

从西藏扎仓茶卡Ⅱ湖提取 Li_2CO_3 的简化工艺

胡季平 陈德玲

(甘肃省科学院自然能源研究所, 兰州 730000)

提要 藏北高原恶劣的自然地理条件使扎仓茶卡珍贵的锂资源的开发极为困难, 必须采用尽可能简化的提取工艺才能降低成本。本文提出一种经 CaO 、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 Na_2CO_3 三步沉淀得到粗 Li_2CO_3 的简化工艺, 其产品纯度可达85.62%, 总回收率约20%, 卤旦回收率约为76%。

关键词 扎仓茶卡 沉淀 Li_2CO_3 盐湖资源

1 前 言

西藏盐湖锂资源之丰富, 举世罕见。以富含锂硼闻名的扎仓茶卡位于藏北高原阿里地区革吉县境内, 处于别若则—恰果断陷盆地西部, 由三个湖组成: I、II湖已半干涸, III湖尚有湖表卤水。湖区东西长约30km, 南北宽10~15km, 总面积约130km²[1]。

由于晚更新世以来的地壳变动, 青藏高原急剧隆起, 气候由温湿转为持续干旱, 引起了湖水的强烈蒸发, 湖盆收缩, 使来自地下的锂硼元素富集。锂浓度比海水高2500~4000倍[1], 储量数以万吨计, 其经济价值极为可观。

阿里地区自然条件十分恶劣, 扎仓茶卡湖面海拔4400m, 气候干寒, 日照充足。年日照时数达3100~3500h, 年蒸发量比降水量大23倍, 无无霜期, 每年大风120天。湖边地势开阔而平坦, 有利于建盐田提锂。

这里没有煤、石油、电力等常规能源, 但每年的太阳能总辐射值高达 $778.3 \times 10^3 \text{J}/\text{cm}^2$, 部分地弥补了能源之不足①。

湖区人烟稀少, 缺乏淡水, 基本属无人区, 一切生产及生活资料均需从内地调进; 虽有简易公路, 但距最近的新疆叶城尚有1300km, 吨公里运费比内地高一倍左右。每年11月前后大雪封山, 翌年4月才能通车, 生产期只有半年。空气含氧量比海面低42%, 受高山反应的影响, 人的工作效率一般也只有内地的一半。

由于上述原因, 采用常规生产方式, 建设精细化工厂就地开发锂资源是行不通的, 那样成本会高于产品价值几倍至几十倍。笔者认为, 较为可行的方案是: 建筑盐池, 利用丰富的太阳能浓缩卤水; 采用最简单的工艺、最便宜的原料、最简单的设备、消耗最少的电力和淡水, 在半年生产期之内, 得到品位尽可能高的粗锂盐运至内地提纯。食盐、芒硝、硼砂及镁盐等副

① 阿里地区经济研究室编。西藏阿里地区经济社会发展研究, 1987。

收稿日期: 1993年5月29日; 接受日期: 1993年8月10日。

作者简介: 胡季平, 1945年生, 1969年兰州大学化学系毕业, 助理研究员。主要从事太阳能材料研究, 国内外发表论文近30篇。

产品的生产暂不考虑,因其生产成本过高,远远超过其商品价格。

在锂盐的生产中,每减少一步工序都有重大的经济意义,这正是本文研究简化提锂工艺之目的。

2 浓缩实验

2.1 样品来源

在扎仓茶卡Ⅰ湖北岸采水样共 150kg。湖中锂元素的分布特点是:南岸浓度较高,北岸因受泉水影响浓度较低;湖水含锂量为 94~2180ppm;在距南岸 2km 处有一个锂高峰区^[2]。因设备所限,未能深入湖中,所采水样含锂仅 162ppm,相当于湖水平均浓度的 1/4。

2.2 湖水的类型及成分

中国科学院地质所与盐湖所的专家曾多次考察扎仓茶卡,认为Ⅰ湖水属硫酸钠镁亚型,pH 为 7~8,矿化度 296.5g/L,其主要化学成分平均值如表 1 所示^[3]。

表 1 湖水主要成分平均值

单位:g/L

Tab. 1 Mean values of main elements in Zhachang Caka, Lake I

离子	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	B ₂ O ₃
含量	0.63	70.8	12.9	9.95	0.27	151.04	42.05	0.1	0.3	1.87

此外尚有 Rb、Cs、Br、P、F、U、Th、Sr、As、Si 等多种微量元素。

2.3 浓缩实验

实验结果见图 1 中的曲线 1,曲线 2 为阿里计委所采的含锂量 1953ppm 的Ⅰ湖水样。图 1 还表明所采水样含锂量虽低,但不影响实验的最后结果,它和含锂量高的湖水一样,可浓缩到相当高的浓度(超过 9000ppm),在该浓度下它的体积少于原体积的 5%。

锂含量介于上述二者之间的水样,将落在曲线 1 和曲线 2 间的面积之内。

当采用煮沸浓缩和加热浓缩(70℃)两种浓缩方式时,锂浓度变化曲线彼此非常接近,说明沸腾时雾沫携带造成的锂损失很小。为了节省实验时间,本实验采用煮沸浓缩法。

2.4 锂浓度的测试

实验时以微量取样器抽取 0.1mL 溶液,在 10mL 容量瓶中稀释 100 倍,用 ICPQ-100 型等离子光谱测试仪(日本岛津公司出品)^①,测出锂含量,乘以 100,换算出溶液锂浓度。因取量甚微,在浓缩过程中可连续取样而不影响实验的准确性。

3 提锂工艺的简化

3.1 产品形式的选择

LiCl 是已知盐类中最易潮解的,这种特性给贮存带来诸多不便,与 NaCl 不同,不宜作

① 由甘肃省科委测试中心测试。

为最终产品。

锂盐溶解度较好,常见锂盐中 LiF 、 Li_3PO_4 、 Li_2SO_3 、 Li_2CO_3 溶解度较小;四种阴离子以 CO_3^{2-} 最为便宜易得,所以选用 Li_2CO_3 为最终产品。

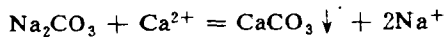
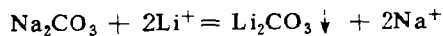
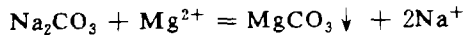
3.2 湖水成分特点

湖水中含有大量 Mg^{2+} 及部分 Ca^{2+} , 因为 Mg^{2+} 与 Li^+ 性质相近,所以除镁是提锂的关键;其次湖水中含有大量的 Cl^- 和 SO_4^{2-} , 但 CO_3^{2-} 很少,不致在浓缩时就析出 Li_2CO_3 ,对提锂很有利。

3.3 提锂工艺的简化

盐湖是含有几十种离子的复杂体系。为简化提锂工艺,我们由简到繁,逐步地进行了探讨和实验。

3.3.1 一步沉淀提锂 沉淀剂选用 Na_2CO_3 。以 4 种不同浓度的 Na_2CO_3 溶液对 6 种不同浓度 (1800~7000ppm) 的锂溶缩液直接进行沉淀,反应式为:



这样得到的粗锂盐含有大量 MgCO_3 和部分 CaCO_3 ,品位均低于 12%,产值不抵运费。

实验说明为提高品位,提锂前应除镁。

3.3.2 二步沉淀提锂 对水样加石灰处理后,将镁除去(原理后面讨论),然后浓缩至锂浓度 9000ppm 以上后,加入沉淀剂 Na_2CO_3 ,以沉淀 Li_2CO_3 。实验步骤为:

取 10mL 除镁后的浓缩液(含锂 9252ppm,含钙 3717ppm),逐渐滴入 10mL 18.2% 的 Na_2CO_3 溶液。每加 2mL 取一次样,溶液中 Li^+ 及 Ca^{2+} 浓度变化见图 2。

图 2 表明,在去除镁后的卤液加入 CO_3^{2-} 时, Li^+ 和 Ca^{2+} 浓度一起下降。在滴入 6mL Na_2CO_3 溶液后, Li^+ 浓度降至 1000ppm 左右, Ca^{2+} 浓度降至 160ppm 左右时不再下降。

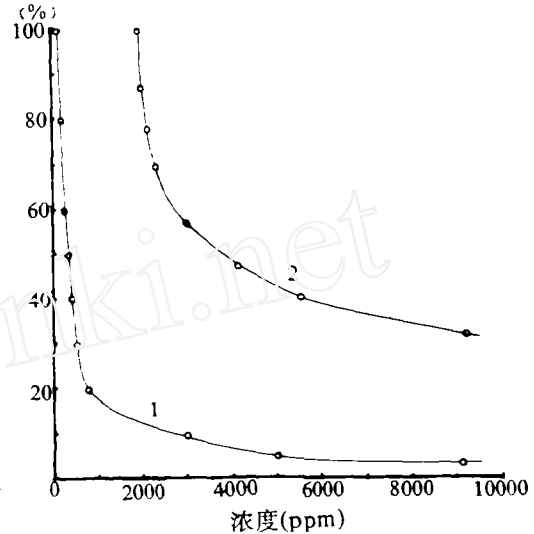


图 1 锂浓度随体积的变化

Fig. 1 The change of Li^+ concentration with volume

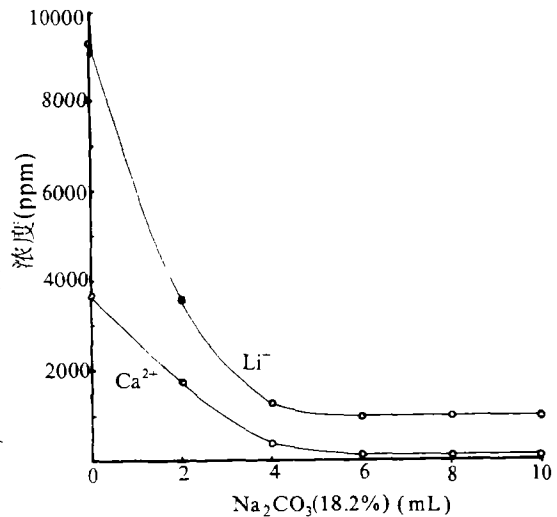


图 2 加入 Na_2CO_3 时 Li^+ 和 Ca^{2+} 浓度的变化

Fig. 2 The change of Li^+ and Ca^{2+} concentration when adding Na_2CO_3

实验说明, Li_2CO_3 和 CaCO_3 在这种条件下会同时析出, 为提高锂盐品位, 沉锂前应除钙。同时, 因 Li_2CO_3 仍有一定的溶解性(在 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 时溶解度为 $0.72 \sim 1.54$), 锂浓度低于 1000ppm 时不析出 Li_2CO_3 , 因此应采用较高浓度卤水沉锂, 并尽量少洗涤粗锂盐以减少溶解损失。洗涤液及提锂后的母液均应回收。

不同锂浓度卤液以二步沉淀取得的锂盐纯度介于 $43 \sim 77\%$ 之间。锂盐品位 77.37% 时的锂总回收率 21.7% , 卤旦回收率 51.4% 。结果仍不理想。

4 三步沉淀简化提锂工艺及原理

根据上述实验结果, 本文提出一种除镁、除钙、沉锂的三步沉淀简化提锂工艺(图 3)。

4.1 工艺流程及原理

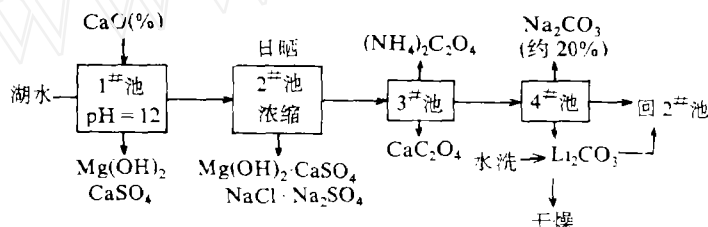
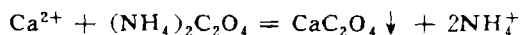


图 3 三步沉淀简化提锂工艺流程示意图

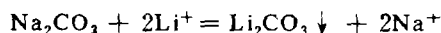
Fig. 3 Flow diagram of simplified three-stage-precipitation technique for extracting Li_2CO_3

除镁是提锂的主要问题。首先在 1[#]池引入湖水, 投入总量 1% 的生石灰, 它稍溶于水, 水解后产生碱性。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶解度极小, 在 18°C 时只有 0.0009 , 当溶液 pH 值为 12 时, Mg^{2+} 已沉淀得相当完全。水中 Ca^{2+} 浓度上升, 因存在大量 SO_4^{2-} , 也可沉淀出部分 CaSO_4 (溶解度 0.24)。采用石灰除镁比用 NaOH 、 KOH 价格低得多。

当这些沉淀、溶液分层后, 将上部清液移至 2[#]池, 利用太阳能浓缩, 溶液仍为碱性。浓缩中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaSO_4 及 NaCl 、 Na_2SO_4 等会源源析出。等锂浓度超过 5000ppm 后将卤液抽入 3[#]池, 加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液少量。 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 易溶, CaC_2O_4 不溶于水, 可以将钙除去。



最后将卤液新入 4[#]池, 用浓度约 20% 的 Na_2CO_3 沉锂。



沉淀洗涤两次后, 液体与沉锂后的母液均返回 2[#]池继续浓缩, 锂盐在当地可自然干燥。

4.2 实验过程

(1) 取湖水 10000mL (锂浓度 162ppm , $\text{pH} = 7.5$), 加入 100g CaO 并搅拌, pH 值升到 12, 出现大量白色絮状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及 CaSO_4 沉淀。静置 2~3 天后, 固形物沉降至总体积 10%。经用 ICPQ-100 型等离子光谱仪测试, Li^+ 浓度仍为 162ppm , Ca^{2+} 浓度增至 3923ppm 。说明 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不吸附 Li^+ , 因此不造成锂损失。

(2) 分出清液加热浓缩,因溶液仍为碱性, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及 CaSO_4 、 Na_2SO_4 、 NaCl 、 KCl 等源析出,至卤水体积降到原体积 5% 以下时,测得锂浓度达 6345ppm。

(3) 以滴定管量取 10mL 此溶液,滴入 0.5mL $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 饱和溶液除钙,离心分离去掉 CaC_2O_4 沉淀。

(4) 除钙后的清液滴入 18.60% 的 Na_2CO_3 溶液(含 Na_2CO_3 31.3629g)6mL,将沉出的粗锂盐洗涤两次,以除去可溶性杂质。离心分离,残液回收,将粗锂盐移入已恒重坩锅中,烘干后称重,得粗锂盐 296.4mg。

4.3 实验结果

实验得到粗锂盐 296.4mg,将其以 6N HCL 溶解后移入 50mL 容量瓶中,稀释至刻度。从中取 0.1mL,稀释 100 倍,测得 Li^+ 浓度为 9.602ppm, Ca^{2+} 浓度 1.025ppm。

所得粗锂盐(Li_2CO_3)纯度为:

$$9.602 \times 100 \times \frac{50}{1000} \times \frac{73.89}{6.94 \times 2 \times 296.4} \times 100\% = 85.62\%$$

$$\text{含 CaCO}_3 \text{ 杂质含量} \quad 1.025 \times 100 \times \frac{50}{1000} \times \frac{100.09}{40.08 \times 296.4} \times 100\% = 4.3\%$$

实验用卤液 10mL(锂浓度 6345ppm),其中,含纯锂 63.45mg,卤旦回收率^① $9.602 \times 100 \times \frac{50}{1000 \times 63.45} \times 100\% = 76\%$ 。

实验共用水样 10L,含纯锂 1620mg,最后卤液约 67mL,共可回收纯锂: $\frac{67}{10} \times 9.602 \times 100 \times \frac{50}{100} = 321.67\text{mg}$,总回收率: $\frac{321.67}{1620} \times 100\% = 19.85\% \approx 20\%$ 。

5 工艺可行性与前景预测

此工艺简单、原料便宜、耗电少、土建工程低,收率与内地接近,锂盐纯度较令人满意,做到了因地制宜,在技术上是完全可行的,在国际上也有成功的例子。美国内华达州银峰地区即采用大规模盐田浓缩至锂含量 5000ppm 后沉淀 Li_2CO_3 。

在经济上,估计每吨粗锂盐成本(原料、水电、基建、工资)会突破 1 万元,加上运输费,远超过自身价值,目前经济上没有吸引力。然而最根本的原因是我国系发展中国家,工业及科学比较落后,锂的需求有限,市场供大于求,多年疲软。

在当今世界,锂主要用于高科技产业,如航天和核工业。美国和俄国已在最新式战斗机上采用锂铝合金以减轻自重,目前科学界正在研究的激光热核聚变中用锂作氘氚吸收剂。随着我国高科技的迅速发展,国内锂需求量及市场价格会上升,使开发扎仓茶卡锂资源的经济合理性日益明显。欧亚大陆桥开通后,在我国经济热潮由东向西的历史性转移中,当地的生产条件会大大改善,这个价值亿万宝藏,必将为我国国民经济建设贡献应有的力量。

虽然阿里与内地条件反差很大,不可预测的因素很多,但今天就应该积极进行小型工业实验,为明天的开发打好基础。

① 用浓卤水沉淀 Li_2CO_3 时的回收率。

6 结论与建议

(1) 此工艺加石灰除镁彻底,不影响锂浓度,液体保持碱性,浓缩时 $Mg(OH)_2$ 源源析出,并可除去部分 SO_4^{2-} 。

(2) 锂浓度高对沉锂有利,但过高时盐类析出的沾染损失太大,建议锂浓度到 5000~7000ppm 较为适宜。因卤液量小,如无快速测锂手段,掌握锂浓度较为困难。

(3) Li_2CO_3 有一定溶解性,为减少锂损失和淡水消耗,洗涤不应超过两次,洗液应回收。

(4) 本实验水样含锂偏低,抽取锂高峰区湖水可望大幅度降低成本和石灰用量。

(5) 原料绝大部分是石灰。如能就近烧制,可节约大半运费。

(6) 此简化工艺所得粗锂盐纯度 85.62%,总回收率约 20%,卤旦回收率 76%,较为理想,在技术上是可行的,在经济上成本尚高于价格。

(7) 建议有关部门及早组织工业性实验。

参 考 文 献

- 1 郑喜玉. 扎仓茶卡盐湖形成条件的初步探讨. 地质评价, 1984, 30(2). 155~160
- 2 郑喜玉、杨绍修. 西藏盐湖成分及其成因探讨. 海洋与湖沼, 1983, 14(4). 345~351
- 3 郑喜玉. 西藏扎仓茶卡盐湖卤水锂的分布特征. 海洋与湖沼, 1982, 13(1). 26~34

A SIMPLIFIED TECHNIQUE FOR EXTRACTING Li_2CO_3 FROM LAKE II, ZHACHANG CLAKA, TIBET

Hu Jiping Chen Deling

(Natural Energy Research Institute, Academy of Sciences, of Gansu Province, Lanzhou 730000)

Abstract

In Qingzang Plateau, Li is very difficult to be exploited and utilized because of its natural and geographic conditions. A simplified three-stage-precipitation technique, by using CaO, $(NH_4)_2C_2O_4$ and Na_2CO_3 for extracting crude Li_2CO_3 was put forward. The results show that its purity may reach 85.62%, the rate of retrieval about 20% from salt lake and 76% from the concentrated brine.

Key Words Zhachang Caka, precipitation, Li_2CO_3 , salt lake resources