



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20140151

结则茶卡不同蒸发阶段卤水冷冻实验研究

王正丽¹, 董景岗¹, 曾云²

(1. 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457; 2. 西藏国能矿业发展有限公司, 拉萨 850000)

摘要: 以西藏高原结则茶卡湖水为研究对象, 探索了不同温度下卤水冷冻析盐规律. 实验结果表明, 随冷冻温度的降低液相中不同离子的浓度变化不同: 低密度卤水中除 SO_4^{2-} 外的离子都被富集; 而高密度卤水冷冻后 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 B_2O_3 浓度降低明显. 密度低于 1.228 g/cm^3 的卤水冷冻后, 芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 析出, 但泡碱 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 没有析出; 密度高于 1.228 g/cm^3 的卤水冷冻后芒硝、泡碱都析出. 因此, 可以用冷冻方法使芒硝、泡碱分开析出获取富锂卤水, 即选取密度在 1.228 g/cm^3 左右的卤水冷冻去除芒硝, 去除芒硝后卤水进一步浓缩, 再次冷冻后去除泡碱, 则余卤可以作为提锂原料. 冷冻实验结果对碳酸盐型盐湖卤水浓缩过程控制具有一定的参考价值.

关键词: 卤水; 冷冻; 液相组成; 结则茶卡

中图分类号: TS352

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2015)05-0037-05

Freezing Experiment of Brine from Jiezechaka Salt Lake at Different Evaporating Stages

WANG Zhengli¹, DONG Jinggang¹, ZENG Yun²

(1. College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. Tibet Guoneng Mining Development Co., Ltd., Lhasa 850000, China)

Abstract: The aim of this research is to find out the salt forming law of brine from Jiezechaka Salt Lake in Tibet by a freezing process at different temperatures. The experimental results show that with the descent of freezing temperature, the concentration of different ions changed differently in the liquid phase. All the ions were enriched except SO_4^{2-} in low-density brine, while the concentrations of SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , B_2O_3 decreased significantly in high-density brine. After the brine was frozen with the density lower than 1.228 g/cm^3 , mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) was precipitated obviously without natron ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), but mirabilite and natron were precipitated when the density was higher than 1.228 g/cm^3 under the same condition. Therefore, the method to precipitate mirabilite and natron step by step through freezing can be used to obtain lithium-rich brine. When the density was about 1.228 g/cm^3 , the brine was frozen to eliminate mirabilite. After that, the separated liquid was further concentrated, which can be used to get rid of natron by the refreezing process. The residual brine could be raw material for extracting lithium. The freezing experimental results have some reference for the concentration process of carbonate-type salt lake brine.

Key words: brine; freeze; liquid phase composition; Jiezechaka

近年来,随着锂电池行业的迅猛发展,尤其是新型可充电电池市场的不断扩展^[1],世界各国对锂矿的开采和利用越来越重视. 锂资源主要赋存在盐湖和花岗伟晶岩矿床中,其中盐湖锂资源占世界锂储量的69%^[2]. 中国的青藏高原分布着80多个富锂盐湖,个别盐湖锂含量已达到或超过开发利用的边界品位

($\rho(\text{LiCl}) \geq 150 \text{ mg/L}$)^[3],因此,研究盐湖锂矿资源开发利用具有重要意义.

结则茶卡位于西藏阿里地区日土县东汝乡,湖水总量为 $1.966 \times 10^9 \text{ m}^3$,属碳酸盐型盐湖^[4],虽然矿化度较低,但湖水所含锂、钾、硼等仍具有开采价值.

在矿化度较低的盐湖卤水矿提锂过程中,首先需

收稿日期: 2014-11-22; 修回日期: 2015-01-07

作者简介: 王正丽(1988—),女,山东人,硕士研究生; 通信作者: 董景岗,副教授, dongjinggang@tust.edu.cn.

要将湖水蒸发浓缩,获得富锂卤水后,再行提锂,最终制得锂产品(如碳酸锂)。由于碳酸锂的溶解度较低,卤水浓缩过程中,随着卤水蒸发量增加,碳酸锂较容易析出,使锂离子不能很好地富集,这对盐湖锂矿开采造成困难。冷冻温度对卤水中碳酸根浓度有很大影响^[5],结合西藏高原地区冬季冷冻环境,考虑将一定浓度的结则茶卡卤水在冬季低温条件下冷冻结晶析出泡碱($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),去除泡碱后的卤水再继续浓缩,易于获取富锂卤水。同时,在提锂环节,冷冻结晶得到的泡碱或泡碱液还可以与富锂卤水掺兑,最终制得碳酸锂产品。

本实验取结则茶卡湖水通过自然蒸发得到的不同密度卤水,在不同温度下冷冻后研究各离子浓度变化规律,并讨论芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、泡碱析出时的最佳卤水密度和冷冻温度。以实验数据为基础,探讨

结则茶卡湖水冷冻制取富锂卤水的工艺方法,为结则茶卡盐湖卤水化学资源的综合利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验原料

在结则茶卡盐湖矿区温棚中,将湖水放在塑料盆内自然蒸发,盆底直径 54.2 cm,盆口直径 60.5 cm,盆高 19.4 cm,蒸发时间从 2014 年 3 月 11 日—6 月 17 日。随着蒸发的进行,测量卤水的密度,共取得 7 组不同密度的卤水,依次编号为 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 、 L_6 、 L_7 。这 7 种不同密度的卤水与结则茶卡湖水,共同作为实验原料卤水,其化学组成及物性参数见表 1。

表 1 实验原料组成

Tab. 1 Composition of the experimental brine

编号	密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	质量浓度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)										pH
		K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	B_2O_3	Li^+	Na^+	
L_0	1.098	2.39	8.64×10^{-3}	0.31	64.45	1.44	2.27	2.88	0.73	0.24	42.85	9.01
L_1	1.152	4.03	8.81×10^{-3}	0.53	107.85	1.43	4.07	4.87	1.47	0.30	71.95	9.02
L_2	1.180	5.42	8.01×10^{-3}	0.64	145.50	1.61	5.81	6.67	1.92	0.42	97.33	9.02
L_3	1.200	6.25	8.64×10^{-3}	0.70	148.14	2.81	5.51	6.73	1.76	0.36	98.84	8.75
L_4	1.220	6.83	0.00	0.24	185.74	3.06	5.20	8.49	2.36	0.52	124.10	8.67
L_5	1.228	12.79	0.00	0.16	186.98	4.27	8.21	15.34	4.26	1.02	126.55	8.92
L_6	1.246	30.90	0.00	0.05	176.90	7.92	13.55	24.47	7.13	1.70	118.07	8.93
L_7	1.273	37.68	0.00	0.00	175.92	7.35	18.87	44.74	13.30	1.95	128.32	9.22

1.2 实验方法

在结则茶卡盐湖矿区实验室内,将 8 组实验卤水称质量后放入冰箱中冷冻,冰箱温度可调,设定冷冻温度分别为 -4 、 -8 、 -12 、 -16 、 -20 $^{\circ}\text{C}$ 。为模拟冬季现场冷冻环境,冰箱盖打开,冰箱内温度从常温开始降至冷冻温度。观察卤水冷冻的结晶现象,定时用玻璃棒搅拌卤水,当样品温度降至冷冻温度时,冷冻平衡约一周,抽滤分离固液相,对液相样品进行全分析,对部分固相进行 XRD 鉴定,讨论卤水冷冻前后不同离子浓度的变化规律。

1.3 组成分析方法

实验原料分析方法参照文献[6-8]进行:采用硝酸银容量法测定 Cl^- 含量;采用四苯硼酸钠重量法测定 K^+ 含量;采用硫酸钡重量法测定 SO_4^{2-} 含量;采用 EDTA 络合滴定法测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量;采用酸碱滴定法测定 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 含量;采用甘露醇容量法测定 B_2O_3 含量;采用火焰原子吸收光度法测定 Li^+ 含量;

Na^+ 含量使用差减法进行确定。

2 结果与讨论

2.1 不同卤水冷冻分离的固相和液相质量分析

各种卤水在不同冷冻温度下冷冻后的固、液相质量分析结果见表 2。其中,各种卤水在 -4 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻后几乎没有固相产生,其液相化学组成与未冷冻卤水相近。由表 2 可知:冷冻温度越低,固相析出量越大。实验现象表明,较低密度的卤水冷冻时冰层较厚,冰层附着在器壁上,卤水夹杂在冰层之间,冰层之间夹带白色固体,冷冻样没有分层现象;较高密度卤水在冷冻过程中,上层是浑浊的液体,下层是白色固体,固液分离后得到的固样粒度均匀,无大冰块,有黏稠状固体析出。因此,低密度卤水冷冻后,析出固相大部分是冰,卤水密度越大(L_2 — L_7),冷冻温度越低,冷冻后析出盐类越多。

表 2 样品及分离后固、液相质量

Tab. 2 Quantities of the relative solid and liquid phases of the samples after separation

温度/°C	类别	质量/g							
		L ₀	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄	L ₅	L ₆	L ₇
-4	取样	1 595.0	1 671.0	1 731.5	1 748.0	1 797.0	1 658.0	1 542.0	1 679.0
	分离后液相	1 595.0	1 671.0	1 712.0	1 726.0	1 770.0	1 658.0	1 542.0	1 679.0
	分离后固相	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0
-8	取样	1 600.0	1 690.5	1 685.0	1 737.0	1 826.5	1 823.0	1 242.5	1 196.0
	分离后液相	719.0	1 665.0	1 685.0	1 706.5	1 715.0	1 585.5	1 073.0	937.0
	分离后固相	604.0	3.5	0.0	9.5	96.0	89.0	151.5	239.0
-12	取样	1 596.0	1 683.5	1 744.5	1 749.0	1 802.0	1 828.5	1 257.0	1 208.0
	分离后液相	360.5	1 654.5	1 702.0	1 707.5	1 659.0	1 659.0	1 016.5	908.0
	分离后固相	1 130.0	8.5	14.5	20.5	120.0	136.5	223.5	278.0
-16	取样	1 619.5	1 699.5	1 727.0	1 745.5	1 811.5	1 864.5	1 272.0	1 174.0
	分离后液相	469.0	1 322.5	1 678.0	1 703.5	1 643.0	1 690.0	939.5	814.0
	分离后固相	1 105.5	339.5	25.0	18.5	145.0	153.5	237.0	265.5
-20	取样	1 622.5	1 681.0	1 752.0	1 757.0	1 825.5	1 839.5	1 241.0	1 158.0
	分离后液相	263.0	1 269.0	1 686.0	1 545.5	1 593.5	1 687.5	955.5	788.5
	分离后固相	1 325.0	362.5	27.0	158.5	197.0	125.0	272.0	357.0

2.2 不同卤水冷冻后液相中各离子浓度变化分析

样品卤水在不同温度冷冻后液相组成发生了变化, 根据液相中各离子在冷冻前后呈现出的变化规律, 分 3 种情况讨论.

2.2.1 液相中含量变化不明显的离子

不同卤水中 Mg²⁺质量浓度随冷冻温度的变化关系如图 1 所示.

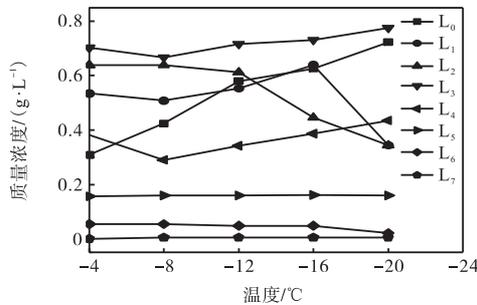


图 1 Mg²⁺质量浓度随温度变化关系

Fig. 1 Relationship between the concentration of Mg²⁺ and temperatures

随冷冻温度的降低, L₂ 样品冷冻后液相 Mg²⁺质量浓度降低, L₀、L₁、L₄ 卤水冷冻后液相 Mg²⁺质量浓度升高; 高密度的卤水(L₅、L₆、L₇)中 Mg²⁺含量较低, 其冷冻后液相中 Mg²⁺质量浓度变化不明显. L₃ 卤水中 Mg²⁺质量浓度始终处于最高值, 说明 L₃ 以及 L₄、L₅、L₆、L₇ 各系列卤水是 Mg²⁺的饱和卤水, 而 L₀、L₁、L₂ 对 Mg²⁺是未饱和的. 这一规律用图 2 可以更清晰地显示出来, 不同温度下的 Mg²⁺都在 1.19 g/cm³ 附近出现了拐点. 对结则茶卡卤水而言, 1.19 g/cm³ 是对 Mg²⁺饱和的密度, 饱和质量浓度约为 0.7 g/L.

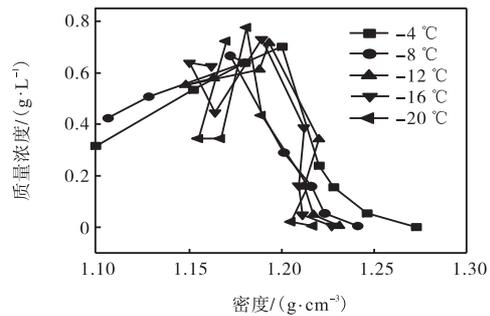


图 2 Mg²⁺质量浓度随密度变化关系

Fig. 2 Relationship between the concentration of Mg²⁺ and density

值得指出的是, 结则茶卡湖水 Mg²⁺含量很低, 其对冷冻结晶过程的影响有限. 由实验结果可知, 卤水冷冻后液相离子质量浓度变化不明显的只有 Mg²⁺, 该离子在卤水中含量较低, 冷冻没有对它在液相中的含量造成明显影响.

2.2.2 液相中含量减少的离子

卤水冷冻后液相中 SO₄²⁻质量浓度随冷冻温度的变化关系如图 3 所示. 随冷冻温度降低, 液相中 SO₄²⁻质量浓度下降, 样品卤水中 SO₄²⁻质量浓度越大, 冷冻后下降越多(L₆、L₇); 对冷冻前 SO₄²⁻质量浓度低的卤水(L₀、L₁)而言, SO₄²⁻质量浓度虽然也随冷冻温度降低而降低, 但降低幅度要小得多. 液相中 SO₄²⁻质量浓度随冷冻温度的变化反映了固相中硫酸盐的析出规律. L₅ 样品在 -12 °C 冷冻后固相 XRD 分析谱图如图 4 所示. 由图 4 可知: 卤水冷冻后固相中除冰外, 还有芒硝析出, 没有碳酸盐析出. 图 3 还表明: 冷冻

温度越低芒硝析出率越大,但 -12 °C 以后的冷冻温度对芒硝析出影响不明显.

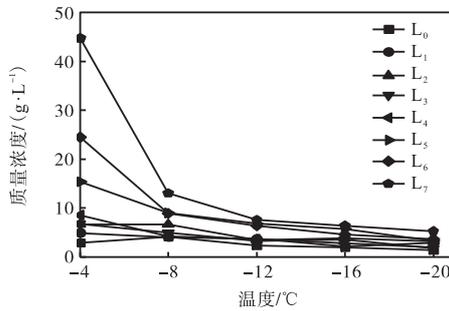


图3 SO₄²⁻ 质量浓度与冷冻温度关系

Fig. 3 Relationship between the concentration of SO₄²⁻ and freezing temperatures

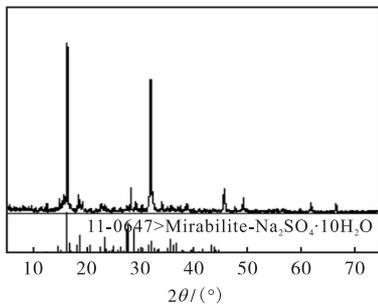


图4 L₅ 样品-12 °C 冷冻后固相 XRD 谱图

Fig. 4 XRD pattern of solid phase precipitation of L₅ at -12 °C

卤水冷冻后液相中 CO₃²⁻ 质量浓度随冷冻温度的变化关系如图 5 所示.

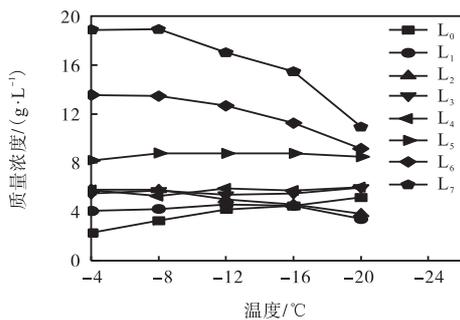


图5 CO₃²⁻ 质量浓度与冷冻温度的关系

Fig. 5 Relationship between the concentration of CO₃²⁻ and freezing temperatures

CO₃²⁻ 原始浓度低的卤水 (L₀、L₁、L₂、L₃、L₄、L₅) 随温度降低质量浓度变大,表明这些卤水中的 CO₃²⁻ 冷冻后被浓缩;原始密度高的卤水 (L₆、L₇), 随温度降低, CO₃²⁻ 质量浓度降低明显,表明这些卤水冷冻后有碱类矿物析出. 总碳酸根 (CO₃²⁻ + HCO₃⁻) 质量浓度与冷冻温度关系如图 6 所示,总碳酸根变化与 CO₃²⁻

变化规律基本相同. L₆、L₇ 样品在-12 °C 冷冻后固相 XRD 谱图如图 7、图 8 所示. 由图 7、图 8 可知,两样品在-12 °C 冷冻后冰、芒硝和泡碱都析出.

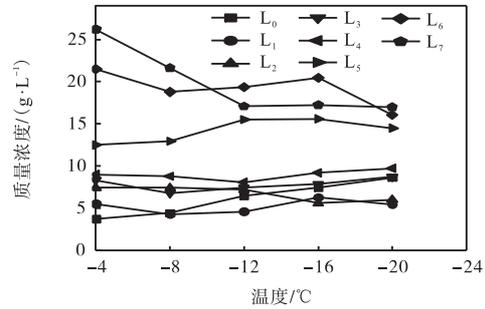


图6 总碳酸根 (CO₃²⁻ + HCO₃⁻) 质量浓度与冷冻温度关系

Fig. 6 Relationship between the concentration of the total (CO₃²⁻ + HCO₃⁻) and freezing temperatures

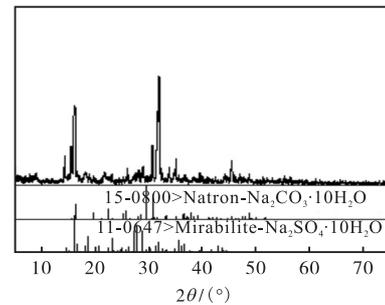


图7 L₆ 样品-12 °C 冷冻后固相 XRD 谱图

Fig. 7 XRD pattern of solid phase precipitation of L₆ at -12 °C

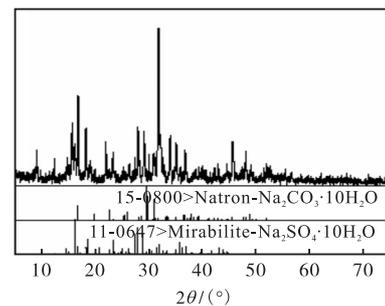


图8 L₇ 样品-12 °C 冷冻后固相 XRD 谱图

Fig. 8 XRD pattern of solid phase precipitation of L₇ at -12 °C

由以上分析可知,只有 L₆、L₇ 两种卤水冷冻后才有泡碱析出, L₅ 卤水没有泡碱析出,但芒硝的析出明显. 因此,密度为 1.228 g/cm³ 的 L₅ 卤水对于控制芒硝与泡碱分开析出有重大意义. 可以控制卤水在 1.228 g/cm³ 的密度下先行析出芒硝,再蒸发除芒硝后卤水冷冻析出泡碱,实现芒硝与泡碱分开析出的目的. 一方面去除泡碱后卤水进一步浓缩可以将锂富

集到更高的浓度,另一方面在析碱池得到品位更高的天然碱矿物,还可用于后续提锂环节.对于芒硝析出后卤水蒸发及冷冻析盐规律还需进一步实验研究.

液相中 B_2O_3 质量浓度与冷冻温度关系如图 9 所示.液相中 B_2O_3 的质量浓度与总碳酸根浓度变化趋势相似.只有高密度卤水(L_5 、 L_6 、 L_7)才有 B_2O_3 的析出,且在 $-8\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-12\text{ }^\circ\text{C}$ 析出最多,这 3 种卤水在降温至 $-12\text{ }^\circ\text{C}$ 时可达 B_2O_3 的最大析出量,此后继续降低冷冻温度对析出 B_2O_3 无影响.与高密度卤水相反,低密度的卤水(L_0 — L_4)中 B_2O_3 随冷冻温度降低有浓缩的趋势.

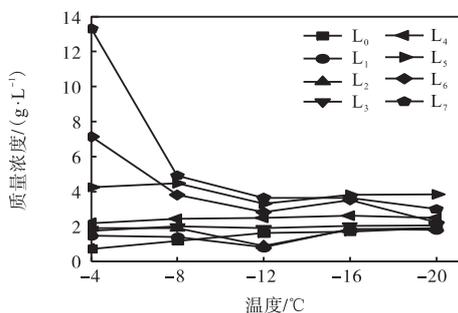


图 9 B_2O_3 质量浓度与冷冻温度关系

Fig. 9 Relationship between the concentration of B_2O_3 and freezing temperatures

2.2.3 液相中浓缩富集的离子

卤水冷冻后液相中 Cl^- 质量浓度随冷冻温度的变化关系如图 10 所示.

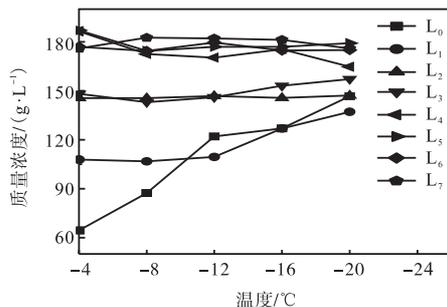


图 10 Cl^- 质量浓度与冷冻温度关系

Fig. 10 Relationship between the concentration of Cl^- and freezing temperatures

由图 10 可知: L_0 — L_3 卤水冷冻后,液相 Cl^- 质量浓度明显增大,这是由于低密度卤水冷冻时析出大量冰,卤水浓缩,液相中 Cl^- 被富集.从 L_4 开始,卤水冷冻后 Cl^- 质量浓度几乎不随冷冻温度的变化而变化,即冷冻过程中有 $NaCl$ 固相析出. 182 g/L 是所有实验卤水在所有冷冻温度下得到的母液中 Cl^- 质量浓度的上限.

Li^+ 和 K^+ 质量浓度随冷冻温度的变化关系分别如图 11、图 12 所示.由图 11 和图 12 可知:随着冷冻温度的降低,液相 Li^+ 和 K^+ 质量浓度均升高.低密度卤水在冷冻过程中结冰,卤水浓缩,表现在液相中 Li^+ 和 K^+ 质量浓度变大.密度越高的卤水冷冻后, Li^+ 质量浓度升高越明显;低密度卤水冷冻后不会有含钾盐类的析出, L_5 、 L_6 卤水在 $-8\text{ }^\circ\text{C}$ 降到 $-12\text{ }^\circ\text{C}$ 时,液相中 K^+ 质量浓度明显降低,表明有钾盐析出,但在更低温度下冷冻, K^+ 质量浓度又呈上升趋势.由此表明,冷冻可以使液相中 Li^+ 、 K^+ 富集.

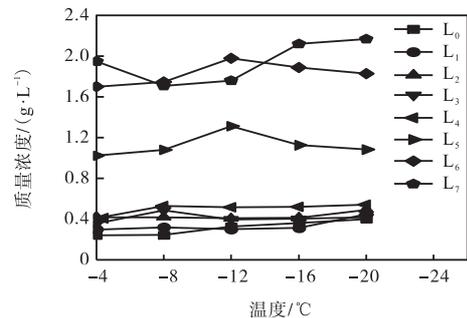


图 11 Li^+ 质量浓度与冷冻温度关系

Fig. 11 Relationship between the concentration of Li^+ and freezing temperatures

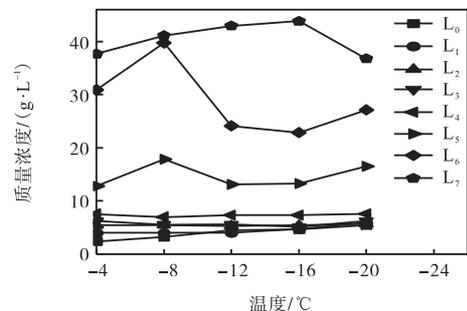


图 12 K^+ 质量浓度与冷冻温度关系

Fig. 12 Relationship between the concentration of K^+ and freezing temperatures

3 结论

(1) 实验卤水冷冻后液相中的离子变化各不相同.随冷冻温度的降低多数离子质量浓度升高、被富集;所有卤水的 SO_4^{2-} 、高密度卤水的 CO_3^{2-} 、 B_2O_3 的质量浓度明显降低;高密度卤水的 Cl^- 、 Mg^{2+} 质量浓度保持恒定,达到了其在卤水中的质量浓度上限.

(2) 通过控制卤水的密度用冷冻方法实现芒硝与泡碱分开析出是可行的.实现芒硝与泡碱冷冻分离

(下转第 77 页)