

高纯碳酸锂的制取方法探讨

戴志锋,肖小玲,李法强,马培华

(中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁 810008)

摘要:介绍了高纯碳酸锂的几种不同用途。论述了制备高纯碳酸锂的几种方法,重点介绍电解法和氢化法。

关键词:高纯碳酸锂;电解;氢化

中图分类号:TQ131.11

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2005)02-0053-07

0 引言

碳酸锂(Li_2CO_3)为无色单斜晶体或白色粉末,相对密度为2.11(17.5℃),熔点723℃,沸点1200℃,不溶于酒精、丙酮、甲基酮及乙酸乙酯等有机物,在冷水中的溶解度较热水为大^[1,2]。作为锂的主要无机化合物之一^[3,4], Li_2CO_3 的生产是锂工业中一个最基本、最关键的环节^[5],这是由于 Li_2CO_3 是制备各种锂化合物的原料^[4]。例如从卤水中制取 Li_2CO_3 ,然后由 Li_2CO_3 生产其它锂产品,其中最重要的是 LiCl ,再由 LiCl 制得金属锂后,可以衍生出许多有机锂产品^[6]。而作为基础锂盐^[2], Li_2CO_3 最大的

消费市场是用于玻璃制造(例如阴极显像管、耐热玻璃、玻璃纤维及光学玻璃等)和陶瓷生产过程中的助熔剂和添加剂^[7]。研究表明,玻璃制造过程中添加 Li_2CO_3 不仅能降低熔解温度,而且还可以改善玻璃的许多重要性质,如粘性和热膨胀性等^[8]。在医药上,多年研究及临床应用证明, Li_2CO_3 用作安眠药和镇静剂有肯定的疗效,已成为治疗狂躁症的首选药物^[9]。在铝冶炼工业方面,用含有0.4%~1.5% Li_2CO_3 的炭质材料代替普通活性炭材料作阳极,能将阳极的过电位降低150~200 mV,生产每吨铝可节约用电300~600 kW·h^[10]。此外, Li_2CO_3 在润滑剂、充电电池和空调等行业都有着广泛的应用^[11]。世界 Li_2CO_3 的消费结构如表1所示^[11]:

表1 世界 Li_2CO_3 的消费结构(%)

Table 1 The consumption composition of the world's Li_2CO_3 , %

玻璃	陶瓷	其它	润滑剂	充电电池	铝冶炼	空调
26	21	18	17	7	6	5

进入21世纪后,随着信息产业的高速发展,纯度大于99.9%的高纯 Li_2CO_3 作为制备锂离子电池的正极材料、电解质原料正越来越受

到人们的关注。而纯度大于99.999%的 Li_2CO_3 作为电子材料和光工业材料用量很大,特别是作为TV、VTR等表面弹性波素子、光变调器、光

收稿日期:2004-05-09;修回日期:2004-12-24

基金项目:国家科技攻关计划课题(2001BA602B-01)

作者简介:戴志锋(1979-),男,湖北麻城人,硕士研究生,从事锂资源的二次产品的研究与开发。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

开关、光导波路等光电元件的原料有着强劲的发展势头^[12]。高纯 Li_2CO_3 产品的国家标准列于表 2^[13]。

由于使用行业和方式的不同,对 Li_2CO_3 产品的纯度要求也有较大的差异。目前国际上对 Li_2CO_3 产品纯度的最高要求为 99.999%^[1],一般用作上述光电材料的原料。而用作制取彩色

荧光粉、合成药物及食品添加剂的 Li_2CO_3 含量达到 99.9%即可。根据用途不同, Li_2CO_3 中碱金属、碱土金属、还原元素等阳离子杂质的含量要求不同。由粗 Li_2CO_3 (在此指纯度小于 95%) 制备高纯 Li_2CO_3 (纯度大于 99.9%) 的纯化方法总的来说有苛化法、重结晶、电解法以及氢化法。

表 2 高纯 Li_2CO_3 产品的国家标准 GB10576—89

Table 2 Chinese national standard of high purity Li_2CO_3 product GB10576—89

Concentration		$\text{Li}_2\text{CO}_3-05$	$\text{Li}_2\text{CO}_3-045$	$\text{Li}_2\text{CO}_3-04$	$\text{Li}_2\text{CO}_3-035$	$\text{Li}_2\text{CO}_3-03$
Li_2CO_3	%, $\geq$	99.999	99.995	99.99	99.95	99.9
Pb	10^{-6} , $\leq$	0.05	0.5	1	1	50
Cu	10^{-6} , $\leq$	0.05	0.5	1	—	—
Co	10^{-6} , $\leq$	0.01	0.1	1	—	—
Ni	10^{-6} , $\leq$	0.05	0.5	1	1	—
Fe	10^{-6} , $\leq$	0.05	0.5	3	5	50
Al	10^{-6} , $\leq$	0.05	0.5	3	1	—
Mn	10^{-6} , $\leq$	0.01	0.5	1	—	—
Zn	10^{-6} , $\leq$	0.015	0.5	3	—	—
Cd	10^{-6} , $\leq$	0.01	1	5	—	—
Ti	10^{-6} , $\leq$	0.05	—	—	—	—
Cr	10^{-6} , $\leq$	0.05	0.5	1	—	—
Mg	10^{-6} , $\leq$	2	5	5	5	50
Ba	10^{-6} , $\leq$	2	—	—	—	—
Ca	10^{-6} , $\leq$	5	8	10	25	—
Sr	10^{-6} , $\leq$	2	—	—	—	—
Na	10^{-6} , $\leq$	3	5	10	10	100(Na+K)
K	10^{-6} , $\leq$	3	5	10	5	
Rb	10^{-6} , $\leq$	1	—	—	—	—
Cs	10^{-6} , $\leq$	1	—	—	—	—
Si	10^{-6} , $\leq$	—	10	18	—	—
F	10^{-6} , $\leq$	—	10	50	—	—

1 制取方法

1.1 Zintl-Harder-Dauth 法^[1]

将粗 Li_2CO_3 溶于 HAc 中,向混合液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$,以 CaC_2O_4 的形式沉淀 Ca^{2+} ,再加入 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 来沉淀 Mg^{2+} ,最后用 H_2SO_4 除去 Ba^{2+} 。过滤出沉淀,将滤液蒸干、灼热可除去铵盐。将蒸干后得到的固体溶于 HCl 中,加入精制的 NH_4HCO_3 可沉淀出纯度较高的 Li_2CO_3 产品。其化学反应原理可表述为:

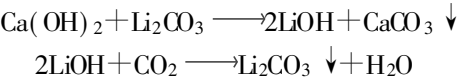


尽管该方法步骤繁琐,但其中几种去除杂质离子的工艺现今仍广泛应用。由于该方法引入的试剂较多,产品达到的纯度不太高,但在生产工业用 Li_2CO_3 产品时,这种方法还是有着重要地位^[1]。

1.2 苛化碳化法^[14]

将粗 Li_2CO_3 用精制的石灰乳苛化,其中

钙、镁杂质分别以 CaCO_3 及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的形式沉淀出来。过滤后, 得到 LiOH 溶液, 降低温度时, 少部分 LiOH 以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的形式结晶出来。然后在适当的温度和压力下向上述的 LiOH 溶液中通入高纯 CO_2 气体, 反应生成 Li_2CO_3 沉淀。过滤出沉淀, 经烘干后便可制得试剂级的 Li_2CO_3 。其原理可表述为:

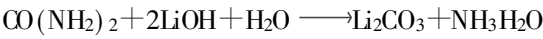


此方法需要精制的石灰乳, 纯度要求很高。而且对于苛化时, Li_2CO_3 与石灰乳用量的比例关系、苛化时间、温度等都有较严格的要求, 为此袁小华等^[15]进行了深入的研究, 他得出苛化适合在溶液沸腾时进行, 苛化时间控制在 30 分钟为宜。对所制得的 Li_2CO_3 中硅的污染要求不太高的制药、添加剂行业来说, 使用试剂级的石灰乳即可。特别值得注意的是该方法制得的产品中钙、镁杂质含量能降低到 $5 \times 10^{-3}\%$ 左右^[14]。

1.3 均相沉淀法^[19]

利用方法 2.2 中制得的 LiOH 溶液, 向其中

加入高纯度的 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 因 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的水解生成 CO_3^{2-} , 从而一次沉淀出粒大的 Li_2CO_3 晶体。其机理为:



该方法利用 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 均相沉淀剂, 能够避免结晶析出过快的局部反应, 生成的 Li_2CO_3 颗粒大, 不易发生二次聚集, 颗粒内部不含溶液体系的杂质离子。但是此反应是在氨系中的生成反应, 必然会带进新的杂质。同时反应的母液也是氨系, Li_2CO_3 的残留问题严重, 回收率低^[17]。

1.4 重结晶法

1.4.1 碳酸锂重结晶法

Li_2CO_3 在水中的溶解度见表 3^[18]。从表中可以看出, Li_2CO_3 在水中的溶解度在高温时比低温时更小, 而一般杂质的溶解度随温度的降低而减小。因此可以在高温时溶解 Li_2CO_3 , 经冷却析出, 控制在适当的温度下过滤结晶析出 Li_2CO_3 , 从而获得高纯度的产品。实际操作过程中, Li_2CO_3 的溶解度极低, 而且溶解缓慢, 高温溶解时可均匀搅拌以加速溶解。

表 3 Li_2CO_3 在水中的溶解度(%)

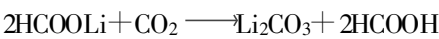
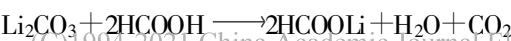
Table 3 The solubility of Li_2CO_3 in water(%)

温度/℃	0	10	20	25	30	40	50	60	80	100
溶解度	1.54	1.43	1.33	1.27	1.25	1.17	1.08	1.01	0.85	0.72

该方法简单易行, 除杂效果较好, 但 Li_2CO_3 的溶解度小, 操作周期长^[1]。

1.4.2 甲酸锂重结晶法^[19]

由于 LiCOOH 的溶解度随温度的变化较大, 如 0°C 时的溶解度为 49.2 g, 104°C 时的溶解度为 346 g^[18], 而一般杂质离子的溶解度随温度变化程度较小。因而将粗 Li_2CO_3 与高纯度的 HCOOH 反应生成 HCOOLi , 高温时溶解 HCOOLi 后, 控制适当的温度使 HCOOLi 冷却、结晶析出, 而杂质离子留在溶液中。必要时可重复 HCOOLi 的溶解、重结晶。精制的 HCOOLi 在氨碱性溶液中用 CO_2 处理得到高纯的 Li_2CO_3 。其原理可表述为:



重结晶过程中, 由于共沉淀现象, 溶液中少量的氧化硅胶体或以硅酸盐形式存在的硅在溶解、过滤过程中不能除尽, 杂质硅的含量很难到 $5 \times 10^{-4}\%$ 以下^[12]。

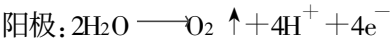
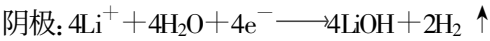
1.5 电解法

1.5.1 隔膜法电解硫酸(或氯化)锂^[1,20]

以电解 Li_2SO_4 为例, LiCl 的电解大致相似。将粗 Li_2CO_3 与 H_2SO_4 反应生成 Li_2SO_4 , 经过离子交换处理, 在阳离子交换树脂或螯合树脂中通过 Li_2SO_4 溶液, 在接触过程将 Li_2SO_4 溶液中的钙、镁、铁等多价阳离子吸附除去, 得到高纯度的 Li_2SO_4 溶液^[21,22,23]。以高纯的 Li_2SO_4 溶

液作为阳极液,以 LiOH 溶液作为阴极液,两者间用离子选择透过膜隔开。装置如图 1 所示。

电解过程中,如图所示,锂离子通过阳离子选择渗透膜(如全氟磺酸 $\text{Rf-SO}_3\text{H}$ 、全氟羧酸膜 Rf-COOH 等^[24,25]进入阴极液中,而 SO_4^{2-} 离子则不能通过隔膜进入阴极液。该电解过程能很完全的进行,阴极侧得到高纯度的 LiOH,阳极侧生成 H_2SO_4 , H_2SO_4 可循环使用。得到的高纯度的 LiOH 溶液经 CO_2 碳化后得到 Li_2CO_3 ,再经除杂、烘干即可制得精制的 Li_2CO_3 产品。其机理为:



此方法制得的 Li_2CO_3 产品纯度较高,而且可将其它方法难于处理的钙、镁杂质降到更低的范围。但是,此法中难溶于水的 Li_2CO_3 与 H_2SO_4 这种强酸反应致使阳极液中存在大量的 SO_4^{2-} 阴离子,即使用阳离子透过性高的阳离子交换膜,阴极侧得到的 LiOH 溶液中也会混入大量的 SO_4^{2-} 阴离子,再以此 LiOH 水溶液为原料制备 Li_2CO_3 ,则不可避免的存在 SO_4^{2-} 的污染^[12]。同时阳极侧生成腐蚀性极强的高浓度 Li_2SO_4 ,导致电解槽需要高价耐腐蚀材料,而且电解的电耗大,对膜的要求也很高。这些都制约了该方法的产业化。

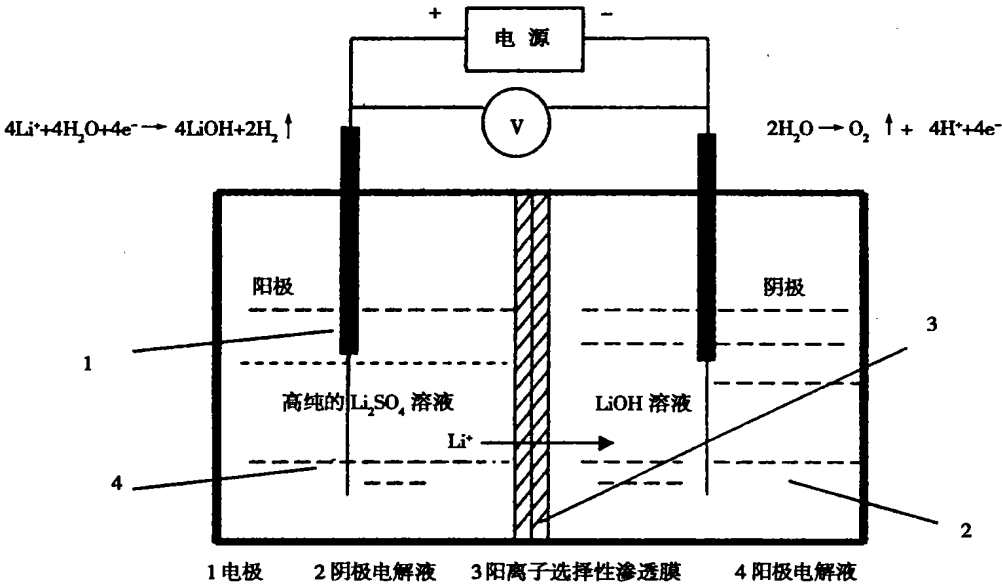
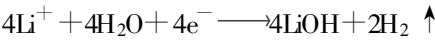


图 1 膜电解装置
Fig. 1 Equipment for membrane electrolysis

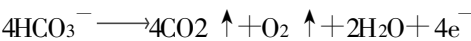
1.5.2 隔膜法电解碳酸氢锂^[12]

在耐高压的反应槽中用水将粗 Li_2CO_3 分散成料浆,充分搅拌的同时通入高压的 CO_2 气体,使其与 Li_2CO_3 反应,生成 LiHCO_3 。 LiHCO_3 在水溶液中的浓度随着 CO_2 压力的增高而变大,直到 Li_2CO_3 完全溶解。将所得的 LiHCO_3 水溶液经过除杂、净化以除去水溶性的腐殖质、碳酸盐。以除杂后的 LiHCO_3 溶液为阳极,以水或稀的 LiOH 水溶液为阴极。中间的隔膜由含磺酸基或羧酸基等阳离子交换基与四氟乙烯二者共聚合而构成的阳离子交换膜^[26],电解装置

与 1.5.1 中类似。电解时,阳极侧的 Li^+ 通过阳离子交换膜到达阴极侧, HCO_3^- 和其它杂质酸根离子不能通过隔膜而残留在阳极侧。 Li^+ 通过隔膜在阴极侧电解得到 LiOH:



阳极侧的 HCO_3^- 电解得 CO_2 、 O_2 和 H_2O :



然后,电解得到的 LiOH 水溶液通过阳离子交换树脂除掉钙、镁、铁等高价金属阳离子。在另一个反应器中让 LiOH 水溶液与 CO_2 反应

转化成 Li_2CO_3 , 所得的 Li_2CO_3 经回收、洗净、干燥可制得精制的 Li_2CO_3 。表 4^[12] 为利用两种不同的阳离子交换膜制得的 Li_2CO_3 产品中的杂质含量。

此方法中由于阳极侧生成毒性、腐蚀性小

的 CO_2 气体, 因而装置不需要高价的耐腐蚀材料。制得的高纯 Li_2CO_3 中硅杂质控制在 $1 \times 10^{-4}\%$ 以下, 其他阴离子杂质控制在 $1 \times 10^{-4}\%$ 以下^[13], 碱金属的污染可消除, 制得的产品能应用于电子、光电子领域。

表 4 Li_2CO_3 产品中杂质的含量

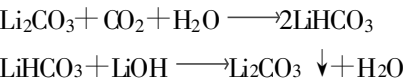
Table 4 Amount of impurity in the Li_2CO_3 product

实验例	阳离子交换膜	电流效率	杂质含量			
			硅	卤素	硫酸根	硝酸根
1	Nafion- 324	65%	$0.3 \times 10^{-4}\%$	$1 \times 10^{-4}\%$	$1 \times 10^{-4}\%$	$1 \times 10^{-4}\%$
2	Nafion- 901	74%	$0.2 \times 10^{-4}\%$	$1 \times 10^{-4}\%$	$1 \times 10^{-4}\%$	$1 \times 10^{-4}\%$

1.6 氢化法

1.6.1 氢化沉淀法^[1]

粗的技术级 Li_2CO_3 与去离子水混合成水溶液料浆, 再向其中通入高纯的 CO_2 气体。在搅拌的情况下, 控制适当的反应温度、搅拌速度及 CO_2 的通入速度。一定的反应时间, 经过滤, 取滤液。将滤液依次通过阴、阳离子交换树脂以除出杂质离子。然后在另一个反应器中与高纯的 LiOH 反应得沉淀物, 烘干后即为高纯的 Li_2CO_3 产品。其原理可表述为:

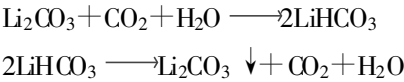


该方法制得的产品纯度较高, 但第二步反应进行的程度难于控制^[1], 而且制备过程中使用的高纯 LiOH 的成本较高。这些都是该方法的缺陷。

1.6.2 氢化分解法^[17, 27, 28]

技术级 Li_2CO_3 与去离子水混合成水溶液料浆, 在搅拌的情况下, 向其中通入高纯 CO_2 的气体。控制适当的反应温度、搅拌速度及 CO_2

的通入速度, 控制适当的反应时间, 经过滤, 取滤液。将滤液依次通过阴、阳离子交换树脂以除去其中可溶性的二价、三价阳离子, 如钙、镁、铁等杂质离子。在另一个反应器中将除去杂质后的滤液加热, 恒温搅拌除去 CO_2 气体。再经降温, 过滤出沉淀, 然后在适当的温度下烘干得到高纯度的 Li_2CO_3 产品。其原理可表述为:



此方法具较高的操作可行性, 制得的 Li_2CO_3 粒径大, 不发生二次聚集, 回收率也大大高于上述的氢化沉淀法, 可用于制作钽酸锂 (TL)、铌酸锂 (NL) 等声学、光学单晶的材料^[17]。杨卉^[29]等采用这种方法, 利用 QEP-A 型交换树脂除钙离子, 得到的产品质量与国家标准比较列于表 5。

美国、日本的专利记载最终 Li_2CO_3 产品的纯度可达 99.99%, 回收率在 90% 以上^[127], 其中钙含量低于 $1.3 \times 10^{-3}\%$, 镁含量在 $4 \times 10^{-5}\%$ 以下^[17]。

表 5 实验产品与国家标准的对比

Table 5 Comparison of the quality of the prepared product with GB standards

指标	Li_2CO_3 含量不小于	杂质含量不大于					
		Ca	Fe	Cu	Pb	Ni	Cl
试验产品	99.90%	0.002%	0.00042%	0.000072%	0.000065%	0.00009%	0.0052%
FCLi ₂ CO ₃	99.90%	0.002%	0.001%	0.0001%	0.0001%	0.0001%	0.05%
-03 标准							
FCLi ₂ CO ₃	99.50%	0.0025%	0.001%	0.0002%	0.0001%	0.0001%	3%
-01 标准							

2 结 语

以上综合讨论了自上世纪 80 年代到本世纪初制备高纯 Li_2CO_3 的一些有代表性的方法。目前国外的相关制备方法处于比较领先的地位,如日本比较广泛采用的隔膜电解法和美国主要采用的氢化分解法。我国锂盐工业目前的整体水平同国际先进水平相比,存在多方面的差距,特别是诸如高纯 Li_2CO_3 、二次锂盐的开发和生产^[29] 方面,据统计美国 FMC 在锂产品品种上已达 80 余种,并且有些锂化学品已达到超高纯标级,而我国锂化工产品品种仅有 30 多个^[30],因此,必须加强我国锂资源的开发力度,加大科研和资金的投入。在开发锂资源初级产品的同时,更应该重视二次锂盐品种和产品质量的研究,以满足相关行业对各种锂盐的需求,提高锂盐产品的附加值^[31]。

参考文献:

[1] 米泽华. 高纯碳酸锂的制取方法探讨[J]. 新疆有色金属, 2000(2): 27—29.

[2] 秦玉楠. 基础锂盐——碳酸锂生产工艺及其改进[J]. 精细化工, 1990, (1): 36—38.

[3] 钟辉, 杨建元. 用碳化法从高锂镁比盐湖卤水中分离锂镁制取碳酸锂的方法[P]. 中国专利: CN 1335263A, 2002.

[4] 汤春梅. 锂盐完成液碳酸化制取 Li_2CO_3 的研究及其应用[J]. 稀有金属, 1989, (1): 8—12.

[5] 于明臻. 我国锂盐工业的现状及技术进展[J]. 无机盐工业, 1999, (1): 17—19.

[6] 汪镜亮. 锂矿物及锂化工产品的供求格局[J]. 化工矿物与加工, 2001, (3): 33—35.

[7] 孔志远. 近期国外碳酸锂产品生产 and 消费综述[J]. 中国井矿盐, 1998, (4): 32—35.

[8] 游清治. 锂在玻璃陶瓷工业中的应用[J]. 世界有色金属, 2000, (2): 26—31.

[9] 游清治. 锂及其化合物在医药中的应用[J]. 世界有色金属, 1997, (12): 41—43.

[10] 姚广春, 邱竹贤. 活性炭阳极[P]. 中国专利: CN 88100103. 1, 1988.

[11] 孙晓刚, 肖明. 世界锂的生产消费及中国锂工业的发展问题[J]. 世界有色金属, 1999, (9): 7—8.

[12] Niwa Kenji, et al. Production of high-purity lithium carbonate [P]. Japan: JP 62161973, 1987.

[13] 乐志强, 薄胜民, 等. 无机精细化学品手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

[14] Brown Process for producing high purity lithium carbonate [P]. United State: US 4207297, 1980.

[15] 袁小华. 再论碳酸锂生产的若干工艺问题[J]. 江西冶金, 2000, (4): 12—15.

[16] Fukase Tokunosuke, et al. Preparation of lithium carbonate [P]. Japan: JP 5908393Q, 1984.

[17] Harafuji Shi ro, et al. High-purity lithium carbonate and production thereof [P]. Japan: JP 62252315, 1987.

[18] 刘光启, 马连湘, 刘杰主. 化学化工 物性数据手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

[19] Makino Lsaku, et al. Manufacture of high purity lithium carbonate[P]. Japan: JP 57095827, 1982.

[20] Morita Lsaku, et al. X-ray exposure device[P]. Japan: JP 54048174, 1979.

[21] Kakiham Yosuke, et al. Purification of aqueous solution of alkaline metallic salt[P]. Japan: JP 56069220, 1981.

[22] Yokota Noriyuki, et al. Purifying method for aqueous alkali chloride solution, for electrolysis[P]. Japan: JP 55113614, 1980.

[23] Uejima Hiromoto, et al. Salt water purifying method[P]. Japan: JP 54002998, 1979.

[24] 黄仲九, 房鼎业. 化学工艺学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.

[25] 邵明. 离子交换膜的维护[J]. 氯碱工业, 2003, (11): 22—23.

[26] 程殿彬. 离子膜法制碱生产技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

[27] Amouzegar, et al. Process for the purification of lithium carbonate[P]. United State: US 6048507, 2000.

[28] Harrison, stephen, et al. Process for the purification of lithium carbonate[P]. United State: US 20010028871, 2001.

[29] 杨卉, 李琦, 曹跃华, 等. 离子交换法提纯二次锂[J]. 中国资源综合利用, 2002, (5): 22—25.

[30] 封国富, 张晓. 世界锂工业发展格局的变化对我国锂工业的影响和对策[A]. 第四届稀有金属冶金学术交流会议材料[C]. 2002.

[31] 钟辉, 周燕芳, 殷辉安. 卤水锂资源开发技术进展[J]. 矿产综合利用, 2003, (1): 23—28.

Discussion on Methods for the Preparation for High-purity Lithium Carbonate

DAI Zhi-feng, XIAO Xiao-ling, LI Fa-qiang, MA Pei-hua

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Science, Xining 810008, China*)

Abstract: The different applications of high purity lithium carbonate are introduced. Some methods of preparation for high purity lithium carbonate are stressed, especially electrolysis and hydrogenation.

Key words: High purity lithium carbonate; Electrolysis; Hydrogenation

(上接第 44 页)

Study on Synthetic Methods and Application of Basic Magnesium Carbonate

YUAN Chun-hua, LI Hai-min

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China*)

Abstract: Synthetic methods and application of basic magnesium carbonate in the world are discussed in this paper, aiming at proposing a method for exploiting and utilizing magnesium resources of salt lakes.

Key words: Basic magnesium carbonate; Synthetic method; Application