

钟茂礼. 铝基材料裂解盐湖卤水分离镁锂的热力学研究[J]. 盐湖研究, 2023, 31(1): 52–58.

Zhong M. Thermodynamic Study on Separating Magnesium and Lithium by Aluminum-Based Materials[J]. Journal of Salt Lake Research, 2023, 31(1): 52–58. (in Chinese)

DOI:10.12119/j.yhyj.202301005

铝基材料裂解盐湖卤水分离镁锂的热力学研究

钟茂礼*

(紫金矿业集团黄金冶炼有限公司, 福建 龙岩 364000)

摘要:中国盐湖锂资源非常丰富,但由于镁锂比高、镁锂性质相似而使得二者难以分离,锂资源开发利用成本较高。采用组贡献法对 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_{298.15\text{K}}^\theta$ 进行了估算,在热力学计算的基础上绘制了 298.15K 时 $\text{Li}-\text{Al}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 系和 $\text{Li}-\text{Mg}-\text{Al}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 系的电位-pH ($\varphi-\text{pH}$) 图。计算结果表明,通过调控体系的 pH,可使溶液中的 Li^+ 与 Al 形成沉淀而 Mg^{2+} 仍留在溶液中,从而实现溶液中的镁锂分离。在理论计算的基础上进行了镁锂分离的验证实验,实验结果与热力学计算结果基本吻合,镁锂分离效果良好。

关键词:盐湖卤水;基团贡献法;热力学;镁锂分离;铝基材料

中图分类号:TF826.3

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2023)01-0052-07

锂被誉为“能源金属”,随着新能源行业的快速发展,锂的市场需求量急剧增加^[1-2]。自然界中的锂主要以矿石和卤水两种形态存在,其中大部分锂资源存在于卤水尤其是盐湖卤水中,其储量占全部锂资源储量的 80% 以上^[3]。由于从低镁锂比盐湖卤水中提锂具有成本低、工艺简单、市场竞争力强等优势,目前已成为全球锂盐生产的主要途径。中国锂资源非常丰富,目前已探明的锂资源储量居全球第二位,其中盐湖卤水中的锂约占锂资源总量的 2/3^[4]。然而,我国大部分盐湖卤水镁锂比高,由于 Mg^{2+} 与 Li^+ 的化学性质非常相似,二者难以分离,严重制约了我国盐湖卤水中锂的提取,使得我国盐湖卤水中的锂资源长期以来都未能得到有效开发利用。

国内外学者针对高镁锂比卤水提锂做了很多工作,开发了一系列方法,如沉淀法^[5]、煅烧浸取法^[6]、离子交换吸附法^[7]、溶剂萃取法^[8]、碳化法^[9]、电渗析法^[10]等,推动高镁锂比卤水提锂工作向前发展,有的已开展了半工业化实验研究,吸附法在蓝科已经工业化,而氢氧化铝沉淀法^[11]被认为是非常有前途的提锂方法,其提锂原理是利

用无定型氢氧化铝对卤水中的锂具有高效选择沉淀作用,形成通式为 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的复合物沉淀,实现锂与大部分镁的分离。这一方法的流程较短,操作简单,但也存在一些不足之处,如锂沉淀率较低、试剂消耗量大、成本较高及镁锂分离不彻底等。目前,对氢氧化铝沉淀法提锂过程的理论研究较少,有关 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的热力学数据也基本处于空白阶段,使得从 $\text{Li}^+ - \text{Al}^{3+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系中提锂的研究缺乏必要的理论指导,带有一定的盲目性。合理的水溶液沉锂方法的开发往往依赖于对体系中组元的物理化学性质的认知和了解。因此,非常有必要对氢氧化铝的沉锂过程进行相应的热力学分析。本文作者对 $\text{Li}^+ - \text{Al}^{3+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系和 $\text{Li}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系进行了热力学分析,采用组贡献法对 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成吉布斯自由能进行了估算,在此基础上绘制了 $\text{Li}^+ - \text{Al}^{3+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系和 $\text{Li}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系的 $\varphi-\text{pH}$ 图,对氢氧化铝沉淀提锂过程进行了初步分析,同时提出用金属铝与卤水反应沉淀锂的思路,并开展了相应的探索实验

收稿日期:2021-12-06;修回日期:2021-12-29

作者简介:钟茂礼(1991-),男,硕士,工程师,主要从事有色金属冶金及贵金属新材料开发研究工作。Email: csuzml@foxmail.com。

进行验证。

化合物或离子的热力学数据如表 1 所示^[12-14],而所涉及到的复合沉淀物 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成吉布斯自由能未见有文献报道。

1 热力学计算

1.1 热力学数据的估算

在 298.15 K 下,通过文献资料可查到的稳定

表 1 Li、Al、Mg、Cl 离子及相关化合物的 $\Delta_f G^\theta_{298.15\text{K}}$
Table 1 $\Delta_f G^\theta_{298.15\text{K}}$ of ions and compounds containing Li, Al, Mg and Cl

离子、化合物	$\Delta_f G^\theta_{298.15\text{K}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	文 献	离子、化合物	$\Delta_f G^\theta_{298.15\text{K}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	文 献
Al	0	[12]	OH^-	-157.337	[12]
Al^{3+}	-489.111	[12]	AlO_2^-	-830.9	[14]
$\text{Al}(\text{OH})_3$	-1 138.706	[13]	Mg	0	[12]
LiAlO_2	-1 126.309	[12]	Mg^{2+}	-454.892	[12]
Li^+	-292.607	[12]	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	-833.56	[12]
Cl^-	-131.291	[12]	H_2O	-237.141	[12]
H^+	0	[14]	H_2	0	[12]

热力学数据是进行相平衡和化学平衡计算的基础,要获得复杂组元物质的热力学数据的精确测量值,往往需要投入很长的时间,付出高昂的代价,有些复杂组元物质的物理化学性质不稳定时,其热力学数据也很难用实验方法进行测定。通过理论分析建立的估算方法通常可以节约大量的时间和投入,而且精度也令人满意。目前吉布斯自由能的估算方法很多。郭培民等^[15-16]用双参数模型估算复杂化合物的标准生成焓,此模型具有估算精度高、误差小的特点,但其不足之处只能估算二元复杂氧化物或三元复杂氧化物,而 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可看作是氯化物与氧化物的复合物,采用双参数法难以估算其标准生成焓。赵中伟等^[17]基于同系线性规律,对橄榄石型 LiFePO_4 的 $\Delta_f G^\theta_{298.15\text{K}}$ 进行了估算,但其前提条件是通过文献查到同系物质 NaFePO_4 的 $\Delta_f H^\theta_{298.15\text{K}}$,而关于 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的任何数据均未见有文献报道。李小斌等^[18]将温元凯的估算方法进行推广,用于计算任何温度下的摩尔生成 Gibbs

自由能和摩尔生成焓,但该方法复杂且仅对复杂硅酸盐进行了估算。

Mostafa 和 Eakman 等^[19]开发了组贡献法用于预测固体无机盐的标准生成焓和标准吉布斯自由能,并对 938 种固体无机化合物的标准生成焓和 687 种固体无机化合物的标准生成吉布斯自由能进行回归分析,预测值 $\Delta_f H^\theta_{298.15\text{K}}$ 和 $\Delta_f G^\theta_{298.15\text{K}}$ 的平均误差分别为 2.57% 和 2.60%。采用组贡献法进行估算的优点在于,盐的分子结构越复杂,其预测值与实测值越接近^[19]。如 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 $\Delta G^\theta_{f, \text{Predicted}}$ 预测值与实测值的误差为 0.55%, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的预测值与实测值的误差更低,仅为 0.1%,具体如表 2 所示。而 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构比 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 更为复杂,采用组贡献法对 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成吉布斯自由能进行估算,应该也能得到与实际值非常接近的估算值。因此,本文采用这一方法对 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成吉布斯自由能进行估算。

表 2 实测值与预测值的比较^[19]

Table 2 Comparisons of predicted with experimental values

成 分	$\Delta G_{f, \text{Literature}}^{298} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_{f, \text{Predicted}}^{298} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	误差/%
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	-589.20	-625.22	6.11
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-2 079.70	-2 091.12	0.55
MgSO_4	-1 170.10	-1 167.46	0.23
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-2 630.80	-2 633.36	0.10

$\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 标准生成吉布斯自由能的估算步骤如下。

第一步,写出固体无机盐的分子结构式;

第二步,将该分子结构式分解成表 3 所给出的阴、阳离子或配体分子,从文献中查找出各组分

的数值,乘以该组分在分子结构方程式中的分布数,计算出每一组的贡献数值;

第三步,将各组分的数值相加,得到固体无机盐的 $\Delta_f G_{298.15 \text{ K}}^\theta$ 的预测值。

表 3 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\Delta_f G_{298.15 \text{ K}}^\theta$ 的估算Table 3 Prediction of $\Delta_f G_{298.15 \text{ K}}^\theta$ of $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

步 骤	$\Delta_f G_m^\theta / (\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
1	$\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2	$(\text{Li}^+) = (-250.254)$ $(\text{Cl}^-) = (-134.110)$ $2(\text{Al}^{3+}) = 2(-420.023)$ $6(\text{OH}^-) = 6(-230.428)$ $2(\text{H}_2\text{O}) = 2(-244.317)$
3	-3 095.612

根据这一方法,可求得 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 标准生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_{298.15 \text{ K}}^\theta = (\text{Li}^+) + (\text{Cl}^-) + 2(\text{Al}^{3+}) + 6(\text{OH}^-) + 2(\text{H}_2\text{O}) = -3 095.612 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

1.2 热力学平衡计算

对于金属水系统中可能存在的反应,可概括为以下 3 个类型^[20]。

1) 有 H^+ 参加,但无电子转移,即 $a\text{A} + n\text{H}^+ = b\text{B} + c\text{H}_2\text{O}$,其 pH 计算公式为(1)。

$$\text{pH} = \frac{-\Delta_r G_m^\theta}{2.303nRT} - \frac{1}{n} \lg \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a} \quad (1)$$

2) 无 H^+ 参加,但有电子转移,即 $a\text{A} + ze =$

$b\text{B}$,其电位计算公式为(2)。

$$\varphi = \frac{-\Delta_r G_m^\theta}{zF} - \frac{0.0591}{z} \lg \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a} \quad (2)$$

3) 有 H^+ 参加,也有电子转移,即 $a\text{A} + n\text{H}^+ + ze = b\text{B} + c\text{H}_2\text{O}$,其电位计算公式为(3)。

$$\varphi = \frac{-\Delta_r G_m^\theta}{zF} - \frac{0.0591}{z} \lg \frac{[\text{B}]^b}{[\text{A}]^a} - \frac{0.0591n}{z} \text{pH} \quad (3)$$

根据上述 3 种类型的计算方法得到 $\text{Al}^{3+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}^{3+} - \text{Li}^+ - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系与 $\text{Li}^+ - \text{Al}^{3+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系在 298.15 K、 O_2 和 H_2 的分压均为 101 325 Pa 条件下各平衡反应的 φ 和 pH 表达式,如表 4 所示。

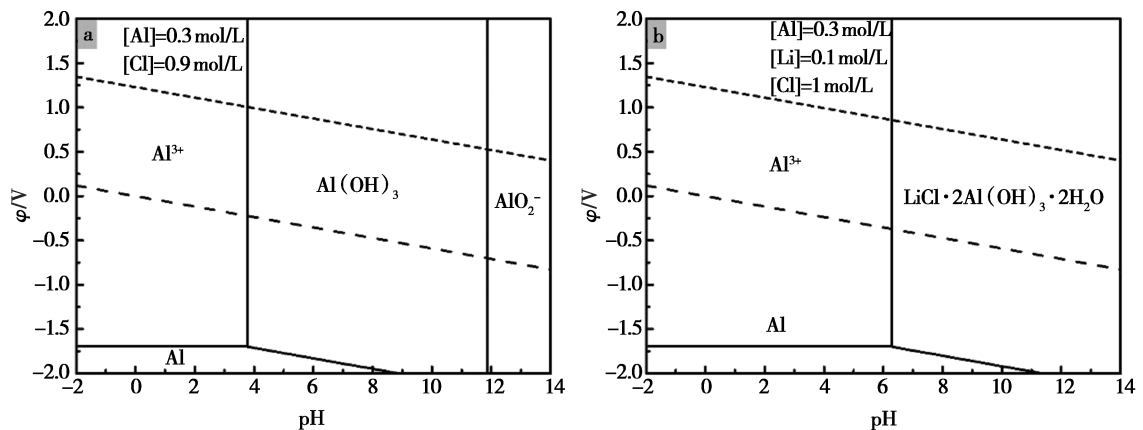
表 4 平衡反应在 298.15 K 下的反应式与 φ -pH 计算式Table 4 φ -pH formulas of equilibrium reaction at 298.15 K

反应式	φ -pH 计算式
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	$\varphi = -0.0591\text{pH}$
$0.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	$\varphi = 1.229 - 0.0591\text{pH}$
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	$\varphi = -1.6835 + 0.0197\lg[\text{Al}^{3+}]$
$\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}$	$\varphi = -1.4762 - 0.0591\text{pH}$
$\text{AlO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{pH} = 12.3784 + 5\lg[\text{AlO}_2^-]$
$\text{Al} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AlO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}$	$\varphi = -1.23203 + 0.0197\lg[\text{AlO}_2^-] - 0.0788\text{pH}$
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	$\varphi = -2.3573 + 0.0296\lg[\text{Mg}^{2+}]$
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	$\text{pH} = 8.3786 - 0.5\lg[\text{Mg}^{2+}]$
$\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	$\varphi = -1.8618 - 0.0591\text{pH}$
$\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+} + \text{Li}^+ + \text{Cl}^- + 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 5.9582 - 0.3333\lg[\text{Al}^{3+}] - 0.16667\lg([\text{Li}^+][\text{Cl}^-])$
$2\text{Al} + \text{Li}^+ + \text{Cl}^- + 8\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}$	$\varphi = -1.3380 - 0.0591\text{pH} - 0.0099\lg[\text{Li}^+][\text{Cl}^-]$

2 热力学计算结果与讨论

根据表 4 中 φ 与 pH 的关系式, 绘制出 $\text{Al}^{3+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系与 $\text{Al}^{3+} - \text{Li}^+ - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系的 φ -pH 图, 具体如图 1 所示。在 $\text{Al}^{3+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系中, 在水的稳定区域内没有金属铝的存在, 随着体系 pH 的不断升高, 铝以 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 AlO_2^- 形态存在。 φ 当体系中有 Li^+ 存在时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 AlO_2^- 在计算条件下不再稳定, 铝

转变为 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 表明 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 具有较大的热力学稳定性。Hamzaoui 等^[21]用无定型的氢氧化铝对提硼后的盐湖卤水进行锂的沉淀, 得到 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的产物; 肖小玲等^[22]按一定的铝锂比向含锂卤水中直接加入 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 在搅拌条件下加入 NaOH 溶液, 控制溶液 pH 在 7~8 之间, 也得到了铝锂沉淀物 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 这与绘制的热力学平衡图基本吻合。

图 1 $\text{Al}^{3+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系与 $\text{Al}^{3+} - \text{Li}^+ - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系的 φ -pH 图Fig. 1 The φ -pH diagrams of the $\text{Al}^{3+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ system and the $\text{Al}^{3+} - \text{Li}^+ - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ system

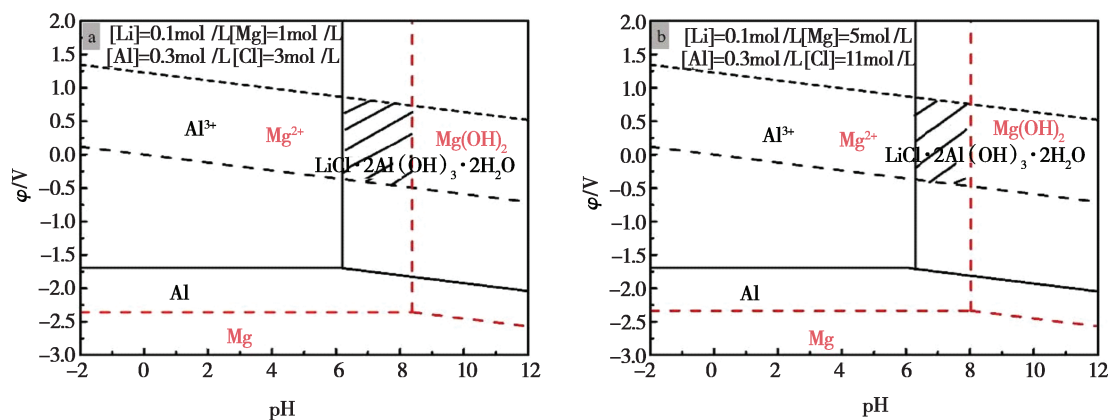


图 2 在低锂浓度 ($[Li] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 下的 $\text{Li}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系 $\varphi - \text{pH}$ 图

Fig. 2 The $\varphi - \text{pH}$ diagrams of the $\text{Li}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ system in low lithium concentration

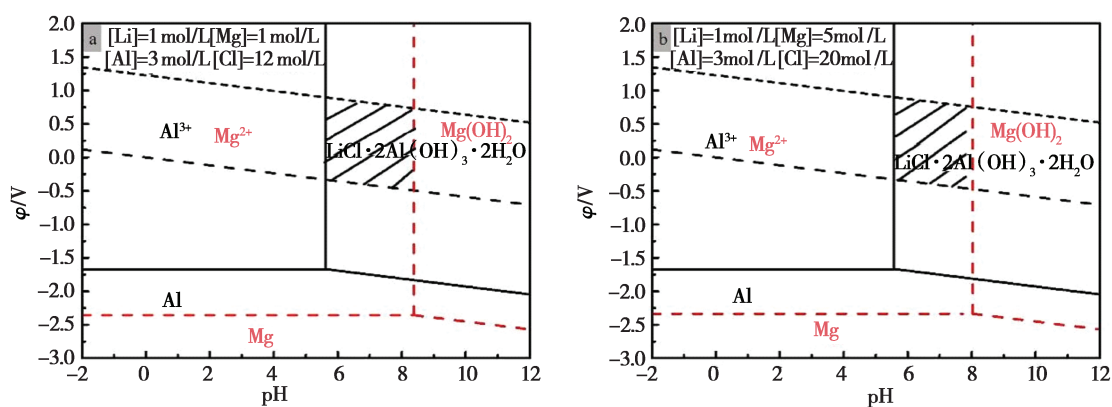


图 3 在高锂浓度 ($[Li] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 下的 $\text{Li}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系 $\varphi - \text{pH}$ 图

Fig. 3 The $\varphi - \text{pH}$ diagrams of the $\text{Li}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ system in high lithium concentration

由表 4 中的 φ 与 pH 的关系式,进一步绘制出不同浓度下 $\text{Li}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Al}^{3+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系的 $\varphi - \text{pH}$ 叠加图,具体如图 2 和图 3 所示。由图 2 与图 3 可知,在不同离子浓度条件下,体系中锂沉淀物和镁沉淀物的热力学稳定区域都存在着较大的差异。在低离子浓度条件 ($[Li] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 下,当体系的 pH 大于 6.25 时, $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可以稳定存在;当体系中 $[\text{Mg}] = 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, pH 需大于 8.02 才会有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的生成,此时体系中的镁锂质量比高达 171.4;若体系中 $[\text{Mg}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的热力学稳定区域往高 pH 方向移动,需在 pH 大于 8.41 的区域内才能稳定存在。因此,将体系的 pH 控制在 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可稳定存在而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不稳定的区域内(如图中阴影部分所

示),即可使锂进入到沉淀而镁仍留在溶液中,实现锂与镁的分离。同样在高离子浓度条件 ($[Li] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 下,也可通过类似的调控方法来进行镁锂的有效分离。在低镁锂比条件下 ($[Li] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $[\text{Mg}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),当 pH 为 5.63 ~ 8.41 时, $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 可稳定存在而镁以 Mg^{2+} 形态存在于体系中;在高镁锂比条件下 ($[Li] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $[\text{Mg}] = 5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),镁锂分离的热力学稳定区域略有缩小,在 pH 为 5.63 ~ 8.02 范围内,锂以 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 稳定存在,而镁以 Mg^{2+} 形态存在。

由图 2 和图 3 可以看出,在热力学上可以通过不同的途径来实现体系中镁锂的分离。刘高等^[23]采用镁锂混合溶液、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 为原料,将 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 先溶于镁锂混合溶液中,

再将 NaOH 溶液加入到含铝的镁锂混合溶液中进行锂的沉淀,可使溶液中 98% 以上的锂转移到沉淀物中,而镁的沉淀率不到 3%;肖小玲等^[22]采用沉淀法先制备出无定型的氢氧化铝,再将无定型的氢氧化铝置于含锂的卤水中沉淀锂,锂的沉淀率可达 97.2%,并最终制备出纯度为 92% 以上的碳酸锂。

从热力学平衡图上分析可知,只要控制溶液的 pH 在如图所示的阴影区域范围内,利用金属铝为原料也可实现溶液中镁锂的分离。在热力学

分析的基础上,我们进行了金属铝为原料分离溶液中镁锂的探索实验。采用配制的 $[Li] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $[Mg] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟溶液,控制溶液的 pH 为 6,在 70 °C 条件下用机械球磨活化后的铝粉与模拟溶液反应,溶液中的 Li^+ 以 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的形态进入到沉淀中,沉淀产物的 XRD 图如图 4 所示。而镁的沉淀率非常低,仅为 1% 左右,这表明采用金属铝粉也可很好地实现镁锂的分离。

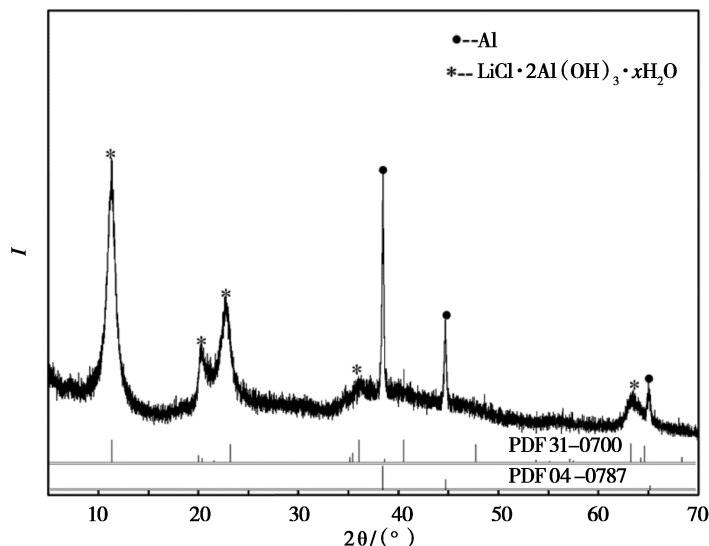


图4 铝基材料处理卤水沉淀产物的 XRD 图

Fig. 4 The XRD diagram of the precipitation

3 结 论

1) 运用组贡献法对复合沉淀物 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成吉布斯自由能进行了估算,求得 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成吉布斯自由能为 $-3\,095.612 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;并绘制出 298.15 K 时不同离子浓度下 $\text{Li}^+ - \text{Al}^{3+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系和 $\text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系的 $\varphi - \text{pH}$ 图。

2) 对 $\text{Li}^+ - \text{Al}^{3+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系和 $\text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系的 $\varphi - \text{pH}$ 叠加图进行了热力学分析,在不同离子浓度条件下,水溶液体系中都存在着较大的镁锂分离区域,通过调控体系的 pH,可使溶液中的锂进入沉淀而镁仍留在溶液中,实现

镁锂的分离;验证实验结果表明,溶液中的 Li^+ 以 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的形式沉淀,而 Mg 的沉淀率仅为 1% 左右,镁锂分离效果显著。

参考文献:

- [1] 余疆江,郑绵平,伍倩. 富锂盐湖提锂工艺研究进展[J]. 化工进展,2013,32(1):13-21.
- [2] 赵旭,张琦,武海虹,等. 盐湖卤水提锂[J]. 化学进展,2017,29(7):796-808.
- [3] 刘东帆,孙淑英,于建国. 盐湖卤水提锂技术与进展[J]. 化工学报,2018,69(1):141-155.
- [4] 张文,牟英妍,赵颂,等. 液态锂资源提锂的吸附材料及性能[J]. 化学进展,2017,29(2/3):231-240.
- [5] 刘向磊,钟辉,唐中杰. 盐湖卤水提锂工艺技术现状及存在问题[J]. 无机盐工业,2009,41(6):4-6.
- [6] 李增荣,刘国旺,唐发满. 青海盐湖锂资源及提锂技术概述[J]. 资源信息与工程,2017,32(5):94-97.

- [7] 陈念,钟辉,颜辉. 国内外卤水提锂工艺技术现状[J]. 盐业与化工,2014,43(3):1-4.
- [8] 祝茂忠. 溶剂萃取法提取盐湖卤水中锂的研究[J]. 化工矿物与加工,2016,8:27-30.
- [9] 钟辉,杨建元. 用碳化法从高镁锂比盐湖卤水中分离镁锂制取碳酸锂的方法[P]. 中国:CN1335263,2002.
- [10] 张海珍,丁浩,徐振良. 面向盐湖卤水和海水的锂资源膜法提锂现状与进展[J]. 水处理技术,2017,43(12):1-7.
- [11] 刘高,钟辉. 氢氧化铝沉淀法吸附提锂的研究[J]. 化工矿物与加工,2010,5:17-20.
- [12] 林传仙. 矿物及有关化合物热力学数据手册[M]. 北京:科技出版社,1985.
- [13] 巴伦. 纯物质热化学数据手册[M]. 程乃良,牛四通,译. 北京:科学出版社,2003.
- [14] Speight J G, Lange N A. Lange's Handbook of Chemistry[M]. 16th ed. Maidenhead: McGraw-Hill Professional, 2004.
- [15] 郭培民,赵沛,李正邦. 矿物炼钢[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [16] 郭培民,赵沛. 双参数模型估算复合氧化物的标准生成焓[J]. 钢铁研究学报,2007,19(5):25-28.
- [17] 赵中伟,刘旭恒. Li-Fe-P-H₂O 系热力学分析[J]. 中国有色金属学报,2006,16(7):1257-1263.
- [18] Li X B, Li Y F, Liu X M, et al. A simple method of estimation of Gibbs free energy and enthalpy of complicate silicates[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2001, 29(3):232-237.
- [19] Mostafa A T M G, Eakman J M, Yarbrow S L. Prediction of Standard Heats and Gibbs Free Energies of Formation of Solid Inorganic Salts from Group Contributions[J]. Guizhou Chemical Industry, 1997, 34(12):4577-4582.
- [20] 李洪桂. 冶金原理[M]. 北京:科学出版社,2005.
- [21] Hamzaoui A H, Hammi H, M'nif A. Operating conditions for lithium recovery from natural brines[J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 12(52):1859-1863.
- [22] 肖小玲. 氢氧化铝沉淀法从卤水中提取锂的研究[D]. 西宁:中国科学院青海盐湖研究所,2005.
- [23] 刘高,钟辉. 氢氧化铝沉淀法提锂的研究[J]. 盐业与化工,2011,40(2):25-27.

Thermodynamic Study on Separating Magnesium and Lithium by Aluminum-Based Materials

ZHONG Mao-li*

(Zijin Mining Group Gold Smelting Co. Ltd., Longyan, 364000, China)

Abstract: The lithium resources in salt lakes are abundant in China, due to the high ratio of magnesium to lithium and similar properties of magnesium and lithium, the separation of magnesium and lithium is difficult, which limits the utilization badly. In this paper, the standard Gibbs free energy $\Delta_f G_{298.15\text{K}}^\theta$ of $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was estimated by the φ -pH diagrams of the Li-Al-Cl-H₂O system and Li-Al-Mg-Cl-H₂O system according to the thermodynamic calculation. The potential-pH diagrams showed that $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in solution had a larger stable region than $\text{Mg}(\text{OH})_2$. In the experiment of separating magnesium and lithium, Li^+ was coprecipitated with the reacted aluminum by regulating the pH of the solution, while Mg^{2+} remained in solution, thereby magnesium and lithium were separated. The experimental results were roughly consistent with the thermodynamic analysis.

Key words: Salt lake brine; Group contribution; Thermodynamic calculation; Separation of magnesium and lithium; Aluminum-based materials