的优质原料。

## 2.3 多格错仁盐湖卤水蒸发过程中的石膏缓析现象

多格错仁盐湖卤水在浓缩过程中,硫酸钙表现缓析现象:前期硫酸钙在卤水中富集而不析出,蒸发至氯化钠饱和时,硫酸钙才与氯化钠共饱和析出;但若在刚达到氯化钠饱和后,即进行固液分离

以保卤(保持卤水盐度,即通过密闭等手段使其不再继续蒸发),则氯化钠几乎不再析出,而硫酸钙会以石膏的形式持续析出;例如在当雄错工作站2011年2月开始不经冷冻增浓,直接日晒蒸发的制卤试验,至石盐饱和析出点时,换成深桶保卤3 d,有含少量碳酸钙(XRD测试为 $\text{Ca}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{CO}_3$ )的石膏析出,固液分离后,液相饱和卤水密封放置3个月后,20 L卤水中又析出56 g石膏沉淀。而未经保卤分除硫酸钙过程的本实验,如表4分析结果,石膏的析出贯穿盐类蒸发的整个过程,污染各阶段盐类,给综合利用造成不便。

如上文所述石膏缓析现象:石膏在达到较高过饱和度时,不是短时间内集中析出,而是放置较长时间才会大量析出。石膏缓析现象,与文献<sup>[15]</sup>中浓缩卤水在放置过程中析出镁硼酸盐的现象类似,反过来说明氯化物浓盐体系中硫酸钙也表现过饱和和溶解度现象。

结合原料卤水中钙的物质的量大于硫酸根,蒸发过程中石膏持续析出,污染各阶段盐,且蒸发过程中共结析出的石膏属于快速结晶,晶粒细小,易吸附带失其它盐类,所以在前期有必要让钙集中析出。即在初始析盐的氯化钠与石膏共饱和阶段加入芒硝,有望析除更多的石膏,相关研究实验正在进行中。

由纯水中硫酸钙的溶解度和表3中硫酸根数据就液相硫酸钙浓度对氯化镁浓度作图1。

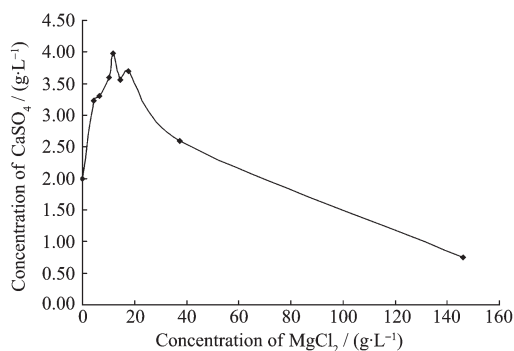


图1 硫酸钙浓度随液相氯化镁浓度变化曲线图

Fig.1 Graph for change in concentration of calcium sulfate with that of magnesium chloride

图1所示,氯化镁在低浓度时对硫酸钙有较大的增浓作用,比硫酸钙在纯水中溶解度 $2.00\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 能增加到2倍左右;而随着卤水中氯化镁的浓度进一步提高表现盐析作用,比在纯水中的溶解度能低到3倍以上。随着氯化镁浓度增加,硫酸钙溶解度

先增加后降低的规律,与前苏联学者的物理化学理论研究结论一致<sup>[9]</sup>,虽然河泉与地下水等补给水中一般有较高浓度的钙,但柴达木盆地高氯化镁含量的盐湖卤水中普遍低钙<sup>[2]</sup>,图1所示高浓氯化镁对硫酸钙表现较强盐析作用使钙无法在卤水中富集,可能是原因之一。

由本文试验结果与分析,可结合多格错仁盐湖地区自然条件制定该湖水的制卤方案:冷干季节的枯水期是制卤的最佳期,寒夜冷冻增浓、早晨抽取不冻卤、中午捞取淡冰,再晒制冰下不冻卤而浓缩富集钾锂;暖湿季节的丰水期研发人员难进入,针对硫酸钙的缓析现象,适合进行深池保卤除钙工作,在保卤池内壁刷涂石膏做防渗层兼做晶种,加芒硝,使钙在保卤过程中析出。同理,文献<sup>[15]</sup>浓缩卤水中镁硼酸盐的行为,也可看成缓析现象,即也可通过深池保卤使镁硼酸盐集中析出,用于提硼原料,而对应液相因之少了大量的硼,成为更优质的提锂原料。深入研究微溶盐在相平衡与介稳相平衡时溶解度的巨大差异,并使该差异最大化,则可充分利用缓析现象,使相应的微溶盐集中析出。卤水开发与解数学方程一样,元数越低,越容易解决,利用缓析现象使微溶盐先富集再集中析出,对卤水是减元精制过程,对微溶盐是一种低成本的富集提取过程。如高世扬等研究结果,镁硼酸盐在浓缩过程中不析出,可浓缩到超出相平衡浓度的8倍以上,若能使介稳相平衡浓度达到相平衡浓度的时间缩短到一年以内,则可通过深池保卤析制大量硼酸镁,成为良好的富集提硼方式。这是笔者今后研究多格错仁盐湖等卤水提硼的主攻目标之一。

#### 2.4 多格错仁盐湖卤水等深蒸发依据

实际盐田为保证持续生产多是流程作业,各盐池中卤水都通过定期进卤、倒卤而在相对恒定的深度下进行蒸发。本实验在固液分离时通过更换容器的大小,使多格错仁盐湖卤水的蒸发深度维持在7~9 cm左右,基本控制为“等深蒸发”。在蒸发实验研究中蒸发器的形式多种多样,美国的A型蒸发器直径122 cm,深25.4 cm;前苏联GGI-3000型蒸发器直径61.8 cm,深60 cm。前苏联采取接近生产盐田深度的卤水蒸发实验操作更有实际意义,但在科研经费相对紧张的20世纪,中国普遍采用直径20 cm,深约10 cm的蒸发器。近年中国提升科研经费投入,但沿袭深约10 cm的蒸发器仍是普遍情况。目前国内通用深约10 cm的蒸发器条件下,使卤水

的蒸发深度维持在较深的7~9 cm左右非常必要。

盐湖卤水蒸发与介稳相平衡研究方面的前辈在实验中都不断更换蒸发容器<sup>[9-11]</sup>,只是没说明原因,现在一些研究者在实验中减少、甚至忽略了相关步骤,本文简析其原因,以提请相关研究者注意。卤水蒸发实验时,因为水从表面大量蒸失,所以在卤水表层许多盐类的局部浓度达到饱和在表面以盐花析出、沉降。深卤蒸发结晶,表面提前析出的盐在卤水深部重新溶解,若蒸发卤水较浅,则溶解-结晶平衡不充分,提前析出的盐不能被溶解,使盐类析出顺序偏离实际。同样量的卤水若蒸发深度减半,则蒸发面积就会增倍,致使较浅卤水的蒸发速度极快,导致许多盐类达不到真正的溶解-结晶平衡而提前析出与其前段的盐类粘连。蒸发速度快还会使卤水体系内大量成核形成的盐类晶体细小、表面能大,易相互粘连。同样量的盐,晶体大则总表面吸附能低,夹带损失小,如表4中S-2固相,因存在结晶细小的石膏而表面能大,故其吸附的卤水L-2虽然锂、钾浓度低,但因吸附的多,使S-2夹带的锂、钾浓度与S-5和S-6的相当,而高于S-3和S-4。

#### 2.5 多格错仁盐湖卤水蒸发过程中的分段

盐卤蒸发实验的固液分离与分段控制,因不同实验目的而有不同方法。本文的蒸发制卤实验服务于资源的开发利用,采取的蒸发分段与分离是以减少有用离子夹带损失为主导思想的盐田生产控制方法,根据析盐种类、固液比变化进行分段。本实验卤水中石膏等与氯化钠共饱和析出,在析盐的最初阶段要进行分离,虽然S-2固相极少,固液质量比才1:284,也要进行固液分离。若不分离,则因如图1所示的规律,先析出的石膏将发生回溶,微溶盐的回溶过程使液相浊度增加,降低阳光的吸收而不利蒸发。在蒸发过程中虽然S-3~S-5都是氯化钠析出阶段,即析出的固相主要是氯化钠,但也在固液质量比为1:15、1:10和1:13时进行了较多次的固液分离,前面分离S-3和S-4夹带损失的是对应L-3与L-4点的低锂、钾浓度卤水;若不分离使S-3和S-4固相与S-5固相一起分离,则将夹带损失高锂、钾浓度的L-5点卤水;若蒸发至L-6点再统一分离氯化钠,则将夹带损失更高浓度的锂、钾。

随着水的蒸失,卤水中锂、钾、硼的含量不断增加,溶液中增浓的锂、硼、镁会强化溶液氢键结构,使卤水粘度与表面张力增加;同时随着蒸发的深入,卤水的盐度增加,使“电缩作用”<sup>[17]</sup>增加,进而使

卤水的粘度与表面张力增加。卤水粘度与表面张力增加会增大夹带损失,所以氯化钠以数量级差距高于共存盐类的多格错仁盐湖卤水体系,进行蒸发实验研究,对氯化钠要采取多段分离,以降低较贵重共存组份的夹带损失。

### 3 结 论

(1) 首次对富含锂、钾的多格错仁盐湖卤水进行化学与工艺研究,结合湖区自然条件制定了该湖卤水冷冻、日晒两步法制卤的方案。

(2) 实验得出制卤步骤为:寒夜冷冻、晨抽不冻卤、午捞淡冰、再晒冰下不冻的浓缩卤水,冰下卤水的日晒蒸发实验通过等深蒸发、多段分离,在较小夹带损失条件下,得到了含高品位锂、钾的精制卤。

(3) 在冰下卤的日晒蒸发实验过程中反映出石膏缓析现象,对其进行了解析,并针对该现象提出在湖区丰水期深池保卤过程中加芒硝除钙。

(4) 在氯化物浓盐体系中,硫酸钙、硼酸镁等微溶盐表现的缓析现象,是一个有助于盐类分离的、值得深入研究的现象。

(5) 简析了维持较深卤水深度进行蒸发的必要性;结合实验数据指出服务于资源开发利用的蒸发制卤实验,应该参照盐田生产实际中的卤水分段方法、把握分离时机。

**致谢:**感谢中国科学院兰州分院分析测试中心盐湖化学分析测试部的冉广芬、王波等进行分析测样;感谢中国科学院盐湖研究所宋彭生研究员对本文进行有益的讨论与修改建议;感谢当雄错工作站卜令存、叶玉纲、马万云等对笔者在藏北8个月的多方关照。

### 参考文献:

- [1] ZHENG Mian-Ping(郑绵平), LIU Xi-Fang(刘喜方). *Acta Geologica Sinica(Dizhi Xuebao)*, **2010**,**85**(11):1585-1600
- [2] ZHENG Xi-Yu(郑喜玉), ZHANG Ming-Gang(张明刚), XU Chang(徐昶), et al. *Salt Lakes of China*(中国盐湖志). Beijing: Science Press, **2002**.
- [3] MA Pei-Hua(马培华). *Progress in Chemistry(Huaxue Jinzhan)*, **2009**,**21**(11):2349-2357
- [4] SONG Peng-Sheng(宋彭生), LI Wu(李武), SUN Bai(孙柏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(5):801-815
- [5] WU Zhi-Ming(乌志明), DENG Xiao-Chuan(邓小川). *Chin. J. Inorg. Chem. Ind.(Wujiyan Gongye)*, **2001**,**33**(2):6-8
- [6] WANG Jing-Sheng(王景升), ZHANG Xian-Zhou(张宪洲), ZHAO Yu-Ping(赵玉萍), et al. *Resources Science(Ziyuan Kexue)*, **2008**,**30**(12):1852-1859
- [7] GAO Shi-Yang(高世扬), FU Tin-Jin(符廷进), WANG Jian-Zhong(王建中). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **1985**,**1**(1):97-102
- [8] SONG Peng-Sheng(宋彭生), DU Xian-Hui(杜宪惠), SUN Bai(孙柏). *Chinese Sci. Bull.(Kexue Tongbao)*, **1987**,**32**(19): 1492-1495
- [9] LIU Zi-Qin(刘子琴), LI Zhi-Hua(李智华), DAI Lian-Rong(戴连荣). *Journal of Salt Lake Research(Yanhu Yanjiu)*, **1982**,**1**(2):45-60
- [10] JIN Zuo-Mei(金作美), ZHOU Hui-Nan(周惠南), WANG Li-Sheng(王励生). *Chem. J. Chin. Univ.(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2001**,**22**(4):634-638
- [11] JIN Zuo-Mei(金作美), ZHOU Hui-Nan(周惠南), WANG Li-Sheng(王励生). *Chem. J. Chin. Univ.(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2002**,**23**(4):690-694
- [12] Weissenberger J, Dieckmann G, Gradinger R, et al. *Limnol. Oceanogr.*, **1992**,**37**(1):179-183
- [13] Medjani K. *Int. Commun. Heat Mass Transfer*, **1996**,**23**(7): 917-928
- [14] TAN Wei(谭蔚), LI Chun-Liang(李春亮), GAO Xiao-Chong(高晓冲). *Resources Science(Ziyuan Kexue)*, **2011**,**33**(2): 372-376
- [15] GAO Shi-Yang(高世扬), CHEN Zhi-Gang(陈志刚), FENG Jiu-Ning(冯九宁). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **1986**,**2**(1):40-52
- [16] Melnikova Z M, Moshkina I A, Kolosov A S. *Problem of Salt Deposit*, **1977**,**1**:128-134(in Russian)
- [17] CUI Qing-Chen(崔清晨). *Marine Sciences(Haiyang Kexue)*, **1979**,**3**(2):34-41