

张成卓,成怀刚,李琳琳,等. 基于动态降温结晶工艺的盐湖卤水镁锂分离研究[J]. 盐湖研究, 2023, 31(1): 59–66.

Zhang C, Cheng H, Li L, et al. Study on Separation of Magnesium and Lithium from Salt Lake Brine Based on Dynamic Cooling Crystallization Process [J]. Journal of Salt Lake Research, 2023, 31(1): 59–66. (in Chinese)

DOI:10.12119/j. yhyj. 202301006

基于动态降温结晶工艺的盐湖卤水镁锂分离研究

张成卓¹, 成怀刚^{1,2*}, 李琳琳¹, 薛芳斌¹, 李恩泽¹

(1. 山西大学资源与环境工程研究所, 山西 太原 030006;

2. 青海大学化工学院, 青海 西宁 810016)

摘要:青海盐湖卤水锂资源储量丰富,高镁锂比卤水存在镁锂分离难的问题。基于非平衡动态降温过程中不同盐组分结晶行为存在差异的原理,开展了强制分离高镁锂比卤水的研究,考察了卤水镁锂比、降温速率、流体状态和卤水温度对镁锂分离效果的影响,并分析了结晶过程中镁锂分离的介稳性特点。结果表明,通过非平衡动态降温结晶析出 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,可以实现卤水脱镁和镁锂分离,当降温速率为 $-1.25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、卤水温度在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,镁锂比在 $10:1 \sim 80:1$ 时,镁锂分离因子最高可达到 1.876 ,结晶的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 纯度最高为 99.42% 。非平衡动态降温结晶工艺相较于经典的盐田工艺,最多可将锂损失率从模拟盐田工艺的 38.39% 降至 7.56% 。该工艺为盐湖卤水镁锂分离提供了一条新的思路,也为后续高纯锂盐的制备奠定了基础。

关键词:盐湖卤水;分离;非平衡;动态;结晶

中图分类号:TQ161.11

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2023)01-0059-08

随着锂资源的开发和综合利用,《全国矿产资源规划(2016–2020)》将锂确立为我国24种战略性矿产之一^[1]。我国已探明锂资源量为 $450 \times 10^4\text{ t}$,其中超过80%的锂资源蕴藏在盐湖卤水中^[2],其中相当大的一部分地处青海柴达木盆地盐湖^[3]。青海盐湖卤水大多属于高镁锂比卤水,而镁、锂的化学性质相近,特别是 Mg^{2+} 和 Li^+ 的半径相近,极大地限制了盐湖卤水中镁锂的分离和富集^[4],如何高效地从高镁锂比盐湖卤水中分离镁、锂是亟待解决的瓶颈问题^[5]。

在盐田工艺中可以实现镁锂分离的方法是传统的结晶工艺,也是技术经济性比较成熟的方法之一^[6]。唐发满等^[7]对夏季卤水采用等温蒸发,终点卤水的密度为 1.369 g/mL ,并且终点卤水 Li^+ 质量浓度达到 6.57 g/L ,镁锂比从 47.33 降到 17.7 ,在蒸发得到各阶段矿物的过程中 Li^+ 会伴随着一水硫酸锂析出,最后同样有大量 Li^+ 损失。

为了更好地保留卤水中的锂,代亚萍^[8]采用卤水除硫、多段深度蒸发的方法将硫酸盐型盐湖含锂卤水进行浓缩,并及时对卤水固液分离,发现镁锂比从 24.52 降至 1.64 ,硫酸锂的单程析出率能达到 78.18% 。马迎曦^[9]研究了基于镁锂硫酸盐晶体形态和溶解度差异的镁锂分离工艺,运用矿物学中重介质重选原理,增大卤水中硫酸根浓度,利用溶解度差异分离出镁盐,达到镁锂分离的目的。Wang等^[10]通过等温溶解实验,进一步探讨卤水体系的介稳态机理,拟合出 288 K 下 $\text{MgCl}_2 - \text{LiCl}$ 混合溶液的固—液平衡相图,发现当 LiCl 浓度升高时,最先析出的盐是 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。Zhou等^[11–12]发现在非平衡条件下蒸发结晶过程比平衡相图预期的更复杂,并提出了主要成盐区、极端成盐区、条件成盐区等成盐区概念和成盐区原理。非平衡条件下蒸发结晶可以改变卤水体系中金属离子的析出点,从而可能实现强化分离镁锂的效果,

收稿日期:2021-12-09;修回日期:2022-01-03

基金项目:国家自然科学基金(U20A20149,51874194,21908137);山西省研究生教育创新项目(2021Y139)

作者简介:张成卓(1997–),男,硕士研究生,研究方向盐湖资源综合利用。Email:geminil69@163.com。

通讯作者:成怀刚(1978–),教授,博士生导师,主要从事盐湖资源综合利用方面的研究。Email:chenghg@sxu.edu.cn。

打破盐田操作中蒸发结晶难以分离两种元素的束缚。高姣丽等^[13]通过饱和卤水非平衡动态降温结晶工艺得到了高纯结晶盐的工艺路线,发现在非平衡动态降温结晶时不同元素的析出倾向存在差异,这给两种元素的分离创造了一种新的可能。

基于以上分析,本文针对盐湖老卤中 Mg^{2+} 和 Li^+ 的分离,使用非平衡动态降温结晶工艺对镁锂分离进行了尝试。采用镁锂比 10:1 ~ 80:1 的盐湖卤水为研究对象,研究了工艺操作参数对镁锂分离过程的影响,对卤水高温介稳态向稳态转化的过程进行了机理分析,考察过饱和卤水在非平衡动态降温结晶过程中镁锂的分离效果,并优选出了最适合的镁锂分离工艺条件。

1 实验部分

1.1 材料

实验采用六水氯化镁 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR, 国药化学试剂有限公司)、氯化钠 (NaCl , AR, 国药化学试剂有限公司)、一水氯化锂 ($\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, AR, 国药化学试剂有限公司)、EDTA 稀释液等,实验中均使用 Milli-Q 水(电阻率, $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。模拟卤水为自行配制。

1.2 实验仪器

集热式恒温加热磁力搅拌器, DF-101S, 上海秋佐科学仪器有限公司; 恒温鼓风干燥箱, FCD-3000 SERIALS 型, 上海秋佐科学仪器有限公司; X 射线粉末衍射仪(XRD), D2PAASER, 德国布鲁克有限公司; 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES), ICAP 6300 型, 英国塞墨飞世尔科技(中国)有限公司; 生物显微镜, Nikon Eclipse 50i, 尼康有限公司; 原子吸收分光光度计, TAS-990F, 北京普析通用仪器有限责任公司; 其中原子吸收光谱仪测定结果通过 ICP-OES 仪器进行复证。

1.3 实验方法

非平衡动态降温结晶工艺是通过控制卤水从

高温介稳态向低温稳态转化,使得卤水中金属离子析出点发生改变,从而达到镁锂分离的目的^[13-14]。本文以该工艺为出发点,通过改变卤水降温速率、选择合适的搅拌速率(保证溶液能搅拌均匀但搅拌速度也不能过快,才能使溶液保持在非平衡范围)和调节镁锂比,考察不同因素对镁锂分离效果的影响。

选取长度 4 cm 的转子放在直径 9 cm 的 500 mL 烧杯中,在 50 mL 超纯水中加入用 220 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、15g NaCl 和对应比例的 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 配制溶液,除去底渣后得到上层 MgCl_2 - NaCl 共饱和的模拟老卤。本文实验均在配制的 MgCl_2 - NaCl 共饱和卤水上进行。80 °C 水浴加热 20 min, 分别控制搅拌速率(0 r/min, 30 r/min, 60 r/min)、降温速率(-0.4 °C/min, -0.5 °C/min, -0.625 °C/min, -1.25 °C/min)、镁锂比(10:1, 20:1, 40:1, 60:1, 80:1)等条件进行非平衡动态降温结晶,分别每隔 10 °C 取卤水表层析出晶体和母液进行分析。由于过饱和卤水在 40 °C 以下时溶液呈粘稠状,严重干扰取样分析,且 Li^+ 几乎全部损失,因此本文只分析 40 ~ 80 °C 范围内的析出晶体和母液。其中固相结晶盐用烘箱(55 °C)烘干水分,并用 XRD 对晶体进行物相分析;母液用 ICP-OES 分析其中 Li^+ 含量;样品中 Mg^{2+} 含量用 EDTA 滴定法^[15]测定,通过测得的镁和锂的含量计算卤水降温结晶后的镁锂分离因子(SF)。

非平衡动态降温结晶分离因子定义为降温结晶过程中初始老卤的镁、锂质量浓度之比与降温结晶后母液的镁、锂质量浓度之比的比值。

$$SF = \frac{C_{\text{Mg},s}/C_{\text{Li},s}}{C_{\text{Mg},m}/C_{\text{Li},m}} \quad (1)$$

式(1)中, $C_{\text{Mg},s}$ 、 $C_{\text{Mg},m}$ 分别为初始模拟老卤和母液中 Mg^{2+} 浓度; $C_{\text{Li},s}$ 、 $C_{\text{Li},m}$ 分别为初始模拟老卤和母液中 Li^+ 浓度。当 $SF > 1$, 说明母液的镁锂质量浓度之比低于模拟老卤的质量浓度比,说明降温结晶过程中 Mg^{2+} 被结晶析出,锂离子在溶液中得到保留。SF 值越大,镁锂分离效果越好。

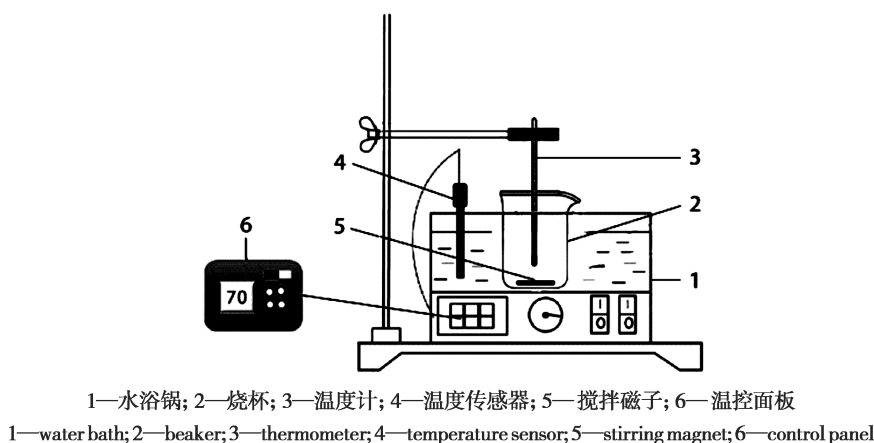


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experiment

2 结果与讨论

2.1 降温速率的影响

在 $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl}$ 共饱和卤水基础上,升温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 后,分别以 $-0.4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $-0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $-0.625\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $-1.25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 对不同镁锂比卤水进行降温结晶,每隔 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 进行一次取样、分析,降温至 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 以下时因为溶液呈粘稠状,因此只选取降温到 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的数据,探讨降温速率对镁锂分离效果的影响,实验结果如图2和图3所示。

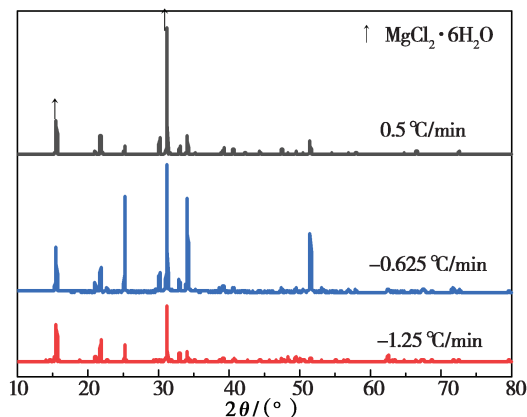


图2 析出固体的XRD谱图

Fig. 2 XRD spectrum of the precipitated solid

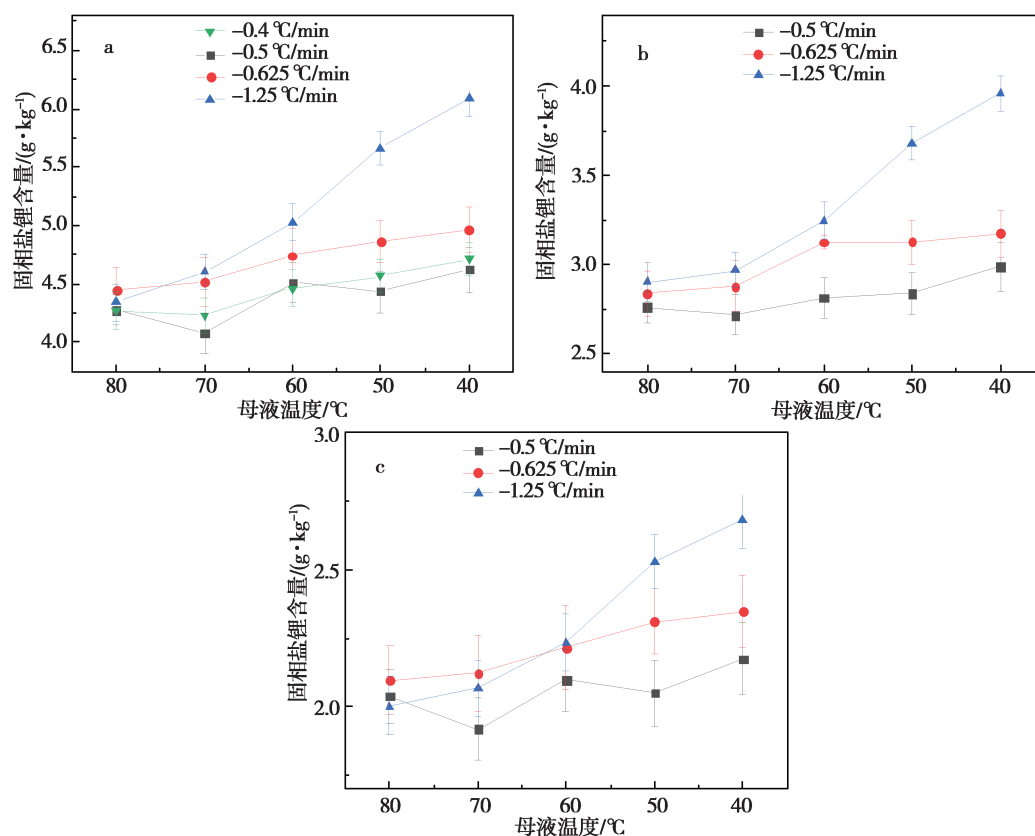
通过图2中XRD图谱的峰形可以看出,析出的晶体为 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,经过EDTA滴定 Mg^{2+} 测得 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 纯度为99%。通过图3可知,降

温速率控制与极限过饱和之间存在紧密的联系,对盐水体系的结晶存在影响,当降温速率为 $-0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,随着 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的大量析出, Li^+ 的析出一直较为平稳;当降温速率为 $-1.25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, Li^+ 在低温段 ($40 \sim 50\text{ }^\circ\text{C}$) 的析出程度较大,且整体 Li^+ 损失比慢速降温要高,说明降温速率越快,卤水中的 Li^+ 越容易析出,且温度越低 Li^+ 损失越高。通过图3a实验结果表明,当降温速率过慢时 ($-0.4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$),固相盐中锂含量变化趋势不大,且部分区间温度如 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的 Li^+ 损失相较于 $-0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温速率略高;当降温速率为 $-0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,在卤水 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时取结晶,测得结晶中 Li^+ 含量最低,为 3.85 g/kg ,此时母液中 Li^+ 的损失最低。

通过对盐酸盐结晶介稳区性质及相平衡进行分析,对上述实验结果做出一定的机理推测。 $\text{MgCl}_2 - \text{LiCl} - \text{NaCl}$ 卤水体系降温结晶过程中,降温速率越快,会导致介稳区宽度越大,因为环境温度变化过快不利于晶体的稳定成核和富集生长,因此生成的晶核小而不均匀,从而在镁锂分离过程中可能会夹带溶液中的 Li^+ ,导致 Li^+ 损失率增加;而降温速率越慢,介稳区宽度越小,溶液在高温段停留时间越久,分子的热运动越充分,使得分子、原子、离子之间相互碰撞成核的几率增大,更易成核,晶体生长更完全^[16],从而较少了对 Li^+ 的夹带。Wang等^[10]的工作表明, $\text{MgCl}_2 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系在 288 K 条件下镁锂比值大于0.30时,只有 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 析出,有一些复盐结晶区

域随着温度的增加而轻微增加,至 348 K 时 $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等复盐消失^[17]。由此,降温速率为 $-0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,降温至 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 镁锂分离的效果最优;而 $-1.25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温速率下, $70\text{ }^\circ\text{C}$ 对应浓度的介稳区变宽,使得已经成核或将要析出

的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均处于介稳态中,溶液中有大量微小且不规则晶粒,生长不完全, Li^+ 易被夹带,此时 Li^+ 的析出情况呈增长趋势。



a) 初始镁锂比 40:1; b) 初始镁锂比 60:1; c) 初始镁锂比 80:1
a) Initial Mg/Li ratio 40:1; b) Initial Mg/Li ratio 60:1; c) Initial Mg/Li ratio 80:1

图3 降温速率对降温结晶过程中固相盐锂含量的影响

Fig. 3 The effect of the cooling rate on the lithium content of the solid salt during the cooling and crystallization process

2.2 流体状态的影响

搅拌会影响卤水的流体力学状态,从而影响卤水的稳态、介稳态等热力学状态,该因素对镁锂分离的影响也值得探讨。为了使溶液保持在非平衡状态,并且能有效结晶分离 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,搅拌速率也不能过大,过大会导致晶核微粒重新溶解到溶液中。将降温速率控制为 $-0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,降温前充分搅拌 20 min,分别以 $0\text{ r}/\text{min}$ 、 $30\text{ r}/\text{min}$ 、 $60\text{ r}/\text{min}$ 进行搅拌降温结晶,考察搅拌对卤水镁锂分离的影响。

从图 4 可见,当搅拌速率为 $60\text{ r}/\text{min}$ 时,整个

温度区间段 ($40\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$) 的 Li^+ 析出含量低于静置降温,并且静置降温结晶时,锂离子的析出一直较为平稳,说明搅拌会对卤水中 Li^+ 的赋存情况造成影响,更容易导致 Li^+ 被富集到上清液中。通过图 4a 可以看出,转速为 $60\text{ r}/\text{min}$ 时,高温段 ($70\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$) 析出 Li^+ 比较少,说明搅拌有利于镁锂分离;当转速为 $30\text{ r}/\text{min}$ 时, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 析出 Li^+ 最多, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 析出 Li^+ 相比其它转速最低。由图 5a 和图 5b 看出,静置降温析出的晶体是大而规则的,搅拌降温的晶体细小且不均匀,说明搅拌会破坏晶体的晶核,导致晶体不易成型。

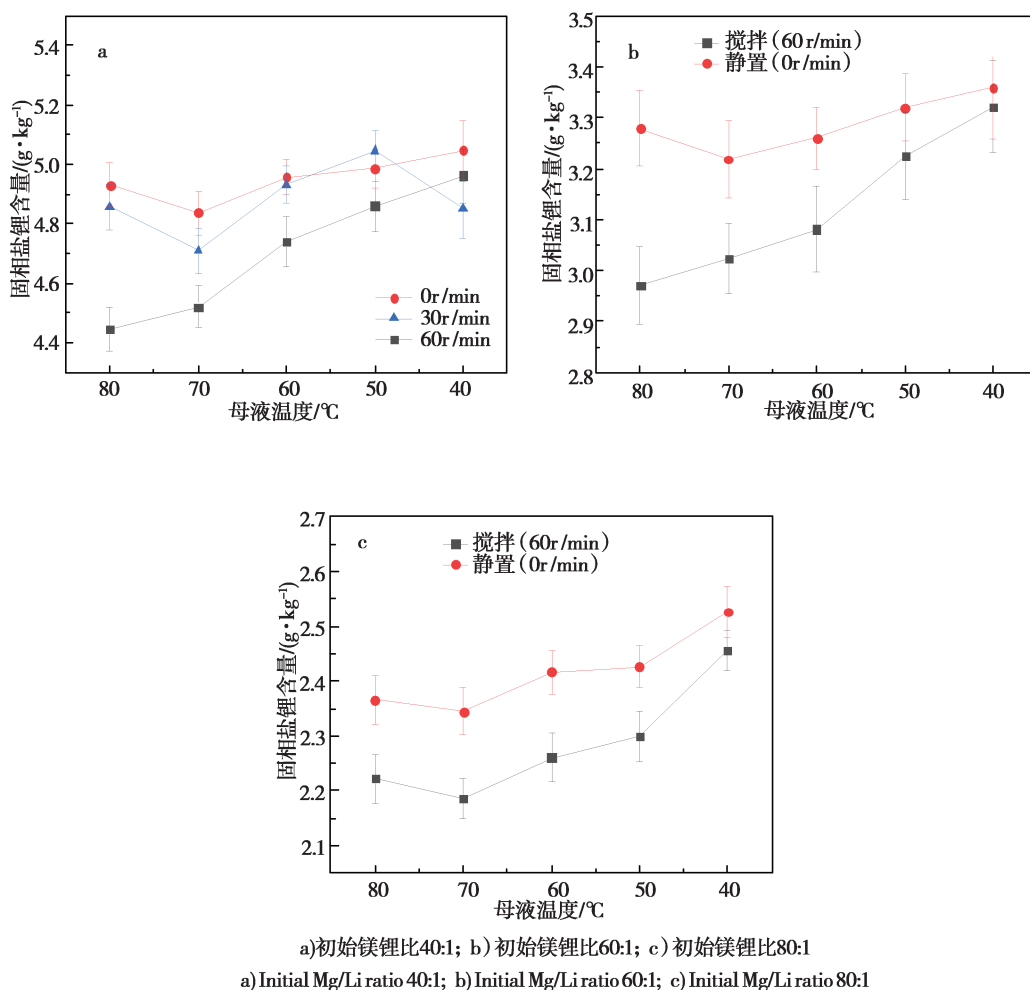


图 4 搅拌对降温结晶过程中固相盐锂含量的影响

Fig. 4 The influence of stirring on the lithium content of the solid salt during the cooling and crystallization process

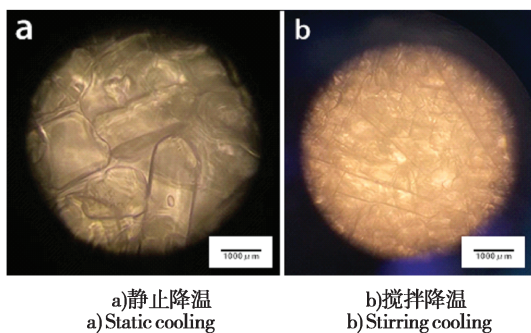


图 5 氯化镁晶体生长受搅拌的影响

Fig. 5 Magnesium chloride crystal growth is affected by stirring

从成核动力学和盐酸盐介稳区性质来看,加入搅拌会改变溶液流体的状态,此时卤水体系在反应容器内的流动性增强,晶体与器壁、晶体与晶体以及晶体与磁子之间的碰撞强度和几率都会增

大,会导致固—液界面能变小,成核速率变大,溶质粒子更容易越过成核能垒嵌入,从而使晶胚更快长大为晶核^[18],加快 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的析出。当转速为 30 r/min 时,50 $^{\circ}\text{C}$ 析出 Li^+ 最多,这是

因为在高温段(60~80℃)低速搅拌(30 r/min)对介稳宽度的影响比溶液自身浓度的影响较大,而到了50℃溶液的过饱和程度对介稳区宽度的影响比低速搅拌(30 r/min)的影响大,低温段溶液过高的过饱和程度使得 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 爆发式析出,形成大量微小晶粒,会夹带更多的 Li^+ ,故而造成50℃ Li^+ 损失高。当搅拌速率为60 r/min时,磁子搅拌会将晶体破坏,生成很多细小且不规则的晶粒,从而使得介稳区宽度变窄^[19],导致 MgCl_2 的溶解度下降;根据盐析作用^[20],此时 LiCl 的析出情况降低,使得卤水中的 Li^+ 得到了更好

的保留,镁锂分离效果更好。

2.3 卤水镁锂比的影响

与国外盐湖相比,我国青海地区盐湖卤水普遍存在高镁锂比的特点,这限制了镁、锂的高效分离。通过调节 Mg^{2+} 和 Li^+ 的比例,研究镁锂比对盐湖卤水镁锂分离效果的影响。不同镁锂比卤水均在降温至70℃时进行取样分析。选用镁锂比为40:1的卤水体系研究卤水不同温度下的分离因子,用盆晒实验代替盐田法提取 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析母液中 Mg^{2+} 、 Li^+ 的变化趋势。

表 1 -0.5℃/min 降温速率、搅拌条件下 $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{LiCl}$ 体系提取 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 试验结果
Table 1 Test results of extraction of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{LiCl}$ system under -0.5℃/min cooling rate and stirring conditions

物 料	母液金属离子质量分数/%		结晶氯化镁纯度/%	锂损失率/%
	Mg^{2+}	Li^+		
模拟卤水	11.25	0.280		
盐田法卤水	4.86	0.173 2	85.25	38.39
80℃母液	10.84	0.256 7	98.85	8.33
70℃母液	9.45	0.267 1	99.42	7.46
60℃母液	7.36	0.254 5	98.37	9.13
50℃母液	5.47	0.252 3	96.91	9.92

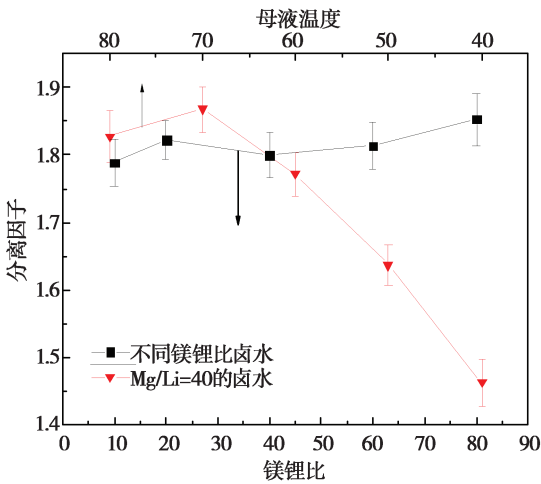


图 6 不同镁锂比和不同温度条件下镁锂的分离因子(SF)
Fig. 6 The separation factor(SF) of magnesium - lithium under different magnesium - lithium ratios and temperature conditions

通过图 6 可以看出在 70℃条件下镁锂的分离因子随着镁锂比的升高而增大,当镁锂比为 80:1 时,分离因子为 1.852,此时镁锂的分离效果最佳。从图 6 还可以看出,镁锂比 10:1 的分离因子和镁锂比为 80:1 的分离因子相差不大,说明卤水中不同镁锂比对镁锂分离效果较其它条件影响较小。因此,该工艺方法可适用于不同镁锂比的盐湖卤水。此外,通过考察不同温度下的分离因子可以发现,当温度为 70℃时,分离因子最大,最大为 1.876,说明降温结晶至该温度时母液中 Li^+ 的损失程度最小。通过表 1 可以看出控制工艺条件能有效降低锂损失,锂损失最低可控制到 7.46%,非平衡动态降温结晶工艺可以实现盐湖卤水中镁锂的高效分离。

导致图 6 分离因子随镁锂比升高而增大的原因在于, $\text{MgCl}_2 - \text{LiCl}$ 在不同镁锂比体系中离子团

簇的缔合趋势不同。本实验通过改变卤水中初始镁锂比,系统地比较了 $\text{MgCl}_2 - \text{LiCl}$ 在不同镁锂比体系中离子团簇的缔合趋势。根据蔡后琴等^[21]的研究发现,在低镁锂比卤水体系中 $\text{Li} - \text{Cl}$ 团簇数量高于 $\text{Mg} - \text{Cl}$,此时 $\text{Li} - \text{Cl}$ 的缔合开始起主导作用, $\text{Li} - \text{Cl}$ 缔合能力较强,强的 $\text{Li} - \text{Cl}$ 缔合能力有利于 LiCl 的成核,使得 LiCl 更易析出,阻碍了 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体的形成与析出^[22]。当卤水镁锂比较高时, $\text{Mg} - \text{Cl}$ 的缔合趋势明显增强,有利于 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的成核结晶,此时 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 更易析出。因此,高镁锂比卤水中 Li^+ 可以相对容易地通过非平衡动态降温结晶法被分离出来。

3 结 论

本文利用非平衡动态变温结晶工艺进行盐湖卤水镁锂分离,探究了不同操作条件下镁锂分离的机制,获得的工艺操作条件可用于在 $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{LiCl}$ 体系中分离镁锂。结果表明,随着降温速率的降低,母液中 Li^+ 损失率随之降低,在降温速率为 $-0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时卤水的镁锂分离效果最好。母液镁锂比在 $10:1 \sim 80:1$ 范围内变化时,镁锂的分离因子范围均在 1.800 左右,说明非平衡动态降温结晶工艺适用于不同镁锂比的盐湖卤水。最优的工艺操作条件为,对卤水进行非平衡动态降温结晶过程中,控制降温速率为 $-0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,固液分离温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$,此时 Li^+ 主要被富集在母液上清液中,结晶提纯到的氯化镁纯度为 99.42% , Li^+ 损失率最低可控制在 7.46% 。采用非平衡动态降温结晶工艺对盐湖卤水进行镁锂分离能够有效降低锂损失,并得到高纯氯化镁,本研究可为盐湖镁锂分离领域的研究提供一定的参考和指导。

参考文献:

- [1] 王登红,吴西顺. 21 世纪的能源金属——锂的奥秘[J]. 国土资源科普与文化,2017,(4):22-27.
- [2] 王珍珍,张福良,胡永达,等. 世界锂资源开发利用形势分析与探讨[J]. 中国矿业,2014,(S1):5.
- [3] 雪晶,胡山鹰. 我国锂工业现状及前景分析[J]. 化工进展,2011,30(4):782-787,801.
- [4] Yu J, Zheng M, Wu Q, *et al.* Extracting lithium from Tibetan Dangxiong Tso Salt Lake of carbonate type by using geothermal salinity-gradient solar pond[J]. Solar Energy, 2015, 115.
- [5] Yu J, Zheng M, Wu Q, *et al.* Extracting lithium from Tibetan Dangxiong Tso Salt Lake of carbonate type by using geothermal salinity-gradient solar pond[J]. Solar Energy, 2015, 115(5): 133-144.
- [6] 郭嘉祥. 盐化工生产中的结晶类型及特点[J]. 化工设计通讯,2020,46(6):181,188.
- [7] 唐发满,邓天龙,桑青山,等. 东台吉乃尔盐湖夏季卤水 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 等温蒸发实验研究[J]. 世界科技研究与发展,2012,34(4):547-550.
- [8] 代亚萍,郭建,唐发满,等. 盐湖老卤深度浓缩及硫酸锂提取工艺研究[J]. 化工矿物与加工,2018,47(5):21-27.
- [9] 马迎曦,裴立. 基于镁锂硫酸盐晶体形态及密度和溶解度差异的镁锂分离工艺:CN103553089A[P]. 2014.
- [10] Wang S, Guo Y, D Li, *et al.* Solid-Liquid Phase Equilibria in the Ternary Systems($\text{LiCl} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$) and ($\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) at 288.15 K [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2015.
- [11] Zhou H, Bao Y, Bai X, *et al.* Salt-forming regions of seawater type solution in the evaporation and fractional crystallization process[J]. Fluid Phase Equilibria, 2014, 362:281-287.
- [12] 周桓,陈亚东,康启宇,等. 基于非平衡态成盐相图实现苦卤资源高效利用(英文)[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2010, 18(4):635-641.
- [13] 高姣丽,李恩泽,康锦,等. 盐湖老卤动态变温分离高纯结晶硫酸镁[J]. 化工学报,2021,72(6):3022-3030.
- [14] Cheng H G, He Y Y, Zhao J, *et al.* Pilot test and cost-based feasibility study of solar-assisted evaporation for direct preparation of high-purity magnesium sulfate hydrates from metastable $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ salt-water system[J]. Hydrometallurgy, 2019, 189:105140.
- [15] 孔令云,李春萍,曾玉梅,等. 滴定溶液对 EDTA 滴定法的影响[J]. 公路,2021,66(8):289-294.
- [16] 任效京. 硫酸盐结晶介稳区性质及相平衡[D]. 乌鲁木齐:新疆大学,2016.
- [17] Mu P T, Tan Q, Yu X D, *et al.* Thermodynamics phase equilibria of the aqueous ternary systems $\text{LiCl} + \text{KCl}(\text{MgCl}_2) + \text{H}_2\text{O}$ at 348 K [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2015, 60(3):574-579.
- [18] 董乃金,董亚萍,彭姣玉,等. NaCl 对 H_3BO_3 溶解度、介稳区宽度及成核动力学的影响[J]. 盐湖研究,2015,23(3):9.
- [19] 崔瑞芝,李武,董亚萍,等. 298 K 四元体系 $\text{LiCl} - \text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 相平衡实验及溶解度计算[J]. 化工学报,2018,69(10):4148-4155.
- [20] 乌志明,邓小川. 盐析作用及其在盐卤分离中应用探讨[J]. 海湖盐与化工,2000,(5):11-14.
- [21] 蔡后琴. 盐水溶液中离子聚合特征与复盐形成机理的理

- 论研究[D]. 长沙:湖南大学,2018.
- [22] Xu J, Yi H B, Li H J, *et al.* Ionic solvation and association in LiCl aqueous solution; a density functional theory, polarised continuum model and molecular dynamics investigation [J]. Molecular Physics, 2014, 112(12): 1710–1723.

Study on Separation of Magnesium and Lithium from Salt Lake Brine Based on Dynamic Cooling Crystallization Process

ZHANG Cheng-zhuo¹, CHENG Huai-gang^{1,2*}, LI Lin-lin¹, XUE Fang-bin¹, LI En-ze¹

(1. *Institute of Resources and Environmental Engineering, Shanxi University, Taiyuan, 030006, China;*

2. *College of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining, 810016, China*)

Abstract: Qinghai salt lake brine with rich lithium resources, and high magnesium-lithium ratio has the problem of difficult separation of magnesium-lithium from the brine. Based on the principle of the difference in crystallization behavior of different salt components during the non-equilibrium dynamic cooling process, this paper carried out a study on the forced separation of brine with a high magnesium-lithium ratio, and investigated the effect of brine magnesium-lithium ratio, cooling rate, fluid state and brine temperature on the separation of magnesium-lithium. The effect and the metastability characteristics of magnesium-lithium separation during the crystallization process were analyzed. The results show that by non-equilibrium dynamic cooling and crystallization to precipitate $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, brine demagnesium and magnesium-lithium separation can be realized. When the cooling rate is $-1.25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, the brine temperature is in the range from $70\text{ }^\circ\text{C}$ to $50\text{ }^\circ\text{C}$, the magnesium-to-lithium ratio is 10:1 to 80:1, the maximum separation factor of magnesium and lithium can reach 1.876, and the maximum purity of crystallized $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is 99.42%. Compared with the classic salt field process, the non-equilibrium dynamic cooling crystallization process can reduce the lithium loss rate from 38.39% of the simulated salt field process to 7.56% at most. This process provides a new idea for the separation of magnesium and lithium from salt lake brine, and also lays a foundation for the subsequent preparation of high-purity lithium salts.

Key words: Salt lake brine; Separation; Non-Equilibrium; Dynamic; Crystallization