

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.11.013

盐湖卤水提锂溶液制备碳酸锂试验

李存增, 常华

(核工业北京化工冶金研究院, 北京 101149)

摘要:以吸附法盐湖卤水提锂溶液和碳酸钠为原料制备碳酸锂,研究了反应时间、锂质量浓度、反应温度、搅拌速度及洗涤条件对碳酸锂制备的影响。结果表明,以 400 g/L 碳酸钠溶液为沉淀剂,在锂质量浓度 17.5 g/L,反应温度 30 ℃,速度搅拌 130 r/min 条件下反应 1 h 可以得到颗粒粒径大且均匀的碳酸锂,锂沉淀率达到 85% 以上;采用三段逆流、 $V_{\text{水}}/V_{\text{固}}=2/1$ 、温度 80~90 ℃ 的水对沉淀洗涤,可得碳酸锂含量 99% 以上的产品,洗涤过程锂损失 2%。

关键词:盐湖卤水;碳酸锂;液固比;逆流洗涤

中图分类号:TF826⁺.3

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)11-0075-04

Preparation of Lithium Carbonate from Salt Lake Brine Lithium Extraction Solution

LI Cun-zeng, CHANG Hua

(Beijing Research Institute of Chemical Engineering and Metallurgy, CNNC, Beijing 101149, China)

Abstract: Lithium carbonate was prepared from lithium solution extracted from salt lake brine by adsorption method and sodium carbonate. Effects of reaction time, lithium concentration, reaction temperature, stirring speed and washing conditions on preparation of lithium carbonate were studied. The results show that large and uniform particle size of lithium carbonate with precipitation rate of lithium of 85% above can be obtained under the optimum conditions including 400 g/L sodium carbonate solution as precipitant, lithium mass concentration of 17.5 g/L, reaction temperature of 30 ℃, stirring speed of 130 r/min, and reaction time of 1 h. The products with lithium carbonate content of 99% and lithium loss in washing process of 2% can be obtained by three-stage countercurrent precipitation washing with volume ratio of water to solid of 2 : 1, and washing temperature of 80—90 ℃.

Key words: salt lake brine; lithium carbonate; ratio of liquid to solid; countercurrent washing

锂广泛应用于电池、陶瓷、玻璃、医疗器材、冶金及光电等行业,随着汽车、手机等产业的不断发展,电池行业锂用量快速增长^[1-4]。碳酸锂在工业中具有多种用途,也是其他锂盐化合物的基础原料,主要来源于锂矿石和盐湖卤水。典型的制备工艺是通过将锂云母或锂辉石通过不同方式焙烧、浸出,再浓缩

除杂,然后沉淀得到碳酸锂^[5];从盐湖卤水中提取碳酸锂主要是通过树脂吸附、溶剂萃取等方式将锂和镁等杂质分开,然后淋洗或反萃、除杂,再沉淀得到碳酸锂^[6]。

盐湖卤水经特制树脂吸附将锂镁分离,再经淋洗、反渗透浓缩、除钙镁杂质等工序,得到高浓度锂

收稿日期:2021-07-16

作者简介:李存增(1980-),男,山东沂水人,高级工程师

溶液。本研究以高浓度锂溶液为原液,碳酸钠为沉淀剂,研究了反应时间、锂质量浓度、反应温度、搅拌速度及洗涤条件对碳酸锂制备的影响。

1 试验原料及设备

试验用锂溶液为盐湖卤水的提锂溶液,主要成分(g/L): Li^+ 13.2~21.4、 Na^+ 58.6~65.0、 Ca^{2+} 0.002~0.005、 Mg^{2+} 0.000 2~0.000 8。

试验试剂为无水碳酸钠(AR)。主要设备有D-8401w型多功能电动搅拌器、SZG-30数字式转速表、pH-3C精密pH计、聚四氟乙烯搅拌桨、抽滤器。

2 试验方法

量取200 mL所需锂溶液加入烧杯中,搅拌并加热到所需温度,缓慢加入质量浓度为400 g/L的碳酸钠溶液,搅拌至设定反应时间后停止。将反应物倒入抽滤器中进行抽滤,抽滤完毕后准确量取滤液体积。按照试验要求次数和方式,缓慢加入所需水并堵住抽滤器出口维持1~2 min,再进行抽滤,抽滤终点均控制在真空表读数开始下降、液滴滴落间隔大于30 s。

3 结果与讨论

3.1 反应时间的影响

取锂质量浓度为17.5 g/L溶液200 mL,碳酸钠加入量为沉淀锂所需理论量,30℃和60℃两个温度下不同反应时间的锂质量浓度如图1所示。由图1可看出,溶液中的锂质量浓度随反应时间的延长而下降,延长反应时间有利于提高锂的转化率;但反应时间超过1 h后,锂质量浓度下降速度非常缓慢,两个温度下1 h至1.5 h的时间内,锂质量浓度分别下降了0.15 g/L和0.03 g/L,降幅很小,因此选择反应时间为1 h。

3.2 锂质量浓度的影响

分别取锂质量浓度为13.2、15.9、18.8、21.4 g/L的锂溶液各200 mL,碳酸钠加入量为沉淀锂所需理论量,反应时间1 h,温度30℃,反应后尾液锂质量浓度和锂沉淀率如图2所示。从图2可看出,随着锂质量浓度增大,尾液中的锂质量浓度先下降后升高;锂沉淀率先升高后下降,在18.8 mg/L时可以得到较高的沉淀率。原因是,锂质量浓度较低时,锂离子和碳酸根离子碰撞几率小,碳酸锂沉淀生成速率较慢,生成的总量少。随着锂质量浓度增大,碳酸

锂的生成速率和质量都增加,但反应过程中同时发生碳酸锂沉淀的生成和溶解,二者平衡时母液中的锂质量浓度和锂沉淀率趋于稳定;当锂质量浓度持续增大,同样体积溶液生成沉淀量增多,碳酸锂生成和溶解平衡后,沉淀量虽然增加,但溶液中锂质量浓度也随之升高。

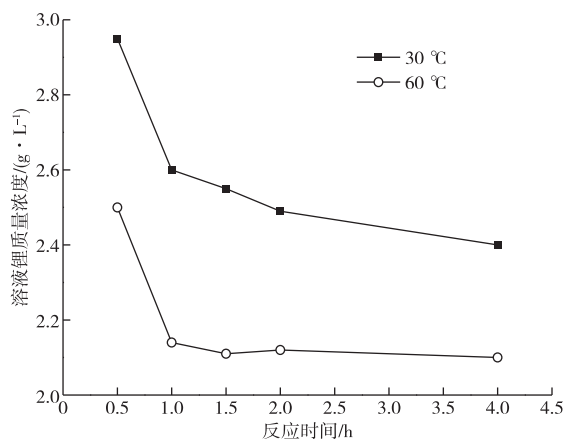


图1 不同反应时间的锂质量浓度

Fig. 1 Mass concentration of lithium under different reaction time

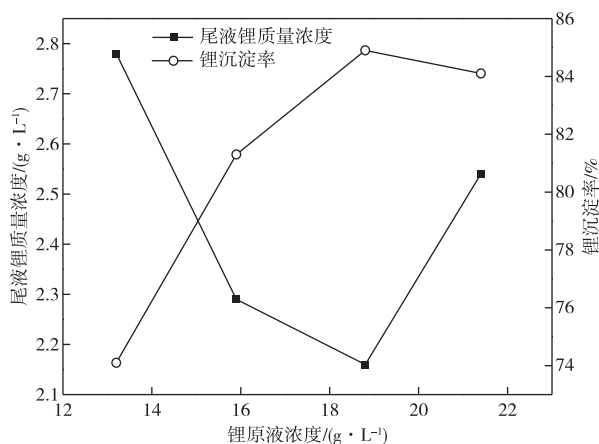


图2 不同锂原液质量浓度时的尾液锂质量浓度和锂沉淀率

Fig. 2 Mass concentration and precipitation rate of lithium in tail liquor under different lithium concentration of initial solution

3.3 反应温度的影响

以锂质量浓度为17.5 g/L溶液为原液,碳酸钠加入量为沉淀锂所需理论量,反应时间1 h,反应温度分别为16、30、60、90℃时的尾液锂质量浓度和锂沉淀率如图3所示。由图3可见,随着反应温度的升高,反应后尾液中锂质量浓度下降,锂沉淀率升高,由于碳酸锂溶解度随着温度升高而降低,因此升

高温度有利于碳酸锂沉淀的生成。但当温度高于 30 ℃时,沉淀率增加趋势随着温度升高变缓,温度由 30 ℃升至 90 ℃,锂沉淀率仅增加 4.3 个百分点,而此过程则需消耗大量热能,因此选择温度 30 ℃左右为沉淀温度。

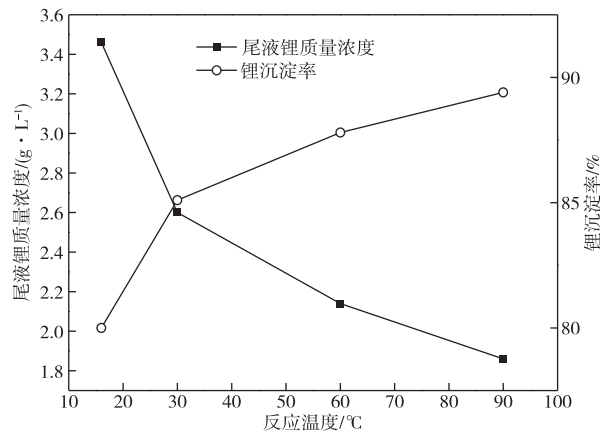


图 3 不同反应温度下的
尾液锂质量浓度和锂沉淀率

Fig. 3 Mass concentration and precipitation
rate of lithium in tail liquor under
different reaction temperature

试验过程同时考察了温度对碳酸锂颗粒粒径的影响,当温度分别为 16、30、60、90 ℃时,碳酸锂颗粒粒径分别为 97~105、102~105、46~68、17~67 μm。可以看出,当反应温度升高时,碳酸锂颗粒明显变小,这与碳酸锂沉淀颗粒生成时的速度和相对过饱和度有关。低温时沉淀晶核生成速度较慢,且碳酸锂溶解度较大,所以相对过饱和度小,容易形成颗粒较大的沉淀;高温时沉淀生成速度加快,碳酸锂溶解度降低,导致碳酸锂晶核的生成量过多,使碳酸锂粒度较小。

3.4 搅拌速度的影响

取锂质量浓度为 17.5 g/L 溶液 200 mL,碳酸钠加入量为沉淀锂所需理论量,反应时间 1 h,反应温度 30 ℃,搅拌速度对碳酸锂粒径和沉淀率的影响如表 1 所示。由表 1 可看出,搅拌速度对碳酸锂沉淀率影响不明显。而随着搅拌速度加快,碳酸锂粒径逐渐变小,原因是搅拌速度过快,水力学的剪切力影响了碳酸锂颗粒的长大。由于结晶过程中碳酸锂粒径大小及粒度分布对产品纯度影响很大,粒径大且分布窄的晶体比起粒径分布宽且小的晶体所夹带母液较少和容易洗涤。同时试验中发现,当搅拌转速低于 100 r/min 时,会出现液固分层现象,因此选

择转速为 130 r/min。

表 1 搅拌速度对粒径和沉淀率的影响

Table 1 Effects of stirring speed on particle size
and precipitation rate

搅拌转速/(r·min ⁻¹)	粒径/μm	沉淀率/%
130	110.6~113.4	88.9
200	103.3~107	90.4
270	78.2~81.9	89.6

3.5 洗涤条件的影响

3.5.1 洗水用量的影响

碳酸钠沉淀浆液抽滤后采用洗水喷淋洗涤,洗水体积按照与碳酸钠体积比 $V_{\text{水}}/V_{\text{固}}$ 加入,取 $V_{\text{水}}/V_{\text{固}}$ 分别为 1:1、2:1、3:1,各顺流洗涤 3 次,洗水加热至 80~90 ℃,检测洗水中钠和锂质量浓度,结果如表 2 所示。由表 2 可看出, $V_{\text{水}}/V_{\text{固}}$ 越大,洗涤效果越好, $V_{\text{水}}/V_{\text{固}}$ 在 2:1 以上,顺流洗涤 3 次取得良好效果。同一比例不同洗涤次数之间,钠质量浓度下降梯度也非常大。利用碳酸锂的溶解度与杂质离子随温度变化溶解度相反的特点,采用 80~90 ℃洗水洗涤,洗涤尾水中锂质量浓度均在 2 g/L 左右,但洗水体积大导致锂损失多,因此选择碳酸锂洗水用量 $V_{\text{水}}/V_{\text{固}}$ 为 2:1。

表 2 洗水用量对洗涤效果的影响

Table 2 Effects of washing water
consumption on washing effect

$V_{\text{水}}/V_{\text{固}}$	洗涤次数	洗水钠质量浓度/ (g·L ⁻¹)	洗水锂质量浓度/ (g·L ⁻¹)	锂损失率/ %
1:1	1-1	47.50	2.02	2.9
	1-2	6.90	2.07	
	1-3	0.98	2.03	
2:1	2-1	25.20	2.06	6.1
	2-2	0.55	2.09	
	2-3	0.15	2.08	
3:1	3-1	17.4	2.02	8.8
	3-2	0.19	2.03	
	3-3	0.05	2.05	

3.5.2 洗涤方式的影响

采用 3 级逆流与 3 级顺流洗涤方式对比,洗水温度 80~90 ℃, $V_{\text{水}}/V_{\text{固}}$ 为 2:1,逆流洗涤连续进行 3 个循环,试验结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,与表 2 中 $V_{\text{水}}/V_{\text{固}}$ 为 2:1 时顺流洗涤相比,逆流洗涤方式也达到洗涤效果,3 次逆流循环所得第 3 次洗水中钠离子质量浓度基本一致,均降到了较低的水平,具有较好的平行性,用水量和锂损失量只有顺流洗涤时 35%左右,说明逆流循环的洗涤方式效果较佳。

表 3 逆流洗涤 3 个循环数据
Table 3 Three cycle data of
counter current washing

洗涤次数		洗水钠质量浓度/ (g · L ⁻¹)	洗水锂质量浓度/ (g · L ⁻¹)	锂损失率/ %
第 1 次 逆流洗涤	1-1	24.9	2.06	2.10
	1-2	0.66	2.04	
	1-3	0.15	2.01	
第 2 次 逆流洗涤	2-1	23.6	2.04	2.05
	2-2	0.45	2.01	
	3-3	0.11	1.99	
第 3 次 逆流洗涤	3-1	25.0	1.99	2.03
	3-2	0.74	1.96	
	3-3	0.12	2.02	

试验得到的碳酸锂样品主要成分(%) : Li₂CO₃ 99.1、Na 0.051、Ca 0.002、Mg 0.031、Fe 0.000 6、250 ℃烧失 0.18。

4 结论

以吸附法盐湖卤水提锂溶液(锂质量浓度 17.5 g/L)为原料,400 g/L 碳酸钠溶液为沉淀剂,通过控制反应时间 1 h、反应温度 30 ℃、130 r/min 速度搅拌,锂沉淀率达到 85% 以上。采用逆流洗涤能够有效去除碳酸锂沉淀夹带的杂质,减少用水量,采用 3 段逆流洗涤,可得含量 99% 以上的碳酸锂产品,碳酸锂含量高于工业级碳酸锂,产品粒径均匀、颗粒大,洗涤过程锂损失 2%。

参考文献

[1] 周有池,文小强,郭春平,等. 铁锂废料制备电池级碳酸锂和磷酸铁工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2019(4): 73-77.
ZHOU Y C, WEN X Q, GUO C P, et al. Study on

preparation of battery grade lithium carbonate and iron phosphate from iron lithium waste recycling [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(4): 73-77.
[2] 陈小明,周旺,熊俊华,等. 锂掺杂锆钛酸钡钙陶瓷的制备与表征[J]. 功能材料,2019,50(10):10023-10026.
CHEN X M, ZHOU W, XIONG J H, et al. Synthesis and characterizations of Li-doped (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ piezoelectric ceramics[J]. Journal of Functional Materials, 2019,50(10):10023-10026.
[3] 姚文贵,马鸿文,刘梅堂,等. 锂辉石水热钾碱分解制取碳酸锂相平衡模拟与优化试验[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(4):28-35.
YAO W G, MA H W, LIU M T, et al. Preparing lithium carbonate via hydrothermal of spodumene and potash; Phase equilibrium simulation and optimization experiment [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(4):28-35.
[4] 陈武杰,叶华,李昊昱. 含锂废渣制备碳酸锂[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(3):71-74
CHEN W J, YE H, LI H Y. Preparation of lithium carbonate from lithium-bearing waste[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(3):71-74
[5] 张秀峰,谭秀民,刘维燥,等. 矿石提锂技术现状与研究进展[J]. 矿产保护与利用,2020,50(5):17-23.
ZHANG X F, TAN X M, LIU W Z, et al. Current status and research progress of lithium extraction technology from ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020,50(5):17-23.
[6] 葛涛,徐亮,孟金伟,等. 盐湖卤水提锂工艺技术研究进展[J]. 有色金属工程,2021,11(2):55-62.
GE T, XU L, MENG J W, et al. Research progress of lithium extraction technology from salt lake brine[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021,11(2):55-62.