

利用盐湖卤水萃取液制备碳酸锂

孙锡良¹, 邓松林²

(1. 中南大学物理科学与技术学院, 长沙 410083;

2. 湖南有色金属研究院, 长沙 410002)

摘要: 研究了利用盐湖卤水萃取液制备碳酸锂的方法和影响因素, 解决了低锂离子条件下的沉锂困难, 并得到了符合国家标准的一级碳酸锂, 从而使盐湖卤水提取锂具备了实现工业化的可能。

关键词: 盐湖卤水; 锂; 碳酸锂

中图分类号: TQ131.11

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2006)02-0017-05

锂的电化学电位高, 融锂的密度低, 沸点高, 热容量大, 热导系数大, 适合作为核裂变反应堆和核聚变反应堆的堆心冷却液, 碳酸锂是锂的基础性化合物, 广泛应用于陶瓷、玻璃、原子能、航空航天、军事工业和制冷、焊接、锂合金、锂电池、受控核聚变反应堆、冶金连铸、医药等领域^[1-8]。我国柴达木盆地盐湖锂盐(以LiCl计)储量1520.7万吨, 锂盐矿主要赋存于盐湖地表卤水和晶间水中, 主要有一里坪、东台吉乃尔、西台吉乃尔、察尔汗和大柴旦盐湖, 对于能源需求旺盛的中国来说, 开发盐湖锂资源具有很高的现实价值和巨大的经济效益^[9,10,11]。

1 沉锂原理和沉锂原料

用碳酸钠沉锂的反应方程式为 $\text{LiCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaCl}$ 。为了保证得到高纯的碳酸锂和较高的锂回收率, 有必要寻找较优条件。沉锂反应同样是离子沉淀反应, 需确定如下可能影响因素: 碳酸钠加料方式, 加料速度, 搅拌速度, 锂离子浓度, 碳酸钠用量, 反应温

度, 反应时间, 洗涤次数, 陈化时间。

本实验所用原料为: 盐湖卤水萃取液。萃取体系为: TBP+200#溶剂汽油+FeCl₃; 经萃取、洗涤及深度除镁后得到的溶液中锂离子浓度为7.17 g/L, 镁离子浓度为0.04 g/L, 钙离子为0.075 g/L, 钠离子为31 g/L。相对于其它沉淀液来说, 盐湖卤水萃取液中锂离子浓度明显偏低, 所以必须对其合适的沉锂条件进行研究。

2 碳酸钠沉锂的单因素影响分析

2.1 碳酸钠加料方式的影响

由于碳酸锂在水中的溶解度并不是很小, 太稀的溶液会导致锂收率的降低, 因此沉锂时尽量不再带入水, 因此考虑了两种加料方式, 分别为固体碳酸钠和饱和的碳酸钠溶液。固定实验条件设定为Li⁺离子浓度固定, 快速搅拌, 碳酸钠用量为理论量的110%, 反应温度为25℃, 反应时间为60 min, 做单因素实验, 结果如表1所示。

收稿日期: 2005-11-18; 修回日期: 2006-05-04

作者简介: 孙锡良(1971-), 男, 工程师, 硕士, 长期从事冶金物理化学和材料制备的工作。

表 1 加料方式对锂回收率的影响

Table 1 Influence of feeding manner on the yield of lithium

Li 浓度/(g/L)	5	5	12	12	17.52	17.52
加料方式	固体	溶液	固体	溶液	固体	溶液
锂回收率/%	14.96	3.74	62.31	46.72	84.6	68.38

由上述实验数据可知,在相同条件下,采用固体加料方式时,锂的收率高,因此采用固体加料的方式是合适的。

2.2 搅拌速度对锂回收率的影响

本实验采用的搅拌装置是无级调速磁力搅拌。实验中发现,当加入 Na_2CO_3 的时候,由于料浆浓度的升高,造成粘度加大,这给搅拌带来了一定的困难,因此必须保证搅拌速度足够大,防止 Na_2CO_3 物料分散不均,料浆稠化。同时为了加快碳酸钠的溶解以减少被碳酸锂包覆的可能性,也要求有较大的搅拌速度,但限于实验条件所限,本实验没有做搅拌速度对碳酸锂纯度的影响的单因素实验,但通过实验得到了在加料时必须加大搅拌速度的规律。

2.3 锂离子浓度对锂回收率的影响

Li^+ 离子浓度主要影响 Li 的收率,这也是因为碳酸锂在水中有一定的溶解度的关系。固定实验条件为:加料方式为固体,快速搅拌,碳酸钠用量为理论量的 110%,反应温度为 25°C ,反应时间为 60 min, 60°C 去离子水洗涤一次。做单因素实验,锂离子浓度对锂收率的影响如图 1 所示。

由图 1 可知,沉锂时锂离子最佳浓度为 30 g/L,此时锂收率最高,但是考虑到浓缩液中镁离子和钠离子的影响,沉镁后的锂离子浓度

很难浓缩到超过 30 g/L,如果通过浓缩的方法以继续提高 Li^+ 浓度,在蒸发浓缩冷却后会析出晶体,经检测,其成分为 NaCl 和少量 LiOH (混合物的 XRD 图谱如图 2 所示),必定会造成 Li 的损失,这就是图 1 中 Li 离子浓度升高各项高到超过 30 g/L 后,其锂回收率反而开始降低的原因。如果考虑到实际操作中便于控制,最好将浓缩液的锂离子浓度控制在 28 g/L 比较合适。

2.4 加料速度对锂回收率的影响

由于碳酸钠的溶解度有限,一次性全部加入碳酸钠,则大部分的碳酸钠不能在短时间内溶解,可能会被生成的碳酸锂所包覆,造成产品不纯,为了让加入的碳酸钠完全反应,实验时加料速度应该较慢,实验表明,当锂离子浓度为 28 g/L 时,控制加料速度为 0.65 g/min 是比较合适的。

2.5 反应温度对锂回收率的影响

碳酸钠沉锂时,温度对反应有一定的影响。由于沉锂反应是个吸热反应,故理论上加热有利于沉锂。固定实验条件为:碳酸钠加料方式为固体, Li^+ 浓度为 28 g/L,快速搅拌,碳酸钠用量为理论量的 110%,反应时间为 60 min, 60°C 去离子水洗涤产品一次,结果如表 2 所示,反应温度对锂收率的影响如图 3 所示。

表 2 Li 回收率与反应温度的关系

Table 2 The relationship of lithium yield with temperature

反应温度/ $^\circ\text{C}$	25	40	55	70
Li 收率/%	85.3	85.6	85.9	85.9
碳酸钠溶解时间/min	40	34	26	15

从表中数据可知,温度升高并不能明显提高 Li 的回收率,但是升温有利于碳酸钠的溶

解,从而加快碳酸钠沉锂,也有利保证碳酸锂的纯度,减少了洗涤次数,从而减少洗涤时造成的

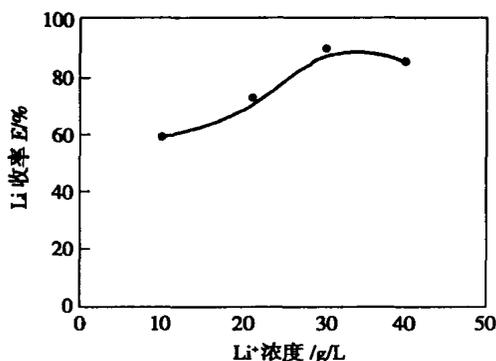


图1 沉锂时 Li^+ 离子浓度与锂收率关系曲线

Fig. 1 Lithium yield as a function of lithium concentration before precipitation

4 所示。

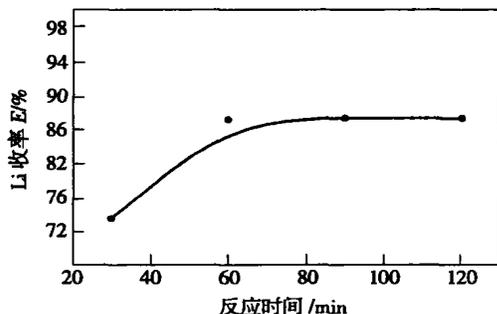


图4 反应时间与锂收率关系曲线

Fig. 4 Lithium yield as a function of reaction time

实验表明, Li 回收率随反应时间的延长而提高, 反应时间持续 60 min 后锂收率趋于平稳, 故取反应时间为 60~70 min 是合适的。

3 样品物相分析及讨论

3.1 样品 XRD 结果分析与讨论

X-射线衍射分析主要用于确定物质的结构。实验仪器: 日本理学电机公司生产的 X-射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 靶, 石墨单色器; 操作条件: 电压为 40 kV, 电流为 20 mA, 测试温度为室温。测试结果由谱图和微机处理后的各项常数两种形式给出, 图 5 为碳酸锂样品的 XRD 图谱。

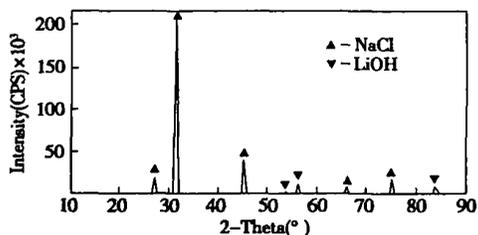


图2 NaCl+LiOH 混合物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD chromatogram of the NaCl+LiOH mixture

损失, 为了节约能量, 采用 25 °C 常温沉锂。

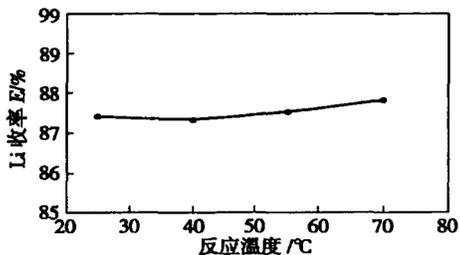


图3 反应温度与锂收率关系曲线

Fig. 3 Lithium yield as a function of temperature

2.6 反应时间对锂回收率的影响

由于沉锂时加入的是固体碳酸钠, 其溶解需要一定时间, 因此加完料后要保证一定的反应时间。固定实验条件为: Li^+ 浓度为 28 g/L, 快速搅拌, 碳酸钠用量为理论量的 110%, 反应时间为 60 min, 60 °C 去离子水洗涤产品一次。做单因素实验, 反应时间对锂收率的影响如图

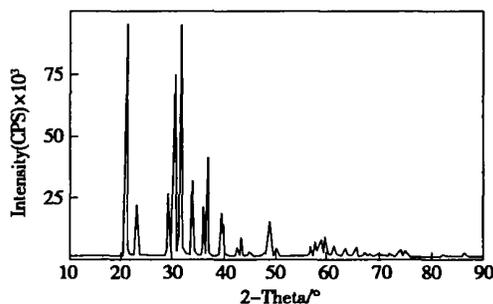


图5 碳酸锂样品的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD chromatogram of the lithium carbonate sample

将测试结果和 JCPDS 中结构式为 Li_2CO_3 的碳酸锂标准数据比较, 发现两者数据基本一致, 由此确定制得的碳酸锂的结构式为 Li_2CO_3 。从碳酸锂 XRD 图谱可以看出, 碳酸锂衍射波峰

尖锐,而且未见到其它明显的杂质相,说明碳酸锂结晶度好,晶胞结构完整,晶体结构有序性好。

3.2 样品 SEM 结果分析与讨论

样品 SEM 照片如图 6 和图 7 所示(放大倍率分别为 300、3000)。由 SEM 照片可以看出,在实验所设条件下制备的碳酸锂颗粒呈片状。从照片可以看出,碳酸锂颗粒大小比较均匀,颗粒间距较小,有部分团聚现象。

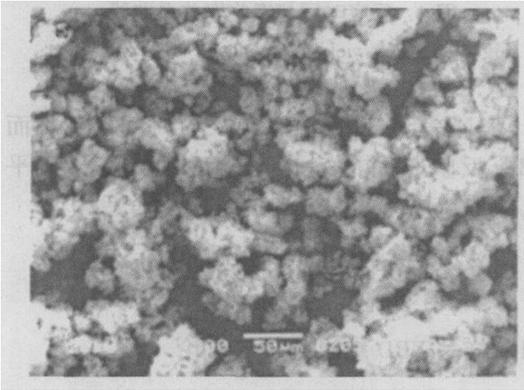


图 6 样品 SEM 照片($\times 300$)

Fig. 6 SEM image of the sample

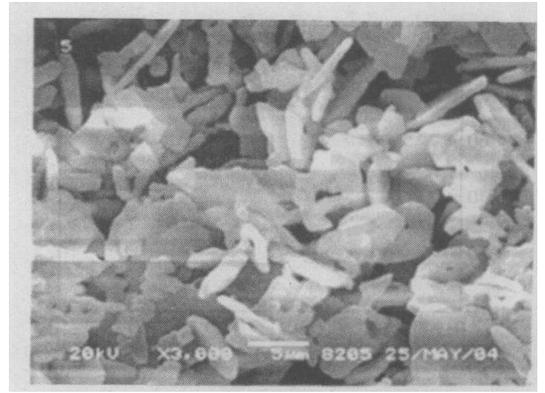


图 7 样品 SEM 照片($\times 3000$)

Fig. 7 SEM image of the sample

3.3 碳酸锂样品 ICP 分析与讨论

通过等离子 (ICP) 分析可以确定元素的含量。分析结果如表 3 所示。

由上述数据可以计算出碳酸锂样品中的碳酸锂含量: $\omega(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 99.44\%$; 对照国家标准 GB 11075—89 (工业级) 分析, 结果列于表 4。

表 3 碳酸锂 ICP 检测分析结果

Table 3 ICP measurement result of the Li_2CO_3 sample

元素	元素含量/ $(\mu\text{g}/\text{g})$	指标名称	指标百分含量/ $\%$
Mg	244.97	Mg 盐(以 Mg 计)	0.024
Ca	351.68	Ca 盐(以 CaO 计)	0.049
Cl	—	氯化物(以 Cl 计)	痕量
S	22.63	硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)	0.007
Fe	19.55	铁盐(以 Fe_2O_3 计)	0.002
Mn	0.81	锰盐(以 Mn 计)	0.00008
Ni	5.24	Ni 盐(以 Ni_2O 计)	0.0006
Na	3715.95	Na 盐(以 Na 计)	0.37
B	15.87	B 盐(以 B 计)	0.0015
Si	341.22	硅酸盐(以 SiO_4^{2-} 计)	0.112
K	101.50	K 盐(以 K 计)	0.01

表 4 碳酸锂产品质量与国家标准 GB 11075—89 的对照

Table 4 Complying with the grade I GB standard of lithium carbonate

项 目	GB 11075—89(工业级)			碳酸锂产品
	1 级	2 级	3 级	
$\omega(\text{Li}_2\text{CO}_3)$	≥ 99.0	≥ 99.0	≥ 98.0	99.44
$\omega(\text{Ni}_2\text{O})$	≤ 0.20	≤ 0.20	≤ 0.30	0.0006
$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	≤ 0.003	≤ 0.010	≤ 0.20	0.002
$\omega(\text{CaO})$	≤ 0.05	≤ 0.05	≤ 0.10	0.049
$\omega(\text{氯化物, 以 } \text{Cl}^- \text{ 计})$	≤ 0.005	≤ 0.05	≤ 0.10	痕量
$\omega(\text{硫酸盐, 以 } \text{SO}_4^{4-} \text{ 计})$	≤ 0.20	≤ 0.35	≤ 0.50	0.112

由表 3 和表 4 中的数据可知, 制得的样品碳酸锂符合国家标准 GB 11075—89(工业级)中的一级标准。

参考文献:

- [1] 蒋明. 锂及锂化合物的应用[J]. 无机盐工业, 1983, (9): 32—36.
- [2] 曹兆汉. 国外锂资源的开发利用(上)[J]. 盐湖研究, 1989, (1): 38—39.
- [3] 曹兆汉. 国外锂资源的开发利用(下)[J]. 盐湖研究, 1989, (2): 33—35.
- [4] 徐月和. 我国锂的产品品种[A]. 第十届全国锂铷铯学术会议论文[C]. 2001. 33.
- [5] F. N. Johnson. The early history of lithium therapy [J]. Lithium Current Application in science, medicine and Technology, 1985, (1): 337—338.
- [6] Rodney N. Hander, et al. Lithium and its Compounds [J]. I. E. C. 1951, 30(12): 2637—2641.
- [7] J. H. Alexanden. Lithium [J]. Mining Engineering, 1986, (1): 362—363.
- [8] 司徒杰剩主编. 化工产品手册—无机化学产品[M]. 第 3 版. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [9] 郑绵平, 向 军, 魏新俊, 等. 青藏高原盐湖[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1989.
- [10] 郑绵平, 王向东, 彭齐鸣, 等. 中国盐湖锂资源开发趋势[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(增刊) 1: 19~25.
- [11] 邹今平. 由西藏扎仓茶卡 I 卤水制备碳酸锂的研究[J]. 盐湖盐与化工, 1996, 22(1): 16~20.

Preparation of Lithium Carbonate from Brines by Solvent Extraction

SUN Xi-liang¹, DENG Song-lin²

(1. College of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China

2. Hunan Institute of Nonferrous Metals, Changsha 410002, China)

Abstract: The method of preparing lithium carbonate from bittern extraction liquids and the influencing parameters were discussed. The problem of precipitating lithium from brines of very low lithium contents was solved. The hence obtained product complies with the grade I GB standard of lithium carbonate. The feasibility of industrializing extracting lithium from salt lake bitterns was thus enlightened.

Key words: Bitterns; Lithium; Lithium carbonate