

离子交换法制取无水氯酸锂

马育新

(新疆有色金属研究所,新疆 乌鲁木齐 830008)

摘要:以732凝胶型强酸性阳离子交换树脂,采用两种工艺方案进行了离子交换法制取无水氯酸锂小型实验研究。在小型实验的基础上,推荐了用离子交换法制得氯酸,然后再中和、脱水制取无水氯酸锂的工艺。在推荐的工艺下,进行了扩大试验,制得了主含量为99%,杂质及水分符合国外用户标准的无水氯酸锂产品。

关键词:阳离子交换树脂;离子交换法;氯酸锂

中图分类号:TQ131.11

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2008)02-0026-06

1 前言

氯酸锂(LiClO₃)无色斜方针状结晶,易潮解,分子量90.39,熔点127.6℃,300℃分解,在冷水中的溶解度为500.27 g/100 g H₂O;由于氯酸锂有很强的吸水性,通常的情况下制得的为白色正方晶系的LiClO₃·xH₂O(x=1/2, 1/3...),熔点65℃,为一种强氧化剂。

国外用户要求的无水氯酸锂标准如表1所示。

表1 无水氯酸锂标准

Table 1 Specification for anhydrous lithium chlorate %

LiClO ₃	Na	Fe ₂ O ₃
≥99	≤0.015	≤0.005
CaO	H ₂ O	水不溶物
≤0.02	≤0.8	≤0.01

本研究采用离子交换法制备出达到国外用户标准的无水氯酸锂产品。

2 工艺的选择及过程原理

依据化学反应原理,制备氯酸锂可行的方

法主要有以下几种:

1. 氯酸与单水氢氧化锂反应制得氯酸锂。 $HClO_3 + LiOH \cdot H_2O = LiClO_3 + 2H_2O$,该方法简单易行,但由于未见有氯酸产品销售,所以本研究只将本方法作为一中间过程;

2. 氯酸钙与硫酸锂反应制得氯酸锂。 $Ca(ClO_3)_2 + Li_2SO_4 = CaSO_4 \downarrow + 2LiClO_3$,目前市面上不常见工业级氯酸钙产品销售,一般化工厂自用时均用向石灰乳通入氯气来制得,产品的纯度难以保证且环境污染较为严重,本研究未采用此方法;

3. 氯酸钡与硫酸锂反应制得氯酸锂。 $Ba(ClO_3)_2 + Li_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2LiClO_3$,该产品主要用于焰火生产,对钠、钙、铁等关键杂质没有要求,且价格约为氯酸钠价格的2.5倍。由于氯酸锂溶解度非常大无法进行重结晶处理,所以用氯酸钡制取氯酸锂不仅产品杂质含量难以达到客户要求,而且成本也比较高,本研究未采用此方法;

4. 离子交换法直接制取氯酸锂。由资料^[1]可知,强酸性阳离子交换树脂(交联度8%)对Li⁺、H⁺、Na⁺的相对选择系数分别为1.00、1.26、1.88,即强酸性阳离子交换树脂对

收稿日期:2007-07-27

作者简介:马育新(1965-),男,本科,高工,从事稀有金属冶金新工艺研究。

上述阳离子的交换亲和性按以下顺序增加 $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+$ 。利用这一原理,可将强酸性阳离子交换树脂转为 Li^+ 型,如: $\text{R-SO}_3-\text{Na}^+ + \text{H}^+ \longrightarrow \text{R-SO}_3-\text{H}^+ + \text{Na}^+$; $\text{R-SO}_3-\text{H}^+ + \text{Li}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{R-SO}_3-\text{Li}^+ + \text{H}_2\text{O}$ 。然后,用 Li 型树脂将廉价的 NaClO_3 转型为 LiClO_3 ,则 $\text{R-SO}_3-\text{Li}^+ + \text{Na}^+ + \text{ClO}_3^- \longrightarrow \text{R-SO}_3-\text{Na}^+ + \text{Li}^+ + \text{ClO}_3^-$,本研究将此方法作为研究方案之一;

5. 离子交换法制取氯酸后合成氯酸锂。利用方法 4 将 Na^+ 型树脂转为 H^+ 型,再利用强酸性阳离子交换树脂对阳离子的交换亲和性 ($\text{H}^+ < \text{Na}^+$) 的原理,用 H^+ 型树脂将廉价的 NaClO_3 转型为 HClO_3 ,其反应为 $\text{R-SO}_3-\text{H}^+ + \text{Na}^+ + \text{ClO}_3^- \longrightarrow \text{R-SO}_3-\text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{ClO}_3^-$, HClO_3 与电池级 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中和制取 LiClO_3 ,如方法 1。这样,既可省去转型为 Li^+ 型过程,节省工序,降低生产成本,也可确保有高的锂回收率,研究人员将此方法作为重点研究方案。

3 工艺流程图

研究人员就“离子交换法直接制取氯酸锂”和“离子交换法制取氯酸后合成氯酸锂”两个方案分别制定了工艺流程,工艺流程分别如图 1、图 2 所示。

4 试验

4.1 主要试剂材料

732 凝胶型强酸性树脂,河北沧州市冀中化工厂;工业级氯酸钠,青海苏青氯酸盐有限责任公司,样品成分化学分析结果为 NaClO_3 98.88%, Ca 2.0×10^{-4} , Mg 4×10^{-5} , Fe 2.9×10^{-4} , Ba 1.5×10^{-4} ;电池级单水氢氧化锂,新疆有色金属研究所;工业级单水氢氧化锂,新疆锂盐厂。

4.2 小型试验

4.2.1 离子交换法直接制取氯酸锂小型试验

1) 转型。将处理好的 732 凝胶型强酸性树脂(湿) 100 mL,放入 500 mL 容量烧杯中,加入适

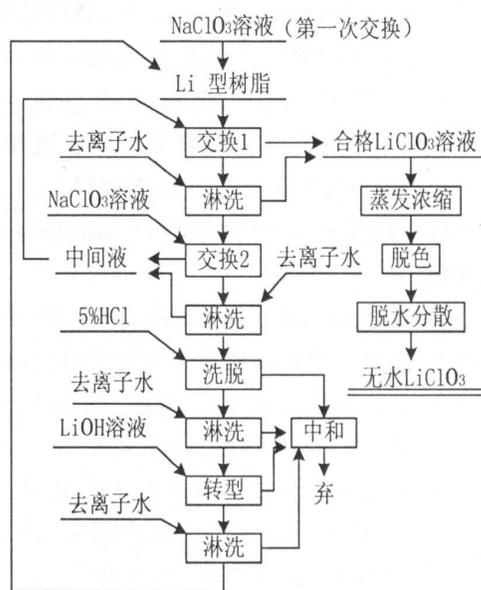


图 1 离子交换法直接制取氯酸锂原则工艺流程
Fig. 1 Technological processes of direct preparation of LiClO_3 by ion exchange method

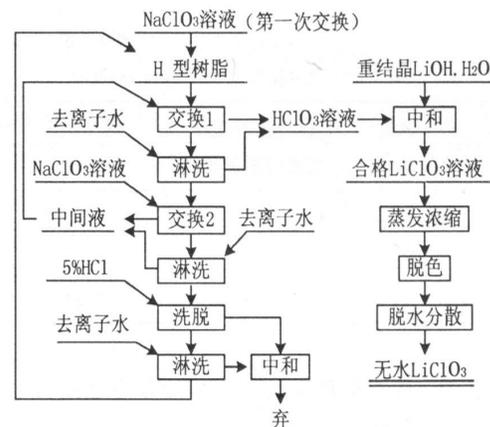


图 2 离子交换法制取氯酸后合成氯酸锂原则工艺流程
Fig. 2 Technological processes of preparation of LiClO_3 after the preparation of HClO_3 by ion exchange method

量的去离子水;在搅拌下缓慢加入 1 mol/L LiOH 溶液(工业级),在 175 mL 时呈现碱性;转入交换柱中用 400 mL 去离子水淋洗至 pH 值为 7~8,流量 10 mL/min。

2) 工作交换容量的测定。树脂洗脱、转型为逆流,交换时为顺流方式。将转型好的交换柱正置,树脂柱装填树脂后长径比为 12。为了使产品的含钠量达到 0.015% 以下,交换液的

$\rho(\text{Li}^+)/\rho(\text{Na}^+) \geq 515.3$ 。测定时,加入规定量的 1 mol/L NaClO_3 溶液进行交换,然后加入 50 mL 去离子水进行淋洗。交换及淋洗流量 10 mL/min。交换及淋洗液混合均匀后送样。测得交换容量为 90 mmol/100 mL 湿树脂。工作容量取交换容量的 90%,则为 80 mmol/100 mL 湿树脂。

3) 循环交换试验。为了提高交换过程中锂回收率,降低生产成本选择了循环交换试验。树脂为 732 凝胶型强酸性树脂,树脂量为 100 mL(湿),树脂柱装填树脂后长径比 12。

试验时,洗脱、转型采用逆流方式,将交换柱倒置。先用 550 mL 5% 工业盐酸洗脱,流量控制为 10 mL/min;之后用 400 mL 去离子水淋洗至 pH 值为 5~6,流量控制为 10 mL/min;淋洗后用 175 mL, 1 mol/L LiOH 溶液进行转型,流量控制为 10 mL/min;转型后用 400 mL 去离子水淋洗至 pH 值为 7~8,流量控制为 10 mL/min。交换

采用顺流方式,将交换柱正置。先用 80 mL, 1 mol/L NaClO_3 溶液(再此循环时,用第 2 次交换产生的中间液)进行交换,然后用 20 mL 去离子水淋洗,流量控制为 10 mL/min;之后再 140 mL, 1 mol/L NaClO_3 溶液进行第 2 次交换,再用 20 mL 去离子水淋洗,流量控制为 10 mL/min。第 2 次交换产生的中间液,在下次循环中进行第 1 次交换,产出合格液,依此类推进行循环交换。

采用这种循环方式时,转型所用的 1 mol/L LiOH 为 175 mL,而交换时能交换 1 mol/L NaClO_3 140 mL。交换时以锂计回收率达到了 80%,试验结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,结果良好,所有点的 $\rho(\text{Li}^+)/\rho(\text{Na}^+)$ 比均大于要求的 515.3。但由于过程锂的回收率仅为 80%,且过程比较复杂,未选择此工艺进行下一步扩大试验。

表 2 单交换柱循环交换试验结果

Table 2 Experiment result of circulate crossover method of single exchange column

序号	试验编号	循环量为工作交换容量的倍数	循环中间液成分/(g/L)		交换产出液成分/(g/L)			备注
			Li^+	Na^+	Li^+	Na^+	$\rho(\text{Li}^+)/\rho(\text{Na}^+)$	
1	No.1	—	3.89	2.96	1.68	0.001	168 0	合格
2	No.2	1.75	4.92	0.22	3.08	0.002 1	146 7	合格
3	No.3	1.75	5.82	0.014	2.58	0.001 6	161 3	合格

4.2.2 离子交换法制取氯酸后合成氯酸锂小型试验

离子交换法制取氯酸后合成氯酸锂,在交换中所用的工业级盐酸及工业级氯酸钠均十分廉价,交换产生的氯酸与重结晶氢氧化锂中和,锂的回收率接近 100%。同时也省去子转型及转型后的淋洗过程,大大缩短了交换过程及时间,是一种非常理想的制取氯酸锂的方式。离子交换法制取氯酸后合成氯酸锂,树脂为 732 凝胶型强酸性阳离子交换树脂,树脂量为 100 mL(湿),树脂柱装填树脂后长径比 12。

循环交换试验。试验时,洗脱采用逆流方式,将交换柱倒置。先用 550 mL 5% 工业盐酸

洗脱,流量控制为 10 mL/min;之后用 400 mL 去离子水淋洗至 pH 值为 5~6,流量控制为 10 mL/min;交换采用顺流方式,将交换柱正置。先用 80 mL, 1 mol/L NaClO_3 溶液(再此循环时,用第 2 次交换产生的中间液)进行交换,然后用 20 mL 去离子水淋洗,流量控制为 10 mL/min;之后再 120 mL, 1 mol/L NaClO_3 溶液进行第 2 次交换,再用 20 mL 去离子水淋洗,流量控制为 10 mL/min。第 2 次交换产生的中间液,在下次循环中进行第 1 次交换,产出合格液,依此类推进行循环交换,试验结果如表 3 所示。从表 3 可以看出,结果十分良好,所有点的 $\rho(\text{Li}^+)/\rho(\text{Na}^+)$ 比均大于要求的 515.3。

表3 单交换柱循环交换试验结果

Table 3 Experiment result of circulate crossover method of single exchange column

序号	试验编号	循环量为工作交换容量的倍数	交换产出液成分				备注
			(H ⁺ mol/L) (Na ⁺ g/L)		ρ(Li ⁺)/ρ(Na ⁺)	备注	
			H ⁺	Na ⁺			
1	No.4		0.248 1	0.002 1	827	合格	计算ρ(Li ⁺)/ρ(Na ⁺)比时,将H ⁺ 折算为Li ⁺ 。
2	No.5	1.50	0.346 4	0.003 3	735	合格	
3	No.6	1.50	0.277 1	0.002	970	合格	

4.3 扩大试验

为了对“离子交换法制取氯酸后合成氯酸锂”产品质量及生产成本进行更为接近实际生产情况的考查,为工业生产线的设计及生产提供准确的工艺路线、参数及技术经济指标,研究在小型试验的基础上在本所已有的工业交换柱上进行了扩大试验。采用离子交换法制取氯

酸后合成氯酸锂,可省去离子交换柱转型和转型后的淋洗过程,从而减化了交换过程,节省了操作时间和用水量,并且在这种情况下若不考虑机械损失,锂的回收率接近100%。

扩大试验的工艺流程如图1所示,设备连接图如图3所示。交换柱装20 L湿树脂,树脂柱装填树脂后长径比(L/D)⁹。

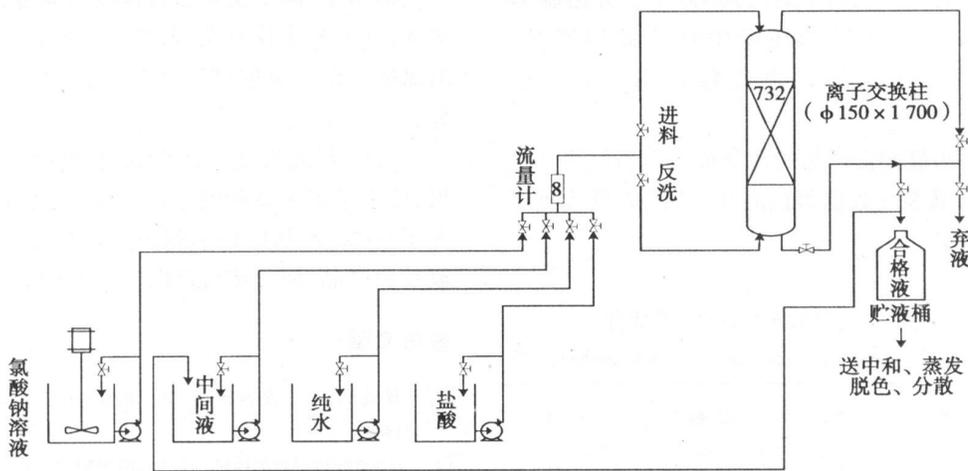


图3 扩大试验设备流程图

Fig.3 Flowchart of amplified experiment

4.3.1 交换试验条件

1) 交换。第一次交换, 1 mol/L, NaClO₃ 16 L; 循环时, 1 mol/L NaClO₃ 24 L, 交换流量 8 L/h。正常循环时, 开始为上次的循环液进行顺流交换, 接着为24 L浓度为1 mol/L NaClO₃溶液进行顺流交换。每次交换完后用30 L去离子水顺流淋洗, 淋洗流量8 L/h; 2) 洗脱。交换后的树脂用于5%工业盐酸100 L进行逆流洗脱, 流量

20 L/h; 3) 淋洗。洗脱后的树脂用去离子水逆流淋洗, 流量20 L/h, 终点pH值达5~6(用量大约100 L); 4) 中和。交换产出的合格溶液, 用电池级单水氢氧化锂中和至pH值为7。

4.3.2 扩大试验结果

扩大试验结果如表4所示。从表4可以看出, 试验结果良好, ρ(Li⁺)/ρ(Na⁺)比均大于要求的515.3。

表 4 离子交换法制取氯酸后合成氯酸锂扩大试验结果

Table 4 Amplified experiment results of preparation of LiClO_3 after the preparation of HClO_3 by ion exchange method

循环 序号	试验编号	交换产出液成分/(g/L)			产品成分/%	
		H^+	Na^+	$\rho(\text{Li}^+)/\rho(\text{Na}^+)$	主含量	Na^+
1	No7	0.369 0	0.003 1	833	99.11	0.009 6
2	No8	0.345 1	0.002 8	863	99.21	0.007
3	No9	0.401 8	0.002 5	112 5	99.19	0.010
4	No10	0.387 9	0.002 7	100 5	99.13	0.012
5	No11	0.393 0	0.003 2	86 0	99.16	0.011
6	No12	0.317 4	0.002 3	966	99.23	0.014

4.4 无水氯酸锂的制备

将交换产生的交换液, 蒸发到规定浓度, 在搅拌的情况下向其中加入溶解有分析纯 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶液和活性炭, 搅拌 0.5 h 以后用分析纯稀硫酸调溶液 pH 值至 7 左右过滤, 滤液继续蒸发到 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 冷却至常温, 再次进行过滤; 滤液在钛锅中蒸发到 $260\text{ }^\circ\text{C}$, 并恒温 10 ~ 15 min, 在干燥的环境中炒干即得产品。产品为白色晶体, 用塑料袋进行封口包装。

无水氯酸锂产品的化学成分分析结果如表 5 所示, 从表 5 数据可以看出, 产品质量达到了用户要求。

表 5 无水氯酸锂产品的化学成分

Table 5 Chemical components of LiClO_3 products %

主含量	Na	Fe	Ca
99.22	7.0×10^{-3}	1.4×10^{-4}	3.4×10^{-4}
主含量	Ba	Mg	H_2O
99.22	1.6×10^{-3}	8×10^{-5}	0.71

5 结 论

1) 就“离子交换法直接制取氯酸锂”和“离子交换法制取氯酸后合成氯酸锂”方案进行了小型试验研究, 确定了各自的工艺路线和工艺条件。研究表明, 上述两种工艺均可得到合格的无水氯酸锂产品;

2) 由于“离子交换法直接制取氯酸锂”仅为 80%, 且工艺比较复杂, 故选择“离子交换法制取氯酸后合成氯酸锂”方案进行了扩大试验研究;

3) 扩大试验进一步验证了小型试验的结果, 给出了扩大试验的工艺条件, 制得了主含量大于 99%, 产品质量达到国外用户要求的无水氯酸锂产品, 回收率(以锂计)达 99%。

参考文献:

- [1] 夏笃炜. 离子交换树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983.
- [2] 《冶金分析试剂的提纯与配制》编写组. 冶金分析试剂的提纯与配制[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1973.
- [3] 方贤达. 氯酸盐生产工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.
- [4] 马荣骏. 离子交换在湿法冶金中的应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991.

Preparation of Anhydrous Lithium Chlorate by Ion-exchange Method

MA Yu-xin

(Xinjiang Nonferrous Metals Research Institute, Urumqi, 830000, China)

Abstract: A mini-type experiment on preparation of anhydrous lithium chlorate with 732 gel strong acid cation exchange resin was done, and it took two process schemes. On the basis of this experiment, it is recommended that first we get chloric acid by ion exchange method, followed by neutralization and dehydration, and then get anhydrous lithium chlorate. Expanded experiment was carried on, the products main content is 99% and its impurity and moisture accorded with foreign standard.

Key words: Cation exchange resin; Ion exchange method; Lithium chlorate

《盐湖研究》在第二届青海省期刊编校质量评比中 荣获一等奖

2008年4月29日,由青海省新闻出版局、青海省期刊协会联合举办的第二届全省期刊编校质量评比表彰大会在省新闻出版局进行,由中科院青海盐湖所主办的《盐湖研究》杂志荣获该届期刊编校质量一等奖,这是该刊第二次获得省级期刊编校质量奖励。

在此届编校质量评比活动中,青海省新闻出版局、青海省期刊协会组织有关专家、学者,依据国家颁布的相关技术标准、《社会科学期刊质量际准及质量评估办法》和《科技期刊学术类质量要求及其评估标准》等有关规定,本着客观、公正、有据的原则,对全省正式出版的50种期刊的编校质量以随机抽查10万字的方式逐一进行了初审和复审,《盐湖研究》以最低的差错率荣获最高编校质量奖。

在表彰大会上,青海省新闻出版局等有关部门领导为获奖单位颁奖,并对获奖单位在行业中所起的积极引领作用给予了高度的评价和赞扬,鼓励获奖单位再接再厉,更上一层楼。

本刊编辑部供稿