

西藏当雄错碳酸盐型盐湖卤水自然蒸发析盐规律研究

伍 倩* 郑绵平 乜 贞 卜令忠

(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: 盐湖卤水中蕴藏有许多重要的无机盐资源, 是多种无机化学品的重要来源。当雄错盐湖是我国藏北高原典型的碳酸盐型盐湖, 卤水中蕴藏有丰富的锂、钾、硼等盐类, 当地气候条件非常适宜采用盐田相分离技术进行盐湖卤水的综合开发和利用。本文以 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ 五元体系 (25 °C) 介稳相图为指导, 通过对当雄错盐湖卤水在湖区现场开展自然蒸发实验研究, 考察了卤水中 Li、K、B 等元素的浓缩富集规律, 获得了卤水夏季自然蒸发结晶路线及析盐次序为石盐、水碱、天然碱、钾石盐、钾芒硝、硼砂和碳酸锂, 同时分析了夏、冬季卤水自然蒸发浓缩析盐规律的区别, 为指导西藏当雄错碳酸盐型盐湖卤水的综合开发利用提供了盐田工艺设计基础和理论依据。

关键词: 碳酸盐型卤水; 自然蒸发; 析盐规律; 当雄错盐湖

中图分类号: TS352

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)09-1895-09

Natural Evaporation and Crystallization Regularity of Dangxiongcuo Carbonate-Type Salt Lake Brine in Tibet

WU Qian* ZHENG Mian-Ping NIE Zhen BU Ling-Zhong

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

Abstract: The salt lake brine contains a lot of inorganic salt resources, and it is an important source for the inorganic chemicals. Dangxiongcuo salt lake is a typical carbonate-type salt lake in Tibet of China, which is rich in Li, K and B. The local climatic condition is very suitable for the exploitation and utilization of salt lake brine by using the salt field phase-separation technique. In this paper, the natural evaporation experiment of Dangxiongcuo salt lake brine has been operated in the lake-district. The concentrating behaviors of Li, K, B with their separated conditions were analyzed in detail. According to the quinary system $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ (25 °C) metastable diagram, the crystallization path of salts has been drawn and the precipitation sequence is halite (NaCl), thermonatrite ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), trona ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sylvite (KCl), aphthalite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$), borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) and zabuyelite (Li_2CO_3). The comparison of brine concentration and crystallization regularity between summer and winter has also been listed. All these can provide the technology foundation for the comprehensive exploitation and utilization of the carbonate-type salt lake brine such as Dangxiongcuo.

Key words: carbonate-type brine; natural evaporation; crystallization regularity; Dangxiongcuo salt lake

盐湖卤水是天然存在的含有多种盐类的溶液, 除主要组分 NaCl 浓度接近或达到饱和外, 其余组分浓度均较低, 尚未达到饱和和结晶析出的程度^[1]。在某些盐湖卤水中不仅蕴藏有石盐、芒硝和天然碱等普通盐类, 还有发展国民经济所急需的钾盐、硼砂、锂

盐以及铷、铯等贵重金属资源, 极具开发前景和利用价值^[2-3]。我国西藏高原的盐湖卤水资源极为丰富, 结合高原湖区日照充足、高寒缺氧、多风少雨的气候特点, 适宜采用多级盐田相分离技术进行盐湖卤水的综合开发利用^[4], 而这首先需要在湖区现场开展自

收稿日期: 2012-02-22。收修改稿日期: 2012-04-24。

中国地质调查局(No.1212010011809, No.1212010011810, No.1212011120982)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wuqian@cags.ac.cn

然条件下的卤水蒸发实验,再以相近的水盐体系相图为理论依据,来指导盐田工艺设计和实际生产。

然而,由于藏北高原严酷的气候环境,大多蒸发实验是将盐湖卤水运至内地在实验室中完成的,如杨建元^[5]、乜贞^[6-7]、郑绵平^[8]等在室内模拟 15 和 25 ℃ 的温度条件对扎布耶盐湖卤水进行了等温蒸发,孙大鹏^[9]和李刚^[10]等开展了扎仓茶卡盐湖卤水 25 ℃ 等温蒸发实验研究工作。考虑到内地的温、湿度和 CO₂ 分压等环境参数与高原湖区存在显著差别,上述等温蒸发实验的相关结果还只能作为盐田工艺设计的依据和参考,仍无法直接用于指导当地实际生产。特别是高原湖区在冬、夏季节的气候条件变化较大,导致卤水在不同季节的蒸发析盐规律也不同。如藏北高原的碳酸盐型盐湖扎布耶,在冬季 KCl 作为主要钾盐结晶析出^[6];而到夏季,由于温度回升,芒硝、泡碱和硼砂等在卤水中的溶解度增大,K⁺则以钾芒硝和钾石盐两种钾盐形式结晶析出^[11];又如智利北部的硫酸镁亚型盐湖阿塔卡玛,夏季卤水蒸发时, Li⁺以 LiKSO₄ 的复盐形式较早结晶析出,而冬季蒸发时, Li⁺则以 Li₂SO₄·H₂O 的水合物形式较晚结晶析出^[12]。因此,在湖区现场不同季节下开展盐湖卤水的自然蒸发实验研究尤为重要。

深处藏北高原腹地西南的当雄错盐湖,湖面海拔 4475 m,卤水面积 55.53 km²。湖区昼夜及年气温变化大,最高气温 25 ℃,最低气温 -30 ℃,年均气温 -1 ℃;年降水量 151 mm,雨季主要集中在 7~9 月;年蒸发量 2 302 mm,全年冰期长达 110 天。当雄

错盐湖与扎布耶盐湖同属于碳酸盐型,卤水中的锂盐、硼砂和钾盐等无机盐类储量均已达到工业开采品位,但两者的水化学组成却不相同,当雄错盐湖卤水中的 Li⁺、K⁺、B₂O₃ 等浓度及矿化度较扎布耶低,而 Ca²⁺、Mg²⁺等杂质离子在蒸发过程中可自然沉降,其自然蒸发析盐规律与扎布耶有所差别,需对其进行自然蒸发实验研究。目前尚未有当雄错盐湖卤水自然蒸发的文献报道。

本文以当雄错盐湖卤水为研究对象,首次在西藏高原湖区现场历时 2 个月开展了卤水夏季自然蒸发实验,以 Na⁺、K⁺/CO₃²⁻、SO₄²⁻、Cl⁻-H₂O 五元体系(25 ℃)介稳相图^[13]为指导,分别考察了卤水中 Li、K、B 等重要元素的浓缩富集规律及其自然蒸发析盐顺序,对比分析卤水在夏、冬季节自然蒸发析盐规律的区别,为综合开发利用西藏当雄错碳酸盐型盐湖卤水资源生产锂、硼、钾等高值盐类产品提供盐田工艺设计基础和理论依据。

1 实验部分

1.1 方法及步骤

实验用卤取自当雄错盐湖东部受淡水补给影响很小的表层湖水,具体参数见表 1。首先,量取一定量的原料卤水,放置于形状规则的圆柱型蒸发盘内(Φ90×20 cm),在湖区现场进行夏季自然蒸发。每日对气温、湿度、卤温、卤水体积、比重、盐度和 pH 等参数进行常规观测。当有新固相析出时,及时进行固液分离和称重计量,取样作化学分析与盐类鉴定。

表 1 实验原料卤水参数

Table 1 Main characteristics of experimental raw brine

Observation date	Air temperature / ℃	Humidity / %	Brine temperature / ℃	Depth of brine / cm	Salinity / %	pH (18 ℃)	Density / (g·cm ⁻³)	Volume / L	Weight / kg
2011-5-19	18.0	20.5	18.4	8.7	13.6	9.50	1.104	55.32	61.07
Li ⁺ / (g·L ⁻¹)	Na ⁺ / (g·L ⁻¹)	K ⁺ / (g·L ⁻¹)	Cl ⁻ / (g·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ / (g·L ⁻¹)	CO ₃ ²⁻ / (g·L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ / (g·L ⁻¹)	OH ⁻ / (g·L ⁻¹)	B ₄ O ₇ ²⁻ / (g·L ⁻¹)	Mineralization / (g·L ⁻¹)
0.360	54.13	7.32	67.67	7.08	10.80	0.00	0.81	2.91	151.08

1.2 测量方法

蒸发过程中所获得的固、液相样品,按如下方法^[14]进行化学分析:

Cl⁻:硝酸银莫尔法容量分析;

SO₄²⁻:盐酸联苯胺容量法分析;

B₄O₇²⁻:甘露醇容量法测定总硼换算得到;

CO₃²⁻、HCO₃⁻和 OH⁻:容量分析;

Na⁺、K⁺和 Li⁺:原子吸收火焰光度计法分析;

在每日常规观测中,使用 TD 型数字温湿度测控仪记录现场温、湿度,精度为±0.1 ℃和±0.1%,F-20A 型 pH 计测定卤水 pH,精度±0.01;浮漂式比重计测定卤水比重,精度±0.001 g·cm⁻³,日本产 BH-2 型 OLYMPUS 偏光显微镜作盐类晶体鉴定,Rigaku D/MAX 2200PC 型衍射仪作 XRD 表征。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

实验时间自 2011 年 5 月 19 日至 7 月 14 日,正

值夏季,期间湖区的气温变化范围为 $-0.5\sim 21.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。整个蒸发过程共进行固液分离 13 次。实验观测数据见表 2,固、液样化学组成分析结果及计算相图指数分别见表 3 和表 4。基于配矿理论和方法^[15],将离子

表 2 当雄错盐湖卤水夏季自然蒸发实验观测数据

Table 2 Experimental data of natural evaporation of brine in summer

Observation date	Time	Air temperature / $^{\circ}\text{C}$	Brine temperature / $^{\circ}\text{C}$	Density / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Salinity / %	pH	Liquid sample No.	Solid sample No.	Concentration rate of brine / %
2011/5/19	19:00	18.0	18.4	1.104	13.6	9.50(18 $^{\circ}\text{C}$)	SL-1	—	100
2011/5/25	10:10	6.4	3.7	1.157	19.6	9.51(4 $^{\circ}\text{C}$)	SL-2	—	—
2011/6/5	11:06	7.3	9.6	1.256	31.4	9.41(10 $^{\circ}\text{C}$)	SL-3	—	—
2011/6/8	14:40	13.2	18.0	1.258	31.4	9.36(18 $^{\circ}\text{C}$)	SL-4	SX-1	37.92
2011/6/14	16:10	17.6	26.6	1.263	31.6	9.33(27 $^{\circ}\text{C}$)	SL-5	SX-2	32.50
2011/6/17	12:15	18.2	17.7	1.274	32.3	9.43(18 $^{\circ}\text{C}$)	SL-6	SX-3	27.26
2011/6/20	11:20	17.9	17.3	1.291	33.4	9.51(17 $^{\circ}\text{C}$)	SL-7	SX-4	20.90
2011/6/24	15:00	21.8	28.7	1.296	33.7	9.48(29 $^{\circ}\text{C}$)	SL-8	SX-5	17.68
2011/6/27	11:30	14.7	18.8	1.305	34.1	9.59(19 $^{\circ}\text{C}$)	SL-9	SX-6	11.39
2011/6/28	21:40	12.7	5.2	1.313	34.9	10.00(5 $^{\circ}\text{C}$)	SL-10	SX-7	7.56
2011/7/3	11:15	16.8	18.6	1.319	35.2	9.96(19 $^{\circ}\text{C}$)	SL-11	SX-8	6.04
2011/7/5	10:40	13.9	15.0	1.322	35.6	10.05(15 $^{\circ}\text{C}$)	SL-12	SX-9	4.30
2011/7/8	11:00	14.4	12.3	1.321	35.8	10.21(12 $^{\circ}\text{C}$)	SL-13	SX-10	3.42
2011/7/10	11:00	17.6	18.5	1.332	36.8	10.30(19 $^{\circ}\text{C}$)	SL-14	SX-11	2.35
2011/7/12	11:10	14.2	14.0	1.351	38.4	10.91(14 $^{\circ}\text{C}$)	SL-15	SX-12	1.16
2011/7/14	12:45	15.4	25.6	1.343	38.5	10.96(26 $^{\circ}\text{C}$)	SL-16	SX-13	0.69

表 3 液样化学组成和相图指数

Table 3 Chemical compositions of liquid samples and phase diagram index

Liquid sample No.	Chemical composition / ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)								Mineralization	Phase diagram index		
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	B ₄ O ₇ ²⁻		2K	SO ₄	CO ₃
SL-1	0.360	54.13	7.32	67.67	7.08	10.80	0.00	2.91	151.08	0.27	0.21	0.52
SL-2	0.544	63.15	12.08	82.60	8.17	14.64	3.51	3.86	187.55	0.31	0.17	0.53
SL-3	0.550	66.95	12.86	93.00	8.89	16.05	3.20	4.46	205.96	0.31	0.18	0.51
SL-4	0.962	122.05	19.90	164.16	17.53	32.10	7.32	8.15	372.17	0.26	0.19	0.55
SL-5	1.060	124.00	26.50	166.64	18.73	37.20	8.54	9.31	391.98	0.26	0.18	0.57
SL-6	1.284	126.05	32.28	168.90	21.85	40.40	10.37	10.87	412.00	0.29	0.18	0.53
SL-7	1.584	132.20	40.69	161.56	27.38	42.60	28.98	13.20	450.19	0.34	0.19	0.47
SL-8	2.244	134.20	63.27	172.02	31.70	56.10	16.17	15.14	490.84	0.39	0.16	0.45
SL-9	2.680	130.55	50.67	170.28	35.78	56.70	13.73	15.91	476.30	0.33	0.19	0.48
SL-10	2.158	137.75	56.88	170.28	37.22	61.50	5.49	21.73	493.01	0.34	0.18	0.48
SL-11	2.192	136.15	53.92	162.42	34.58	67.95	0.15	19.60	476.96	0.32	0.16	0.52
SL-12	2.148	128.55	73.03	158.05	38.66	74.10	0.92	22.51	497.97	0.39	0.15	0.46
SL-13	1.822	145.45	54.51	157.18	34.10	70.50	0.00	24.84	489.68	0.31	0.16	0.53
SL-14	1.834	145.95	57.31	148.45	30.74	80.10	0.00	31.05	498.41	0.31	0.13	0.56
SL-15	1.952	156.15	53.68	137.97	24.98	100.50	0.00	40.75	521.59	0.26	0.10	0.64
SL-16	2.332	155.50	52.05	143.21	26.42	87.90	0.00	41.91	517.91	0.28	0.11	0.61

表 4 固样化学组成和相图指数

Table 4 Chemical compositions of solid samples and phase diagram index

Solid sample No.	Salt precipitation / kg	Chemical composition / %								Phase diagram index		
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	B ₄ O ₇ ²⁻	2K	SO ₄	CO ₃
SX-1	1.14	0.033	32.39	0.69	56.75	0.72	0.90	0.00	0.39	0.28	0.24	0.48
SX-2	1.08	0.039	31.59	0.70	52.39	0.48	1.35	0.15	0.19	0.25	0.14	0.62
SX-3	1.18	0.051	30.61	0.93	61.12	0.72	1.73	0.08	0.29	0.25	0.16	0.60
SX-4	1.54	0.082	29.91	1.57	52.39	1.44	2.40	0.00	0.58	0.27	0.20	0.53
SX-5	0.78	0.228	32.97	2.93	48.02	1.80	10.65	0.00	1.02	0.16	0.08	0.76
SX-6	2.90	0.344	25.52	6.38	50.21	1.68	12.75	1.14	0.87	0.26	0.06	0.68
SX-7	1.62	0.766	26.38	5.09	45.84	3.18	10.91	4.36	2.23	0.23	0.12	0.65
SX-8	0.66	0.394	18.49	13.18	43.66	7.74	5.25	1.14	3.78	0.50	0.24	0.26
SX-9	0.23	0.475	28.12	10.38	43.66	7.92	7.02	0.00	1.05	0.40	0.25	0.35
SX-10	0.34	0.432	28.46	14.58	26.19	9.37	10.96	0.00	1.78	0.40	0.21	0.39
SX-11	0.36	0.357	27.59	12.88	30.56	11.05	6.81	0.00	1.44	0.42	0.29	0.29
SX-12	0.52	0.337	29.33	13.06	34.93	9.13	8.07	0.00	3.80	0.42	0.24	0.34
SX-13	0.22	0.269	26.09	9.24	26.19	4.32	18.41	0.00	5.01	0.25	0.10	0.65

表 5 析出固相中各盐类的百分含量(%)

Table 5 Percentage of salt mineral in solid phase precipitated (%)

Solid sample No.	Zabuyelite (Li ₂ CO ₃)	Halite (NaCl)	Sylvite (KCl)	Aphthitalite (Na ₂ SO ₄ ·3K ₂ SO ₄)	Borax (Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O)	Thermonatrite (Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O)
SX-1	0.21	93.70	0.56	1.46	2.24	1.83
SX-2	0.25	93.44	0.94	1.00	1.13	2.58
SX-3	0.33	91.23	1.15	1.53	1.75	3.64
SX-4	0.53	86.20	1.61	3.04	3.47	5.15
SX-5	1.27	65.73	3.65	3.25	5.24	20.87
SX-6	2.17	47.41	12.09	3.44	5.06	24.82
SX-7	4.37	46.91	6.44	5.90	11.74	7.33
SX-8	2.32	34.25	17.84	14.82	20.55	5.55
SX-9	2.53	57.80	10.57	13.70	5.15	10.26
SX-10	2.05	43.83	15.08	14.47	7.81	16.77
SX-11	1.81	51.75	11.14	18.21	6.74	10.36
SX-12	1.53	45.30	12.16	13.46	15.91	11.64
SX-13	1.36	22.60	11.92	7.08	23.31	33.74

含量换算得到盐类组分含量如表 5 所示。

盐湖卤水前期一直在不断蒸失水分,直至比重为 1.258 g·cm⁻³,含盐量约 31.4%时,NaCl 即首先达到饱和,故析盐初始可见较为纯净的石盐晶体。随着蒸发作用的加强,碱类含量逐渐增大,同时夹杂有少量杂芒硝和极少量单斜钠钙石。当卤水比重达 1.305 g·cm⁻³,含盐量约 34.1%时,含 K⁺盐类达到饱和,先后沉淀析出钾石盐和钾芒硝,另伴有少量碳酸锂。在继续蒸发浓缩至卤水比重为 1.313 g·cm⁻³,含

盐量约 34.9%时,硼砂才开始集中析出,而碳酸锂的含量有所增加。最后,卤水蒸至比重为 1.343 g·cm⁻³,含盐量约 38.5%时即到达蒸发终点,析出盐类组分也朝着钾石盐、钾芒硝和碳酸盐的共结点结束。

2.2 盐类析出序列

图 1 和图 2 所示分别为固样(SX-1、SX-6、SX-13)的 XRD 表征结果及其中固样 SX-13 的显微镜下图,表 6 为卤水在蒸发过程中析出盐类的镜下鉴定结果,由此可得到以下 5 组盐类析出序列:

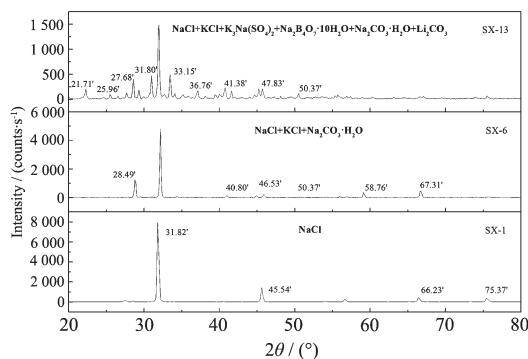
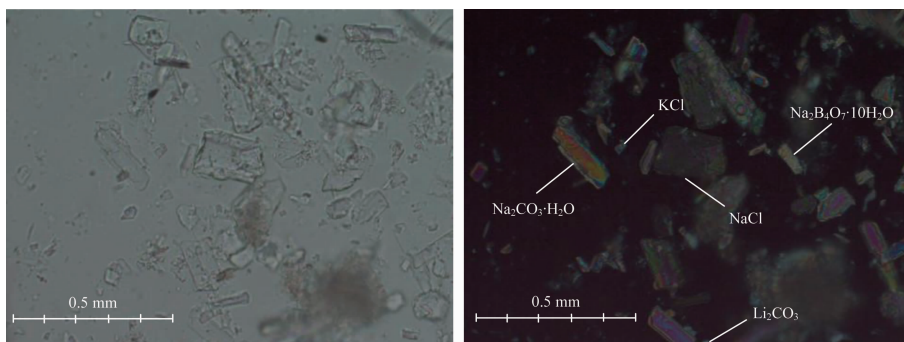


图 1 析出盐类的 XRD 表征

Fig.1 XRD patterns of precipitated salts



Left: With plane polarized light; Right: With perpendicular polarized light

图 2 析出固样 SX-13 的显微镜下图

Fig.2 Microscopic figure of solid-phase (SX-13) precipitated

表 6 盐类镜下鉴定结果

Table 6 Microscopic identification of salts precipitated

Solid sample No.	Main salts composition	Rest of salts composition
SX-1	H	Th、Ga(m)、Bo(tr)
SX-2	H	Tr、Ga(m)
SX-3	H、Th、Tr	Ty(m)、Ga(tr)
SX-4	H、Th、Tr	Ga(m)、Bo(tr)
SX-5	H、Th、Tr	Ty(m)、Bo(tr)
SX-6	H、Th、Tr、Sy	Bo、Ty(m)、Ga(tr)
SX-7	H、Th、Tr、Sy、Ap、Bo	Ty(m)
SX-8	H、Th、Tr、Sy、Ap、Bo	Ty(tr)
SX-9	H、Th、Sy、Ap、Bo	Zb(tr)、Bo(tr)
SX-10	H、Th、Sy、Ap、Bo	Zb(m)
SX-11	H、Th、Sy、Ap、Bo	Zb(m)
SX-12	H、Th、Sy、Ap、Bo、Zb	Ty(tr)
SX-13	H、Th、Sy、Ap、Bo、Zb	Ty(tr)

Note: H: Halite NaCl ; Zb: Zabuyelite Li_2CO_3 ; Sy: Sylvite KCl ; Th: Thermonatrite $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Tr: Trona $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Ap: Aphthalite $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$; Bo: Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; Ga: Gaylussite $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Ty: Tycheite $3\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{MgCO}_3$. m: minor 1%~5%; tr: trace<1%.

(1) 石盐

(2) 石盐+水碱、天然碱

(3) 石盐+水碱、天然碱+钾石盐、钾芒硝

(4) 石盐+水碱、天然碱+钾石盐、钾芒硝+硼砂

(5) 石盐+水碱、天然碱+钾石盐、钾芒硝+硼砂+碳酸锂

2.3 相图分析

据分析,当雄错盐湖卤水属于 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Li}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{HCO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-, \text{B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 八元体系, 迄今为止, 尚无该复杂水盐体系相图。考虑到 $\text{Li}^+, \text{HCO}_3^-, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 等浓度较低, 故将其简化为 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 五元体系, 以房春晖等^[13]的五元体系(25 °C)介稳相图为指导, 绘制出当雄错盐湖卤水夏季自然蒸发结晶路线。

将计算得到的相图指数标在 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 五元体系(25 °C)介稳相图上, 可以看到, 体系原卤点及各阶段液相点均落在钾芒硝($\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$)相区, 如图 3 所示。蒸发前期各元素不断浓缩富集, 直至 NaCl 达饱和后首先结晶析出, 故体系液相点略微朝 K^+ 顶点移动($\text{L}_1\sim\text{L}_7$), 即表明 K^+ 浓度有所增大。蒸发中期随着钠碱的大量沉淀, CO_3^{2-} 浓度降低, 体系液相点略微远离 CO_3^{2-} 顶点($\text{L}_7\sim\text{L}_8$)。蒸发后期钾石盐较先结晶析出, 随后又有一定程度的富集, 故体系液相点先远离 K^+ 顶点而后又向其趋近($\text{L}_8\sim\text{L}_{12}$), 在钾芒硝和钾石盐共饱析出后, 体系液相点则不断远离 K^+ 顶点($\text{L}_{12}\sim\text{L}_{16}$)。

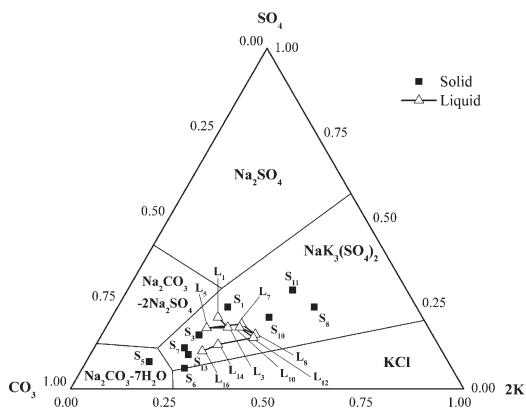


图 3 以 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ 五元体系(25 °C)介稳相图为基础的当雄错盐湖卤水夏季自然蒸发结晶路线

Fig.3 Solar evaporation and crystallization path of Dangxiongcuo salt lake brine in summer based on the metastable phase diagram of quinary system $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ (25 °C)

对应析出固相的初始投影点则首先落在钾芒硝相区(S_1), 待进入到七水碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)相区($\text{S}_3\sim\text{S}_5$)后, 又移至钾芒硝和钾石盐(KCl)的共饱线上(S_6), 最终结束于钾芒硝相区($\text{S}_7\sim\text{S}_{13}$)。由此得到当雄错盐湖卤水夏季自然蒸发结晶路线的总体趋势是从钾盐相区向碱类(夏季高温时为水碱($\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$),

冬季低温时为泡碱($\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)^[16])相区的方向移动, 最后又回到钾盐相区, 这与冬季自然蒸发结晶路线的总体趋势基本一致。不同的是, 冬季液相投影点会跨越钾芒硝和钾石盐两个相区, 而固相投影点则最先进入到硫酸钠相区, 而最终结束于钾石盐相区。这些区别主要是由不同季节气候条件的显著差异决定的。在藏北高原冬季低温条件($<-10\text{ °C}$)下, 卤水中的 SO_4^{2-} 会与 Na^+ 结合成芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)这种低温下溶解度很小的化合物提前结晶析出, SO_4^{2-} 浓度因此大幅度降低, 导致液相中富集的 K^+ 在蒸发后期则更多地与 Cl^- 结合形成钾石盐析出饱和。而在夏季高温条件($>5\text{ °C}$)下, SO_4^{2-} 不会提前析出, 故 K^+ 在浓缩富集后会与液相中的 SO_4^{2-} 和 Cl^- 结合形成钾芒硝和钾石盐共饱析出。

从图中还可以看到, 卤水在夏季自然蒸发析盐结果与 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ 五元体系(25 °C)介稳相图存在一定的差别, 主要表现在前者除析出有氯化钠、水碱、钾芒硝和钾石盐外, 还有硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、天然碱($\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot \text{NaHCO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)及少量扎布耶石(Li_2CO_3), 而未出现无水芒硝(Na_2SO_4)、碳钠矾和七水碳酸钠^[17]。这是由于该卤水蒸发实验是在藏北高原湖区现场夏季自然条件下进行的, 其环境温度和湿度一直在变化, 且昼夜温差较大, 明显低于介稳相图 25 °C 的等温条件, 表现在相图中钾芒硝相区会显著缩小, 而钾石盐相区和七水碳酸钠相区则会有所增大。因此, 在以 $\text{Na}^+, \text{K}^+/\text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ 五元体系(25 °C)介稳相图指导和描述当雄错盐湖卤水自然蒸发结晶路线时, 需要根据实际情况作相应调整和说明。

2.4 蒸发过程中各元素的富集规律

在盐湖卤水夏季自然蒸发过程中, 前期仅水分蒸发而没有任何盐类析出, 各离子浓度均表现为平缓增大。到后期不同盐类依次达到饱和结晶析出, 液相中各元素也即呈现出不同的浓缩富集规律。图 4 至图 6 分别为固、液相中 Li 、 K 、 B 等元素随体积成卤率的变化关系。

图 4 表明, 卤水中的 Li^+ 首先经历了一个时期较长的缓慢富集过程, 在蒸至体积成卤率为 40.08% 时, 其浓度仅由最初的 $0.36\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高至 $0.55\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。之后 Li^+ 开始迅速富集, 在体积成卤率为 11.39% 时, Li^+ 浓度达到最大值 $2.68\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 增幅达 $2.13\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而到蒸发后期 Li^+ 浓度则略有降低。析出固相中的 Li^+ 含量在析盐前期一直较低且变化不大, 主要为母液

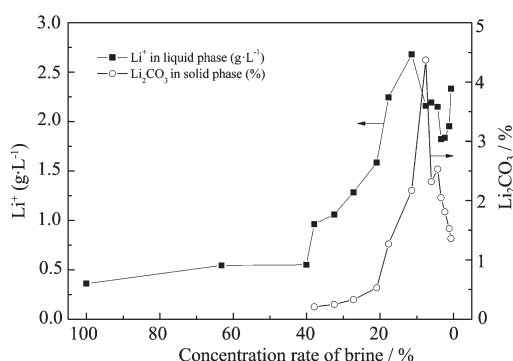


图4 Li随体积成卤率的变化关系

Fig.4 Relationship between the content of Li and the concentration rate of brine

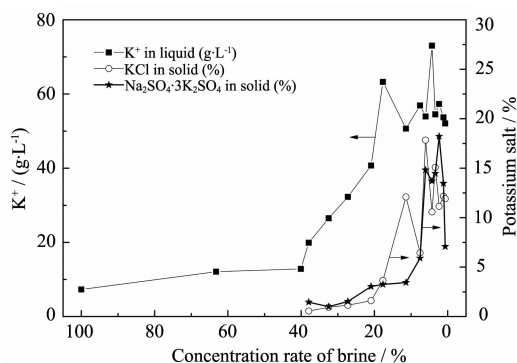


图5 K随体积成卤率的变化关系

Fig.5 Relationship between the content of K and the concentration rate of brine

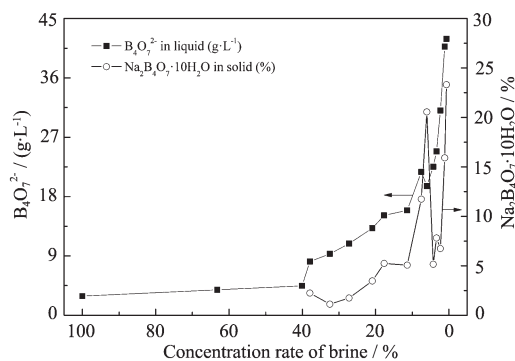


图6 B随体积成卤率的变化关系

Fig.6 Relationship between the content of B and the concentration rate of brine

夹带损失。到析盐中期体积成卤率约 17.68% 时, Li^+ 开始与液相中高度富集的 CO_3^{2-} ($80 \sim 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 结合生成 Li_2CO_3 分散析出。当体积成卤率为 7.6% 时, Li_2CO_3 在析出固相中的含量达到最高值 4.37%, 对应液相中的 Li^+ 浓度变化曲线出现拐点, Li^+ 浓度开始变小。结果表明, 由于 Li_2CO_3 在水中的溶解度随温

度的升高而降低, 因此, 在夏季高温条件下, Li_2CO_3 易在自然蒸发过程中分散析出, 使得蒸发率大于 85% 后的浓缩母液中 Li^+ 浓度仅在 $2.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。相比较而言, 冬季卤水在蒸发后期 Li^+ 浓度达 $2.50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上, 故利用冬季低温条件更适宜制取高浓富锂卤水。

由图 5 可知, 在蒸发前期, K^+ 一直处于浓缩富集状态且浓度变化较小, 在析盐后则增长速率显著加快。当体积成卤率为 17.68% 时, 浓度变化曲线出现拐点, 液相中的 K^+ 浓度在达到极大值 $63.27 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 后又有所减小, 表明此时含 K^+ 盐类达到饱和并开始结晶析出^[18]。在夏季高温条件下, K^+ 会与 Cl^- 和 SO_4^{2-} 分别结合生成钾石盐和钾芒硝两种钾盐^[11]。其中钾石盐析出略早, 在体积成卤率为 11.39% 时, 钾石盐在析出固相中的含量为 12.09%。钾芒硝随即也开始集中析出, 其含量高达 18.21%。可以看到, 在卤水蒸发后期, 钾石盐和钾芒硝共饱和析出, 液相中的 K^+ 浓度呈现或变大或变小的波动状态, 说明在析盐过程中, 钾石盐和钾芒硝之间存在相互转化, 其中一种盐类溶解而另一种盐类析出。但自然蒸发过程难以保证转化过程的正常进行, 故表现为这两种含 K^+ 的钾盐同时析出, 而液相中的 K^+ 浓度则相应急剧变小。因此, 盐湖卤水通过夏季自然蒸发, 不但可在末期浓缩形成高浓富钾卤水作为后续提钾母液, 还可结晶析出高品位钾混盐用作钾盐提取加工原料。

从图 6 中可以看到, 在卤水蒸发的全过程, 液相中的 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 表现为明显富集的趋势。刚开始蒸发, 随着蒸发率的增加, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 富集缓慢, 在蒸发率大于 60% 之后, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 开始大量富集, 其浓度在体积成卤率为 7.56% 时达到极大值 $21.73 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 而后出现小幅度降低, 相应固相中的 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 含量则有所增大, 表明从该点开始析出含硼化合物^[19]。在蒸发末期卤水即将蒸干时, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 浓度最高达到 $41.91 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。如此高浓度的含硼浓缩母液是用于进一步提取硼砂的理想原料。固相中的 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 含量在蒸发率达到 80% 之前一直较低, 可以认为在此阶段含硼盐类仍未饱和, 仅有少量被母液夹带损失。随着蒸发浓缩的不断进行, 在体积成卤率为 7.56% 时, 含硼盐类达到饱和并开始大量集中析出硼砂。特别是到蒸发末期, 硼砂含量占析出固相的 23.31%。对比冬季实验结果发现, 低温卤水中 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 浓度最高仅 $7.47 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 而硼砂含量仅 6.41%, 由此可以认为利用夏季高温条件制取高浓含硼卤水和高品位硼砂较为适宜^[18]。

2.5 夏、冬季自然蒸发浓缩析盐规律对比

当雄错盐湖卤水夏、冬季自然蒸发浓缩析盐规律对比如表 7 所示。卤水在夏季的蒸发过程较长,其盐度和比重的变化范围较冬季明显偏大。冬季由于泡碱会在低温条件下提前析出,使得整个蒸发过程卤水的 pH 值呈现逐渐减小的变化趋势^[20],夏季则与之相反。在夏季蒸发中期(即体积成卤率为 37.92%时),NaCl 最先达到饱和结晶析出,接着碱类大量析出,最后含 K⁺盐类即钾芒硝和钾石盐共饱析出。冬

季由于气温较低,芒硝这种低温下溶解度很小的化合物会随同泡碱在卤水蒸发前期(即体积成卤率为 75.56%时)提前析出,从而导致卤水中的 SO₄²⁻浓度大幅度降低,故冬季析出钾盐仅为钾石盐^[21]。硼砂在夏季蒸发末期稍晚于钾盐集中析出,其含量较高,而在冬季则易在蒸发后期分散析出且含量较低。冬季析出碱类以泡碱和天然碱为主,而在气温较高的夏季,泡碱易失水变为水碱,故夏季析出碱类主要为水碱和天然碱。

表 7 当雄错盐湖卤水夏、冬季自然蒸发浓缩析盐规律对比

Table 7 Comparison of crystallization regularity between summer and winter of Dangxiongcuo salt lake brine

	Summer	Winter
Range of salinity	Larger: 13.6%~38.6%	Smaller: 14.0%~30.9%
Range of density	Larger: 1.104~1.356 g·cm ⁻³	Smaller: 1.110~1.256 g·cm ⁻³
Change tendency of pH	Increasing: 9.50(18 °C)~10.96(26 °C)	Decreasing: 9.36(25 °C)~8.39(25 °C)
Salts precipitated first	Halite(When the brine concentrated rate is 37.92%)	Natron and Sodium sulfate(When the brine concentrated rate is 75.56%)
Sylvite	Aphthitalite and Sylvite(With the higher concentration)	Sylvite(With the lower concentration)
Borax	Precipitated at the end of evaporation after the sylvite, with the higher concentration	Precipitated dispersedly at the evaporation later, with the lower concentration
Lithium	Smaller enrichment extremum (2.68 g·L ⁻¹)	Larger enrichment extremum (3.75 g·L ⁻¹)
Soda	Thermonatrite and Trona	Natronite and Trona

3 结 论

(1) 首次在西藏当雄错湖区现场开展了盐湖卤水夏季自然蒸发实验,获得 Li、K、B 等元素的富集规律以及盐类析出序列依次为石盐、水碱、天然碱、钾石盐、钾芒硝、硼砂和碳酸锂;

(2) 以 Na⁺、K⁺/CO₃²⁻、SO₄²⁻、Cl⁻-H₂O 五元体系(25 °C)介稳相图为指导,当雄错盐湖卤水夏季自然蒸发结晶路线的总体趋势可描述为由钾盐相区向碱类相区移动,最后又回到钾盐相区。由于温度的差异,相图中的钾芒硝相区会显著缩小,而钾石盐相区和七水碳酸钠相区会有所增大;

(3) 利用夏季高温条件可在蒸发后期制得高浓含硼、钾卤水及高品位硼砂和钾混盐(钾石盐和钾芒硝),而富锂卤水则更适宜利用冬季低温条件浓缩制取;

(4) 当雄错盐湖卤水在夏、冬季的自然蒸发浓缩析盐规律存在一定的区别,在对盐湖卤水资源进行综合开发利用时,需要根据实际情况对盐田工艺设计和生产流程不断进行调整与完善。

致谢:感谢中国地质科学院盐湖中心刘丹阳、张雪飞的盐类鉴定工作;感谢中国地质科学院盐湖中心测试部刘建华、司东新、崔锦的化学分析工作;感谢西藏当雄错野外科学观测站卜令存、马万云、叶玉纲、张光全的帮助。

参考文献:

- [1] 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
- [2] GAO Shi-Yang(高世扬), SONG Peng-Sheng(宋彭生), XIA Shu-Ping(夏树屏), et al. *Chemistry of Salt Lakes (盐湖化学)*. Beijing: Science Press, **2007**.
- [3] ZHENG Mian-Ping(郑绵平), XIANG Jun(向军), WEI Xin-Jun(魏新俊), et al. *Salt Lakes on Qinghai-Xizang Plateau (青藏高原盐湖)*. Beijing: Beijing Science and Technique Press, **1989**.
- [4] Gamazo P, Bea S A, Saaltink M W, et al. *Journal of Hydrology*, **2011**,**401**:154-164
- [5] YANG Jian-Yuan(杨建元), ZHANG Yong(张勇), CHENG Wen-Ying(程温莹), et al. *Journal of Sea-Lake Salt and Chemical Industry (Haihuan yu Huagong)*, **1996**,**25**(5):21-24

- [6] NIE Zhen(乜贞), ZHANG Yong-Sheng(张永生), BU Ling-Zhong(卜令忠), et al. *Geological Bulletin of China (Dizhi Tongbao)*, **2005**,**24**(4):386-390
- [7] Nie Z, Bu L Z, Zheng M P, et al. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, **2010**,**84**(6):1533-1538
- [8] ZHENG Mian-Ping(郑绵平), DENG Yue-Jin(邓月金), NIE Zhen(乜贞), et al. *Acta Geologica Sinica (Dizhi Xuebao)*, **2007**,**81**(12):1742-1749
- [9] SUN Da-Peng(孙大鹏), WU Li-Li(吴俐俐), WANG Ke-Jun(王克俊), et al. *Journal of Mineralogy and Petrology (Kuangwu Yanshi)*, **1984**,**3**(1):16-22
- [10] LI Gang(李刚), GAO Shi-Yang(高世扬). *Journal of Sea-Lake Salt and Chemical Industry (Haihuan yu Huagong)*, **1996**, **25**(4):16-19
- [11] NIE Zhen(乜贞), ZHENG Mian-Ping(郑绵平). *ACTA GEOSCIENTICA (Dizhi Xuebao)*, **2001**,**22**(3):271-275
- [12] Luis V E, Nancy P F, Pedro P Z. *Lithium-Current Applications in Science, Medicine, and Technology*. Ricardo O B Ed., New York: John Wiley & Sons, **1985**:47-59
- [13] FANG Chun-Hui(房春晖), NIU Zi-De(牛自得), LIU Zi-Qin(刘子琴), et al. *Acta Chimica Sinica (Huaxue Xuebao)*, **1991**,**49**:1062-1070
- [14] Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences (中国科学院青海盐湖研究所). *Analysis Methods for Brines and Salts: 2nd Edition* (卤水和盐的分析方法: 第二版). Beijing: Science Press, **1988**.
- [15] HE Fa-Ming(何法明), LIU Shi-Chang(刘世昌), BAI Chong-Qing(白崇庆), et al. *Manual of Microscopic Identification Methods of Salt Minerals Precipitated* (盐类矿物鉴定工作方法手册). Beijing: Chemical Industry Press, **1988**.
- [16] Garrett D E, Translated by MEN Chuang(门闯), QIAN Zi-Qiang(钱自强), YE Tie-Lin(叶铁林), et al. *Natural Soda Ash Occurrences, Processing, and Use* (天然碱: 资源·加工·应用). Beijing: Chemical Industry Press, **1996**:432
- [17] Zeng Y, Feng S, Zheng Z Y. *J. Chem. Eng. Data*, **2010**, **55**(12):5834-5838
- [18] Wang S Q, Guo Y F, Zhang N, et al. *Front. Chem. Sci. Eng.*, **2011**,**5**(3):343-348
- [19] CUI Xiang-Mei(崔香梅), DONG Ya-Ping(董亚萍), NAI Xue-Ying(乃学瑛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(8):1434-1438
- [20] YE Tie-Lin(叶铁林). *Natural Soda Ash* (天然碱). Beijing: Chemical Industry Press, **2003**:247
- [21] NIE Zhen(乜贞), BU Ling-Zhong(卜令忠), ZHENG Mian-Ping(郑绵平), et al. *Acta Geologica Sinica (Dizhi Xuebao)*, **2010**,**84**(4):587-592