

面向“双碳”目标的水盐体系相图课程教学创新——引入二氧化碳碳化与带压相平衡

胡佳音, 郭亚飞, 李珑, 邓天龙*

天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457

摘要: 《水盐体系相图》课程是化学工程与工艺本科专业制盐与盐化工方向的特色核心课程。基于“双碳”背景和“新工科”理念, 为进一步改进教学效果并实现学科交叉融合, 天津科技大学《水盐体系相图》课程团队以国际前沿热点研究为导向, 提出将二氧化碳碳化后的带压体系引入水盐体系相图的课堂。本文重点介绍二氧化碳碳化体系在解决碳酸盐体系中碱回收、钠钾高效分离的教学案例, 引导学生以相图为基础解决实际工程问题, 实现减碳的资源化利用, 拓展水盐体系相图和绿色化工的前沿知识, 培养学生创新意识和实践能力。

关键词: 水盐体系相图; 二氧化碳; 盐的分离回收; 教学探究

中图分类号: G64; O6

Teaching Innovation of Salt-Water System Phase Diagrams under the “Dual Carbon” Background: Introducing the Pressurized CO₂ Carbonization Phase Equilibria

Jiayin Hu, Yafei Guo, Long Li, Tianlong Deng *

College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China.

Abstract: The “Salt-Water System Phase Diagrams” is a core concept in the curriculum for undergraduates majoring in chemical engineering and technology, particularly for those specializing in the salt production and salt chemical industries. In the context of “Emerging Engineering Education” and the “Dual Carbon” background, as well as in alignment with cutting-edge international research, the teaching team at Tianjin University of Science and Technology has introduced salt-water system phase diagrams modified by carbon dioxide (CO₂). This innovation enhances the teaching effectiveness and promotes interdisciplinary integration. This paper focuses on case studies involving CO₂-carbonized salt-water system phase diagrams to address challenges such as alkali recovery and the separation of sodium and potassium salts. These case studies guide students in solving practical engineering problems and achieving resource utilization of salt lakes through CO₂ conversion. This approach significantly broadens students' knowledge in both salt-water system phase diagrams and green chemical engineering, while fostering their innovative thinking and problem-solving abilities in real-world contexts.

Key Words: Salt-water system phase diagram; CO₂; Separation and recovery of salt; Teaching inquiry

收稿: 2024-12-02; 录用: 2025-01-09; 网络发表: 2025-01-21

*通讯作者, Email: tldeng@tust.edu.cn

基金资助: 天津市高等学校研究生教育改革研究计划项目重点课题(TJYGZ18; TJYGZ63)

1 引言

“水盐体系相图”是表达水盐体系中相的数目、种类、组成、存在条件和各种关系的几何图形，是研究、解决相平衡和制订工艺流程的重要工具，是指导卤水资源的冷冻、蒸发、结晶等化工分离过程的“战略地图”，对我国海水、盐湖卤水、地下卤水等资源的开发和利用具有十分重要的理论指导意义^[1]。天津科技大学《水盐体系相图》课程是国家一流本科课程^[2]，课程教学团队以轻化工和盐化工行业高层次人才培养为目标，以水盐体系相图理论和生产实践相结合为特色，以实践能力和创新精神培养为主线，系统地阐述水盐体系相图基本原理、相图分析、生产应用。

当前，培养以国家需求为导向的制盐与盐化工产业具有更强创新能力、实践能力、国际竞争能力的新工科人才尤为关键。如何以《水盐体系相图》为理论基础，培养具有绿色高效地开发利用盐湖资源创新思想和能力的盐湖与盐业人才更为关键。

二氧化碳(CO₂)是主要的温室气体，但同时也是绿色、丰富、廉价的C1资源^[3]。因此，在“双碳”背景下，如何实现CO₂的高值化利用一直是绿色化学化工领域研究的前沿热点和重点问题。目前CO₂相关的前沿科研问题，更多的是研究生的课题，但是其最新研究成果在本科教学中的应用也十分重要^[4]。在此背景下，引导学生以相图为核心基础，通过将CO₂碳化的三元和四元水盐体系相图所取得的最新研究成果引入水盐体系相图课堂，并以此为理论基础解决实际生产中的问题。通过教学内容的创新，以期能进一步拓展水盐体系相图的研究边界。在加深学生对三元和四元水盐体系基础理论认识的同时，引导学生利用CO₂碳化的水盐体系相图解决实际工程问题，开拓学生的国际视野，培养学生综合运用所学知识绿色高效解决制盐与盐化工领域复杂工程问题的能力 and 创新思维，树立减碳目标下的卤水资源高值化利用的理念，为未来的专业发展奠定坚实基础。

2 教学内容与流程设计

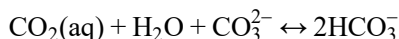
2.1 本课程教学目标与任务

“水盐体系相图”课程开设在大三上学期，共32学时。该课程以学生能够系统掌握水盐体系相图基础理论、二元至五元水盐体系相图工艺过程分析、相图计算为知识目标，以此为基础，针对不同类型卤水资源的多温多体系相图，分析和制定兑卤、冷冻、蒸发、结晶等工艺流程，使学生具有解决制盐与盐化工领域复杂工程问题的能力，具有创新思维和持续学习的能力。并通过教与学的价值引领，培养学生具有精益求精的工匠精神、科技强国的家国情怀、服务盐业化工行业的坚定信念。

2.2 课堂导入

我国每年CO₂的排放总量巨大，以2023年计，我国CO₂排放总量约为126亿吨，占全球总量的33.7%^[5]。作为主要的温室气体，CO₂的危害巨大，其封存、捕集和转化对实现我国碳达峰碳中和(“双碳”目标)十分重要。教师提问：这一丰富、廉价、绿色的C1资源，有没有可能在水盐体系相图中实现转化和应用呢？

水盐体系属于凝聚态体系，外加压力对体系影响不大，但是，CO₂还有一个重要的性质，就是属于酸性氧化物。CO₂水合反应是经典反应，利用其酸性，在碳酸根存在条件下的反应方程式如下所示。在此基础上，教师提问：在“双碳”背景下，基于本课程教学目标，将带压的CO₂引入到含碳酸根的水盐体系中，会将碳酸根转化为碳酸氢根，在实现CO₂转化的同时，改变相图组分，形成新的相图，目前已报道的引入CO₂的三元和四元水盐体系相图如表1所示。这些相图有什么用处？可以解决哪些实际生产中存在的问题？



2.3 CO₂碳化水盐体系解决碳酸盐体系中碱回收问题

教师讲述碳酸盐体系中碱回收问题的背景：我国盐湖卤水通过预处理后得到的沉锂母液一般用纯碱沉淀得到碳酸锂，但沉锂后的母液碳酸根和钠离子含量较高，成为困扰产品质量的难题。如何有效回收母液沉锂后的纯碱，降低碳酸根和钠/锂比，是目前提锂研究的一个重要问题。

表1 引入CO₂的三元和四元水盐体系相平衡研究

	温度	CO ₂ 压力	体系 ^注	参考文献
三元体系	298.15 K	0.3 MPa	Li ⁺ //Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻ - CO ₂ - H ₂ O	[6]
	298.15 K	0.3 MPa	Na ⁺ //Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻ - CO ₂ - H ₂ O	[6]
	298.2 K、313.2 K	高压	Na ⁺ , K ⁺ //HCO ₃ ⁻ - CO ₂ -H ₂ O	[7]
四元体系	298.15 K	0.3 MPa	Na ⁺ //Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ - CO ₂ -H ₂ O	[6]
	298.15 K	0.3 MPa	Li ⁺ , Na ⁺ //Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻ - CO ₂ - H ₂ O	[6]
	298 K	高压	Li ⁺ , K ⁺ //B ₄ O ₇ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ - CO ₂ - H ₂ O	[8]

注：本文中水盐体系相图按离子形式书写：各离子之间用逗号分开，正负离子之间用两条斜竖杠分开，阳离子写在前，依次是阴离子和CO₂，水写在最后，并用一横杠与前面的负离子分开。

为了更好地理解引入CO₂进行碳化后的水盐体系相图，教师本着由简到难的原则，首先讲解298.15 K、0.3 MPa下的CO₂碳化后的Li⁺//Cl⁻、HCO₃⁻-CO₂-H₂O三元体系相图(图1-1)。可以看出，向Li⁺//Cl⁻、CO₃²⁻-H₂O体系引入CO₂碳化后，碳酸根完全转化为碳酸氢根，体系没有复盐、固溶体产生。只有一个共饱点，LiHCO₃的溶解度随着LiCl增多而不断降低，LiCl结晶区的面积远小于LiHCO₃的结晶区，说明LiHCO₃更容易饱和。Li⁺、Na⁺//Cl⁻、HCO₃⁻-O₂-H₂O四元体系相图见图1-2。相图中无复盐和固溶体生成，包含5条共饱溶液线，4个单盐结晶区，分别为LiHCO₃、LiCl·H₂O、NaCl、NaHCO₃，结晶区面积从小到大依次为LiCl·H₂O、NaCl、LiHCO₃和NaHCO₃。

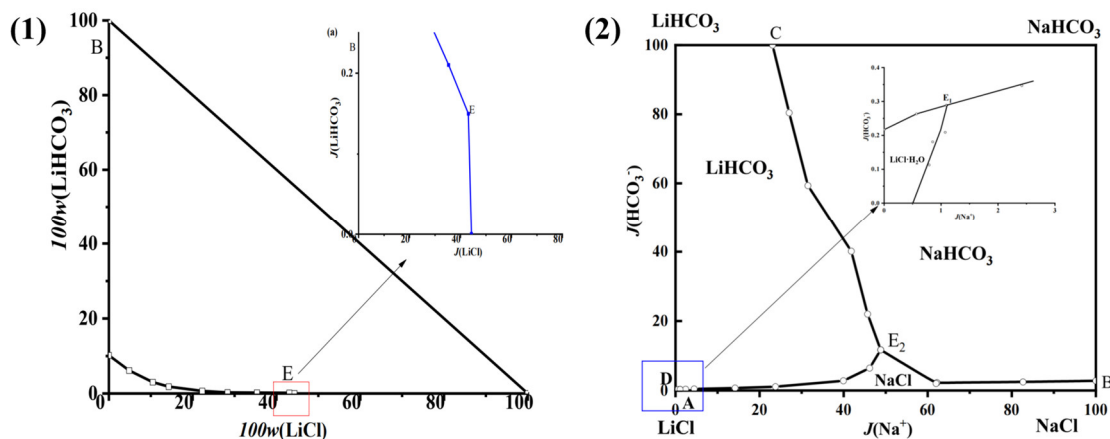


图1 298.15 K、0.3 MPa下的Li⁺//Cl⁻、CO₃²⁻-CO₂-H₂O三元体系相图和Li⁺、Na⁺//Cl⁻、HCO₃⁻-CO₂-H₂O四元体系相图^[6]

图2为温度298.15 K时的Li⁺、Na⁺//Cl⁻、CO₃²⁻-H₂O四元水盐体系(CO₂碳化前)和Li⁺、Na⁺//Cl⁻、HCO₃⁻-CO₂-H₂O四元水盐体系(CO₂碳化后)的相图。从相图中可知，CO₂碳化前的Li⁺、Na⁺//Cl⁻、CO₃²⁻-H₂O四元水盐体系含有3个共饱点，7条共饱溶液线，和5个单盐结晶区，分别是NaCl、LiCl·H₂O、Li₂CO₃、Na₂CO₃·7H₂O和泡Na₂CO₃·10H₂O。其中Li₂CO₃的结晶区面积最大，说明在沉锂母液中加入碳酸钠后，Li₂CO₃易于析出，从而实现锂的提取。但LiCl·H₂O和Na₂CO₃·7H₂O的结晶区较小，也说明碳酸钠不易回收，这也为母液沉锂后碳酸钠的回收带来问题。相图的结果和实际生产过程中遇到的问题一致。引入CO₂碳化后，含碳酸根的四元体系变为Li⁺、Na⁺//Cl⁻、HCO₃⁻-CO₂-H₂O体系。Li₂CO₃和Na₂CO₃转化为LiHCO₃和NaHCO₃。和CO₂碳化前的Li₂CO₃相区相比，LiHCO₃相区明显变小，但NaHCO₃相区明显增大，因此，有望在实现CO₂利用的同时实现回收纯碱，降低碳酸根和钠/锂比，真

正实现减碳的资源化利用。

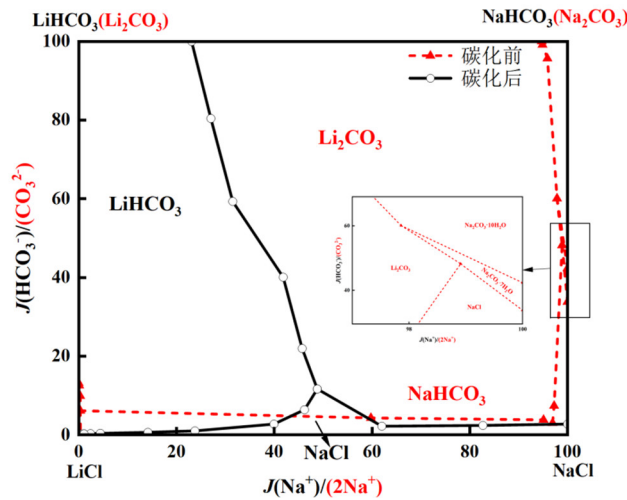


图2 CO₂碳化前后含碳酸根的四元水盐体系相图对比图^[6]

2.4 CO₂碳化水盐体系实现碳酸盐体系中钠钾的有效分离

教师讲授碳酸盐体系中钠钾难以分离的背景:我国氯化物型盐湖目前已经被充分的开发和利用,如青海的察尔汗盐湖和新疆的罗布泊盐湖是我国氯化钾的主要生产基地。但是,我国西藏地区丰富的碳酸盐型盐湖的开发仍处于起步阶段。究其原因,是因为含碳酸根的相图复杂,含有多种复盐和水合物,仅凭自然蒸发结晶难以获得高纯的钾盐和钠盐。

为了进一步理解碳酸盐体系钠钾难以分离的问题,教师讲授298.2 K下Na⁺, K⁺//CO₃²⁻-H₂O体系相图及复体点1的蒸发析盐路径(红色箭头所示),如图3所示。298.2 K下的Na⁺, K⁺//CO₃²⁻-H₂O体系中含有三种水合物(Na₂CO₃·10H₂O, Na₂CO₃·H₂O, K₂CO₃·1.5H₂O)和一种复盐(K₂CO₃·Na₂CO₃·xH₂O)。复体点1等温蒸发析盐顺序依次为:Na₂CO₃·10H₂O、Na₂CO₃·H₂O和K₂CO₃·Na₂CO₃·xH₂O。可见通过简单的等温蒸发,只能获得钾钠复盐而非钾单盐。

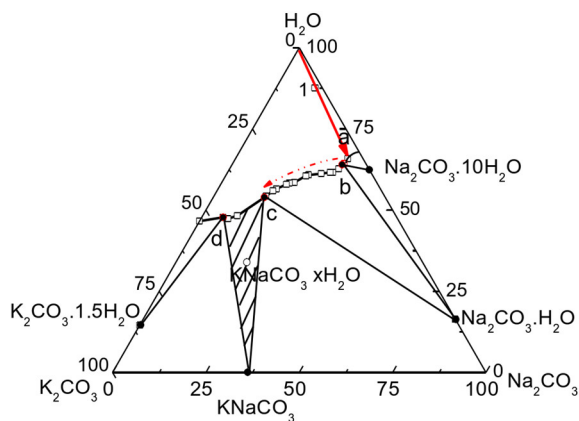


图3 298.2 K下Na⁺, K⁺//CO₃²⁻-H₂O体系相图及复体点1的蒸发析盐路径(红色箭头所示)^[9]

对298.2 K下Na⁺, K⁺//CO₃²⁻-H₂O体系施加5 MPa的CO₂ 50 min后,碳酸根全部转化为碳酸氢根,获得了CO₂碳化后的体系:Na⁺, K⁺//HCO₃⁻-H₂O体系。如图4-1所示,此相图为简单三元体系相图,没有水合物也没有复盐,只有1个共饱点,NaHCO₃和KHCO₃两个单盐结晶区,其中NaHCO₃的单盐

结晶区较大。此时复体点等温蒸发，可以得到纯 NaHCO_3 晶体。我们把温度升高至313.2 K，如图4-2所示， KHCO_3 的单盐结晶区增大，复体点等温蒸发，可以得到纯 KHCO_3 晶体。由此可知，利用 CO_2 碳化后的多温相图，可以实现钠钾盐的高效分离。

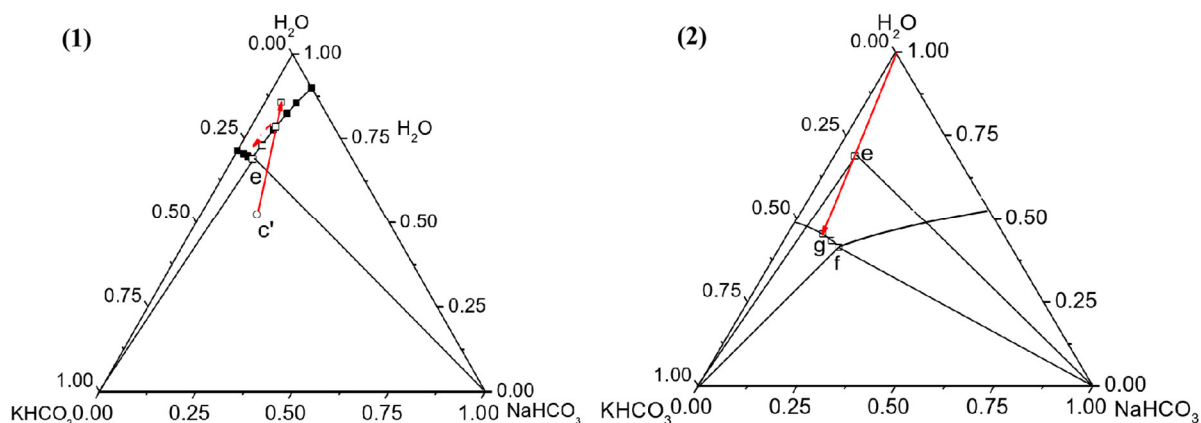


图4 298.2 K和313.2 K下 CO_2 碳化后 Na^+ , $\text{K}^+/\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系相图及复体点的蒸发析盐路径(红色箭头所示)^[9]

2.5 小结与作业

教师对知识点进行总结，使学生掌握 CO_2 碳化转化为碳酸氢根的三元和四元水盐体系相图的特点，了解其在减碳和卤水资源综合利用上的重要应用。使学生能够了解面对我国盐湖资源开发及其循环经济建设的重大战略需求，以含锂、镁、硼老卤体系相图及其工艺解析为理论指导，特别是通过多学科间交叉，引入最新研究成果，在“双碳”背景下，绿色、高效、经济的实现其综合开发利用是当今制盐与盐化工领域发展的主旋律。在此基础上，采用项目式教学，学生分成小组，课后查阅含 CO_2 的水盐体系相图，并合作讨论，进一步深化认识，以提升学生的科学研究素养，培养学生的创新能力。

3 教学效果与反思

本教学团队基于教学目标，连续两年将 CO_2 碳化后的相图引入到水盐体系相图课程的教学中，取得了较好的教学效果：(1) 将 CO_2 碳化后的相图引入到三元和四元水盐体系相图中，串联了两个章节的内容，提升了学生对三元和四元体系相图的理解，有效巩固了基础知识；(2) 将 CO_2 的利用和盐湖锂资源提取相结合，通过讲解 CO_2 碳化相图在碱回收和钠钾分离中的应用，将水盐体系相图指导盐类资源的回收和减碳的绿色化工学科前沿知识相结合，增加了学生的兴趣，使学生能够运用水盐体系相图分析析盐规律及解决实际工程问题；(3) 课程思政教学目标达成度也较好，学生更加深刻的理解以水盐体系相图为基础，在国家重大“双碳”战略下，更加绿色、高效地开发盐湖资源的重要性，培养学生科技强国的家国情怀。本课程的课程达成度较高，有效支撑了毕业要求，近两年的评教得分在化工与材料学院名列前茅，也获得了学生和本校专家的认可。

学情分析可以帮助教师对学生学习状况进行的诊断、评估与分析，因此，为了更好的掌握学生对本课程在知识、兴趣等方面的信息，教师还应该进行反思和改进，如加入测试和问卷的方式，关注学生的学习情况及其情感态度、性格特征等方面学情，并根据学生学情的变化，及时调整教学方式和教学进程，真正做到因材施教。

4 结语

CO_2 的应用、转化和捕集在化学化工、石油开采、海洋科学等领域有广泛的应用，但是在制盐与

盐化工领域应用较少。基于CO₂在水盐体系相图中的前沿应用,教学团队将CO₂碳化后的水盐体系相图国际前沿研究成果引入水盐体系相图课堂,改变单纯的灌输指定教材模式的教学,充分利用最新科研成果,解决实际生产困难,激发学生创新性思维。调动学生的积极性,启发学生自己寻找解决问题的路径。不仅如此,本教学实践也可以为化学化工中与CO₂应用、稀散元素分离相关的课程如《绿色化学》、《化工分离》等课程教学提供思路。

参 考 文 献

- [1] 邓天龙,周桓,陈侠. 水盐体系相图及应用. 北京: 化学工业出版社, 2022.
- [2] 曾威,杜威,滕波涛,贾原媛,郝庆兰,唐娜. 化学教育, **2022**, *43* (24), 90.
- [3] Tan, X. X.; Sun, X. F.; Han, B. X. *Nat. Sci. Rev.* **2022**, *9*, nwab022.
- [4] 曾尊祥,胡玉玲,胡玉斐,肖华. 大学化学, **2024**, *39* (3), 274.
- [5] 姜培学,金红光. 科学通报, **2024**, 385.
- [6] 宋晓辉. 碳酸化卤水体系Li⁺, Na⁺//Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻-CO₂-H₂O在298.15 K相平衡研究[博士学位论文]. 山东临沂: 临沂大学, 2023.
- [7] 薛玉丽. CO₂碳化碳酸盐型盐湖卤水相图构建与单盐分离[博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [8] 李忠恕. 碱金属碳酸(氢)盐卤水体系相图测定及CO₂碳化分离锂、钾、硼单盐工艺研究[博士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2021.
- [9] Miao, S. D.; He, S.; Xue, Y. L.; Nian H. E.; Wang, J.; Zhang, P.; Zhu F. J.; Wen W. L. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2018**, *232* (9–11), 1741.