

碳酸锂及钙镁杂质在扎布耶混盐碳化过程中的行为^{*}

杨卉^{1,2}

(1. 中国地质大学材料与化学工程学院, 武汉, 430074; 2. 郑州矿产综合利用研究所, 郑州, 450006)

摘要:对西藏扎布耶混盐中的碳酸锂及其所含的钙镁碳酸盐在碳酸化过程中的行为进行了探讨, 考察了碳化过程中碳化时间、碳化温度对碳酸锂溶解度的影响, 该研究所得结论对通过碳化方法提纯碳酸锂有指导意义。

关键词:扎布耶混盐; 碳酸锂; 钙镁碳酸盐; 碳化法提纯

中图分类号:TF826.3; TQ131.1⁺1 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2005)03-0040-03

Behaviors of Lithium Carbonate and Ca, Mg Contained in the Mixture Salts from Zabuye Saline During Carbonation Process

YANG Hui-peng

(Faculty of Material Science and Chemical Engineering, CUG, Wuhan 430074, China)

Abstract: The behaviors of lithium carbonate, calcium carbonate and magnesium carbonate contained in the mixture salts from Zabuye Saline in Tibet during carbonation process was discussed. The influences of carbonating time and carbonating temperature on solubility of lithium carbonate were explored. The conclusion of the study contributed to purification of lithium carbonate by carbonating.

Key words: mixture salts from Zabuye Saline; lithium carbonate; calcium carbonate and magnesium carbonate; purification by carbonating

锂是元素周期表中最轻的金属, 在所有的金属中, 金属锂的离子半径最小, 标准电势最负, 同时锂是比重最小的金属, 具有极强的电化学活性, 其金属和化合物被广泛应用于玻璃、陶瓷、炼铝、有机化工、航空航天、核聚变等行业及领域。锂铝合金高强、质轻, 是航空航天及火箭的良好材质; 在炼铝中加入锂可降低能耗, 提高产出率; 在玻璃和陶瓷中加入锂, 可降低熔融温度, 改善物性。锂电池具有电池电压高, 比能量高等优点, 比普通电池高4~30倍的储能比并具有良好的使用性能, 很早就被用来作为鱼雷、潜艇、宇宙飞行器的推进动力; 近些年锂电池来被广

泛用于手机、电脑等家电领域, 锂电池驱动汽车的研制也屡见不鲜, 有的已进入实用阶段。21世纪, 随着对清洁能源需求的高涨和盐湖廉价锂盐的生产, 锂能源将可能深刻地影响人类的生活, 因而锂被称作“21世纪的能源新贵”。

目前世界上绝大多数锂生产国家都已实现或正在实现由矿石提锂向卤水提锂的转变, 我国在西藏扎布耶盐湖卤水盐田法提锂研究方面获得巨大成功, 目前, 已开始工业规模从盐湖卤水中提取粗碳酸锂。

碳酸锂是最基本、最重要的锂盐之一, 其用途十

* 收稿日期: 2005-02-25

基金项目: 国家科技进步二等奖(2003-J-210-2-03-R03)

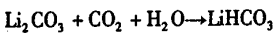
作者简介: 杨卉(1962-), 男, 河南孟州市人, 研究员, 工程硕士, 长期从事矿物加工处理研究工作。

分广阔。目前,作为锂离子电池的正极材料和电解质使用的高纯碳酸锂也越来越受到人们的重视。不同纯度的高纯碳酸锂主要应用于下列方面:(1)电子行业。以前较多用作制取单晶体的原料,彩色荧光粉的原料,近年来在锂电池行业中有较大的应用前景。(2)高纯试剂。(3)有机合成。(4)由于它对某些精神病疗效显著,可用作药物,还用于添加在维生素、抗生素中。(5)特殊玻璃的添加剂。(6)食品保存和人造矿泉水添加剂。

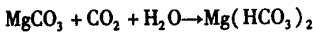
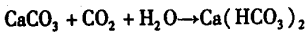
目前市场对碳酸锂产品的质量要求越来越高,碳酸锂产品的制取工艺也在不断进步和完善。碳化法就是提纯碳酸锂的一种有效方法,但前人对碳酸锂及其钙镁杂质在碳化过程中的行为研究得较少,本文对这一有现实意义的研究课题进行了探讨,这一研究不仅有助于解决西藏扎布耶盐湖粗碳酸锂的提纯问题,而且对使用工业碳酸锂生产高纯碳酸锂也有一定的指导意义。

1 试验原理

碳酸锂(Li₂CO₃)为无色粉末或单斜晶系结晶,比重2.11(17.5℃),熔点618℃,沸点1200℃,分子量73.89,不溶于酒精、丙酮、甲基酮及乙酸乙酯等有机物,在水中溶解度为:0℃时1.54,20℃时1.33。在水和二氧化碳存在时,碳酸锂会发生以下溶解反应:



同时钙镁碳酸盐杂质也会发生同样的反应:



由于钙镁与锂的化学性质差异,以及钙镁碳酸盐的结晶形态对其参加上述反应的影响,它们参加上述反应的能力要比锂参加上述反应的能力弱,通过这一反应过程,大部分钙镁碳酸盐与其它不溶杂质可以一起过滤除去,从而达到提纯碳酸锂的目的。

2 粗碳酸锂碳化浸出工艺试验研究

2.1 试验原料

试验原料来自西藏扎布耶湖的粗碳酸锂,其化学成分见表1。

表1 扎布耶湖的粗碳酸锂化学成分(%)

元素	Li	K	Na	Ca	Mg
含量	16.70	0.16	0.30	0.89	0.37
元素	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Fe ₂ O ₃	CO ₃ ²⁻	其它
含量	0.052	0.057	0.18	75.47	5.82

2.2 试验装置

反应器:自制Φ60×600 mm 碳化反应器;流量计(LZB—4);二氧化碳气体钢瓶;减压阀等。

2.3 碳化浸出时间与浸出率关系研究

试验目的:通过考查碳化反应条件下,浸出时间与碳酸氢锂浓度的关系,确定水为溶剂时二氧化碳浸出碳酸锂的能力。并考查钙、镁在碳化过程中的行为。

试验固定条件:试验温度11℃,CO₂流量40 L/h,粗碳酸锂80 g,蒸馏水800 ml。浸出时间试验结果见表2、3。

表2 不同浸出时间Li浸出时间试验结果

时间(h)	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0
浸出渣重量(g)	36.00	33.64	32.38	30.64	29.70
浸出渣Li含量(%)	15.53	15.35	15.22	15.08	15.01
浸出液体积(L)	0.825	0.818	0.815	0.820	0.838
浸出液Li含量(g/L)	9.56	10.16	10.40	10.70	10.70
渣计Li浸出率(%)	58.15	61.35	63.11	65.42	66.63
每l溶液Li ₂ CO ₃ 溶出量(g)	52.64	55.47	56.57	58.56	59.92
渣中Li分布率(%)	41.85	38.65	36.89	34.58	33.37
液中Li分布率(%)	59.03	62.21	63.44	65.67	67.11
Li总分布率(%)	100.88	100.86	100.33	100.25	100.48

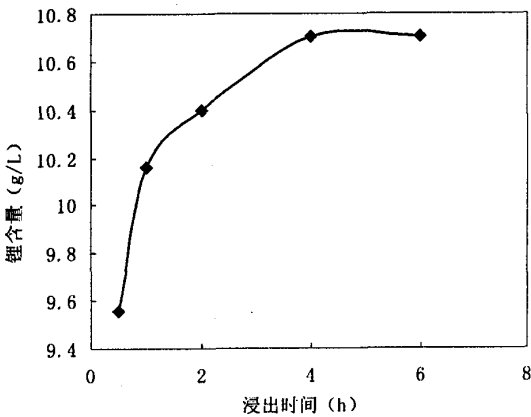


图1 浸出时间与液中锂含量关系曲线

表3 不同浸出时间 Ca、Mg 分布率

时间(h)	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0
浸出渣 Ca 含量(%)	1.97	2.07	2.25	2.32	2.44
浸出渣 Ca 分布率(%)	99.61	97.80	102.32	99.84	101.78
浸出液 Ca 含量(mg/L)	26.80	17.86	19.66	21.44	14.30
浸出液 Ca 分布率(%)	3.11	2.05	2.25	2.47	1.68
Ca 总分布率(%)	102.77	99.85	104.57	102.31	103.46
浸出渣 Mg 含量(%)	0.71	0.74	0.81	0.81	0.85
浸出渣 Mg 分布率(%)	86.35	84.10	88.61	83.85	85.29
浸出液 Mg 含量(mg/L)	42.20	45.22	49.74	54.28	54.28
浸出液 Mg 分布率(%)	11.76	12.50	13.70	15.04	15.37
Mg 总分布率(%)	98.11	96.60	102.31	98.89	100.66

2.4 碳化浸出温度与碳酸锂浸出率关系研究

试验目的:反应温度是影响碳化反应的主要因素,通过研究确定温度对碳酸锂碳化过程的影响大小。

试验条件:CO₂ 流量 40 L/h;粗碳酸锂 80 g;蒸馏水 800 ml。试验结果见表 4。

表4 碳化浸出温度试验结果

浸出温度(℃)	浸出液体积(ml)	浸出液 Li 含量(g/L)	LiCO ₃ 溶出量(g/L)	浸出液锂分布率(%)
11.0	815	9.58	50.10	58.44
19.5	820	8.92	47.49	54.93
28.5	815	7.84	41.74	47.83

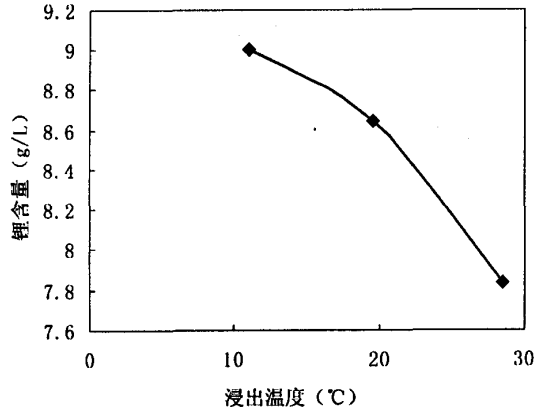


图2 浸出温度与锂含量关系曲线

3 试验结果分析

(1)随反应时间的延长,浸出液中的锂浓度不断提高,反应 4 h 后,溶液中的锂浓度已不随反应时间的延长而增加,碳酸氢锂达到了其饱和溶解度。

(2)浸出液中的钙、镁含量并不随浸出时间的增加而显著增加,尽管钙、镁远未达到在其碳酸氢盐的饱和浓度,二氧化碳浸出时间的延长没有增加浸出液中的钙含量,而镁含量略有增加。进入浸渣中的钙占总钙比例的 97% 左右,进入浸渣中的镁占总镁比例的 85% 左右。碳化过程可以使该样品中的钙镁有效分离出来。

(3)由表 2、图 1 可以看出,随着浸出时间的延长,溶液中的锂浓度逐渐增加,但反应 1 h 后再延长时间,溶液中的锂浓度增加趋缓,在上述条件下 1 h 的反应时间既能保证浸出液中有较高的锂浓度,又能使二氧化碳得到充分利用,并提高设备利用率,故可初步确定碳化反应时间为 1 h。

(4)由表 4、图 2 试验结果可以看出:碳化反应温度高不利于反应的进行,而有利于其逆反应的进行,因此碳化反应尽量控制低温操作,最好控制在 20℃ 以下,以保证碳化液锂浓度,从而提高设备利用率。

参考文献:

[1] ЮИ 奥斯特罗什科. 锂的化学与工艺学[M]. 北京:中国工业出版社,1965.

[2] 编辑委员会. 锂和锂的化合物. 化工百科全书(第十卷)[M]. 北京:化学工业出版社,1996. 303-321.

[3] 李明慧,郑绵平. 锂资源的分布及其开发利用[J]. 科技导报,2003,(12):39-41.

[4] Industrial Minerals Group. Lithium minerals[J]. Industrial Minerals. 2003,(4):51-52.

[5] 李铭谦. 国外锂铷工业[M]. 北京:中国工业出版社,1965.