

硫酸钠亚型富锂卤水 25℃ 等温蒸发过程的计算机模拟

卜令忠^{1,2,3)}, 乜贞^{1,2,3)}, 宋彭生^{3,4)}

1) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037; 2) 中国地质科学院盐湖与热水资源研究发展中心, 北京, 100037; 3) 国土资源部盐湖资源与环境重点开放实验室, 北京, 100037; 4) 中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008

内容提要:我国青藏高原上分布有许多盐湖, 其中扎布耶等碳酸盐型盐湖、东台吉乃尔等硫酸镁亚型盐湖是著名的富锂盐湖, 已成功开发生产出碳酸锂产品。青藏高原上还有许多硫酸钠亚型盐湖, 其卤水锂浓度高, 钾、镁、硼等有用成分丰富。针对这些盐湖资源, 目前尚未进行开发利用研究。这些卤水的等温蒸发实验研究, 是必不可少的关键工作之一。本文使用我们由 Pitzer 电解质溶液理论建立的 Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的热力学模型, 对 25℃ 下几种硫酸钠亚型富锂卤水等温蒸发过程进行了计算机模拟, 预测蒸发过程中盐类矿物的析出顺序、卤水组成变化规律、钠、钾、镁、锂盐的饱和点, 并在此基础上进行卤水蒸发过程物料平衡关系的理论计算等。本文对西藏 3 种硫酸钠亚型卤水和国外 2 种硫酸钠亚型卤水 25℃ 等温蒸发过程进行了模拟。其析盐顺序的特点是: 在第一个矿物石盐饱和析出后, 接着析出的含钾矿物是钾芒硝, 而不是钾镁矾类矿物。其后钾盐则会以钾岩盐形式析出。锂盐饱和后则主要以复盐 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 形式析出。美国银峰卤水的模拟结果与实验蒸发过程完全一致, 并给出其继续蒸发时的析盐状况。另 4 种硫酸钠亚型卤水的模拟结果不仅可以作为未来实验研究的基本参考和注意点, 同样也可作为其盐田设计和工艺安排的基本理论依据。本文研究为该类型卤水资源综合开发利用工艺路线的确立提供理论参考。

关键词: 含锂卤水; 硫酸钠亚型卤水; 含锂卤水等温蒸发; Pitzer 模型应用

富锂卤水是锂的重要资源。从 20 世纪 90 年代起, 世界锂业的原料已由“硬岩”为主, 转向以盐湖卤水为主。由于其加工工艺简单易行、生产成本低等因素, 使得锂产品的生产量由 1990 年的 5400t, 增加到 2008 年的 25400t (按金属锂计, 未包含美国) (Brian W. Jaskula, 2010)。大大促进了世界锂产业的发展和锂产品的推广应用。

世界富锂盐湖主要分布在我国青藏高原和南美安第斯高原。智利的阿塔卡玛盐湖、阿根廷的霍姆布雷托盐湖、里肯盐湖、玻利维亚的乌尤尼盐湖都分布于中安第斯高原区。其中前两个已成功开发生产碳酸锂多年, 成为世界锂产品的主要产区, 后两个盐湖锂的开发也正在积极推进中。我国青藏高原的东台吉乃尔盐湖、西台吉乃尔盐湖、扎布耶盐湖也都开发生产出碳酸锂产品。

中安第斯山地区有记载的盐湖大小不等共有 66

个 (George E. Erickson, 1974), 皆为硫酸镁亚型和硫酸钠亚型。而我国青藏高原地区富锂盐湖则有硫酸镁亚型、硫酸钠亚型和特殊的碳酸盐型。东台吉乃尔盐湖、西台吉乃尔盐湖为硫酸镁亚型, 扎布耶盐湖为碳酸盐型。此外, 青藏高原上还有许多硫酸钠亚型盐湖, 其卤水锂浓度高, 钾、镁、硼等有用成分丰富, 它们的开发势必很快会提到日程上。针对这些盐湖资源, 目前进行的开发利用研究还比较少。

盐湖卤水的等温蒸发和天然蒸发研究, 是盐湖资源开发必不可少的前期科研工作。因为它们能给盐田设计和卤水分离提取工艺提供基本依据。青藏高原湖区夏季的日平均气温一般在 15℃ 左右。开发盐湖资源当然要在湖区修建小型盐田, 在其中开展天然蒸发试验。但事先对卤水 25℃ 等温蒸发进行计算机模拟, 可以预测蒸发过程的析盐顺序, 研究卤水组成的变化规律, 获得钾、镁、锂等盐类矿物的

饱和点,以及在此基础上的蒸发过程的理论物料平衡关系等。它们可成为硫酸钠亚型富锂卤水盐田设计和工艺安排的基本依据。

本文使用我们由 Pitzer 电解质理论建立起来的 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系的热力学模型(宋彭生等,2010),计算机模拟 25℃时几种硫酸钠亚型富锂卤水等温蒸发过程。预测析盐顺序、卤水组成变化规律,确定钠、钾、镁、锂盐的饱和点,并进而计算获得整个蒸发过程理论物料平衡关系。

1 计算机模拟方法及参数

本模拟研究将富锂卤水当作 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 六元体系考虑,电解质浓溶液的热力学性质则按美国加州大学教授 K. S. Pitzer 的电解质离子相互作用模型计算。计算公式及全部参数在我们以前的论文中(Song Pengsheng et al, 2003, 宋彭生等, 2010)皆可找到。

卤水的蒸发析盐本质上是一个水—盐溶解平衡过程。它完全服从一般的物理化学基本原理,可以根据有关的基本原理计算溶解平衡组成。通常可以采用两种方法:溶解平衡常数法,体系自由能最小化法(宋彭生等, 2007, 黄雪莉等, 2007)。本文采用体系自由能最小化方法计算平衡组成。

根据化学热力学基本原理,对于一个封闭体系中恒温恒压下的任何平衡过程,体系的 Gibbs 自由能达到最小值,即:

$$\Delta G = \sum n_i \mu_i^0 - \sum n_j \mu_j^0 = 0$$

六元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 共含有 30 种化学形体,除 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ 六种离子和 H_2O 外,还包含有 23 种盐类矿物。在计算体系自由能时要使用相关物种的标准生成能,体系所有这 30 种化学形态的标准生成能列在表 1 中,以 μ^0/RT 表示,为无量纲数值。

表 1 含锂卤水体系中 25℃时所有化学形态物种的标准生成能
Table 1 μ_i^0/RT of solid and aqueous species in Li-brine system at 25℃

名称	英文名称	缩写	化学式	μ_i^0/RT
水	Water		H_2O	-95.6635
锂离子	Lithium Ion		Li^+	-118.0439
钠离子	Sodium Ion		Na^+	-105.651
钾离子	Potassium Ion		K^+	-113.957
镁离子	Magnesium Ion		Mg^{2+}	-183.468
氯离子	Chloride Ion		Cl^-	-52.955
硫酸根	Sulfate Ion		SO_4^{2-}	-300.386
钾芒硝	Aphthitalite	Ap	$\text{NaK}_3(\text{SO}_4)_2$	-1057.05
硫酸钾	Arcanite	Ar	K_2SO_4	-532.39
水氯镁石	Bischofite	Bis	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-853.1
白钠镁矾	Bloedite	Blo	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-1383.6
光卤石	Carnallite	Car	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-1020.3
锂复盐 1	Double Salt 1	Db1	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-3227.404
锂复盐 2	Double Salt 2	Db2	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$	-1048.74
锂复盐 3	Double Salt 3	Db3	$2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	-2123.250
锂复盐 4	Double Salt 4	Db4	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	-1070.979
泻利盐	Epsomite	Eps	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-1157.833
石盐	Halite	H	NaCl	-154.99
六水泻利盐	Hexahydrate	Hex	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-1061.563
钾盐镁矾	Kainite	Kai	$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-938.2
钾镁矾	Leonite	Leo	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-1403.97
四水硫酸镁	Leonhardtite	Lh	$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-868.457
锂光卤石	Lithium Carnallite	LiC	$\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-1108.343
氯化锂	Lithium Chloride	Lc	$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-254.5962
硫酸锂	Lithium Sulfate	Ls	$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-631.1121
芒硝	Mirabilite	Mir	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-1471.15
五水硫酸镁	Pentahydrate	Pt	$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-965.084
软钾镁矾	Picromerite	Pic	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-1596.1
钾石盐	Sylvite	Syl	KCl	-164.84
无水硫酸钠	Thenardite	Th	Na_2SO_4	-512.35

等温蒸发过程计算的基本原理为:取一定量某确定组成的卤水,从中减掉很小的一确定量的水,卤水则变成一个新的组成。检验这一新组成卤水对体系中所有盐类矿物的饱和程度。如果没有一种盐类固相饱和,则继续减少一确定量的水。若某一盐类固相已达到饱和,则令过饱和的盐类析出一个小的确定的数量,计算剩余体系的组成和固相饱和度。重复进行盐类固相过饱和程度的判断,以达到一个新的平衡。然后再减少一定量的水,又形成一个新的组成的卤水。再重复进行固相过饱和程度的判断,如此反复,直至达到最终共饱点。在本计算中,每次析出的固相都扣除掉,然后由平衡母液继续进行蒸发,即“fractionation”方式。这样既符合盐田工艺的实际,也和通常等温蒸发实验研究相一致。

表 2 某些硫酸钠亚型富锂卤水的化学组成(W/质量百分数)

Table 2 Chemical composition of Li-brines of Na-sulfate subtype (W/mass%)

盐湖名称	Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺ /Li ⁺	K ⁺ /Li ⁺	Na ⁺ /Li ⁺	SO ₄ ²⁻ /Li ⁺
拉果错盐湖	2.541	0.529	0.050	0.151	0.004	3.936	1.128	3.04	10.6	50.8	22.6
噶尔昆沙盐湖*	9.836	1.767	0.241	0.009	0.225	15.559	2.324	0.04	7.33	40.8	9.64
基布茶卡盐湖	2.211	0.449	0.066	0.129	0.003	3.192	1.246	1.96	6.80	33.5	18.9
银峰地下卤水	6.200	0.530	0.023	0.033	0.020	10.61	0.710	1.43	23.0	270	30.9
霍姆布雷托湖*	9.789	0.617	0.062	0.085	0.053	15.80	0.853	1.37	9.95	157	13.8

注:带*号的为晶间卤水。

2.1 25℃等温蒸发时的析盐顺序

理论预测的 5 种卤水 25℃等温蒸发时的析盐顺序见表 3~7。

表 3 模拟的拉果错盐湖卤水 25℃等温蒸发析盐顺序

Table 3 Calculated sequences during evaporation of L-Lake brine at 25℃

理论计算的析盐顺序
原始卤水 NaCl 未饱和
H
H+Ap
H+Ap+Db4
H+Db4(Ap 消失)
H+Db4+Hex
H+Db4+Hex+Syl
…… 硫酸镁转变成低水合物,钾盐继续析出
…… 锂盐转变成 Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O,继续析出直至共饱
H+Car+Lc+LiC+Ls(最终共结点)

注:盐类矿物名称的缩写与表 1 相同。

上述 5 种硫酸钠亚型卤水浓度各不相同,其中青藏高原噶尔昆沙湖卤水和阿根廷的霍姆布雷托盐湖卤水,在 25℃下石盐已经饱和。实际上二者皆为

2 计算机模拟结果和讨论

我们针对 5 种硫酸钠亚型卤水进行了计算,卤水的化学组成列在表 2 中。青藏高原三种富锂卤水锂浓度均比较高,卤水的 Mg/Li 比由 3.04 至 0.04 间变化,K/Li 比在 6.80 至 10.6 间变化。目前它们的开发利用正在筹划中。克莱顿谷银峰的地下卤水,早在 20 世纪 60 年代就已开发,曾是美国福特矿物公司生产锂盐的原料,1965 年生产出的碳酸锂投放市场。霍姆布雷托盐湖位于阿根廷西北部,距首都布宜诺斯艾利斯 1370km,海拔 4300m。美国 FMC 公司于 1997 年开始由该湖卤水生产 Li₂CO₃,1998 年开始生产 LiCl,目前产量以二者之和计达 16000t 左右。

晶间卤水,NaCl 理应饱和。对于其后继续蒸发时盐类的结晶析出情况,除银峰卤水外皆无实验结果报道,无法加以比较。文献(E/MJ,1970)曾简单介绍过银峰卤水生产锂盐的过程,涉及盐田蒸发时,曾提到过前后析出石盐、钾芒硝、钾石盐。在蒸发到锂浓度达百万分之 5000 时则送往车间,生产碳酸锂。

表 4 模拟的噶尔昆沙盐湖卤水 25℃等温蒸发析盐顺序

Table 4 Calculated sequences during evaporation of G-Lake brine at 25℃

计算机预测的析盐顺序
原始卤水 NaCl 已饱和
H
H+Ap
H+Ap+Db4
H+Db4(Ap 消失)
H+Db4+Syl
……
……
……
H+Syl+Ls+Lc+Car(最终共结点)

注:盐类矿物名称的缩写与表 1 相同。

表 5 模拟的基布茶卡盐湖卤水 25℃等温蒸发析盐顺序

Table 5 Calculated sequences during evaporation of J-Lake brine at 25℃

理论计算的析盐顺序
原始卤水 NaCl 未饱和
H
H+Ap
H+Ap+Db1
.....
H+Db4
.....
H+Ls+Lc+LiC+Car(最终共结点)

注:盐类矿物名称的缩写与表 1 相同。

表 6 模拟的银峰卤水 25℃等温蒸发析盐顺序

Table 6 Calculated and determined sequences during evaporation of Silver Peak brine at 25℃

银峰卤水现场蒸发的析盐顺序*	计算的银峰卤水析盐顺序
原始卤水 NaCl 未饱和	原始卤水 NaCl 未饱和
H	H
H+Ap	H+Ap
H+Ap+Syl	H+Ap+Syl
	H+Ap+Syl+Db4
	H+Syl+Db4(Ap 消失)
	H+Syl+Db4+Ls
	...

注:* 银峰卤水现场蒸发的析盐顺序引自文献 E/MJ 报导。

表 7 模拟的霍姆布雷托盐湖卤水 25℃等温蒸发析盐顺序

Table 7 Calculated sequences during evaporation of Hombre Muerto brine at 25℃

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)

$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 六元体系 25℃时总共有 8 种含锂盐类:除原始组分 $\text{LiCl} \cdot$

H_2O 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 外,另外有复盐 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Db1)、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ (Db2)、 $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (Db3)、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (Db4)和含镁的复盐锂光卤石 $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。原始组分 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解度很大,在到达最终共结点之前它不会结晶析出。由于富锂硫酸钠亚型卤水含镁很低,在一般蒸发过程锂光卤石 $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 也不会结晶析出。最有可能结晶析出的锂盐就是几种含锂复盐 Db1、Db2、Db3、Db4,它们都是硫酸盐复盐。哪一种复盐会首先饱和析出,要取决于卤水中硫酸根离子和 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 之间的浓度比。在模拟的 5 种卤水析盐顺序中,有 4 种卤水第一个饱和的锂盐是 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ (Db4),有 1 种是 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Db1)。

模拟的几种硫酸钠亚型卤水 25℃等温蒸发时,在 NaCl 饱和析出后,锂盐析出前,有含钾盐类与石盐一起作为钾混盐结晶析出。由于硫酸钠亚型卤水镁浓度较低,未见硫酸镁的各种水合物析出,钾盐也不会以硫酸钾镁复盐或钾镁氯化物复盐形式析出。模拟的 5 种卤水,析出的都是钾芒硝 $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。当然同一种类型的卤水,结晶析盐顺序并非完全相同。因为卤水类型的划分与相平衡图的空间相区并不是完全一致的。

2.2 25℃等温蒸发过程卤水组成的变化规律

图 1 为青藏高原拉果错盐湖 25℃等温蒸过程卤水组成变化图。以卤水中锂离子的质量摩尔浓度为横坐标,以其它离子的质量摩尔浓度为纵坐标。它表示了卤水中各离子浓度随锂离子浓度的变化情况。从 Cl^- 、 Na^+ 的变化曲线可以看出,在 A 点处 Cl^- 、 Na^+ 的浓度发生转折开始降低,这表明 NaCl 开始析出,A 点正是 NaCl 的饱和点。在 K^+ 、 SO_4^{2-} 变化曲线上的 B 点发生转折,这是钾芒硝($3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$)开始析出的饱和点。C 点是锂盐的饱和点,此后含锂复盐 Db4 饱和析出。 Mg^{2+} 的变化曲线则表明,它是一直缓慢增高,至锂盐饱和时都没有结晶析出。

锂复盐 Db4 饱和后继续蒸发时,各离子浓度的变化情况,也做了计算。但由于生产操作中,卤水锂盐饱和后,皆转入车间去提取锂产品,不会在盐田中继续蒸发,故研究甚少。但在蒸发中会发生很多分解、转化、脱水等过程,对于深入理解锂盐的水溶液化学问题,很有意义,在此不做过多讨论。

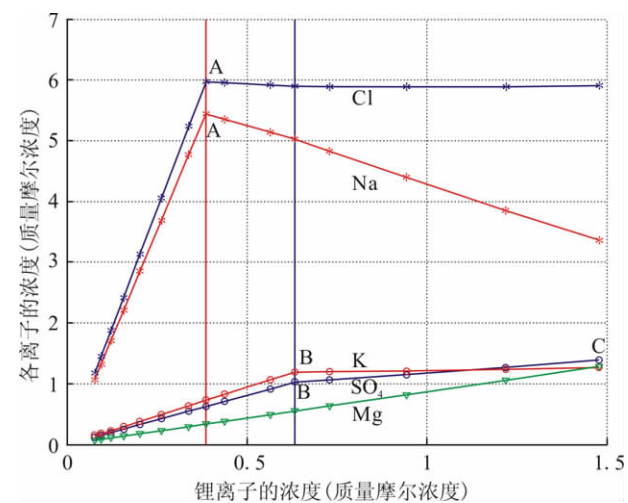


图 1 青藏高原拉果错盐湖卤水 25℃等温蒸发过程卤水组成变化图

Fig. 1 Composition of salt lake L brines during isothermal evaporation at 25℃

2.3 25℃等温蒸发时几种盐类矿物的饱和点和物料关系

在等温蒸发过程中当某种盐类矿物刚刚饱和时卤水的组成,称为该盐的饱和点。这类数据对于盐田蒸发过程的控制具有极其重要的实用价值。因为它可为盐田中矿物之间的分离工艺、走水方式等的确定提供基本依据,以便实施析出盐类的分段采收。保证析出的混合盐类的最佳质量和各有用成分的最佳回收率等。我们模拟计算获得了青藏高原拉果错盐湖卤水 25℃等温蒸发时石盐、钾盐、锂盐的饱和点,其组成列在表 8 中。

表 8 拉果错卤水 25℃等温蒸发时几个点的组成(W/质量百分数)

Table 8 Composition of special points of salt lake L brines during evaporation at 25℃

LiCl	NaCl	KCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	Bé	说明
0.298	4.463	0.988	0.581	1.621		原始卤水
1.139	17.052	3.776	2.218	6.193	28.26	NaCl 饱和点
1.800	11.707	5.971	3.508	9.794	30.89	钾盐 Ap 饱和点
4.145	2.324	6.246	8.077	13.021	32.68	锂盐 Db4 饱和点

根据表 8 给出的各饱和点组成,我们又计算了以原始湖水为基础,至各盐饱和点时的重量蒸水率、成卤率、析盐率。由于拉果错盐湖原始卤水较稀,必须在蒸发相当多水量后才能达到石盐饱和。然后再继续蒸发一些水量,就可以先后达到钾盐(Ap)、锂盐(Db4)饱和。毫无疑问,在整个盐田面积的配比

上,蒸发池要占绝对大的比例。石盐池和钾盐池的面积都要小得多。这将需要结合不同阶段卤水的比蒸发实验数据等最终计算确定。

应该值得指出的是,拉果错盐湖卤水蒸发至钾盐饱和时石盐析出率较低,只有 56%左右。蒸发至锂盐饱和时,钾盐的析出率也比较低,只有 55%左右。换言之,石盐、钾盐和锂盐,在蒸发过程中的“分段性”不够理想,析出阶段有较大的相互交叉。这对于综合利用分别回收石盐、钾盐和锂盐是不利的。这可能与硫酸钠亚型卤水含镁较少,对钠盐、钾盐的盐析作用相对较弱有关。硫酸镁亚型的东台吉乃尔盐湖卤水在 25℃蒸发过程中,钾盐饱和时石盐析出率达 74%以上,至锂盐饱和时,石盐和钾盐的析出率都达到 99%以上。而拉果错盐湖卤水从钾盐饱和至锂盐饱和阶段,石盐析出较多。特别是在钾芒硝析出过程中,有 KCl 与 Na₂SO₄ 的转化作用发生,使得按原始卤水 NaCl 含量计算的 NaCl 析出率高于 100%。

表 9 青藏高原拉果错盐湖卤水蒸发至钾盐饱和、锂盐饱和时的物料数量关系

Table 9 Amounts of materials at saturation of K and Li salts of salt lake L

蒸水率 (%)	NaCl 析出率 (%)	钾盐析出率 (%)	成卤率 (%)	Li (%)	锂浓缩倍数	说明
0.00	—	—	—	0.0488	—	原始卤水
73.83	—	—	26.17	0.1864	3.82	至石盐饱和
80.93	56.59	—	16.55	0.2948	6.04	至钾盐饱和
87.29	105.73	54.57	7.19	0.6787	13.91	至锂盐饱和

2.4 钾混盐的加工利用和锂盐提取

在蒸发过程中锂盐饱和前析出的含钾混盐,应进一步加工成钾盐产品。但钾混盐中矿物组合的差异将决定后续加工路线的不同。本文计算机模拟的 5 种硫酸钠亚型卤水,在锂盐饱和前结晶析出的钾盐皆为钾芒硝 3K₂SO₄ · Na₂SO₄, 钾混盐即为钾芒硝与氯化钠的混合物。与硫酸镁亚型盐湖卤水不同的是,它们无法被加工成硫酸钾镁肥产品。如果提取锂盐以后的母液经多次循环镁富集后,则可将其返回用于处理钾芒硝混盐。因为后面的提锂过程必然要求先除掉镁,若能用于制取硫酸钾镁肥,正好一举两得。但返回母液中镁的数量,不足以将钾混盐全部加工成硫酸钾镁肥。从 Na⁺, K⁺/Cl⁻, SO₄²⁻—H₂O 四元交互体系相图可知,钾芒硝是一种不相称溶解的复盐,用水分解处理即可获得硫酸钾。但其

分解转化收率较低,欲将混盐中的硫酸根全部加工成硫酸钾产品,必须引入外来的氯化钾,或者寻找其它的综合利用加工路线。

锂盐饱和后的卤水一般是送往车间去提取锂盐产品,所以对锂盐饱和后卤水继续蒸发析出的混合盐类的情况,并无多加考虑的必要。在整个蒸发过程直至锂盐饱和都无镁盐析出,锂盐饱和卤水的 Mg/Li 比,与原始卤水相同没有改变。只要将锂盐饱和卤水中的镁除去,即可加 Na_2CO_3 沉淀 Li_2CO_3 。这时反应体系成为 $Li^+, Na^+, K^+/Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}-H_2O$ 六元体系。这是一个极其复杂的交互六元体系,迄今尚无这一体系相平衡研究结果发表。只能根据实验研究来确定提取碳酸锂的最佳条件。

3 结论

(1)利用含锂卤水的热力学模型,计算机模拟了 5 种硫酸钠亚型含锂卤水 25℃等温蒸发过程。模拟的过程包括盐类矿物蒸发结晶顺序、蒸发过程中卤水化学组成的变化规律、石盐、钾盐和锂盐饱和点组成的确定,等等。

(2)本文模拟的 5 种硫酸钠亚型卤水,在石盐饱和析出再继续蒸发后,第一个结晶出的钾盐皆为钾芒硝 $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ 。继续蒸发结晶析出的锂盐都是含硫酸锂复盐:4 种卤水是 $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ (Db4),1 种是 $Li_2SO_4 \cdot 3Na_2SO_4 \cdot 12H_2O$ (Db1)。而硫酸镁亚型卤水结晶析出的锂盐多为 $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ 。

(3)根据模拟的析盐顺序和计算得到的石盐、钾盐、锂盐饱和点的组成,能够计算获得钾混盐的组成。进而根据其矿物种类和组成,为其后续加工提

供原则工艺流程。

(4)如能对更多的富锂硫酸钠亚型卤水 25℃等温蒸发过程进行计算机模拟,再辅以实验的对照研究,则可能总结出更多的规律性认识。

致谢:中国地质科学院矿产资源研究所研究员、国土资源部盐湖资源与环境重点实验室主任郑绵平院士对本文稿提出了许多宝贵建议,在此致以衷心感谢!

参 考 文 献

黄雪莉,宋彭生,姚燕. 2007. 盐水体系溶解平衡计算的自由能最小化和溶度积方法比较. 计算机与应用化学, 24(9): 1253~1256.

宋彭生,姚燕,孙柏,李武. 2010. $Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}/Cl^-, SO_4^{2-}-H_2O$ 体系 Pitzer 热力学模型. 中国科学 化学, 2010, 40(9): 1296~1303.

宋彭生,黄雪莉. 2007. 盐—水体系溶解平衡计算的自由能最小化及溶度积方法. 化学通报, (6): 434~438.

Brian W. Jaskula. 2010. USGS Mineral Commodity Summaries, January, 92~93.

E/M J. 1970. Silver Peak gives bright look to Foote Mineral's lithium picture. E/M. J., April: 71~73.

George E. Erickson. 1974. Guillermo Chong D. and Tomas Vila G., Lithium resources of salars in the central Andes, in "Lithium resources and requirements by the year 2000", Geological survey professional paper 1005, Ed. by James D. Vine. United States Government Printing Office, Washington, 66~74.

Song Pengsheng, Yao Yan. 2003. Thermodynamics and Phase Diagram of the Salt Lake Brine System at 298.15K, V. Model for the system $Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}/Cl^-, SO_4^{2-}-H_2O$ and its applications. CALPHAD(国际计算相图杂志, 美国出版), 27(3): 343~352.

Computer Simulation of 25℃-Isothermal Evaporation Process of
Li-Rich Brines of Sodium Sulfate Subtype

BU Lingzhong^{1,2,3)}, NIE Zhen^{1,2,3)}, SONG Pengsheng^{3,4)}

1) *Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037;* 2) *R & D Center for Saline Lakes and Epithermal Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037;* 3) *Key Laboratory of Saline Lake Resources and Environment, Ministry of Land and Resources, Beijing, 100037;* 4) *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008*

Abstract

There are many salt lakes on the Qinghai-Tibet Plateau, China. Carbonate-type salt lakes such as Zabuye Salt Lake and magnesium sulfate-subtype salt lakes such as Dong Taijnar Lake are famous Li-rich salt lakes and have been exploited successfully and produced lithium carbonate. There are also many salt lakes of sodium sulfate subtype on the Qinghai-Tibet Plateau, and brines in these salt lakes have a high concentration of lithium in addition to other abundant useful components such as potassium, boron and magnesium. No research has been made on exploitation and utilization of these salt lake resources so far. In this paper, the kinetic model of the system Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, SO_4^{2-} - H_2O constructed using Pitzer's electrolyte solution theory is used to conduct computer simulation of isothermal evaporation of several kinds of Li-rich brine of sodium sulfate subtype at 25 °C. The authors predicted the sequence of precipitation of minerals during the evaporation, change in brine composition, saturation points of sodium, potassium, magnesium and lithium salts, and on that basis they made theoretical calculations of the balance relationships of materials during the evaporation of brines. The simulation involves three kinds of brines of sodium sulfate-subtype in Tibet and two kinds of brines of sodium sulfate-subtype. The simulation results of Silver Peak brines in the United States are in complete agreement with those of the evaporation process of the experiment. The results of simulation of Li-rich brines can be used as theoretical reference for the design of the technological line of comprehensive exploitation and utilization of this type of brine resources.

Key words: Li-bearing brine, salt lakes of sodium sulfate subtype, isothermal evaporation of Li-bearing brine, application of the Pitzer model