

# 西藏盐湖卤水成盐过程自然能的应用

李武<sup>1,2</sup>, 董亚萍<sup>1,3</sup>

1. 中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008
2. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 西宁 810008
3. 青海省盐湖资源综合利用工程技术中心, 西宁 810008

**摘要** 西藏盐湖资源丰富, 绝大多数盐湖分布于交通不便、无工业基础且生态环境极度脆弱的高海拔地区, 而西藏地区社会经济发展和自然状态决定了西藏盐湖的开发应以锂、硼开发为主, 兼顾钾资源的综合利用。本文介绍了中国科学院青海盐湖研究所与相关盐湖企业合作, 研发了西藏查波措硫酸盐型富锂盐湖开发技术、结则茶卡碳酸盐型盐湖和龙木错硫酸盐型盐湖的耦合开发技术, 形成了针对西藏硫酸盐型、硫酸盐-碳酸盐型富硼锂盐湖开发的独特的自然成矿工艺路线。

**关键词** 西藏盐湖; 富硼锂卤水; 自然提锂成盐

中国青藏高原分布有众多盐湖, 其中西藏地区面积大于 1 km<sup>2</sup> 的盐湖有 234 个, 绝大多数集中在藏北地区<sup>[1]</sup>, 仅阿里地区(7 县)就有 100 多个, 该地区盐湖平均海拔 > 4000 m, 最高海拔 > 5100 m, 涵盖了碳酸盐型、硫酸盐型(硫酸钠亚型、硫酸镁亚型)、氯化物型等多种类。硼、锂资源丰富, 硼矿资源总量达数千万 t, 锂资源以 LiCl 计资源量达数千万 t, 是中国硼、锂资源的富集区。但交通、通信等基础设施建设滞后, 物资运输困难, 自然和气候条件恶劣, 生态环境脆弱, 常规能源紧缺, 工业基础薄弱, 给资源的开发带来巨大挑战。

中国利用盐湖卤水资源生产相关化工产品主要集中在青海、新疆、内蒙古和西藏。青海盐湖资源丰富, 盐湖类型以硫酸盐型和氯化物型为主, 工业生产以氯化钾为主, 正逐步实现硼、锂资源综合利用。较成熟的卤水提锂技术有煅烧法、膜分离法、吸附法、萃取法等, 目前存在的问题主要有: 提锂原料卤水中锂的富集、高镁锂比卤水镁锂分离及硼锂分离等问题; 新疆盐湖开发以罗布泊的硫酸盐型盐湖为代表, 主要生产硫酸钾, 另有少量硝酸盐型盐湖生产硝酸盐产品; 内蒙古盐湖以氯化钠和碳酸钠的利用为主; 西藏盐湖除扎布耶利用太阳池技术生产碳酸锂矿物<sup>[2-6]</sup>、部分盐湖采挖硼矿之外, 其他盐湖尚未形成工业化生产<sup>[7-8]</sup>。

西藏盐湖资源丰富, 但大多数盐湖分布于交通不便、无工业基础且生态环境极度脆弱的高海拔地区, 西藏盐湖资源的开发与其他地区盐湖资源开发有很大不同。由于基础条件和资源地对环保要求极度苛刻, 使现在能用于其他地区生

产的工艺都无法采用, 就地取材、充分利用自然能是实现西藏盐湖开发的必然选择。西藏地区社会经济发展和自然状态决定了西藏盐湖的开发应以锂、硼开发为主, 兼顾钾资源的利用。中国科学院青海盐湖研究所充分了解西藏盐湖资源赋存特点, 结合当地自然环境条件, 针对不同类型盐湖进行研发利用, 并与西藏相关企业合作开展了自然能成矿技术的现场实施。

## 1 西藏硫酸盐型盐湖卤水自然成矿技术

查波措盐湖位于西藏阿里地区改则县, 其地表和浅藏卤水水化学类型为氯化物 Cl-Na 型, 其中地表卤水 pH 值 8.08~8.09, 为弱碱性; 矿化度 182.892~185.246 g/L, 属中等矿化度; 总硬度(以 CaCO<sub>3</sub> 计) 14.986~15.387 g/L, 属弱碱较硬卤水; 平均密度为 1.1272 g/mL。浅藏卤水 pH 值 6.69~7.81, 为中性-弱碱性; 矿化度 127.657~305.994 g/L 之间, 属高矿化度; 总硬度(以 CaCO<sub>3</sub> 计) 25.979~32.222 g/L, 属中性-弱碱性极硬卤水; 平均密度为 1.195 g/mL。

查波措盐湖地表卤水总面积约 40.84 km<sup>2</sup>, 卤水体积约为 59.54 × 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>; 卤水中 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 品位为 842.9 mg/L, LiCl 品位为 962.58 mg/L, KCl 品位为 20624.55 mg/L。估算得出查波措地表卤水资源量(332): B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.02 万 t, LiCl 5.73 万 t, KCl 122.79 万 t。

查波措盐湖浅藏卤水共分为 2 层矿体, 其中 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 品位为 1337.38 mg/L, LiCl 品位为 1355.48 mg/L, KCl 品位为

收稿日期: 2016-11-21; 修回日期: 2016-12-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(41472078); 柴达木盐湖化工科学联合基金项目(U1607103)

作者简介: 李武, 研究员, 研究方向为盐湖矿产资源开发, 电子信箱: driverlaoli@163.com

引用格式: 李武, 董亚萍. 西藏盐湖卤水成盐过程自然能的应用[J]. 科技导报, 2017, 35(12): 39-43; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2017.12.005

27186.21 mg/L。浅藏卤水中的孔隙度资源量为(332+333): $B_2O_3$  17.24 万 t, 锂矿 18.44 万 t, 钾盐 351.54 万 t。给水度资源量为(332+333): $B_2O_3$  4.97 万 t, 锂矿 5.31 万 t, 钾盐 101.31 万 t。

查波错盐湖地表+浅藏卤水资源总量(332+333): $B_2O_3$  22.26 万 t,  $LiCl$  24.17 万 t,  $KCl$  474.34 万 t。

根据该资源特点和当地自然环境,本研究组设计了相关工艺流程(图1),形成5项发明专利<sup>[9-13]</sup>,其中的4项已获得授权。通过现场实验,得到各矿品位如下。钾石盐: $KCl$  30%;多水硼镁石矿: $B_2O_3$  28%(接近纯硼矿品位);硫酸锂矿: $Li_2SO_4 \cdot H_2O$  20%~40%(后期可达50%以上,最高可达70%以

上), $B_2O_3$ 收率为80%~90%,锂收率约50%。

该工艺的特点是:1)未额外引入化学原料,完全利用当地温度条件,根据相分离原理分离元素;2)充分利用自然能,例如冬季的冷能,春夏季节的太阳能、风能及雨水等天然资源;3)利用盐湖自产芒硝、水氯镁石、泻利盐等物质的特性,通过冷冻、稀释、蒸发等过程,实现钾矿、硼矿、高品位锂矿的生产;4)生产工艺清洁、环保,既可以应用在完全没有建设化工生产装备条件的地区实现清洁环保、低能耗生产,也可以供外部条件较好的盐湖地区借鉴以实现清洁生产。

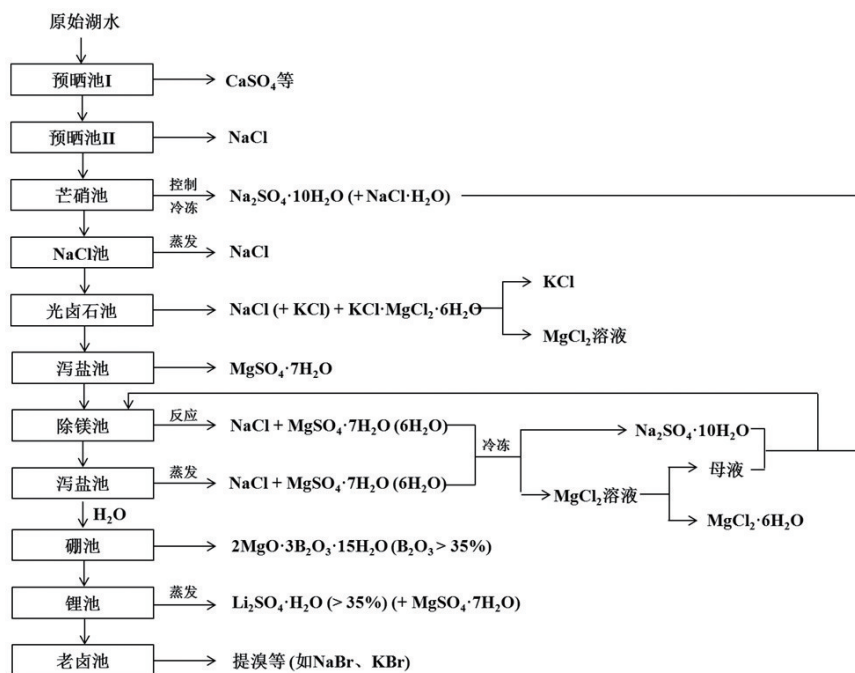


图1 西藏查波错工艺流程

Fig. 1 Flowchart of the exploitation of Cabocuo salt lake in Tibet

## 2 西藏硫酸盐-碳酸盐型富锂盐湖自然成盐技术

结则茶卡海拔高于4600 m,是碳酸盐型盐湖;龙木错海拔则高于5100 m,属硫酸镁亚型盐湖。二者以碳酸锂计的储量约400多万t。碳酸盐型盐湖提锂的最大困难在于锂的富集,由于碳酸锂溶解度较低,锂在富集过程中会以碳酸锂的形式分散析出而损失,因此,将锂富集到较高浓度是困难的;而硫酸盐型盐湖提锂,其最大困难在于镁/锂值较高(镁、锂性质相近,分离困难较大),这也是困扰中国盐湖提锂多年的最关键技术问题(国外盐湖秉性较好,基本不存在高镁/锂比的问题)。由于上述两湖相距仅>70 km,考虑利用硫酸盐型盐湖中的镁与碳酸盐型盐湖中的碳酸根作用,达到降低镁、碳酸根含量的目的,使卤水由碳酸盐型和硫酸盐型转化为氯化物型,以利于锂的富集(氯化物型卤水中锂离子的可富集程度远高于碳酸盐型和硫酸盐型卤水中的富集程度),然后利

用碳酸盐型卤水中获得的碳酸根与高锂卤水作用,获得碳酸锂矿物。通过兑卤法同时解决了龙木错盐湖镁锂分离和结则茶卡盐湖锂富集的问题,常温下制备得到 $Li_2CO_3$ 产品。为此设计了结则茶卡和龙木错的耦合开发工艺技术,工艺流程见图2。

根据图2设计的工艺流程,分别在实验室和现场完成了各个节点的实验,取得了初步的实验结果,在此基础上形成了7项碳酸盐和硫酸盐型卤水联合开发工艺技术发明专利,并全部获得授权<sup>[14-20]</sup>。根据图2的工艺流程,在结则茶卡盐湖现场已完成部分流程的中间试验,获得了相应数据。已经开展并完成的中间试验流程见图3。

在中间试验过程中,得到以下结论。

1)兑卤得到三水碳酸镁品位约75.85%(质量分数),兑卤后卤水继续蒸发可制备得到富锂卤水(8~10 g/L)。

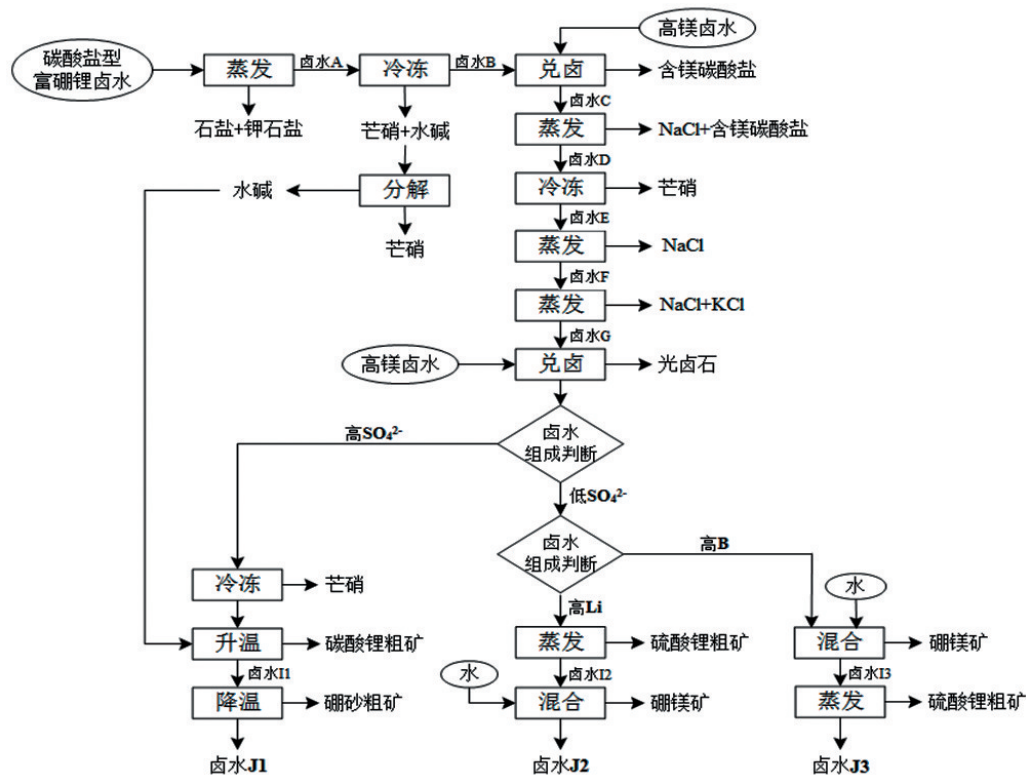


图2 结则茶卡和龙木错的耦合开发工艺流程

Fig. 2 Flowchart of the coupled exploitation of Jiezechaka and Longmucuo salt lakes

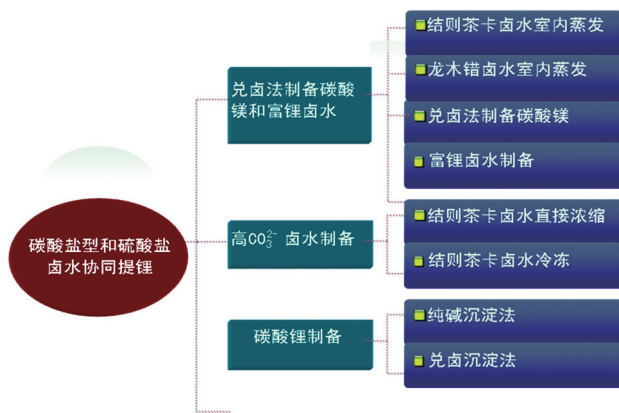


图3 结则茶卡和龙木错协同开发提锂流程

Fig. 3 Flowchart of the lithium collaborative extraction from Jiezechaka and Longmucuo salt lakes

2) 通过直接蒸发和冷冻结则茶卡卤水可以制备得到高CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>卤水,最高可达120 g/L。

3) 以制备得到的富锂卤水和高碳酸根卤水为原料,在常温下(17~20℃)制备得到品位约70%的碳酸锂,锂单次收率大于50%。

在盐田生产过程中通过该工艺的完善,并辅以加热装备,获得品位为90%的碳酸锂矿物,同时在室内将得到的三

水碳酸镁进行处理后获得了MgO含量>99%的高纯氧化镁。

### 3 结论

西藏盐湖具有海拔高,开发难度大,环保要求极高等要求,通过充分利用自然资源和能源,可实现不同卤水资源的高效成矿,同时将这些矿物运出加工,为国民经济服务。

本文重点介绍了西藏查波措硫酸盐型富锂盐湖开发技术和结则茶卡和龙木错的耦合开发技术。西藏查波措硫酸盐型富锂盐湖开发技术的特点是:1) 原始卤水预富集程度控制点的确定;2) 冷冻结晶过程的控制;3) 芒硝回兑降低卤水镁/锂比值;4) 卤水硼的“稀释成盐”;5) 盐田硫酸锂矿的控制结晶。结则茶卡和龙木错的耦合开发技术特点是:1) 通过调控硫酸盐型卤水在盐田蒸发获取高镁卤水;2) 控制碳酸盐型卤水的预浓缩及冷冻结晶过程,获取硝碱混盐;3) 碳酸盐卤水与硫酸盐卤水一兑卤节点控制;4) 混合卤水蒸发浓缩析钾、富硼锂卤水的制备;5) 富硼锂卤水二兑升温析碳酸锂操作;6) 混和卤水析硼操作。

上述利用自然能成盐技术的关键是如何充分利用现场环境条件合理调控卤水的蒸发浓缩过程,人为干预卤水在不同环境条件下的结晶析盐,低成本获取高品质盐田矿,最终实现西藏富硼锂盐湖卤水钾、硼、锂等资源的综合开发。研究目前面临的另一任务是实现碳酸盐型卤水的单独成盐开

发技术,该任务较为艰巨,应以扎布耶巧用自然能提锂作为参考和指导,加速相关研究工作的进展。

### 参考文献(References)

- [1] 郑喜玉, 张明刚, 徐昶, 等. 中国盐湖志[M]. 科学出版社: 北京, 2002.  
Zheng Xiyu, Zhang Minggang, Xu Chang et al. Records of Chinese salt lakes[M]. Beijing: Science Press, 2002
- [2] 王学魁, 孙之南, 卞贞, 等. 西藏扎布耶盐湖太阳池的建造与运行试验[J]. 太阳能学报, 2010, 31(2): 163-167.  
Wang Xuekui, Sun Zhinan, Nie Zhen, et al. Construction and operation test of solar pond in Jabu Saline Lake, Tibet[J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2010, 31(2):163-167.
- [3] 赵元艺, 郑绵平, 卜令忠, 等. 碳酸盐型盐湖卤水锂盐提取盐田工艺研究[J]. 海湖盐与化工, 2005, 34(2): 1-6.  
Zhao Yuanyi, Zheng Mianping, Bu Lingzhong, et al. Study on extraction process of lithium salt from carbonate type saline lake brine Sea-Lake [J]. Salt and Chemical Industry, 2005, 34(2): 1-6.
- [4] 郑绵平, 卜令忠, 邓月金, 等. 利用太阳池从碳酸盐型卤水中结晶析出碳酸锂的方法: ZL02129355.4 [P]. 2002-09-04.  
Zheng Mianping, Bu Lingzhong, Deng Yuejin, et al. Method of lithium carbonate crystallization from carbonate-type saline lake by solar pond: ZL02129355.4[P]. 2002-09-04.
- [5] 郑绵平, 卜令忠, 余疆江, 等. 从碳酸盐型卤水中提取碳酸锂的方法: 201210031264.4[P]. 2012-02-13.  
Zheng Mianping, Bu Lingzhong, Yu Jiangjiang, et al. Method of extracting lithium carbonate from carbonate-type saline lakes: 201210031264.4[P]. 2012-02-13.
- [6] 郑绵平, 卜令忠, 余疆江, 等. 从碳酸盐型卤水中提取碳酸锂的方法: 201210339965.4[P]. 2012-09-13.  
Zheng Mianping, Bu Lingzhong, Yu Jiangjiang, et al. Method of extracting lithium carbonate from carbonate-type saline lakes: 201210339965.4[P]. 2012-09-13.
- [7] 余疆江. 热水太阳池在西藏当雄错盐湖卤水提锂中的应用研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2013.  
Yu Jiangjiang. Application study of hot solar pond in lithium extraction from Damxung Co salt lake of Tibet[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2013.
- [8] 肖树阳. 盐湖卤水利用太阳池升温试验研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2013.  
Xiao Shuyang. Experimental study of brine heating-up with solar pond [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2013.
- [9] 李武, 董亚萍, 乔弘志, 等. 从硫酸盐型盐湖卤水中富集硼锂元素的方法: ZL201310125330.9[P]. 2013-04-11.  
Li Wu, Dong Yaping, Qiao Hongzhi, et al. Method of concentrating boron and lithium elements from sulfate-type saline lakes: ZL201310125330.9[P]. 2013-04-11.
- [10] 李武, 董亚萍, 乔弘志, 等. 利用高原硫酸盐型盐湖卤水制备锂盐矿的方法: ZL201310128794.5[P]. 2013-04-11.  
Li Wu, Dong Yaping, Qiao Hongzhi, et al. Method of producing lithium salt minerals from plateau sulfate-type saline lakes: ZL201310128794.5[P]. 2013-04-11.
- [11] 李武, 董亚萍, 乔弘志, 等. 利用高原硫酸盐型盐湖卤水制备单一形式钾盐矿的方法: ZL201310128794.5[P]. 2013-04-11.  
Li Wu, Dong Yaping, Qiao Hongzhi, et al. Method of producing potassium salt in the single form from plateau sulfate-type saline lakes: ZL201310128794.5[P]. 2013-04-11.
- [12] 李武, 董亚萍, 乔弘志, 等. 利用高原硫酸盐型盐湖卤水制备硼矿的方法: 201310125115.9[P]. 2013-04-11.  
Li Wu, Dong Yaping, Qiao Hongzhi, et al. Method of producing boron minerals from plateau sulfate-type saline lakes: 201310125115.9[P]. 2013-04-11.
- [13] 李武, 董亚萍, 乔弘志, 等. 采用自然能富集分离硫酸盐型盐湖卤水中有益元素的方法: ZL201310124971.2[P]. 2013-04-11.  
Li Wu, Dong Yaping, Qiao Hongzhi, et al. Method of separating useful elements from sulfate-type saline lakes using natural energy: ZL201310124971.2[P]. 2013-04-11.
- [14] 董亚萍, 李武, 乔弘志, 等. 利用自然能从混合卤水中制备钾石盐矿的方法: ZL201310573838.5[P]. 2013-11-15.  
Dong Yaping, Li Wu, Qiao Hongzhi, et al. Method of producing sylvinitite from mixing brines using natural energy: ZL201310573838.5[P]. 2013-11-15.
- [15] 董亚萍, 李武, 乔弘志, 等. 利用自然能从混合卤水中制备光卤石矿的方法: ZL201310572237.2[P]. 2013-11-15.  
Dong Yaping, Li Wu, Qiao Hongzhi, et al. Method of producing carnallitite from mixing brines using natural energy: ZL201310572237.2 [P]. 2013-11-15.
- [16] 董亚萍, 李武, 乔弘志, 等. 利用自然能从混合卤水中制备硼矿的方法方法: ZL201310571632.9[P]. 2013-11-15.  
Dong Yaping, Li Wu, Qiao Hongzhi, et al. Method of producing boron minerals from mixing brines using natural energy: ZL201310571632.9 [P]. 2013-11-15.
- [17] 董亚萍, 李武, 乔弘志, 等. 利用自然能从混合卤水中制备硫酸锂盐矿的方法: ZL201310573923.1[P]. 2013-11-15.  
Dong Yaping, Li Wu, Qiao Hongzhi, et al. Method of producing lithium sulfate salts from mixing brines using natural energy: ZL201310573923.1[P]. 2013-11-15.
- [18] 董亚萍, 李武, 乔弘志, 等. 利用自然能从混合卤水中提取 Mg、K、B、Li 的方法: ZL201310572377.X[P]. 2013-11-15.  
Dong Yaping, Li Wu, Qiao Hongzhi, et al. Method of extracting Mg、K、B、Li from mixing brines using natural energy: ZL201310572377.X [P]. 2013-11-15.
- [19] 董亚萍, 李武, 乔弘志, 等. 利用自然能从混合卤水中提取 Mg、K、B、Li 的方法: ZL201310572330.3[P]. 2013-11-15.  
Dong Yaping, Li Wu, Qiao Hongzhi, et al. Method of extracting Mg, K, B, Li from mixing brines using natural energy: ZL201310572330.3[P]. 2013-11-15.
- [20] 董亚萍, 李武, 乔弘志, 等. 利用自然能从混合卤水中制备锂硼盐矿的方法: ZL201310573972.5[P]. 2013-11-15.  
Dong Yaping, Li Wu, Qiao Hongzhi, et al. Method of producing lithium and boron minerals from mixing brines using natural energy: ZL201310573972.5[P]. 2013-11-15.

## Application of natural energy in salt precipitation from Tibetan salt lakes

LI Wu<sup>1,2</sup>, DONG Yaping<sup>1,3</sup>

1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China
2. Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining 810008, China
3. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources, Xining 810008, China

**Abstract** Salt lakes are well developed in Tibet, most of which are located in high altitude regions, where the transportation is inconvenient, the local ecological environment is fragile and without an industrial base. Based on the social and economic development level and the poor natural conditions in Tibet, the lithium and boron utilization should be considered a priority in the salt lake exploitation after combining the utilization of the potassium resource. In this paper, our cooperation experiment and field work with companies are reviewed, including the development of the lithium extraction technology from the sulfate-type salt lake of Cabocuo, and the coupled exploitation technology of Jiezechaka (carbonate-type) salt lake and Longmucuo salt lake (sulfate-type). And finally, the unique natural salt precipitation routing is suggested both for the sulfate-type salt lakes and the sulfate-carbonate type salt lakes.

**Keywords** salt lakes in Tibet; boron-rich and lithium-rich brine; lithium salt precipitation with natural energy

(编辑 王志敏)