

锂光卤石 X - ray 衍射标准图谱

阳海棠^{1,2}, 刘鹏程¹, 曾德文^{2,3}, 唐垂云¹, 李凯明¹, 韩海军³

(1. 湖南工业大学冶金与材料工程学院, 湖南 株洲 412007; 2. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410008; 3. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 盐湖卤水提锂过程中需了解与掌握锂元素结晶析出与赋存状态, 锂光卤石($\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)作为重要的中间产物, 其结构与种类均需鉴别, 但由于缺乏锂光卤石的 X - ray 衍射标准图谱, 使得常见的 X - ray 衍射方法无法应用。利用相图原理, 通过湿固相法制备高纯锂光卤石, 然后对其进行 X - ray 衍射分析, 从而提供锂光卤石 X - ray 衍射的标准图谱, 为高镁锂比盐湖卤水提锂过程分析提供可靠的理论支撑。

关键词: 相图; 湿固相法; 锂光卤石; X - ray 衍射标准图谱

中图分类号: O657.314; TS311

文献标识码: A

文章编号: 1008 - 858X(2016)04 - 0032 - 04

1 前言

随着锂电池产业的高速发展, 我国每年对锂产品的消耗量以 7% ~ 12% 的速度持续增长, 锂产品和原料的对外依存度已高达 90%^[1]。实际上, 我国锂资源储量相当可观(总储量高达 343×10^4 t, 位居全球第二), 尤其拥有丰富的盐湖卤水锂资源(占全国锂资源总储量的 83% 以上)^[2-3], 但是多伴生大量的镁离子(如柴达木盐湖 Mg/Li 高达 40 ~ 150)^[4]。因此, 国内众多学者致力于研究开发高效分离材料与工艺, 以解决锂产业的氯化锂原料需求。

在盐湖有价值元素提取利用过程中, 始终离不开盐田摊晒操作工艺。在这些蒸发结晶的操作过程中, 常会伴有锂光卤石 $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的结晶析出。尽管 X - ray 衍射法是确定晶体结构和种类最准确快捷的方法之一, 但由于缺乏锂光卤石 X - ray 衍射的标准图谱, 造成研究者无法方便使用 X - ray 衍射方法判断锂光卤石的析出和种类。

本文依据相图原理, 利用湿固相法制备高纯锂光卤石, 然后对制备得到的高纯锂光卤石样品进行 X - ray 衍射分析, 从而得出锂光卤石的 X - ray 衍射标准图谱。

2 实验部分

2.1 主要试剂

六水氯化镁由分析纯试剂(A. R. 国药集团化学试剂有限公司)经过两次 50% 重结晶提纯得到; 一水氯化锂由高纯碳酸锂(>99.99% 上海中锂实业有限公司)和优级纯盐酸(国药集团化学试剂有限公司)合成制备, 然后经过二次 50% 重结晶得到。制得的六水氯化镁和一水氯化锂晶体用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP - AES)进行精确的检测, 总杂质离子含量均小于 100×10^{-6} (表 1)。实验过程中另使用试剂有: 硝酸银(A. R. 国药集团化学试剂有限公司)、乙二胺四乙酸二钠(A. R. 国药集团化学试剂有限公司)、无水乙醇(A. R. 安徽安特食品

收稿日期: 2015 - 12 - 17; 修回日期: 2016 - 01 - 07

基金项目: 国家自然科学基金(U1507110); 中国博士后科学基金(2015M580699); 湖南省科技计划项目(2015RS4003); 湖南省教育厅项目(15C0387)和湖南工业大学自然科学基金资助

作者简介: 阳海棠(1984 -), 女, 讲师, 主要研究方向为盐湖化工。Email: hai.tang.ouyang@hotmail.com。

表1 ICP 检测提纯后氯化锂和氯化镁晶体杂质含量

Table 1 Trace element content for the purified solid salts of MgCl₂ and LiCl × 10⁻⁶

	Ca	Sr	Na	K	Mg	Fe	Cu	Mn	Co	Zn	Ni	Li	总量
MgCl ₂	21.14	<1	28.99	10.24	--	21.63	<1	<1	<1	3.67	<1	12.33	98
LiCl	12.45	<1	13.38	11.87	14.69	15.31	25.33	<1	<1	1	0.96	--	93.99

--: 未分析

股份有限公司)、正丁醇(A. R. 国药集团化学试剂有限公司) 整个实验中所用的水均为二次蒸馏水,且电导率小于 1.20×10^{-4} S/m。

2.2 主要仪器

分析天平(精度 ± 0.0001 g 德国 Sartorius 集团 BSA224S - CW); 电导率仪(DDS - 307A 上海精密科学仪器有限公司); 自动双重纯水蒸馏器(SZ - 93 上海亚荣生化仪器厂); 恒温水浴系统(精度 ± 0.01 K E219 德国 LAUDA 公司); X - ray 衍射仪(D/Max 2500 日本理学株式会社); 质量滴定瓶^[5]。

2.3 实验步骤

1) 取样 使用特制的 200 mL 均匀薄壁细口瓶作为样品平衡瓶,使样品的受热更均匀。往平衡瓶中放入磁子,按一定比例加入 LiCl · H₂O、MgCl₂ · 6H₂O 以及二次蒸馏水,然后用封口膜将瓶口封紧。

2) 平衡 将样品平衡瓶置于精密恒温水浴系统(精度 ± 0.01 K) 中,使用一次蒸馏水作为水浴,将水浴温度设为 298.15 K,波动范围设为小于 ± 0.01 K,并用精度为 ± 0.01 K 的精密校正标准温度计来校正水浴温度,平衡时间为 7 d。

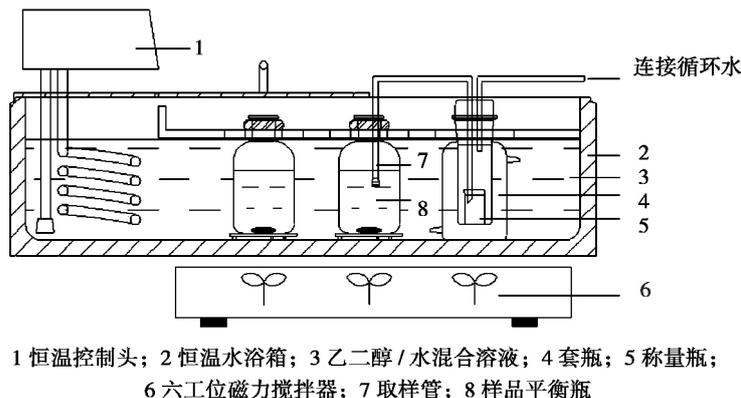
3) 取样 将准确称量后的称量瓶置于特制的套瓶中,套瓶的夹层与外界连通,使之置于水浴系统时水浴水可以进入夹层以保证内层的温度恒定。套瓶上方使用带两根玻璃管的玻璃塞,其中一根玻璃管与一根带有玻璃砂芯过滤头的玻璃管(以下称取样管)相连,另一根玻璃管与循环水真空泵相连。将取样管插入至平衡溶液中,打开循环水真空泵,即可将平衡液相源源不断地抽至称量瓶中,如图 1 所示。得到一

定量的样品溶液后,停止抽滤;用干净的镊子将称量瓶从套瓶中取出,将盖子盖紧,置于干燥器中,即完成对平衡液相的取样。对于湿固相的取样,使用玻璃药匙迅速地将平衡瓶中的湿固相加入至称量瓶中,盖上称量瓶的盖子并置于干燥器中即可,需要注意的是不能有任何物质落在称量瓶的外壁上。对于用来进行 X 射线衍射分析的干固相,则使用玻璃药匙将平衡瓶中的湿固相迅速转移至 4#玻砂坩埚中,使用抽滤装置将液相抽干,并用无水乙醇快速冲洗数遍,然后再用玻璃药匙将干固相转移至称量瓶中,密闭称量瓶,置于干燥器中待用。

4) 稀释 通过上述方法将平衡液相和对应湿固相取样至称量瓶后,将称量瓶于干燥器中常温下放置约 30 min 后取出并称重,得到所取样品的质量。然后分别将其完全转移至各自的容量瓶中并用二次蒸馏水稀释,称取转移样品前以及加水稀释后容量瓶的质量,相减得到稀释后样品的总质量,从而求出原样品的稀释倍数。

5) 从装有平衡液相和对应湿固相的容量瓶中用质量滴定瓶进行精确取样,用 AgCl 沉淀法^[6] 分析氯离子浓度,正丁醇与乙醇的体积比为 1:10 的混合溶液作为掩蔽剂对体系中的 Li⁺ 进行掩蔽;用 EDTA 络合滴定法^[6] 分析镁离子浓度,用差减法得到锂离子浓度。得到各离子的精确浓度后,将其乘以稀释倍数,即得到原样品各离子的浓度,并转换为相应的物质含量。

6) X - ray 衍射分析 从装有干固相的称量瓶中取出少量固体,在载玻片上均匀地铺平,将载玻片送至 X - ray 衍射仪中进行分析。X - ray 衍射仪的工作条件设定为扫描速度 $10^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$ 。



1 恒温控制头; 2 恒温水浴箱; 3 乙二醇/水混合溶液; 4 套瓶; 5 称量瓶;
6 六工位磁力搅拌器; 7 取样管; 8 样品平衡瓶

图 1 恒温水浴系统与取样装置

Fig. 1 Vertical section of the apparatus for sample equilibrium

3 结果与讨论

关于 $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 298.15 K 等温溶解平衡实验得到的饱和溶解度和湿固相组成如表 2 和图 2 (■点) 所示。图中, $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 体系 298.15 K 的文献溶解度数据采用俄罗斯 Voskresenska 等^[7] 1937 年报道的数据, 此数据经过 Zeng^[8] 等 2007 年系统全面的评述, 认为文献中报道的溶解度数据是准确可靠的。因此, 本文利用此三元体系的溶解度数据与本次实验中得到的实验数据进行比较。

如图 2 及放大图可见, 本文中得到的溶解度数据与文献报道的数据吻合很好, 证明本文得到的 $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 体系的溶解度数据是准确可靠的。进一步连接实验获得的液相点以及湿固相点, 两组数据 (aa' 与 bb') 连线交于一点, 且该点准确落在锂光卤石 ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 的组成上。根据相平衡原理, 可以确定 a、b 两液相点的平衡固相组成为纯的锂光卤石 ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{LiCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。对实验获得的锂光卤石在真空环境下利用乙醇进行多次冲洗, 除去表面夹带和包裹的平衡液相, 然后在 50 °C 烘箱中放置 2 h, 让乙醇充分挥发。

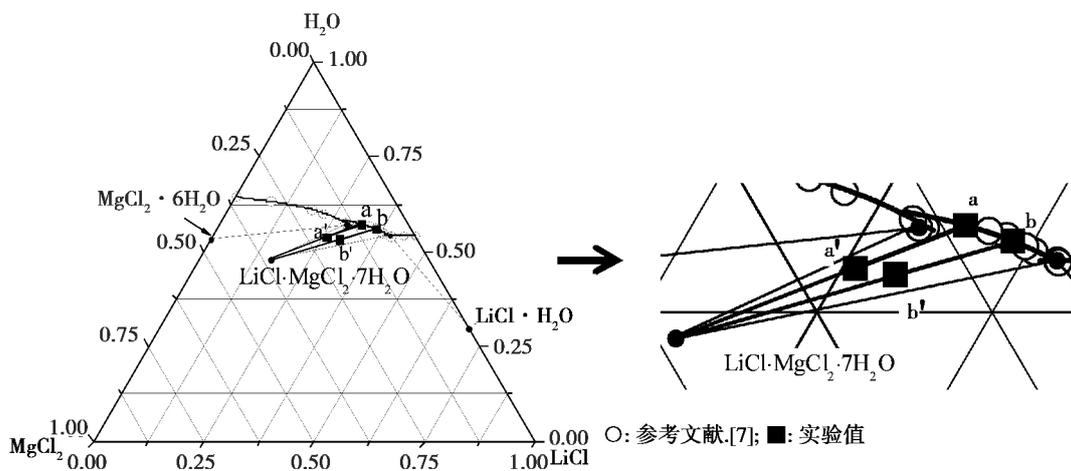


图 2 $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 体系溶解度曲线实验值与文献数据比较

Fig. 2 Comparison of the reference and experimental solubility isotherm of the system $\text{LiCl} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ at 298.15 K

表 2 三元体系 LiCl + MgCl₂ + H₂O 的实验结果

Table 2 Experimental solubility data for system LiCl + MgCl₂ + H₂O at 298.15 K

	液相组成			湿固相组成			平衡固相
	LiCl	MgCl ₂	H ₂ O	LiCl	MgCl ₂	H ₂ O	
a	0.228 5	0.206 0	0.565 4	0.198 8	0.271 1	0.530 1	LiCl · MgCl ₂ · 7H ₂ O
b	0.351 8	0.112 9	0.535 4	0.290 7	0.187 4	0.521 8	LiCl · MgCl ₂ · 7H ₂ O

对上述固相进行 X-ray 衍射分析, 所得到的 X-ray 衍射图即为锂光卤石 LiCl · MgCl₂ · 7H₂O 的 X 射线衍射标准图谱。锂光卤石各峰值如表 3 所示, 将其绘成标准图, 如图 3 所示。

表 3 LiCl · MgCl₂ · 7H₂O 的 X 射线衍射图中各衍射峰的数据

Table 3 The value of each diffraction peak of LiCl · MgCl₂ · 7H₂O by X-ray

	2θ/(°)	I / %		2θ/(°)	I / %		2θ/(°)	I / %
1	13.288	34.02	10	31.044	5.11	19	50.23	1.24
2	15.368	2.10	11	31.691	2.41	20	52.011	1.66
3	18.401	1.20	12	33.112	3.82	21	52.328	1.67
4	19.214	2.20	13	33.592	6.82	22	55.034	3.44
5	21.682	1.03	14	33.956	1.16	23	57.463	1.23
6	23.393	1.02	15	37.295	2.44	24	58.825	1.05
7	26.735	100	16	38.953	2.00	25	59.992	1.01
8	29.426	2.69	17	40.550	10.53	26	61.008	0.73
9	30.440	4.51	18	42.277	1.75	27	64.738	0.74

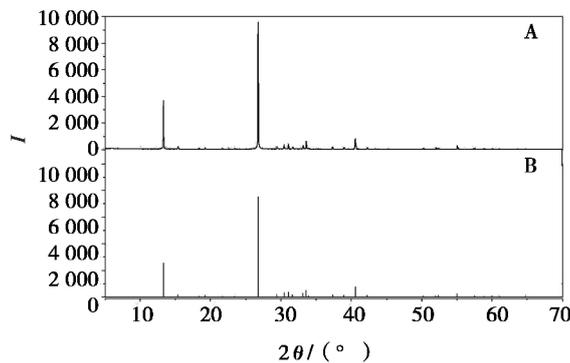


图 3 LiCl · MgCl₂ · 7H₂O 的 X 射线衍射图(A) 及其标准图(B)

Fig. 3 The X-ray map of LiCl · MgCl₂ · 7H₂O; (B) Identification map

4 结 论

本文通过等温溶解度平衡法得到了 LiCl + MgCl₂ + H₂O 体系 298.15 K 两组溶解度数据。

通过与文献数据比较发现, 本文中得到的溶解度数据是可靠的。依据相图原理, 发现两组饱和和溶液对应的平衡固相为纯锂光卤石(LiCl · MgCl₂ · 7H₂O), 将此固相进行精确的 X-ray 衍射实验, 从而得到准确的锂光卤石 X-ray 衍射

标准图谱。

参考文献:

- [1] 李冰心. 2013 年全球锂资源开发现状 [J]. 透视(新材料产业) 2013 7:32-36.
- [2] 宋鹏生, 项仁杰. 盐湖锂资源开发利用及对中国锂产业发展的建议 [J]. 矿床地质 2014 33(5):977-992.
- [3] 李法强. 世界锂资源提取技术述评与碳酸锂产业现状及发展趋势 [J]. 世界有色金属 2015 (5):17-23.
- [4] 张江峰. 朝阳下的锂产业 [J]. 中国有色金属 2015 27(1):57-61.
- [5] 阳海棠, 曾德文, 姚燕. 蒸馏-酸碱滴定法测定水盐体系

中 NH_4^+ 和 NO_3^- 含量的测定 [J]. 冶金分析, 2012, 32(5):23-28.

- [6] Kolthoff M, Sandell E B, Meehan E J. Quantitative Chemical Analysis [M]. New York: Macmillan, 1969.
- [7] Voskresenska N K, Yanat'eva O K. Heterogeneous equilibria in the ternary system $\text{LiCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ [J]. Izv. Akad. Nauk., SSSR. Ser. Khim. 1937:97.
- [8] Zeng D W, Liu H X, Chen Q Y. Simulation and prediction of solubility phase diagram for the separation of MgCl_2 from LiCl brine using HCl as a salting-out agent [J]. Hydrometallurgy 2007 89:21-31. Z

The Identification Map of Lithium Carnallite by X-ray Diffraction

YANG Hai-tang^{1,2}, LIU Peng-cheng¹, ZENG De-wen^{2,3}, TANG Chui-yun¹, LI Kai-ming¹, HAN Hai-jun³
(1. School of Metallurgical and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou, 412007, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410008, China; 3. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: It is important to obtain the knowledge of the type and structure of Carnallite ($\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) in the process of extracting Li from the high Mg/Li ratio salt brine. The method of X-ray diffraction is widely considered as an important method to identify the type and structure of the crystal. However, due to lacking the identification map of $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, this method cannot be applied to identify $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. In this paper, the pure $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ crystal was obtained by the method of Wet-Solid-Phase according to the rule of phase diagram, and moreover its standard map was also studied which will provide reliable support for extracting Li from the high Mg/Li ratio salt brine.

Key words: Phase diagram; Wet-solid phase; $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; X-ray identification Map

新年致 谢

值此二〇一七新年到来之际,《盐湖研究》谨向各位尊敬的顾问、编委、审稿专家及热情支持期刊出版工作的领导、老师、同事(以姓名拼音为序):

陈 侠 陈丽芳 邓天龙 董亚萍 段东平 房 艳 房春晖 韩凤清 韩致文 胡满成
黄培锦 黄梓平 贾永忠 蒋宏忱 焦鹏程 金培鹏 靳鹤龄 赖忠平 李 武 李海龙
李海民 李志宝 李宗省 刘成林 刘向军 刘兴起 马海州 马云麒 乜 贞 倪嘉缙
宁桂玲 牛富俊 庞全世 沙占江 山发寿 史正涛 宋彭生 孙庆国 拓万全 谭红兵
汤卫平 王 敏 王进寿 王石军 王永晏 温现明 吴志坚 肖举乐 肖应凯 许建新
杨 波 杨桂朋 于建国 于升松 余俊清 袁俊生 曾德文 曾方明 张 懿 张西营
赵 晖 郑绵平 周 园 左小安

表示由衷感谢,恭贺各位在新的一年里身体健康、工作顺利、万事如意!

《盐湖研究》编辑部