

从硫酸锂粗矿中分离富集锂的实验研究

王 纯^{1,2}, 李 武¹, 董亚萍¹, 朱成财^{1,2}, 孟庆芬¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要:针对从西藏查波措盐湖卤水中获得的硫酸锂粗矿,开展从该矿物中分离提取锂的研究。根据该矿物的组成,设计了去除与锂离子共存的镁、硫酸根等主要离子的工艺路线,通过除镁、硫酸根、钙等过程和蒸发浓缩、结晶分离等步骤,得到了杂质离子含量较低的富锂溶液。实验对除镁步骤的加水量、加料方式、反应时间、CaO 加入量等反应关键控制因素进行了考察,确定了较优的分离条件。

关键词:硫酸锂粗矿; 镁锂分离; 蒸发浓缩; 富锂溶液

中图分类号: TS396

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2014)04-0026-06

1 前 言

锂是目前已知最轻、半径最小的银白色碱金属,锂及其化合物有许多特有的优良性能,用途非常广泛^[1-2]。锂在自然界中主要存在于锂辉石、锂云母等锂矿石及盐湖卤水、地下卤水中,其中盐湖锂资源丰富,约占世界锂储量的69%。目前,国内外已实现锂资源工业开发的盐湖主要有智利 Atacama 盐湖^[3-4]、阿根廷 Hombre Muerto 盐沼^[5]和美国 Silver Peak 地下卤水^[6],以及柴达木盆地东(西)台吉乃尔盐湖^[7-8]、察尔汗盐湖^[9]和西藏自治区扎布耶盐湖^[10]。

西藏自治区盐湖众多,其盐湖类型以硫酸盐型和碳酸盐型为主。目前只有碳酸盐型的扎布耶盐湖实现了锂资源的工业开发。影响当地盐湖锂资源开发的主要因素有严酷的气候和地理环境、较差的交通运输条件以及落后的工业

基础设施等^[11]。本课题组针对硫酸盐型的查波措盐湖海拔高、环保要求高、不能建设化工厂以及卤水中镁锂比高(Mg/Li 约为 24)等实际情况,开发了“盐田日晒富集—冷冻除硝—回兑除镁—稀释成盐得硼矿—蒸发析出锂盐矿”的工艺,获得了硫酸锂粗矿^[12]。然后将该矿运出湖区进行加工,制备锂盐产品。该矿是一种盐田富锂矿物,其中除 $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ 外,还含有 $NaCl$ 、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 和光卤石等水溶性的盐及少量砂石。本文对该硫酸锂粗矿的除杂和提锂过程进行研究,探讨查波措盐湖锂矿资源的加工工艺。

2 实验部分

2.1 主要试剂和仪器

碳酸钙(AR,天津市大茂化学试剂厂);无水氯化钙(AR,天津市大茂化学试剂厂);无水

收稿日期: 2014-03-31; 修回日期: 2014-04-21

基金项目: 国家自然科学基金(41273032)资助

作者简介: 王 纯(1988-),女,硕士研究生,主要研究方向为无机化学。

通信作者: 李 武。Email: driverlaoli@163.com。

碳酸钠(AR,天津市致远化学试剂有限公司); 0912P 型陶瓷纤维马弗炉(北京盈安美诚科学
盐酸(AR,白银宏业精细化工厂)等。 仪器有限公司)。

GBC-908AA 型原子吸收光谱仪(澳大利 2.2 实验原料
亚 GBC 公司); ICP6500-DUO 型等离子发射
光谱仪(美国赛默飞世尔公司); X'PRD-Pert
型 X-射线衍射仪(荷兰帕纳科公司); TM- 实验所用硫酸锂粗矿的化学组成列于
表 1。

表 1 硫酸锂粗矿主要组成								
Table 1 The main composition of the lithium sulfate crude ore								w/%
组 成	Li	Mg	K	Na	Cl	SO ₄	B ₂ O ₃	水不溶物
含 量	2.35	4.34	3.41	13.95	31.77	23.91	0.26	0.28

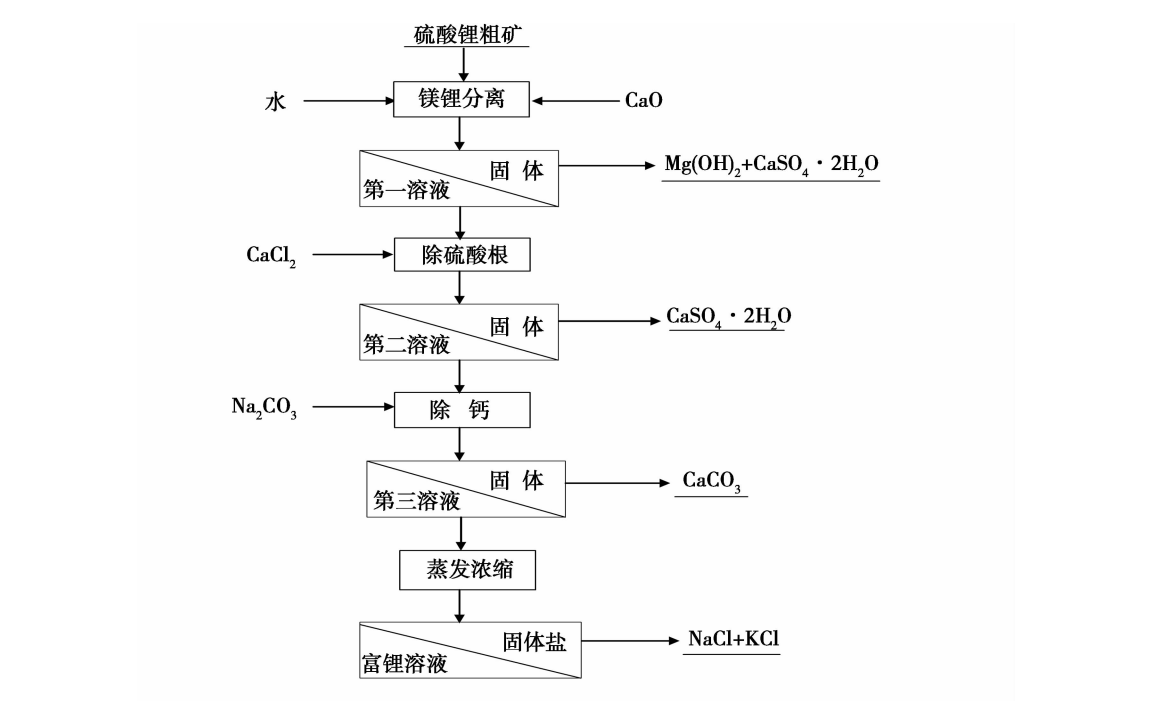


图 1 从硫酸锂粗矿中分离富集锂的工艺流程图
Fig. 1 Separation and enrichment of lithium from lithium sulfate crude ore

2.3 实验原理及方法

从硫酸锂粗矿中分离锂以获得富锂溶液的
工艺流程图见图 1。

1) 镁锂分离 硫酸锂粗矿中含有一定量
镁。镁与锂性质相似,对锂的提取造成较大影响,所以需要先把镁除去,本实验采用高活性氧化钙来除镁。实验考查了水加入量、加料方式、反应时间和活性氧化钙加入量对除镁效果的影响。

2) 除硫酸根 镁锂分离实验中,部分 SO₄²⁻
与 Ca²⁺ 反应沉淀成 CaSO₄。溶液中还留有一定量的 SO₄²⁻,硫酸根的存在使得后续蒸发浓缩中析出硫酸锂,影响锂的收率及锂的富集程度,需要将其除去。本实验使用氯化钙除硫酸根,实验考察了氯化钙加入量对除硫酸根的影响。

3) 除钙 硫酸钙微溶于水,并且除硫酸根
时加入了过量的氯化钙,因此有一定量的钙溶解在溶液中,这对后续锂盐的制备有较大影响,尤其是影响碳酸锂的纯度,因此需要除去钙杂

质。本实验通过加入碳酸钠除钙,实验考察了碳酸钠的加入量对除钙的影响。

4)蒸发浓缩 将除去几种杂质离子后所得溶液进行蒸发浓缩,结晶析盐,最后获得杂质含量少的富锂溶液。

本实验所用氧化钙需是高活性的,否则会

影响除镁率。将碳酸钙在马弗炉中于 900 ℃煅烧可得活性氧化钙^[13-14]。氧化钙活性度的测定参考国家黑色冶金行业标准 YB/T105-2005 (冶金石灰物理检验方法)中的检验方法,测定结果如表 2 所示。可以看出碳酸钙在 900 ℃煅烧 40 min 时,得到的氧化钙活性最高。

表 2 氧化钙活性度测定结果

Table 2 The determination results of the activated degree of calcium oxide

煅烧时间/min	20	40	60	80
活性度/mL	38.60	42.30	39.40	37.35

3 结果与讨论

3.1 镁锂分离

1)水加入量的影响 水的加入量对硫酸

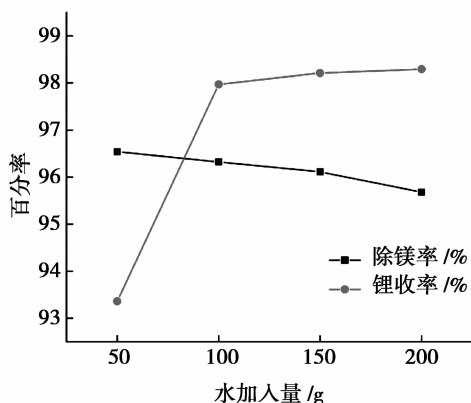


图 2 水加入量对除镁的影响

Fig. 2 The influence of water dosage on removing magnesium

锂粗矿中锂的溶解和收率有直接的影响。将硫酸锂粗矿与水分别按照 1:5、1:10、1:15、1:20 的质量比混合,然后加入 100% CaO,反应 2 h,陈化 1 h 后抽滤并洗涤。图 2 为水的加入量对锂收率和除镁率的影响。随着水加入量的增加,镁的去除率虽然有降低趋势但不明显(去除率 > 95.5%),而锂的收率则先快速升高后趋于平缓。当矿水质量比超过 1:10 以后,锂收率变化已经不明显,且水量太大会对后续的蒸发浓缩造成影响,使得蒸发时间长,蒸发水量大,耗费时间和水资源,因此选择矿水质量比为 1:10。

2)加料方式的影响 将硫酸锂粗矿、活性氧化钙、水以不同方式加料。a. 氧化钙与水反应得氢氧化钙溶液,再将此溶液加入矿中;b. 矿与氧化钙混合,向其混合物中加入水;c. 先将水加入矿中,然后加氧化钙。控制其它条件一致,矿与水质量比为 1:10,控制一定的搅拌速度,加入 100% CaO,反应 2 h,陈化 1 h 后抽滤并洗涤,记录抽滤时间。3 种不同加料方式实验结果如表 3 所示。

表 3 加料方式对除镁的影响

Table 3 The influence of the feeding methods on removing magnesium

加料方式	抽滤时间/min	锂收率/%	除镁率/%
a	11	92.06	96.89
b	8	93.47	95.96
c	6	96.15	96.61

反应生成的沉淀是氢氧化镁和硫酸钙的混合物,氢氧化镁沉淀呈浆状,很难过滤。由表 3

可以看出,3 种加料方式对除镁率的影响不大;加料方式 c 得到的沉淀最易抽滤,而且锂收率

最高。这是因为氧化钙与水反应释放的热可以促进氢氧化镁晶体的生长,提高了氢氧化镁的过滤性能。虽然方式 b 的反应也放热,但是由于加入水后有结块现象,导致锂收率较低,所以选择加料方式 c。

3) 反应时间的影响 按前述方式 c 加料,矿与水质量比为1:10,控制一定的搅拌速度,加入 100% CaO,反应一段时间后陈化 1 h,抽滤并洗涤。考察反应时间分别为 0.5 h、1 h、1.5 h、2 h、2.5 h、3 h 对除镁效果的影响,实验结果如图 3 所示。

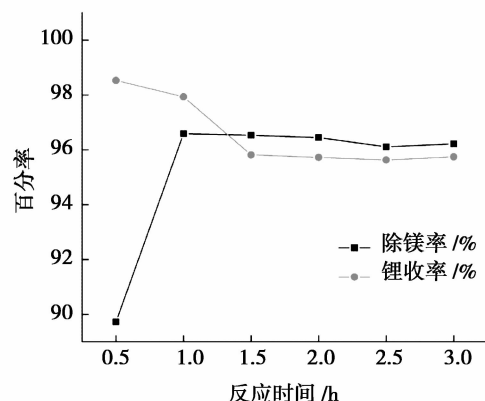


图3 反应时间对除镁的影响

Fig. 3 The influence of the reaction time on removing magnesium

由实验结果可以看出,反应时间不足,反应不完全,造成除镁率低;反应时间过长,导致锂收率有所降低,这可能是由于氢氧化镁对锂的吸附造成的。综合考虑,选择反应时间为 1 h 较好。

4) 氧化钙加入量的影响 按前述方式 c 加料,矿与水质量比为1:10,控制一定的搅拌速

度,加入活性氧化钙反应 1 h,陈化 1 h 后抽滤并洗涤。考察氧化钙的加入量为理论质量的 90%、95%、100%、105%、110% 时对除镁效果的影响。由图 4 可看出,氧化钙的加入量对镁的去除率影响很大。随氧化钙加入量的增加,除镁率明显升高,达到 99% 以后趋于平稳。本实验选择氧化钙的加入量为 105%。

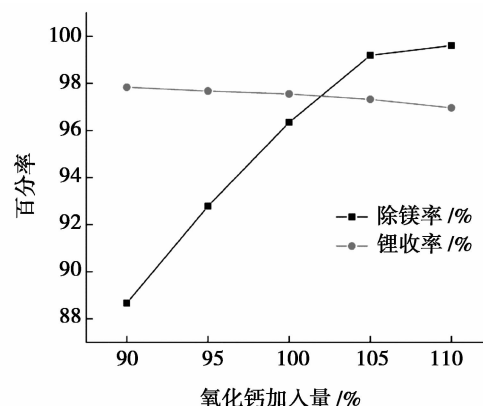


图4 氧化钙加入量对除镁的影响

Fig. 4 The influence of calcium oxide dosage on removing magnesium

3.2 除硫酸根

除镁步骤中,硫酸根已除去了约 60%,剩余硫酸根影响锂富集程度,使用氯化钙将其除去。向除镁后的溶液中加入氯化钙固体,常温搅拌反应 40 min,陈化 1 h 后抽滤分离,氯化钙加入量为理论质量的 100% 至 115%。如表 4 所示,硫酸根去除率随氯化钙加入量的增加而逐渐升高,但其变化幅度较小。氯化钙加入量过大,会造成下一步除钙消耗纯碱量增加,且过量的氯化钙并未使硫酸根去除率明显增高,因此选择氯化钙加入量为 110% 较合适。

表4 氯化钙加入量对除硫酸根的影响

Table 4 The influence of calcium chloride dosage on removing sulfate

氯化钙加入量/%	100	105	110	115
硫酸根去除率/%	60.10	63.52	65.73	67.62

3.3 除钙

除硫酸根后的卤水中含有 0.3% 的钙(钙与锂质量比为 1.3:1),需要进一步除去钙以防止制备碳酸锂过程中钙以难溶性碳酸钙的形式析出。

将除硫酸根后的溶液水浴加热至 80 ℃,加入碳酸钠固体,搅拌反应 30 min,陈化 1 h 抽滤。碳酸钠加入量为理论质量的 100% 至 115%。由表 5 可看出碳酸钠对钙的去除非常有效,当加入量为 100% 时,钙的去除率已经达

表 5 碳酸钠加入量对除钙的影响

Table 5 The influence of sodium carbonate dosage on removing calcium

碳酸钠加入量/%	100	105	110	115
钙去除率/%	99. 67	99. 78	99. 86	99. 89

到 99. 67%。因此选择碳酸钠加入量为理论质量的 100%。

3. 4 蒸发浓缩

除去几种杂质离子后所得溶液的主要离子组成为 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} ，将此溶液进

行蒸发浓缩，析出氯化钠和氯化钾，使锂得到富集。蒸发实验的析盐结果及溶液中离子含量如表 6 所示，部分析出固体的 XRD 分析结果如图 5 所示。表 7 是由除钙后的第三溶液（YL）蒸发浓缩至不同阶段的锂收率。

表 6 蒸发浓缩实验结果

Table 6 The results of evaporating experiment

编 号	液相主要离子含量/(g · L ⁻¹)					固 相 (XRD)
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	
YL	2. 14	16. 70	3. 37	37. 99	2. 60	—
Z-1	13. 94	75. 44	22. 08	196. 16	17. 07	NaCl
Z-2	23. 35	42. 60	34. 75	200. 21	26. 71	NaCl + KCl
Z-3	36. 90	20. 08	31. 98	243. 13	16. 97	NaCl + KCl(+ Li ₂ SO ₄ · H ₂ O)
Z-4	49. 38	5. 91	20. 89	280. 17	2. 63	NaCl + KCl + Li ₂ SO ₄ · H ₂ O

YL 表示蒸发之前的第三溶液；Z-1 至 Z-4 表示蒸发至不同阶段

表 7 不同蒸发阶段的锂收率

Table 7 The yield of lithium at different evaporation stages

蒸发阶段	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4
锂总收率	98. 63	97. 85	86. 42	79. 34

由实验结果得知，在蒸发浓缩过程中，溶液析盐顺序为 NaCl—NaCl + KCl—NaCl + KCl + Li₂SO₄ · H₂O。其中，Z-3 固相的 XRD 检测结果只显示有 NaCl 和 KCl，但对 Z-3 固相进行的化学分析表明，此固相中含有 82. 32% NaCl、10. 36% KCl、7. 26% Li₂SO₄ · H₂O；且通过 XRD 图谱与标准卡片的对比，发现有较弱的 Li₂SO₄ · H₂O 的特征峰存在；结合表 7 锂收率在蒸发至 Z-3 时有较大降低，可以确定 Z-3 已有 Li₂SO₄ · H₂O 析出。XRD 未检测出的原因是 Z-3 的固相是由 Z-1 的溶液蒸发至 Z-3 所得，此固相中含有较多的 NaCl 和 KCl，使得

Li₂SO₄ · H₂O 相对含量很少，故难以检测到。Z-4 固相是由 Z-3 的溶液蒸发析盐所得，其组成为 42. 11% NaCl、33. 57% KCl、22. 26% Li₂SO₄ · H₂O。

Li₂SO₄ · H₂O 的析出造成锂的较大损失，结合表 6 和表 7 可知，当溶液蒸发至 Z-3，已有较多锂损失，为了保证锂的收率，可以将 Li⁺ 富集至 25 ~ 30 g/L，便进行沉锂制备碳酸锂；当溶液蒸发至 Z-4 时，大量硫酸锂已析出，溶液中只有少量的 SO₄²⁻，此时氯化锂浓度达 297. 38g/L，由此溶液可进一步制备氯化锂，Z-3 和 Z-4 的析出固体可回收锂。

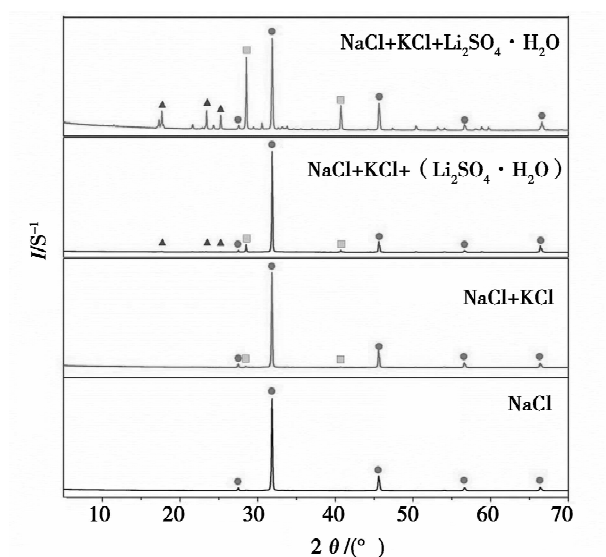


图5 析出固体 XRD 结果

Fig. 5 The XRD results of crystalline solid

4 结 论

本文对盐田分离工艺获得的硫酸锂粗矿进行除杂及浓缩富集锂的研究,获得了杂质含量较低的富锂溶液,确定了锂分离提取的较优工艺条件,具体如下。

1)除镁 矿水质量比 1:10,向矿水混合物中加入过量 5% 的高活性 CaO,可以使除镁率达到 99% 以上,同时硫酸根也除去约 60%。

2)除硫酸根 向除镁后的溶液中加入过量 10% 的氯化钙,可除去剩余硫酸根的 66%。

3)除钙 对于引入的钙杂质用碳酸钠去除,加入 100% 碳酸钠便可除去 99% 以上的钙。

4)蒸发浓缩 将除杂后的溶液蒸发浓缩析出氯化钠和氯化钾,使锂得到富集。当 Li^+ 富集至 23.35 g/L 时,还未析出锂盐;当 Li^+ 浓度达到 36.9 g/L 时,已有部分 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 析出;为了保证锂的收率,可以将 Li^+ 富集至 25 ~ 30 g/L。

参考文献:

[1] Tsuruta T. Removal and recovery of lithium using various microorganisms[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2005, 100(5): 562 - 566.

[2] 宋彭生,李武,孙柏,等. 盐湖资源开发利用进展[J]. 无

机化学学报, 2011, 27(5): 801 - 805.

- [3] 张荣国,杨顺利,郭丽萍. 盐湖卤水提锂的研究进展[J]. 无机盐工业, 2005, 37(3): 1 - 4.
- [4] 刘海明,李宏灿,杨建元,等. 南美硫酸镁型硼锂盐湖综合利用技术评述[J]. 盐业与化工, 2011, 40(3): 40 - 42.
- [5] 乜贞,卜令忠,王云生,等. 盐湖卤水资源锂镁分离的工艺技术[J]. 无机盐工业, 2013, 45(5): 1 - 4.
- [6] 黄师强. 国外从盐湖卤水提取锂盐概况[J]. 盐湖研究, 1979, 1(2): 26.
- [7] 乜贞,卜令忠,郑绵平. 中国盐湖锂资源的产业化现状——以西台吉乃尔盐湖和扎布耶盐湖为例[J]. 地球学报, 2010, 31(1): 95 - 101.
- [8] 李昱昀,狄晓亮,高洁. 国内外盐湖卤水锂资源及开发现状[J]. 盐湖盐与化工, 2005, 34(5): 31 - 35.
- [9] 冀康平,李华. 锂的开发利用[M]. 西宁:青海人民出版社, 2004: 77 - 79.
- [10] 黄维农,孙之南,王学魁,等. 盐湖提锂研究和工业化进展[J]. 现代化工, 2008, 28(2): 14 - 19.
- [11] 罗莎莎,郑绵平. 西藏地区盐湖锂资源的开发现状[J]. 地质与勘探, 2004, 40(3): 11 - 14.
- [12] 李武,董亚萍,乔弘志,等. 利用高原硫酸盐型盐湖卤水制备锂盐矿的方法[P]. 中国, 103204523A, 2013 - 7 - 17.
- [13] 孙剑峰,王洁,俞聪,等. 碳酸钙煅烧后的石灰活性的比较研究[J]. 能源与环境, 2008, (3): 44 - 46.
- [14] 陈先勇,周贵云. 小颗粒石灰石煅烧制备高活性度石灰的研究[J]. 化工矿物与加工, 2004, (2): 15 - 17.

(下转第 56 页)

fractionation is very obvious. Therefore, it is very difficult to determine lithium isotopic ratios precisely. In recent years, the determination of lithium isotope have made a great progress as the development of mass spectrometry. At present, the lithium isotope is mainly measured by thermal ionization mass spectrometry and multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry, the accuracy of determination by TIMS is higher than MC-ICP-MS. This paper mainly introduces the determination of lithium isotope by TIMS in detail, including the development of the materials and structure of filament, loading material and the temperature of ionization, and the existence problems also present.

Key words: Lithium isotope; TIMS; Isotopic fractionation

(上接第 31 页)

Separation and Enrichment of Lithium from Lithium Sulfate Crude Ore

WANG Chun^{1,2}, LI Wu¹, DONG Ya-ping¹, ZHU Cheng-cai^{1,2}, MENG Qing-fen¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lake, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: The extraction of lithium from lithium sulfate crude ore obtained from Chabocuo Salt-lake in Tibet has been studied in this paper. According to the composition of the mineral, this paper designed the procedures that removing the coexisted magnesium, sulfate and other major ions. The lithium-enriched solution with low impurities was obtained after removing magnesium, sulfate, calcium and evaporating. The main control factors for removing magnesium, such as dosages of water and calcium oxide, the way of adding reagents and reaction time have been investigated, and the optimized separation conditions were determined.

Key words: Lithium sulfate crude ore; Separation of magnesium and lithium; Evaporating and concentrating; Lithium-enriched solution

《盐湖研究》期刊征集合作办刊单位暨广告启事

风飞雪舞,正当高歌,群伦咏志,慷慨以和。《盐湖研究》编辑同仁在冰封的冬日回顾过去,期刊不知不觉已走过 40 多个春秋。春华秋实,忆先学弄潮,怎样纵横捭阖;听后学试调,如何创意穿梭。《盐湖研究》在各界朋友一如既往地精心呵护下,如今已成长为业界颇具影响力的专业学术宣传交流平台,依据这一期刊平台为各类专业人员和机构赢得了应有的声誉,同时本刊也受到各级主管单位的认可。在改革大潮重新涌起的历史关头,在辞旧迎新奋进的时刻,为进一步拓展《盐湖研究》期刊学术宣传交流平台的作用,发挥期刊多年形成的品牌优势,创新办刊模式,经期刊主办单位同意,本刊现面向盐湖资源领域相关机构征集合作办刊单位,共同将这一期刊平台做大做强;同时也诚邀相关企业、高校、科研院所在本刊刊登广告,本刊广告经营许可证号为:6300004000195,联系电话:0971-6301683。

这是盐湖学人的领地,这是展示你我魅力的平台。期待您的关注、支持、参与、承诺与执着。

(撰稿:王臣松,苏 彤)