

浓盐溶液中锂、镁氯化物的分离

——氯化氢盐析氯化镁提取氯化锂

四室 高仕扬 陈敬清 刘铸唐 吴景泉
王凤鸣 常锡来 符廷进 王建中

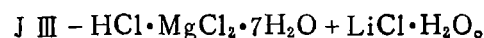
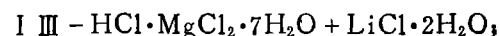
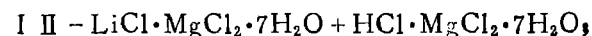
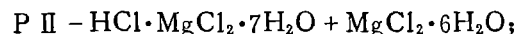
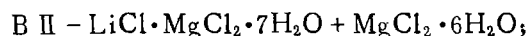
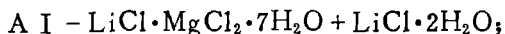
锂盐的应用在国防和国民经济中具有重要意义^[1-2]，在未来化学能源方面正显示出巨大前景^[3-4]。自从美国西尔兹湖卤水开始生产锂盐^[5]后，从盐卤中提取锂盐的研究一直受到人们的注意^[6-9]。

我国某硫酸镁亚型盐湖卤水日晒浓缩到氯化镁共饱和时，溶液中约含 1 % LiCl^[10]。再经冷冻蒸发即可获得含 6~7 % LiCl 的氯化镁饱和卤水^[11]。为把氯化氢引进浓盐溶液分离锂、镁氯化物，我们在对 H^+ 、 Li^+ 、 Mg^{2+} // Cl^- - H_2O 四元水盐体系 0 °C 等温相图^[12]进行工艺解析的基础上，拟定了利用氯化氢盐析氯化镁提取氯化锂的工艺。实验表明：工艺路线的设计是可行的，锂、镁分离效果良好，锂收率较高，产品质量满意。

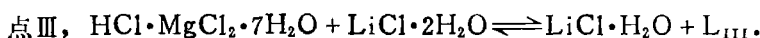
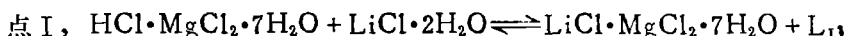
并具有处理物料量小，原材料消耗少等特点。

一、相图工艺解析

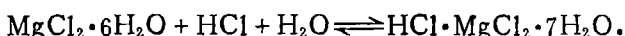
H^+ 、 Li^+ 、 Mg^{2+} // Cl^- - H_2O 四元水盐体系 0 °C 等温图如图一所示。图中有五个结晶区：一水氯化锂 ($LiCl \cdot H_2O$)，二水氯化锂 ($LiCl \cdot 2H_2O$)，水氯镁石 ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)，锂光卤石 ($LiCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$)，氢光卤石 ($HCl \cdot MgCl_2 \cdot 7H_2O$)。其中以水氯镁石结晶区域为最大(约占图面积的一半)，氢光卤石结晶区域次之(约占四分之一)，一水氯化锂结晶区域最小。各结晶区之间为以下共结晶线所分隔：



点 I、II、III 分别相应于以下转变过程：



P II 线相应于以下转变过程：



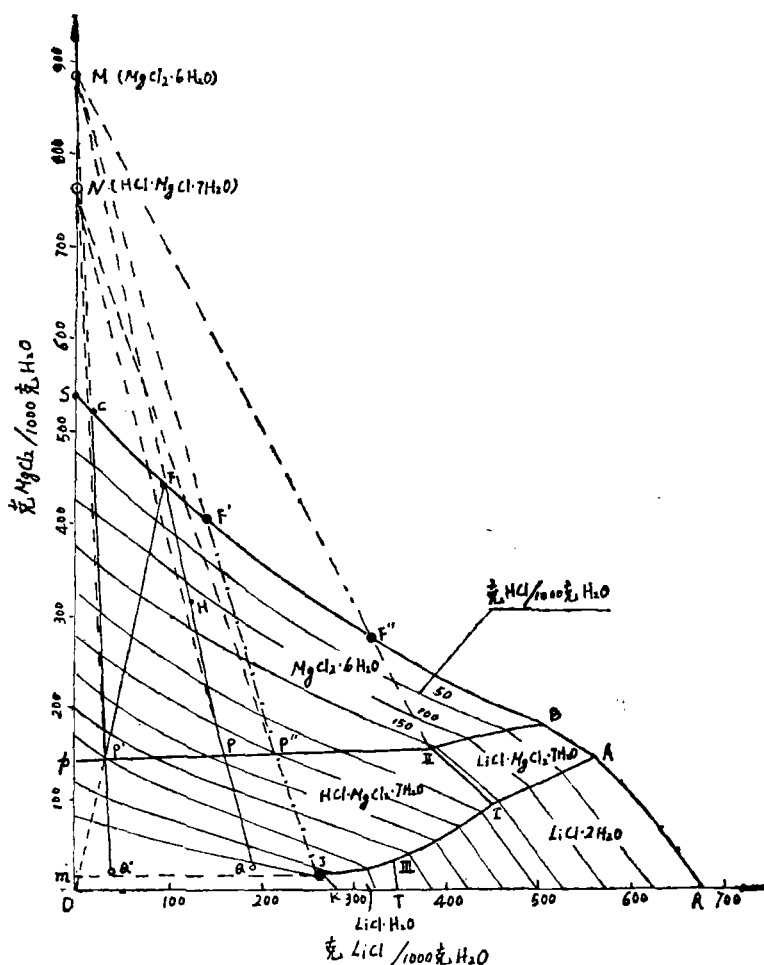


图1 H^+ 、 Li^+ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 0℃等温图及工艺解析

图中虚线 mJK 表示气相 HCl 分压近于外压时的界线(随 HCl 饱和溶液气相分压不同而略有改变)。

虚线 MF'P''J 把水氯镁石和氢光卤石结晶区分割为两部份。组成点位于该线左边 $\text{LiCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 三元水盐体系溶解度曲线上含氯化锂的氯化镁饱和溶液, 在 0℃ 条件下吸收 HCl 盐析 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{HCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的过程中, LiCl 并不以固体盐形式析出。反之。位于该线右边和 M II 线左边的含氯化锂的氯化镁饱和溶液在吸收 HCl 盐析 $\text{HCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的后期, 氯化锂将会以 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形式析出。如果含氯化锂的氯化镁饱和溶液组成点位于 M II 连线的右边, 只需吸收少量的 HCl

盐析 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 即可析出 $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。为了在不析出固体锂盐的情况下进行锂镁氯化物的分离, 起始溶液中氯化锂含量以不超过 $7.0\% \pm 0.5$ 为宜。

以某盐湖自然日晒浓缩盐卤经脱除硼、硫酸根净化处理后得到含 1.0% LiCl (即 15.2 克/1000 克 H_2O) 和 33.0% MgCl_2 (即 500 克 MgCl_2 /1000 克 H_2O) 的浓盐溶液为例 (如图一中 C 点)。在 0℃ 条件下逐步吸收干燥 HCl, 同时盐析出 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固相。当溶液组成点达到相转变线 P II 时, 进行固液分离。这时氢光卤石饱和溶液组成点为 P'。进一步吸收 HCl, 盐析出氢光卤石固相 ($\text{HCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 一直到 HCl 在液相中达到饱和 (如图一中 Q' 点)。此时溶液中含

HCl 35%，MgCl₂ 0.5%，LiCl 1.7%。溶液中 LiCl 的含量仍然较小，提取锂盐还需要进行大量蒸发工作，除去 HCl 及水份。

如将上述到达 P' 点组成的溶液进行蒸发除去 HCl 及水份可以得到组成为 F 的溶液(见图一的 F 点)。由 F 点再在 0℃ 条件下吸收 HCl 盐析出 MgCl₂·6H₂O，溶液组成到 P II 线的 P 点时分离固相。母液继续吸收 HCl 盐析出 HCl·MgCl₂·7H₂O，直至溶液中 HCl 达到饱和，进行固液分离。此时溶液组成点为 Q。其中 MgCl₂ 含量与上述 Q' 点溶液中 MgCl₂ 的含量相近。而溶液中 LiCl 的含量却增加了数倍。

由上述相图分析结果来看，含 LiCl 低的卤水利用该法提取锂盐存在着处理物料量大，蒸发消耗能量大，操作麻烦等问题。如

采用高含量 LiCl 的卤水，即组成点处在 F' 左边靠近 F' 的卤水作为起始物料将会有助于克服上述缺点。

我国某盐湖卤水盐田日晒场冷冻蒸发工作的研究结果^[11]表明，可以获得含 LiCl 6% 以上的氯化镁饱和卤水，给该法提供了较有利的条件。

二、实验流程和装置

实验流程，在盐析部分，通过对 HCl - LiCl - MgCl₂ - H₂O 四元水盐体系 0℃ 等温相图的工艺解析。为减少 HCl 的消耗量，提高 LiCl 的收率以及便于操作起见，我们在单程起动盐析的基础上(如图二)，采取 HCl 的吸收只集中在氢光卤石析出阶段。其余用兑合封闭操作方式进行(见图三)。

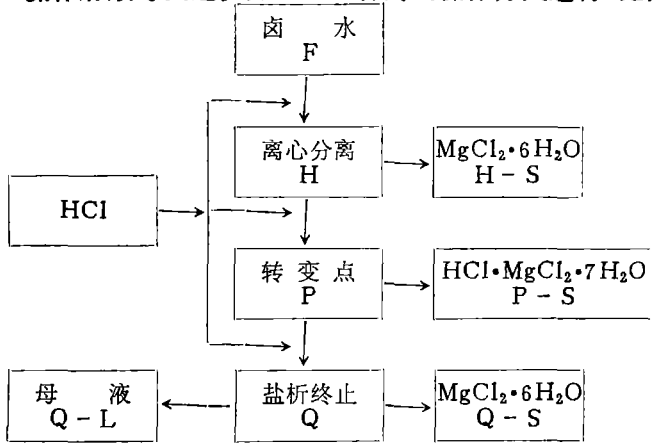


图2 起动盐析工艺流程

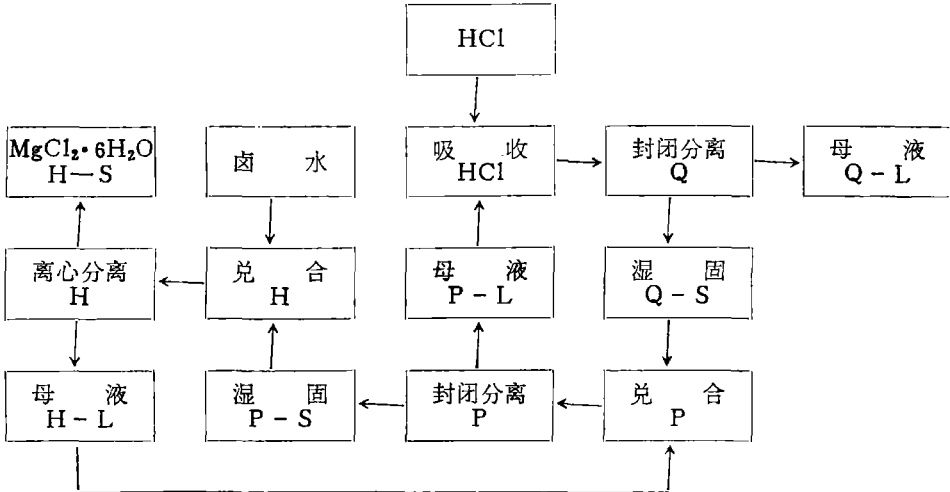


图3 盐析运转试验工艺流程

盐析工艺计算按单程启动盐析工艺流程
和运转实验工艺流程分别进行。
由实验用原料卤水的组成，按HCl-

LiCl-MgCl₂-H₂O 四元水盐体系 0℃ 等温相图拟出各操作控制点的组成如表一所示；

表 1盐析工艺中各操作控制点组成

组 分 含 量 操 作 控 制 点		液 相 组 成							对 应 固 相	备 注
		重 量 %				克/1000 克水				
符号	说 明	HCl	LiCl	MgCl ₂	H ₂ O	HCl	LiCl	MgCl ₂		
F	原始卤水		6.24	28.61	65.15		95.8	439.1	MgCl ₂ ·6H ₂ O	分 析 结 果 由相图人为确定
H	排出固相	8.7	8.8	18.2	64.3	135.3	136.8	283.0	MgCl ₂ ·6H ₂ O	
P	氢光卤石饱和	18.4	10.3	9.1	62.2	295.8	165.6	146.3	MgCl ₂ ·6H ₂ O + HCl·MgCl ₂ ·7H ₂ O	相 图 查 得
Q	排出母液	32.9	11.1	0.7	55.3	594.9	200.7	12.6	HCl·MgCl ₂ ·7H ₂ O	相 图 查 得

(1)启动盐析(按图二安排进行)

HCl到达离心分离固相排出点H，分离排出从原始卤水(F)开始，在 0℃ 时吸收 MgCl₂·6H₂O 固体量的计算按下式进行：

$$F(\text{卤水}) + \text{HCl} \xrightarrow{0^{\circ}\text{C}} H_L(\text{溶液}) + H_S(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$$

列出物料平衡方程(单位以克计)。

$$100 \begin{cases} \text{MgCl}_2 & 28.61\% \\ \text{LiCl} & 6.24\% \\ \text{H}_2\text{O} & 65.15\% \end{cases} + X_{\text{HCl}} = Y \begin{cases} \text{MgCl}_2 & 46.8\% \\ \text{H}_2\text{O} & 53.2\% \end{cases} + W \begin{cases} \text{MgCl}_2 & 18.2\% \\ \text{LiCl} & 8.8\% \\ \text{HCl} & 8.7\% \\ \text{H}_2\text{O} & 64.3\% \end{cases}$$

联解各组份物料平衡方程得：

$X_{\text{HCl}} = 6.0 \text{克}, \quad Y_{\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 34 \text{克}, \quad W_{\text{HL}} = 71 \text{克}.$

用上述类似计算方法，求得其余两个阶段的物料量如下，

$$\begin{array}{ccccccc} H_L(\text{溶液}) + \text{HCl} & \xrightarrow{0^{\circ}\text{C}} & P_L(\text{溶液}) + P_S(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \\ 71 \text{克} & 5 \text{克} & 61 \text{克} & 16 \text{克} \end{array}$$

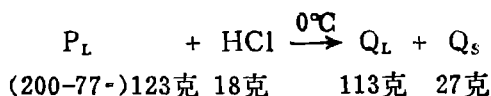
$$\begin{array}{ccccccc} P_L(\text{溶液}) + \text{HCl} & \xrightarrow{0^{\circ}\text{C}} & Q_L(\text{溶液}) + Q_S(\text{HCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \\ 61 \text{克} & 9 \text{克} & 57 \text{克} & 14 \text{克} \end{array}$$

(2)盐析运转实验(按图三安排进行)

按类似启动盐析的计算方法，求得各阶段的物料量如下：

$$\begin{array}{ccccccc} F(\text{卤水}) + (P_L + P_S) \text{湿固体} & \xrightarrow{\text{兑合}} & H_L + H_S \\ 100 \text{克} & 77 \text{克} & 47 \text{克} & 163 \text{克} & 61 \text{克} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} H_L + (Q_L + Q_S) \text{湿固体} & \xrightarrow{\text{兑合}} & P_L + P_S \\ 163 \text{克} & 57 \text{克} & 27 \text{克} & 200 \text{克} & 47 \text{克} \end{array}$$



计算结果表明,在理想分离条件下,开始以100克原始卤水(F)计,吸收18克HCl,可以分离排出61克 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 固

体,得到盐析终止排出母液(113-57=)56克。整个氯化氢盐析氯化镁提取氯化锂实验流程安排如图四所示。

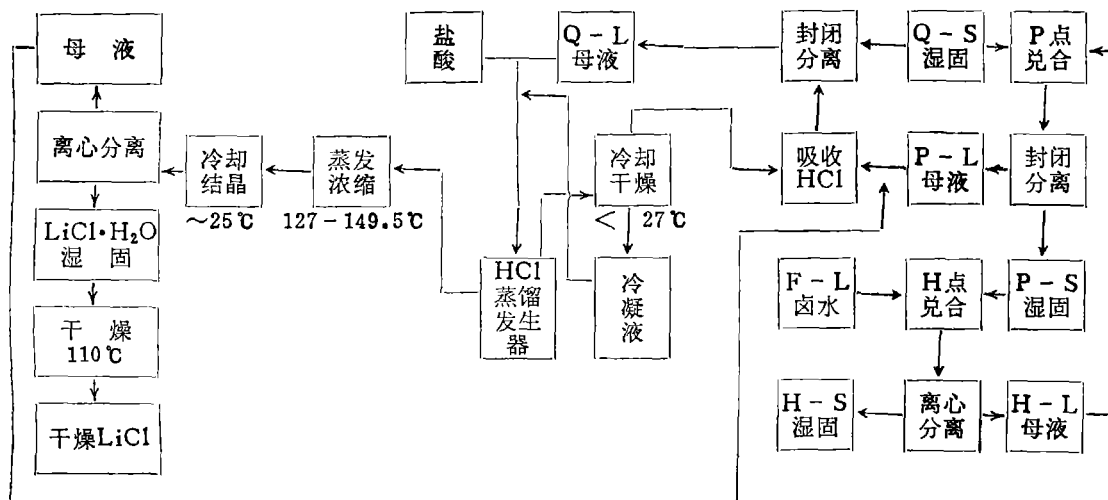


图4 HCl盐析 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 提取LiCl工艺流程示意图

实验装置

干燥氯化氢的发生装置,使用化学纯试剂氯化锂($LiCl \cdot H_2O$)按萃取蒸馏法^[1]发生干燥氯化氢。100克 $LiCl \cdot H_2O$ 在80~90℃条件下与50毫升浓盐酸作用发生氯化氢气体经自来水(低于20℃)冷凝干燥后供吸收用。发生氯化氢结束后以减压蒸发方式除去残存氯化氢。继续进行蒸发浓缩除去多余水份后以备再用。示意装置如图五。

半导体低温恒温制冷器,如图六所示,主要由硅整流器、半导体制冷器和温度恒温控制器三部份组成。

氯化氢吸收盐析装置,用容积一立升的广口瓶,塞子是三孔的橡皮塞,分别插入氯化氢导气管(下端埋入溶液),温度计和尾气排出管。吸收瓶置于低温恒温器内的冷剂酒精中。

封闭分离装置。在盐析反应瓶上换用双孔橡皮塞,其中一孔插入2"(或1")玻璃砂芯过滤管(底部插到分离液面下),用以进行液

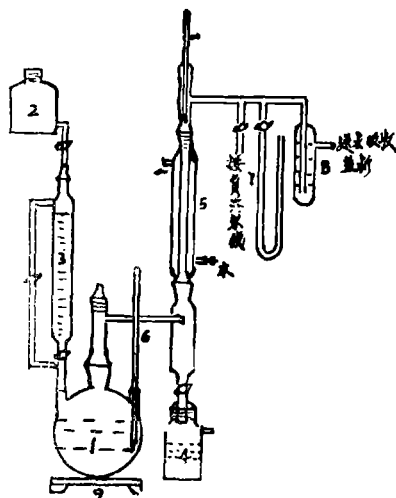


图5 干燥HCl发生装置示意图

1.HCl发生器,2.盐酸贮料瓶,3.盐酸加料器,4.冷凝液收集瓶,5.冷凝管,6、10 温度计,7.压力计,8.硫酸干燥管,9.电炉(调压器控制)。

固分离。管的上端与液体接受瓶连接。另一孔插入具有玻璃倒向开关的三通管,与100毫升针筒连接,用以进行加压封闭操作。示意装置如图六。

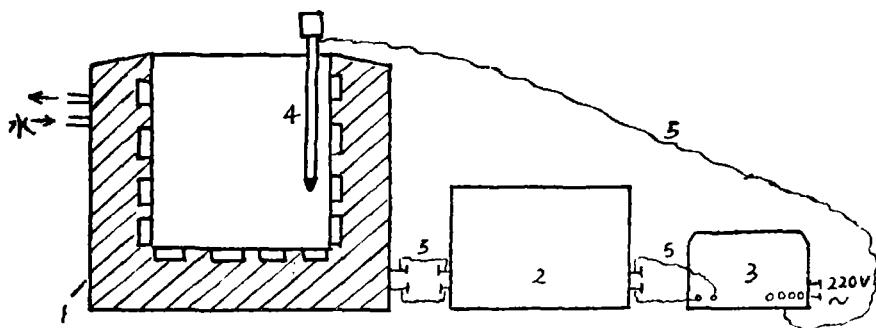


图6 半导体低温恒温制冷器示意图

- 1.半导体制冷器, 2.电源整流器, 3.电子管恒温控制器, 4.电接点水银温度计
5.连接电线。

离心机, 转鼓直径为 15 公分、高 12 公分, 不锈钢制, 与涂料液接触处涂耐酸漆, 转速 1000 转/分。

四、实验步骤

实验分三段进行:

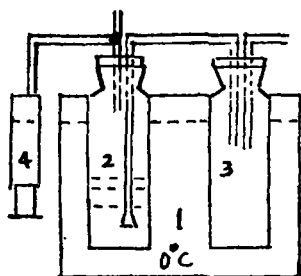
1.吸收氯化氢盐析分离锂镁

按照工艺计算结果拟定运转实验中的每次投料量为 500 克, 起动盐析实验中取用 2000 克卤水。在 0°C 条件下吸收 HCl 到 H 点(溶液中含 $8\% \pm 0.5\text{HCl}$, 用酸度控制分析确定, 下同)时, 在室温条件下进行离心分离(滤布用维尼纶)。固体经称量, 混匀后取样分析, 编号为 H-S-O。液体分析样编号为 H-L-O。

H-L-O 母液在 0°C 条件下继续吸收 HCl 到 P 点(溶液含 $18\% \pm 0.5\text{HCl}$)时, 在 0°C 进行封闭分离。分出的液体量由计算事先给定。取液样分析, 编号为 P-L-O。P 点湿固体(P-S-O)用 F 卤水进行兑合得 H 点物料, 混匀后放置半小时, 在室温下离心分离。固液体经计量, 取样分析, 编号分别为 H-S-I 和 H-L-I。

P 点母液(P-L-O)在 0°C 条件下继续吸收 HCl 到 Q 点(溶液含 $34\% \pm 1\text{HCl}$)时, 于该温度下封闭分离。分出的液体量由计算事先给定。液体取样分析, 编号为 Q-L-O。其余液体供蒸馏回收 HCl 后浓缩结晶制取氯化锂用。

Q-S-O 湿固体与 H 点滤液兑合得 P



图六 封闭分离装置

- 1.半导体制冷器内盛酒精,
2.盐析吸收瓶, 3.液体接收瓶, 4.针管。

三、实验用卤水的制备

本实验用卤水是某盐湖地表湖水, 经盐田日晒浓缩到氯化镁饱和, 加入盐酸析除硼酸^[14], 再经自然冷冻蒸发得到组成为: $6.6\%\text{LiCl}$ 、 $26.54\%\text{MgCl}_2$ 、 $0.67\%\text{MgSO}_4$ 、 $2.34\%\text{MgB}_4\text{O}_7$ 、以及约 $0.15\%\text{NaCl}$ 、 $0.1\%\text{KCl}$ 的卤水。再次加入盐酸析除硼酸, 用活性氧化镁进一步除去少量的硼(除硼后溶液含 B_2O_3 0.05%)。用活性炭脱色。蒸发浓缩并冷却到 0°C 即得氯化镁饱和的实验用卤水。组成为: LiCl 6.24% 、 MgCl_2 28.61% 、 MgB_4O_7 0.1% 。

点物料。混匀后放置半小时,进行封闭分离。分出的液体量由事先计算给定。取液样分析。编号为P-L-I。P点湿固体(P-S-I)

用F卤水兑合得H点物料。P-L-I母液吸收HCl到Q点,然后封闭分离。实验依此循环进行。如图七所示。

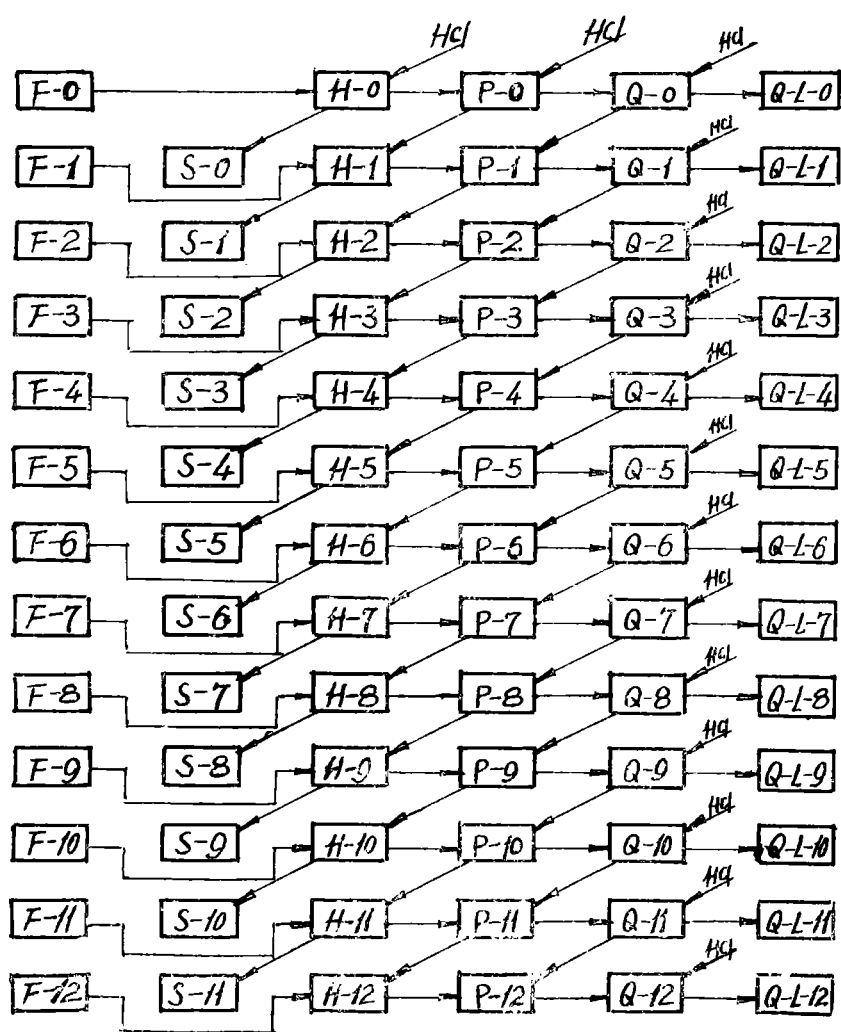


图 7 盐析运转实验安排

2. 蒸馏回收 HCl

将Q点的过滤母液计量后转入蒸馏瓶内, Q点母液每转三批累积进行一次蒸馏试验。用调压变压器控制电炉加热温度。蒸出的HCl气体经冷凝(用自来水或冰水冷却)干燥后供给HCl吸收系统。在蒸馏过程中当出现冷凝液后用小容量瓶定量收集。直到浓缩液中LiCl含量在室温下近于饱和为止

(根据不同温度下LiCl的溶解度曲线和不同LiCl含量溶液的沸点曲线如图八、九^[10], 由溶液的沸点来控制)。浓缩液称量后, 取液样分析, 编号E-L。

冷凝液用已知浓度的NaOH溶液滴定, 计算收集液中HCl含量。

3. 蒸发结晶制取氯化锂

蒸馏回收HCl后的浓缩液经计量后合

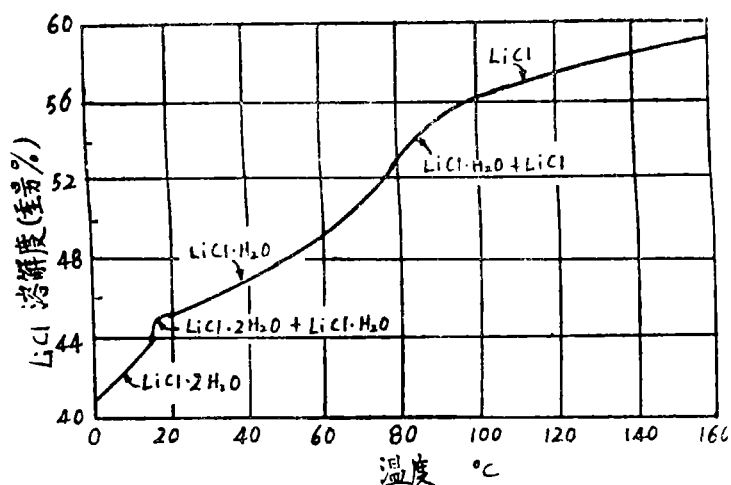


图 8 不同温度下 LiCl 溶解度

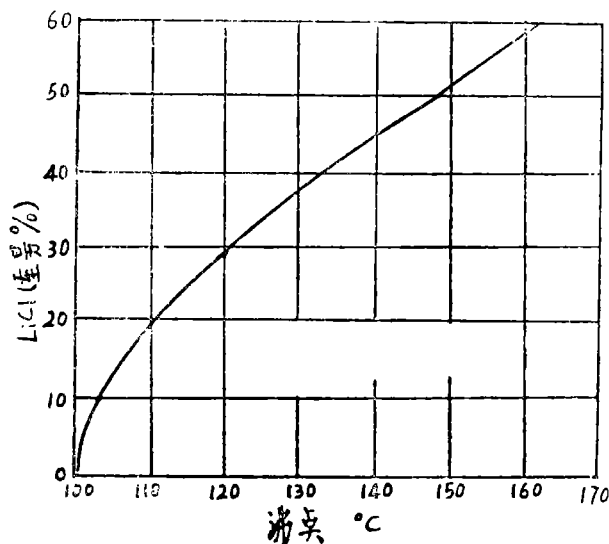


图 9 不同 LiCl 含量溶液的沸点。

并一起置于烧杯内，用电炉加热蒸发浓缩。待蒸失一定量水份后，冷却结晶。在室温下用真空泵或离心机进行固液分离。计量后，取样分析。固液编号为 D-S 和 D-L。所得湿固体 ($\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$)，在 110°C 左右烘干即得 LiCl 产品。

分离氯化锂后的母液可返回到工艺过程中循环使用。

实验中控制分析取 1~2 滴溶液 (盛样容器先放入少量水并称其重量)，准确称量后，

用标准 NaOH 溶液滴定到酚酞呈微红色。其他固液样分析按“卤水和盐的分析方法”^[15]中的下述方法进行。

H^+ —酸碱滴定。

Cl^- —硝酸汞容量滴定。

Li^+ —火焰光度法。

Mg^{2+} —加入 10 毫米 1:10 正丁醇和乙醇混合液进行氨羧络合滴定。所有 Q-L 样中的 Mg 用原子吸收分光光度法进行测定。

五、结果讨论

自来水冷却效果差，未达到冷凝干燥目的，致使HCl气中带入少量水份。

2.从表二中所列结果可见，在第三次运转实验吸收HCl盐析过程中。由于HCl发生器操作偶然失调(停电)，发生器系统出现负压，造成尾气吸收瓶内的溶液返回到试验吸收瓶内，出现明显稀释。致使Q—L—3和Q—L—4排出液中LiCl含量骤然下降，经多次运转试验后才逐渐恢复。

1.实验结果(表二)表明，盐析排出液中氯化锂含量比单程盐析实验结果偏低，使得运转实验过程中的平均盐析线与HCl—LiCl—MgCl₂—H₂O四元水盐体系0℃等温相图预示的结果略有偏离(见图十)。这是由于实验中HCl发生器操作温度高于90℃，

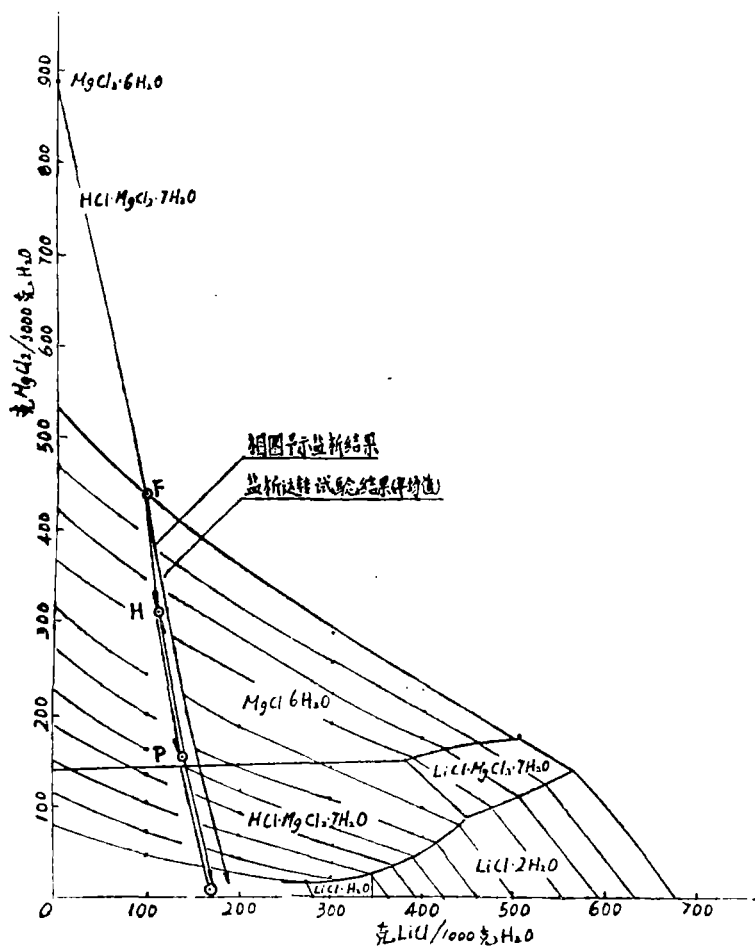


图10 HCl盐析分离锂镁运转试验结果

3.从蒸馏回收HCl试验结果(表三可见)，盐析排出液Q—L中的HCl可以干燥HCl和蒸馏冷凝液的形式回收，其量大约各为一半。干燥HCl可直接再用，冷凝液可返到HCl发生器内供发生干燥HCl用。

4.把蒸馏HCl后的溶液继续蒸发浓缩

到 $149.5 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ，趁热过滤(保持溶液温度不低于 100°C)，滤液冷却到常温(约 25°C)结晶出LiCl·H₂O。分离得锂盐产品(含94.3%LiCl·H₂O)，在 115°C 烘干得无水氯化锂产品(含LiCl 99.6%)。结果列于表四。

表 2

盐 析 分 离 锂 镁

试 验 序 号	进 料 量 F (克)	H 分 离 点												
		H - L							H - S					
		化 合 物 组 成 (重量%)				相 图 指 数 克/1000克水			排 出 量 (克)	带失 母液 (%)	化 合 物 组 成 (重量%)			
		HCl	LiCl	MgCl ₂	H ₂ O	HCl	LiCl	MgCl ₂			HCl	LiCl	MgCl ₂	H ₂ O
0	2295	7.60	7.21	21.66	63.53	119.6	113.5	340.9	575	9.4	0.29	0.68	44.21	54.82
1	1070	7.94	7.39	20.25	63.42	125.2	116.5	319.3	600	9.9	0.51	0.73	43.70	55.06
2	500	8.86	7.33	20.01	63.80	138.9	114.9	313.6	246	13.3	0.61	0.98	42.90	55.51
3	500	8.51	7.15	20.32	64.02	132.9	111.7	317.4	225	13.7	0.68	0.98	42.92	55.42
4	500	7.60	6.96	21.40	64.04	118.7	108.7	334.2	306	14.1	0.58	0.98	43.34	55.10
5	500	9.51	6.54	19.04	64.91	146.5	100.8	293.3	375	11.2	0.79	0.73	43.20	55.28
6	500	9.05	6.35	19.90	64.70	139.9	98.2	307.6	244	11.5	0.62	0.73	43.32	55.33
7	500	9.27	6.35	19.74	64.64	143.4	98.6	305.4	261	13.5	0.88	0.86	42.80	55.46
8	500	8.22	6.63	20.83	64.42	127.6	102.9	323.3	306	11.2	0.46	0.74	43.86	54.94
9	500	8.04	6.72	21.42	63.82	126.0	105.3	335.6	314	15.5	0.73	1.04	42.80	55.43
10	500	9.52	7.27	19.22	63.99	148.8	113.6	300.4	401	12.4	0.82	0.90	43.31	54.97
11	500	10.35	7.61	18.44	62.60	165.3	121.6	294.6	323	12.4	0.73	0.94	42.92	55.41
12	503	10.07	7.50	19.35	63.08	159.6	118.9	306.8	277	12.5	0.69	0.94	43.23	55.14
*平均值		9.47	7.27	19.72	63.54	149.0	114.4	130.4		12.0				

氯化物试验结果

P - L							Q - L							
化合物组成 (重量%)				相图指数 克/1000克水			排出量 (克)	化合物组成 (重量%)				相图指数 克/1000克水		
HCl	LiCl	MgCl ₂	H ₂ O	HCl	LiCl	MgCl ₂		HCl	LiCl	MgCl ₂	H ₂ O	HCl	LiCl	MgCl ₂
18.67	9.71	9.05	62.57	298.4	155.2	144.6	199	35.09	9.47	0.39	55.05	637.4	172.4	6.7
18.45	9.10	9.95	62.50	295.2	145.6	159.2	243	34.48	9.47	0.43	56.05	530.1	169.0	7.7
18.38	—	11.24	—	—	—	—	251	35.51	9.71	0.39	54.39	652.9	178.5	7.3
18.23	—	10.15	—	—	—	—	330	39.18	7.33	0.43	56.06	645.4	130.8	7.7
	—	—	—	—	—	—	297	36.90	7.76	0.33	55.01	670.8	141.1	6.0
19.54	7.82	9.33	63.31	308.6	123.5	147.4	248	35.81	8.49	0.38	51.90	690.0	163.6	7.3
18.81	7.70	10.22	63.27	297.3	121.7	161.5	317	35.45	8.49	0.36	55.70	636.4	152.4	6.5
17.73	8.02	10.96	63.29	280.1	126.7	173.2	299	34.00	9.09	0.42	56.49	601.9	160.9	7.4
18.81	8.31	9.99	62.89	299.1	132.1	158.8	299	35.45	8.97	0.37	55.21	642.1	162.5	6.7
19.22	8.54	9.63	62.61	307.0	136.4	153.8	250	33.71	6.58	0.48	56.23	599.5	170.4	8.5
19.12	8.76	8.85	63.27	302.3	138.5	139.9	253	35.59	9.60	0.27	54.54	652.5	176.0	5.0
19.72	8.97	9.57	61.72	319.5	145.3	155.4	309	35.35	9.17	0.30	55.18	640.6	166.2	5.4
18.90	8.75	10.04	62.31	303.3	140.4	161.1	277	35.36	9.69	0.33	54.62	647.4	177.4	6.0
19.24	8.76	9.53	62.47	308.0	140.2	152.6		35.03	9.53	0.37	55.10	635.7	172.4	6.7

注：(1)平均值：按运转稳定后的 9—12* 结果加权法求得，排出固体带失母液量按 0—12* 结果加权法求得。

(2) F - L：0—12* 进料总量 8870 克，组成(重量%)：LiCl 6.24, MgCl 28.61, H₂O 65.15，换算为相图指数(克/1000克水)：LiCl 95.8, MgCl₂ 439.1。

(3) Q - L：0—12* 排出料总量 3572 克。

(4) H - S：0—12* 排出料总量 4453 克。

表 3 HCl在蒸馏阶段的分布

蒸 馏	区 段	总重 (克)	HCl			蒸馏出H ₂ O		备 注
			含量 (%)	重量 (克)	分 布 (重量%)	(克)	占进料量 的(%)	
气 相 回 收	室温~90°	137	97.6	133.7	46.1	3.3		进料液: 总重: 833 克 组成: HCl 34.4% LiCl 9.0% MgCl ₂ 0.42%
冷凝液回收	90~127	478	31.8	152.1	53.1	325.9		
残 留 液		218	0.35	0.8	0.3			
合 计		833		286.6		329.2	39.5	

表 4 蒸 发 结 晶 试 验 结 果

进 料 量 (克)	蒸 发 浓 缩 (温度127~149.5℃)			热 过 滤 (温度100~110℃)			冷却结晶分离 (冷却到26℃)		备 注
	565			417.5			393		
	蒸 失 水		母液量 (克)	滤 渣		母液 重量 (克)	湿 固 体 (LiCl·H ₂ O) (克)	母液 (克)	
	重量 (克)	占料液 (%)		重量 (克)	占料液 (%)				
出 料	147.5	26.1	417.5	24.5	5.87	393	124.2	265.2	滤渣可能是 Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O, 未分析鉴定。 结晶分离损失3.6 克

滤渣可能是
Li₂SO₄·H₂O,
未分析鉴定。

结晶分离损失3.6
克

5. 本试验中 HCl 构成封闭循环(只需补充部分损失)。输入物料只有实验用卤水。排出物料有 MgCl₂·6H₂O、LiCl·H₂O 和水 份。锂的损失主要是离心排出的 MgCl₂·6H₂O 固体附着的母液引起的。可用下式计算 LiCl 收率:

$$\text{LiCl 收率}(\%) = \frac{\sum_{i=0}^n W_{F-i} \cdot C_{F-i} - \sum_{i=0}^n W_{S-i} \cdot C_{S-i} - A}{\sum_{i=0}^n W_{F-i} \cdot C_{F-i} - A} \times 100$$

式中: W_{F-i} —— i 次试验用 F 卤水量(克)。
 C_{F-i} —— F 卤水中 LiCl 的重量百分含量。
 W_{S-i} —— i 次 H 点分离 MgCl₂·6H₂O 固体量(克)。
 C_{S-i} —— MgCl₂·6H₂O 固体中 LiCl 重量百分含量。
 A —— 留存在试验过程中的 LiCl 总量(克)。

失过多,需进一步研究解决。HCl-LiCl-MgCl₂-H₂O 四元水盐体系的低温工作以及有关的气、液、固相平衡的研究需相应予以补充。
利用 HCl 盐析法制取锂光卤石 (LiCl·MgCl₂·7H₂O) 产品,经脱水后进行熔融电解^[16]。在获得金属镁的基础上,制取金属锂或其他锂化合物,可能会更合理易行。

结果为89.0%。

试验结果证明了盐析分离原理是正确的,盐析工艺安排是合理可行的,锂镁氯化物分离效果良好。

本试验全流程封闭循环试验尚待进行。卤水净化使用活性氧化镁除硼过程中锂盐带

参 考 文 献

[1]高世扬, 锂及其化合物的用途,《化学通报》第10期: 41~43页(1964)。
[2]盐湖所情报室, 锂及其化合物的用途,《盐湖科技资料》第三辑51~58页(1972)。

[3] Chilenskas, A. A.; Bernstein, G. J.; Ivins, R. O. (Argonne Natl. Lab. Argonne III)

Geol. Surv. prof. pap. (U. S.) 1976, 1005, 5-9(Eng), C. A. 86, (1977) 142888 v.

[4] Cooper, J. F.; Borg, I. Y.; O'Connell, I. G.; Behrin, E.; Rubin, B.; Wiesner, H. J.; (Lawrence Livermore Lab, Univ., California)

Geol. Surv. prof. pap. (U. S.), 1976, 1005, 9-12(Eng) C. A. 86, (1977) 142889 w.

[5] Ю. и. остроуиско и др. "Литий его Химия и Технология" (1960), Атомиздат. Москва. 111~113 С.

[6] «Chem. Eng.», August 15, (1966), 86~88

«Chem. Eng. News», 44, No 32, (1966), 38~40.

[7] 盐湖所五室四组, 煅烧法提取碳酸锂——从某盐湖的饱和氯化镁卤水中提锂小实验报告, «盐湖科技资料», (1974), 1-2辑, 12-31页。

[8] 胡克源、程祖良等, 自卤水中直接提取锂盐的新工艺方法, «科学技术研究成果报告»国家科委出版, (1965)。

[9] 中国科学院上海有机所, 从氯化镁饱和溶液中萃取锂的初步研究, «盐湖科技资料», (1975)2-3辑, 1-21页。

[10] 高世扬、张济仁等, 大柴旦盐湖日晒扩大试验, «科学技术研究成果报告», (1965), 国家科委出版。

[11] 盐湖所四室一组, 利用自然能处理某盐湖卤水和锂钠富集, «盐湖科技资料», (1975), 4辑 1-17页。

[12] 胡克源、柴文琦: 四元水盐体系 $H^+, Li^+, Mg^{2+}/Cl^- - H_2O$ 中 $0^\circ C$ 时相平衡的研究, «化学学报», 31, No 3, (1965), 189-198页。

[13] U. S. Patent, 3,763,019, (1973)

[14] 天津化工研究院, 大柴旦盐湖饱和氯化镁卤水的综合利用, «科学技术研究成果报告», (1965), 国家科委出版。

[15] 中国科学院青海盐湖研究所, «卤水和盐的分析方法», (1972)科学出版社。

[16] Modern Metal, No.6, 1970, 26.