

doi:10. 3969/j. issn. 1007-7545. 2020. 03. 014

含锂废渣制备碳酸锂

陈武杰,叶华,李昊昱

(中南大学,长沙 410083)

摘要:以含锂废渣为原料,用水浸出,再用二氧化碳碳化的方法使氢氧化锂转化为碳酸锂和碳酸氢锂,实现了硼、锂的一步分离,并采用恒温热分解法处理碳酸氢锂溶液,制得碳酸锂。采用正交试验探究了达到最高回收率及产品纯度的条件。结果表明,此生产工艺简单,碳酸锂回收率可达 94% 以上,产品纯度可达 90% 以上。

关键词:碳酸锂;正交试验;锂资源;浸出

中图分类号:TB34 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2020)03-0071-04

Preparation of Lithium Carbonate from Lithium-bearing Waste

CHEN Wu-jie, YE Hua, LI Hao-yu

(Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Lithium hydroxide is prepared from lithium-bearing waste by water leaching, and then transformed to lithium carbonate and lithium bicarbonate with carbon dioxide. One-step separation of boron and lithium is achieved. Lithium carbonate is produced from lithium bicarbonate solution by thermostatic decomposition. Orthogonal test is conducted to explore conditions to reach the highest yield and product purity. The results show that yield rate of lithium carbonate is 94% with purity of 90% above.

Key words: lithium carbonate; orthogonal test; lithium resources; leaching

金属锂是最轻的金属,其物理和化学性能独特,应用领域广阔。锂单质及其化合物性能优异,是与国民经济和国防建设息息相关的能源材料,越来越受到人们的关注。地壳中锂的含量约为 0.005%,其丰度在所有已知元素中排第 27 位。锂云母、锂辉石等都是已知和广泛使用的含锂矿物^[1],全球已经发现的锂资源主要分布在亚洲、南美洲、澳洲、北美洲等地,其中含量较多的国家为中国、美国、智利等^[2]。

随着信息技术产业的快速发展,锂资源的开发和利用进入新的高峰时期,锂离子电池在市场上的需求越来越大,特别是全世界范围力推新能源汽车,动力型锂电池受到高度关注。科学利用中国的锂矿

石资源、提高国内制备电池级碳酸锂的工艺水平,对提升中国锂工业和新能源汽车的国际竞争地位具有重要的战略意义。深入研究电池级碳酸锂的制备工艺,开发更具国际竞争优势的产品已经势在必行。本文研究含锂废渣经过浸出、除杂、提纯制备电池级碳酸锂的工艺流程和技术参数。

1 试验

1.1 主要原料与仪器

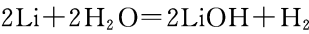
原料为湖南某公司提供的含锂废渣,ICP-AES 分析结果(%):Na 4.08、K 2.215、Bi 0.100、Fe 0.046、Se 0.030、Cr 0.016、Al 0.016、Cu 0.002、V 0.002、Zn 0.001、Mn 0.001。滴定法测定镁含量为

1.23%、硼含量为 15.65%。火焰光度计测得锂含量为 39.89%。

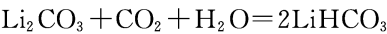
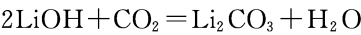
仪器:电感耦合等离子光谱发生仪(ICP-AES)、火焰光度计。

1.2 试验方法

取 100 g 原料加入 2 L 烧杯中,加入 1 L 去离子水在 60 ℃加热搅拌浸出 30 min,反应完全后过滤。主反应方程式^[3]:

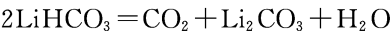


将以上所得溶液过滤,得滤液 1 和滤饼 1。滤饼 1 烘干后可作为原料进行二次浸出。滤液 1 通二氧化碳至溶液 pH=8,加入一定量的 EDTA 沉淀钙镁离子。反应方程式^[4-5]:



将反应后的溶液过滤,得滤液 2 和滤饼 2。滤饼 2 用 1:5 的水洗涤,洗涤液可用于原料浸出。洗涤后的滤饼 2 烘干,得 150.43 g 产品 1。

滤液 2 然后在 80 ℃恒温条件下分解产生碳酸锂^[6],反应方程式^[7]:



趁热过滤,得滤液 3 和滤饼 3。滤饼 3 用 1:5 的水洗涤,洗涤液可用于原料的浸出。洗涤后的滤饼 3 烘干,得 50.12 g 产品 2。

1.3 分析检测

采用 EDTA 滴定法测定钙镁离子(GB/T 15452—2009),甘露醇法滴定硼含量^[8],原子吸收火

焰光度计测定锂的含量(GB/T 17413.1—2010),酸碱滴定法测定碳酸锂的含量(GB 11064.1—89)。

2 结果与讨论

2.1 正交试验

以通 CO₂ 时最终溶液 pH、液固比(水与原料的质量比,g/g)、反应时间、加热分解温度及通 CO₂ 速率为因素,采用正交试验法探究对产品回收率、产品 1 纯度及产品 2 纯度的影响,正交试验结果如表 1 和表 2 所示。由正交试验结果可知,pH 对产品收率的影响比较大,当 pH 为 8 时,产品的回收率达到最大^[9],pH 低于 7,可能是部分产品转变为碳酸氢锂^[10],当 pH 高于 8,可能是反应不充分,从而使得碳酸锂的回收率降低^[11-12]。时间、温度、通 CO₂ 速率对产品收率影响较小^[13-14]。达到最大产品回收率的条件为:pH=8、液固比 1、时间 30 min、温度 70 ℃、通 CO₂ 速率 5 L/h。

通 CO₂ 速率对产品 1 纯度和产品 2 纯度的影响比较大,当通 CO₂ 速率为 5 L/h 时,产品 1 和产品 2 的纯度达到最大,通 CO₂ 速率逐渐增大,其他杂质随着产品一起沉淀,分离困难,故降低了产品的纯度^[15-19]。产品 1 和产品 2 纯度的最优条件为:pH=8、液固比 1.5、时间 100 min、温度 70 ℃、通 CO₂ 速率 5 L/h。

2.2 产品表征

最优条件下制备的产品 1 和产品 2 的 XRD 谱与 SEM 如图 1~2 所示。

表 1 正交试验结果
Table 1 Orthogonal experimental results

序号	pH	液固比	时间/min	温度/℃	通 CO ₂ 速率/(L·h ⁻¹)	回收率/%	产品 1 纯度/%	产品 2 纯度/%
1	7	2.5	20	70	5	76.34	95.34	95.03
2	7	2	30	80	6	79.66	93.87	93.58
3	7	1.5	40	90	7	81.87	92.67	92.42
4	7	1	50	100	8	85.98	91.45	91.10
5	8	2.5	30	90	8	87.53	94.28	94.11
6	8	2	20	100	7	88.94	96.34	96.12
7	8	1.5	50	70	6	91.25	98.34	98.06
8	8	1	40	80	5	92.36	99.24	98.87
9	9	2.5	40	100	6	77.48	95.24	94.78
10	9	2	50	90	5	80.34	97.96	97.34
11	9	1.5	20	80	8	84.56	93.66	93.54
12	9	1	30	70	7	89.12	94.65	94.21
13	10	2.5	50	80	7	75.77	92.78	92.33
14	10	2	40	70	8	76.12	91.63	91.41
15	10	1.5	30	100	5	78.45	96.34	96.08
16	10	1	20	90	6	80.45	94.12	93.87

表 2 正交试验极差分析结果

Table 2 Range analysis results of orthogonal test

项目		pH	液固比	时间	温度	通 CO ₂ 速率
回收率	<i>k</i> ₁	80.96	79.28	82.57	83.21	81.87
	<i>k</i> ₂	90.02	81.27	83.69	83.09	82.21
	<i>k</i> ₃	82.88	84.03	81.96	82.55	83.93
	<i>k</i> ₄	77.70	86.98	83.34	82.71	83.55
	<i>R</i>	12.32	7.70	1.73	0.66	2.05
产品 1 纯度	<i>k</i> ₁	93.33	94.41	94.87	94.99	97.22
	<i>k</i> ₂	97.05	94.95	94.79	94.89	95.39
	<i>k</i> ₃	95.38	95.25	94.70	94.76	94.11
	<i>k</i> ₄	93.72	94.87	95.13	94.84	92.76
	<i>R</i>	3.72	0.84	0.43	0.23	4.46
产品 2 纯度	<i>k</i> ₁	93.03	94.06	94.64	94.68	96.83
	<i>k</i> ₂	96.79	94.61	94.50	94.58	95.07
	<i>k</i> ₃	94.97	95.03	94.37	94.44	93.77
	<i>k</i> ₄	93.42	94.51	94.71	94.52	92.54
	<i>R</i>	3.76	0.97	0.34	0.24	4.29

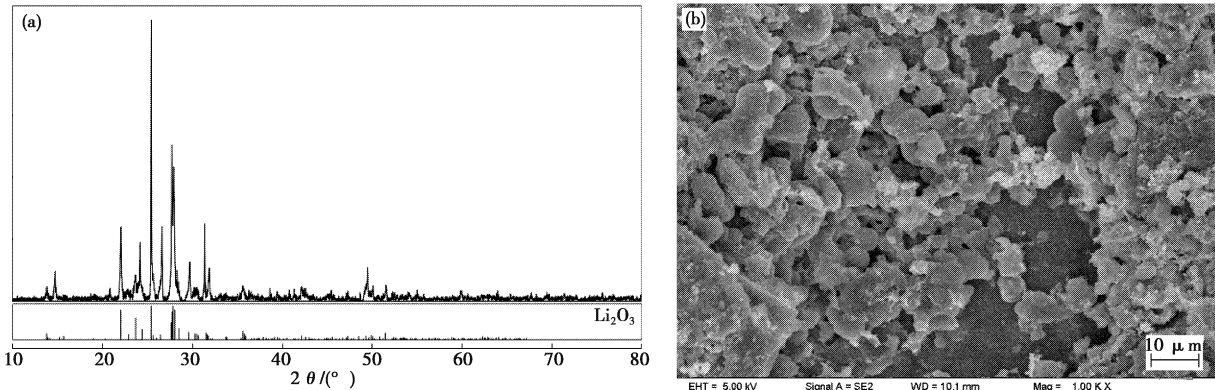


图 1 产品 1 的 XRD 谱(a)和 SEM 形貌(b)

Fig. 1 XRD pattern (a) and SEM morphology (b) of product 1

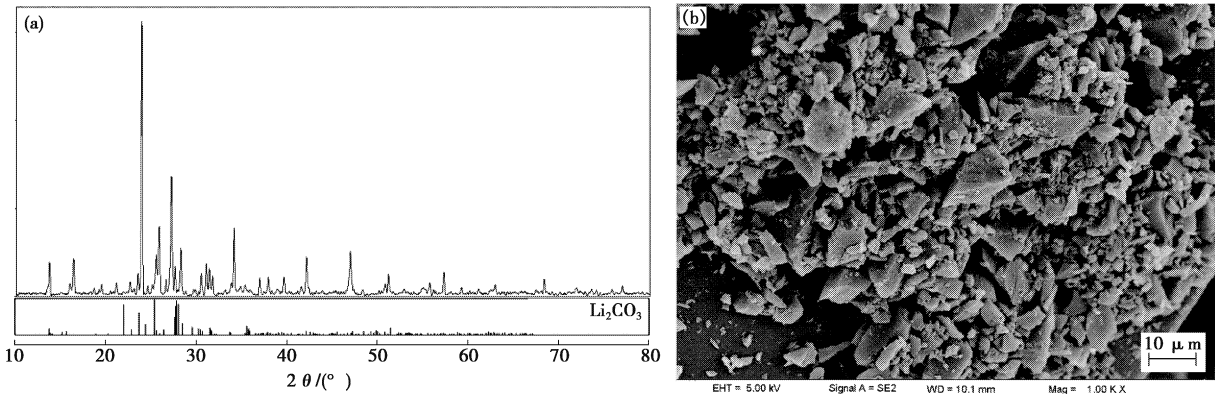


图 2 产品 2 的 XRD 谱(a)和 SEM 形貌(b)

Fig. 2 XRD pattern (a) and SEM morphology (b) of product 2

3 结论

1)获得产品最大回收率的条件为:pH=8、液固比 1、反应时间 30 min、加热分解温度 70 ℃、通 CO₂ 速率 5 L/h。影响产品纯度最主要的因素是通 CO₂

时最终溶液的 pH 及通 CO₂ 的速率。

2)获得最大产品纯度的条件为:pH=8、液固比 1.5、反应时间 100 min、加热分解温度 70 ℃、通 CO₂ 速率 5 L/h。影响产品纯度最大的因素是通 CO₂ 速率。

3)在最优条件下制备的碳酸锂收率可达94%以上,产品纯度均在90%以上。工艺简单、可操作性强。

参考文献

- [1]蔡艳龙,李建武.全球锂资源开发利用形势分析及启示[J].地球学报,2017,38(1):25-29.
CAI Y L, LI J W. The analysis and enlightenment of exploitation situation of global lithium resources [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2017, 38(1):25-29.
- [2]刘丽君,王登红,刘喜方,等.国内外锂矿主要类型、分布特点及勘查开发现状[J].中国地质,2017,44(2):263-278.
LIU L J, WANG D H, LIU X F, et al. The main types, distribution features and present situation of exploration and development for domestic and foreign lithium mine[J]. Geology in China, 2017, 44(2): 263-278.
- [3]李文翠.锂离子电池正极材料锰酸锂电化学性能的研究[D].辽宁大连:大连理工大学,2013.
LI W C. Electrochemical performance of LiMn_2O_4 cathode materials for Li-ion battery [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013.
- [4]ZHANG Q H, LI S P, SUN S Y. Lithium selective adsorption on 1-D MnO_2 nanostructure ion-sieve [J]. Advanced Powder Technology, 2010, 65(1):169-173.
- [5]吴奕昊.含氟聚苯乙烯磺酸锂电解质的制备与性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2017.
WU Y H. Preparation and properties study of fluorine lithium polystyrene sulfonate electrolyte [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [6]黄艾灵.钛酸锂材料/硫基固态电解质界面研究及在全固态电池中的应用[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2017.
HUANG A L. Study on interface of lithium titanate material/sulfur-based solid electrolyte an its application in all-solid-state batteries [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [7]BORISOV B F, CHARNAYA E V, RADZHABOV A K. Acoustic studies of LiKSO_4 crystals in the 290 to 930 K region[J]. Physica Status Solidi (B), 1994, 181(2): 337-343.
- [8]熊仕昭.锂硫电池用新型电解质及锂电极兼容性研究[D].长沙:国防科学技术大学,2015.
XIONG S Z. Study of novel electrolyte and compatibility to lithium electrode for lithium-sulfur batteries [D]. Changsha: Graduate School of National University of Defense Technology, 2015.
- [9]彭娟娟.降低电池级碳酸锂产品中磁性物质含量的措施[J].江西化工,2018,34(1):29-32.
PENG L J. Measures to reduce the content of magnetic substances in battery-grade lithium carbonate products [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2018, 34(1):29-32.
- [10]陈亚,廖婷,陈白珍.纯碱压煮法从锂辉石中提取锂的研究[J].有色金属(冶炼部分),2011(9):21-23.
CHEN Y, LIAO T, CHEN B Z. Extraction of lithium from spodumene by sodium carbonate autoclave process [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2011 (9): 21-23.
- [11]李燕茹,朱亮,袁建军.粗级碳酸锂提纯工艺过程研究[J].无机盐工业,2013,45(8):15-17.
LI Y R, ZHU L, YUAN J J. Research on purifying process of coarse lithium carbonate [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013, 45(8):15-17.
- [12]JANDOVA J, DVORAK P. Processing of zinnwaldite waste to obtain Li_2CO_3 [J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1):12-18.
- [13]LI W T, YAN C Y, MA P H. Removal of calcium and magnesium from LiHCO_3 solutions for preparation of high-purity Li_2CO_3 by ion-exchange resin [J]. Desalination, 2009, 249(2):729-732.
- [14]孙玉柱.碳酸锂结晶过程研究[D].上海:华东理工大学,2010.
SUN Y Z. Study on the crystallization of lithium carbonate [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2010.
- [15]周启立,王莫飞.碳化法制备高纯碳酸锂[J].无机盐工业,2012,44(7):36-37.
ZHOU Q L, WANG M F. Preparation of high purity lithium carbonate by carbonization method [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2012, 44(7):36-37.
- [16]BORYTA D A, KULLBERG T F, THURSTON A M. Production of lithium compounds directly from lithium containing brines: US2012/0189516 A1[P]. 2012-07-26.
- [17]BROMBEREK M, CLOUTER M J, MROZ B. Brillouin spectroscopic investigations of LiKSO_4 in the temperature range from 20 to 150 K [J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2002, 14(20):5135-5143.
- [18]张福顺.碳酸锂深度除钙的研究[D].沈阳:东北大学,2006.
ZHANG F S. Study on the deep removal of calcium from lithium carbonate [D]. Shenyang: Northeastern University, 2006.
- [19]张宝全.柴达木盆地盐湖卤水提锂研究概况[J].盐业与化工,2000,29(4):9-13.
ZHANG B Q. Survey of lithium extraction from salt lake brine in Qaidam Basin [J]. Salt Industry and Chemical Industry, 2000, 29(4):9-13.