

老卤蒸发—冷却结晶脱镁的研究

卢光磊^{1,2}, 李海民¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要:采用蒸发—冷却结晶方法, 对青海大柴旦盐湖提钾后的老卤进行脱镁试验研究。试验结果表明, 一次蒸发温度为 125℃时, 老卤的镁去除率达到了 33%, 蒸发冷却后卤水的流动性较好。一次蒸发温度在 135℃时, 老卤的镁去除率达到了 74%以上, 但蒸发冷却后的卤水流动性差, 过滤性能不佳。二次蒸发采用 125℃蒸发后的卤水为原料, 没有达到预期效果。
关键词:老卤; 蒸发; 脱镁; 镁锂分离
中图分类号: O614.22, TQ132.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008—858X(2010)02—0032—05

1 前 言

青海省柴达木盆地盐湖锂资源十分丰富, 开发利用价值巨大^[1]。但是, 柴达木盆地盐湖卤水中 Li^+ 的浓度通常都很低, 并且与大量的碱金属、碱土金属离子共存^[2]。这些离子, 尤其是 Mg^{2+} 的存在, 使得卤水中锂分离提取变得十分困难, 如何降低镁锂比成为了卤水提锂的关键技术难题^[3]。

通过加热蒸发—冷却结晶的方法, 可以使饱和氯化镁老卤得到浓缩, 冷却结晶析出固相氯化镁, 同时以结晶水的方式带走一部分水, 蒸发冷却完成料浆固液分离, 达到镁锂分离及富集锂的目的。程波波等^[4]以 $LiCl-MgCl_2-H_2O$ 三元体系相图为依据, 参照吉乃尔盐湖多级盐田滩晒后富锂卤水的组成配制了的人工卤水作为研究对象, 设计出用高温蒸发结晶法分离镁锂和富集锂的方法。

本试验考虑到工业化实际操作的可性性, 第一次蒸发的蒸发强度不宜过大, 以免蒸发冷却所形成的冷却料浆固液比过大, 以至于料浆

的输送及固液分离变得困难。由此, 在第一次蒸发时控制适当的蒸发强度, 对第一次蒸发完成液再进行二次蒸发, 进一步降低镁锂比。本试验采用青海大柴旦盐湖提钾之后的老卤卤水为原料, 对盐湖卤水锂资源分离提取的科研工作有一定的现实意义。

2 试验部分

2.1 试验原料

原料为大柴旦盐湖卤水盐田蒸发浓缩后得到的老卤, 其组成如表 1 所示。

表 1 浓缩老卤的组成
Table 1 Chemical composition of concentrated bittern

组分	质量分数 /%	$\rho_{\text{老卤}} / (g/mL)$
Mg^{2+}	8.90	1.358
B	0.25	
Li^+	0.098	
Cl^-	24.65	

2.2 试验仪器

电热板, 6203型, 浙江省嘉兴县新胜电器厂; 数显恒速搅拌器, S12型, 上海申生科技有限公司; 真空泵, KQ—2型, 北京仪器厂; 11 mm 布氏漏斗。

2.3 分析方法

Mg²⁺含量的测定采用 EDTA滴定法; Cl⁻含量的测定采用硝酸汞重量法; 硼含量的测定采用甲亚胺—H酸分光光度法; Li⁺含量的测定采用磷酸钠原子吸收光谱法。

2.4 试验方法

取上述原料 340 g(约 250 mL), 在搅拌下分别加热至 115 ℃、120 ℃、125 ℃、130 ℃及 135 ℃(以水银温度计测量温度), 迅速称重, 记录蒸发水量。再将烧杯置于冰水混合物中, 边搅拌边冷却至室温 (22 ℃) 后, 再次称重并抽滤, 记录抽滤时间、真空度以及滤液体积, 并分别取样进行分析。

将一次蒸发后的卤水作为原料, 分别加热到 112 ℃、117 ℃及 122 ℃进行二次蒸发, 迅速称重, 再于冰水混合物中, 边搅拌边冷却至室温

(22 ℃) 后, 再次称重并抽滤, 记录固样及滤液的质量, 并分别取样进行分析。

3 结果与讨论

3.1 老卤一次蒸发镁锂分离及锂浓缩试验

老卤一次蒸发试验的结果如表 1 所示。从表中看出, 通过蒸发—冷却结晶试验, 液相中的镁锂比相对于原料卤水来说都有所降低, 在 115 ℃、120 ℃、125 ℃、130 ℃和 135 ℃时分别降至了 73.42、64.57、56.10、36.63和 29.00, 说明通过蒸发—冷却结晶能够有效降低卤水中的镁锂比, 提高卤水中锂离子浓度。同时, 从表中还可以得出, 蒸发—结晶冷却后, 镁在滤液中的含量在 115 ℃到 120 ℃段呈上升趋势, 说明随着水分的蒸发, 溶液中的 MgCl₂逐渐在高温下达到饱和。120 ℃以后随着蒸发终点温度的继续升高, 滤液中镁含量不断降低, 说明蒸发卤水中 MgCl₂高度浓缩析出, 镁在滤液中的质量百分数不断降低。同时, 锂与硼的含量随着蒸发温度的升高而增大, 说明通过蒸发过程锂和硼都在一定程度上得到了浓缩。

表 2 一次蒸发试验结果
Table 2 The results of first evaporation experiment

T/℃	水蒸发量 / (g/100 g母液)	镁锂比	滤液元素质量分数 /%				锂收率 / %
			Mg ²⁺	Cl ⁻	B	Li ⁺	
原料	—	89.00	8.90	24.65	0.25	0.10	—
115	3.85	73.42	8.81	24.09	0.24	0.12	99.76
120	5.25	64.57	9.04	24.91	0.27	0.14	99.31
125	8.32	56.10	8.98	25.11	0.28	0.16	98.50
130	13.86	36.62	8.79	26.23	0.43	0.24	94.59
135	15.33	29.00	8.70	25.81	0.51	0.30	93.23

图 1 为不同蒸发温度下, 镁元素的去除率以及锂、硼的损失变化情况。从图中可以看出, 在温度从 115 ℃升至 135 ℃的过程中, 镁的去除率分别为 13.48%、20.00%、33.05%、64.75%和 74.91%, 镁的去除率随着蒸发温度的升高而逐步提高。在蒸发温度为 125 ℃时, 锂和硼的损失分别在 1.50%和 7.82%。而当

蒸发升高至 130 ℃时, 锂和硼的损失分别为 5.41%和 19.29%。蒸发温度为 135 ℃时, 锂的损失达到了 6.77%, 硼的损失达到了 26.55%。说明提高蒸发温度, 能够有效的降低卤水的镁锂比, 但同时锂与硼的损失也增大了。

总体来看, 锂的损失在整个蒸发温度区间内都能控制在 7%以内, 而硼的损失则在蒸发

温度超过 125 ℃时达到了 20%以上。从盐湖资源综合利用的角度,并且考虑到还要进行二次蒸发试验,选择一次蒸发的温度在 125 ℃较为适合。

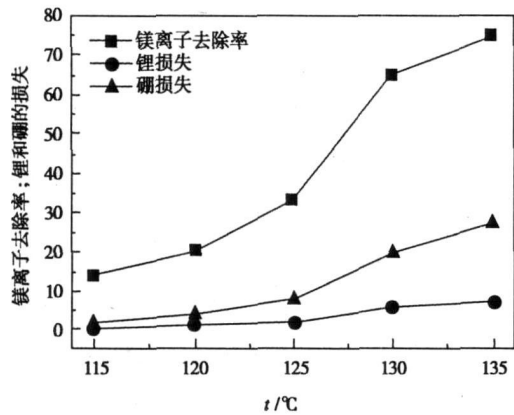


图 1 一次蒸发后不同蒸发温度下镁的去除率及锂、硼的损失
Fig 1 The magnesium removal, loss of lithium and boron after first evaporation at different temperatures

3.2 一次蒸发后卤水过滤性能变化

图 2为不同蒸发温度下冷却料浆固液比变化情况。从图中看出,在 125 ℃后,卤水的固液比出现了一个较大的拐点,说明蒸发后的卤水出现了大量的固体,流动性能和过滤性能变差。这点也可以从恒压过滤试验中得出。

恒压过滤是化工生产中经常用到的操作,其中恒压过滤常数表征了恒压过滤过程中,被滤物质过滤性能的好坏,恒压过滤公式为^[3]

$$q + 2 q_c q = K_f t$$

式中 q 为单位过滤面积所得滤液体积,单位为 m^3/m^2 ; t 为过滤时间,单位为 s ; q_c 为反映过滤介质阻力的常数, m^3/m^2 ; K_f 为恒压过滤常数,单位为 m^2/s

可以将上面的公式变换为

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_f} + \frac{2 q_c}{K_f} q$$

由此可知,以 q 为自变量, t/q 为函数作图,可得一直线,其斜率的倒数即为过滤常数 K_f 。由于 115 ℃下析出固体很少,无法正常在滤纸上形成滤饼,因此没有测定 115 ℃下的过滤常数。

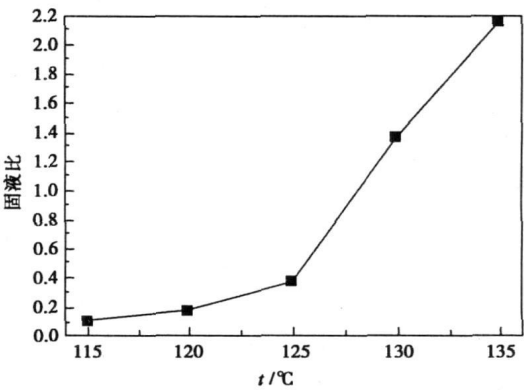


图 2 不同蒸发温度下冷却料浆固液比变化情况
Fig 2 Solid-liquid ratio of cooled slurry after evaporation at different temperatures

图 3为不同温度一次蒸发后,卤水的恒压过滤常数。从图 3中可以看出,在蒸发温度为 120 ℃时,卤水的恒压过滤常数为 $6.478 \times 10^{-2} m^2/s$;而在 125 ℃时,恒压过滤常数就降至 $2.151 \times 10^{-3} m^2/s$,比 120 ℃时的过滤常数要小一个数量级;130 ℃的恒压过滤常数与 125 ℃的相比略有下降,为 $2.124 \times 10^{-3} m^2/s$ 基本上都在同一数量级;135 ℃时,恒压过滤常数为 $5.986 \times 10^{-4} m^2/s$ 相对于 125 ℃又下降了一个数量级。

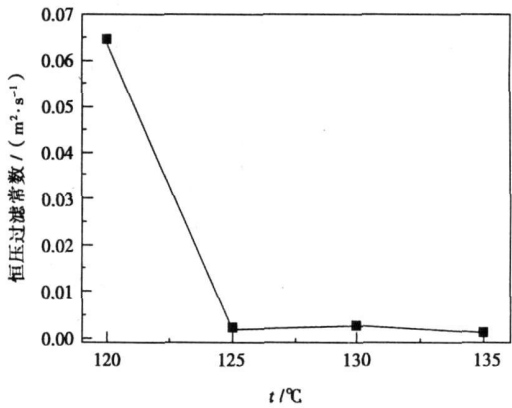


图 3 不同温度下蒸发后卤水的恒压过滤常数
Fig 3 The filtration constant of brines after evaporation at different temperatures

由试验结果可知,在 125 ℃下进行一次蒸发后的卤水,其恒压过滤常数虽然较前一温度要小一个数量级,但基本上卤水还可以被顺利

地抽滤。当蒸发温度达到了 135 ℃, 卤水基本上呈粘稠状, 流动性能极差。综合一次蒸发试验结果, 卤水一次蒸发至 125 ℃, 对蒸发冷却物料输送及料浆过滤分离较好, 选择 125 ℃蒸发后的卤水作为二次蒸发的原料是较为合适的。

3.3 老卤二次蒸发试验

老卤通过一次强制蒸发, 在较高的蒸发终止沸点情况下, 冷却结晶析出水和氯化镁, 以水和氯化镁的形式除去老卤中的镁, 并带走部分水, 提高老卤中锂的浓度,

降低镁锂比是可行的。但是, 考虑到锂和硼的损失, 以及蒸发—冷却后物料的固液比所造成的流动性、过滤性能等问题, 选择 125 ℃作为第一次强制蒸发的蒸发终止温度。为了更进一步降低老卤中镁锂比值, 提高锂的浓度, 减少提取锂盐的处理量, 以第一次蒸发至 125 ℃时冷却结晶分离后的母液为原料, 进行第二次蒸发除镁试验, 进一步考查其分离镁、浓缩锂的效果。

以 125 ℃下一次蒸发后的卤水为原料, 进行二次蒸发的试验结果如表 3 所示。

表 3 二次蒸发试验结果
Table 3 The result of secondary evaporation experiment

t/℃	固液比	镁锂比	滤液元素质量分数 /%			
			Mg ⁺	Cl ⁻	B	Li ⁺
原料	—	56.10	8.98	25.11	0.28	0.16
112	0.10	44.60	8.92	25.51	0.67	0.20
117	0.10	42.33	8.89	25.46	0.66	0.21
122	0.19	40.27	8.86	25.30	0.48	0.22

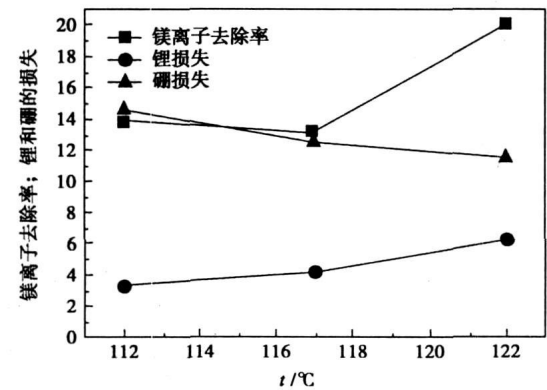


图 4 二次蒸发不同蒸发温度下镁的去除率及锂、硼的损失
Fig 4 The magnesium removal, loss of lithium and boron after secondary evaporation at different temperatures

图 4 为二次蒸发不同蒸发温度下镁的去除率及锂、硼的损失。从图中可以看出, 在经过二次蒸发时, 镁的去除率仅为 33.05%, 而在二次蒸发后, 在 125 ℃一次蒸发去除部分镁的基础上, 当一次蒸发冷却液再次加热蒸发到 112 ℃、117 ℃和 122 ℃时, 镁去除率分别为

13.82%、12.92%和 20.00%。与一次蒸发相比较, 由试验结果可以看出, 经过了二次蒸发镁的去除率并没有得到很大的提高, 而锂与硼的损失却增加了; 说明二次蒸发虽然对卤水中镁的去除有一定效果, 但不显著, 同时还会带来锂与硼资源的损失。

从锂的浓缩效果和损失考虑, 经过二次蒸发, 在 112 ℃、117 ℃和 122 ℃下, 溶液中锂的质量分数分别为 0.20%、0.21%和 0.22%, 与原料液中 0.16%相比, 浓缩效果不是很明显; 而锂的损失分别为 3.26%、4.23%和 6.13%, 在镁盐析出的同时, 在滤液中保留了 90%以上的锂。

硼的损失分别达到了 14.39%、12.46%和 11.45%, 虽然硼不是本试验所主要考查的元素, 但是考虑到资源的有效利用, 二次蒸发—冷却结晶除镁对硼资源的利用是不利的。

通过二次蒸发试验, 在 112 ℃、117 ℃和 122 ℃下镁锂比分别降至 44.65, 42.33 和 40.27。对比原料 (125 ℃下所得滤液) 的镁锂比为 56.10 原始浓缩老卤的镁锂比为 89.00, 发现二次蒸发对镁锂比降低有一定效果, 但效

果不够明显。

4 结 论

通过卤水蒸发镁锂分离试验, 蒸发一冷却结晶法能够有效降低老卤中的镁锂比。一次蒸发时, 考虑蒸发冷却料浆的流动性, 选择了蒸发温度在 125 ℃作为蒸发终点温度较为适宜。为了进一步考查卤水蒸发冷却脱镁及锂浓缩富集的效果, 对一次蒸发冷却过滤后的卤水, 进行了二次蒸发试验。试验结果表明, 二次蒸发冷却析出水和氯化镁, 对降低卤水镁锂比有一定的效果, 但并不明显, 能耗较大, 所以不推荐使用。如果直接一次蒸发温度选择在 135 ℃时, 卤水中镁锂比有较大幅度的下降, 卤水中的锂离子

损失能够控制在相对较低的水平, 对其流动性较差的问题可以考虑通过兑卤等方法解决, 这有待于以后进一步研究。

参考文献:

[1] 高世扬. 青海盐湖锂盐开发与环境[J]. 盐湖研究, 2000 8(1): 17—23
[2] 宋彭生. 盐湖及相关资源开发利用进展(续一)[J]. 盐湖研究. 2000, 8(2): 33—58
[3] 李海民, 杜志刚, 张全有. 卤水资源开发利用技术述评(续完)[J]. 盐湖研究, 2004, 12(1): 62—72, 56
[4] 程波波, 周红艳, 曾德文. 富锂卤水高温蒸发结晶分离镁和锂的方法[J]. 无机盐工业, 2008, 40(8): 38—39, 55
[5] 陈敏恒, 丛德滋, 方图南, 等. 化工原理(上册)[M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 1999 179.

M agnesium Removal from Bittern by Using
Evaporation-Cold Crystallization Method

LIU Guang-jie^{1,2}, LI Hai-min¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: Magnesium removal from bittern which extracted potassium was researched by evaporation-cold crystallization method. The removal rate of magnesium reached 33% at first evaporation temperature of 125 ℃ and bittern remainder had good fluidity. The removal rate of magnesium reached above 74% at first evaporation temperature of 135 ℃, but bittern fluidity decreased and filtration performance was not good. Secondary evaporation was also researched by vaporized bittern at 125 ℃ which not being very effective as expected.

Key words: Bittern; Evaporation; Magnesium removal; Lithium and magnesium separation