用气液反应结晶法提取稀土熔盐电解渣碱浸液中的锂

王　杰[1],于明明[2],梅光军[1]

(1.武汉理工大学 资源与环境工程学院,湖北 武汉　430070;
2.江西理工大学 矿业工程学院,江西 赣州　341000)

摘要:研究了采用气液反应结晶法从稀土熔盐电解渣碱浸液中提取锂元素。考察了温度、CO_2 通入流量、pH、通气时间及搅拌转速等因素对碳化率的影响。结果表明:在温度 90 ℃、CO_2 通入流量 1 000 mL/min、通气时间20 min、搅拌转速 450 r/min 优化条件下,碳化率约为 83%;碳化率随 CO_2 通入流量增大和通气时间延长呈先升后降趋势;反应所得产物为无杂质、高结晶度的碳酸锂。该法克服了传统沉淀法易产生局部过饱和、晶体粒度不均等问题,可为复杂碱性含锂废水资源化处理提供一种全新的技术路径,推动稀土冶炼行业向绿色、循环、高值化的方向发展。

关键词:碳;结晶;碳酸锂;稀土熔盐电解渣碱浸液;气液反应结晶法

中图分类号:TF826.3　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1009-2617(2026)02-0170-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2026.02.005

稀土熔盐电解渣是稀土冶炼过程中产生的主要固体废弃物,其形成源于电解体系内非稀土杂质的持续积累及生产过程中的清炉作业[1]。目前,此类废渣多采用堆存或填埋方式处置,不仅占用土地,还会导致其中有价金属资源的严重流失[2]。为回收其中的有价组分,现有研究主要围绕物相转化技术展开,包括碱转法、盐转法和酸转法等。这些方法在稀土回收方面虽取得了一定成效,但仍普遍面临能耗高、试剂消耗大、设备腐蚀严重及二次污染风险较高等共性问题。值得注意的是,现有工艺多侧重于稀土的提取,而对浸出液中伴生锂元素的回收尚缺乏系统、高效研究,导致这一高价值组分还未能实现资源化利用,造成资源浪费和环境污染。

气液反应结晶法是以气体为沉淀剂,通过气液传质与化学反应耦合生成沉淀,从而实现目标组分分离与结晶的方法。该法以其反应温和、晶体产品粒度均匀、易控制、试剂成本低(如利用 CO_2)等优点,在废水处理和资源回收领域具有巨大潜力[3-5]。因此,针对稀土熔盐电解渣中锂资源的高效回收问题,研究了以 CO_2 为沉淀剂,采用气液反应结晶法从稀土熔盐电解渣碱浸出液中提取锂,探究了温度、CO_2 流量、pH、通气时间及搅拌转速对碳化率的影响,并结合拉曼光谱分析揭示了反应过程中阴离子物种的动态演变规律,以阐明反应机制并优化工艺参数,最终实现高品质碳酸锂的制备,旨在为碱性含锂废水的资源化处理提供一条可选择的绿色、低碳技术路径。

1　试验原料及方法

1.1　试验原料与试剂

试验用母液为某公司提供的稀土熔盐电解渣碱浸液。试验用气体为纯度 99.9%的 CO_2,购自武汉中鑫瑞远气体有限公司。向稀土熔盐电解渣碱浸液中通入 CO_2 一定时间,待反应结束后从结晶器中取出溶液,过滤,采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP)测定溶液中主要元素含量,结果见表1。可以看出:Li^+ 质量浓度为 1 g/L,含量较高,具

收稿日期:2025-12-05;**修订日期**:2026-01-07

基金项目:国家自然科学基金项目(52464025);江西省自然科学基金项目(20224BAB204038);关键非金属矿产资源绿色利用教育部重点实验室项目(KFJJ202503)。

第一作者简介:王杰(2000—),男,硕士研究生,主要研究方向为固废综合利用。

通信作者简介:梅光军(1969—),男,博士,教授,主要研究方向为固废综合利用。E-mail:mgj8343@sina.com。

有一定回收价值。该溶液初始 pH 为 13.85，呈强碱性。

表 1　稀土熔盐电解渣碱浸液的主要化学成分

Table 1　Main composition of rare earth molten salt electrolysis residue alkaline leaching solution g/L

Na^+	F^-	Li^+	Al^{3+}	Si^{4+}
16.3	2.3	1	0.005	0.2

1.2　试验原理及方法

气液反应结晶法是一种基于气-液两相界面反应的方法。该反应过程通常较为温和，且能够通过精确控制气相分压、通气速率、pH、温度等参数来调控结晶过程与产物特性。

稀土熔盐电解渣碱浸液通常呈强碱性，其中富含 OH^-。采用气液反应结晶法提取锂时，可选择 CO_2 作为反应气体。当 CO_2 通入碱浸液后，会逐步发生如下反应[6]：

$$CO_2(g) \longrightarrow CO_2(aq) \quad (1)$$

$$CO_2(aq)+2OH^-(aq) \longrightarrow CO_3^{2-}(aq)+H_2O \quad (2)$$

$$Li^+(aq)+CO_3^{2-}(aq) \longrightarrow Li_2CO_3(s) \quad (3)$$

在反应过程中能缓慢生成碳酸根离子（CO_3^{2-}），溶液 pH 同步降低。这种由气相控制实现的 pH 梯度下降模式远比直接加入固体碳酸钠或酸液所引发的 pH 变化更为平缓且均匀。该模式能有效避免局部过饱和度过高导致的沉淀包裹、晶型不佳等问题，有利于形成粒度均匀、纯度更高的碳酸锂（Li_2CO_3）晶体，进而为后续的固液分离和产品提纯提供有利条件[7]。碳化反应在 500 mL 的平底圆柱形夹套玻璃烧杯中进行，同时为保持恒定的反应温度，试验采用精度为 0.1 ℃ 的恒温槽（CH-10A），装置示意如图 1 所示。

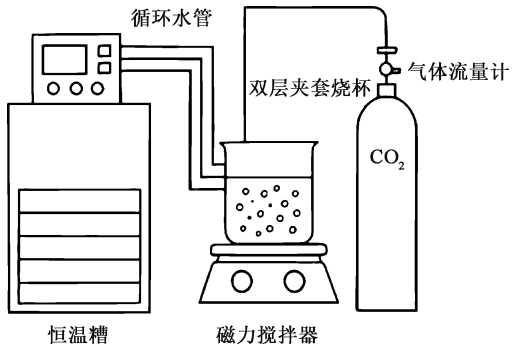


图 1　碱浸液碳化装置示意

Fig. 1　Schematic diagram of alkaline leaching solution carbonization device

首先将碱浸液注入烧杯中，然后启动磁力搅拌器和恒温槽。待温度稳定后，利用质量流量控制器（CMF9002-2L）以已知速率向溶液中连续通入 CO_2，直至达到预定时间。再用热去离子水冲洗固相，确保其不含碱，然后放置在 80 ℃ 环境下干燥。母液采用激光共聚焦显微拉曼光谱仪进行拉曼光谱表征。阳离子（Na^+、Li^+）浓度通过原子吸收光谱仪测定。针对沉淀物，采用场发射扫描电子显微镜附加 X-Max 50 X 射线能谱仪、X 射线衍射（XRD）分析仪和激光粒度仪进行分析。

1.3　碳化率的计算

试验分别在 50、60、70、80 和 90 ℃ 温度下进行。结果表明，溶液的蒸发不可避免，尤其是在高温下。为抵消蒸发导致的结果偏差，在计算碳化率时，以钠离子质量浓度为基准，并保持总含量不变，按式（4）进行计算：

$$\eta=\left[1-\frac{\rho_t(Li^+)\rho_t(Na^+)}{\rho_0(Li^+)\rho_0(Na^+)}\right]\times 100\% \quad (4)$$

式中：η—碳化率，%；$\rho_t(Li^+)$、$\rho_t(Na^+)$—反应 t 时间时 Li^+、Na^+ 可溶性质量浓度，g/L；$\rho_0(Li^+)$、$\rho_0(Na^+)$—Li^+、Na^+ 初始质量浓度，g/L。

2　试验结果与讨论

2.1　反应温度对碳化过程的影响

在碳化过程中，温度作为重要影响因素，其作用主要体现在最大碳化率与颗粒尺寸分布两方面。取 400 mL 碱浸液置于双层夹套烧杯中，在 CO_2 通入流量 1 000 mL/min、搅拌转速 450 r/min、通气时间 20 min 条件下，考察反应温度对碳化过程的影响，结果如图 2 所示。碳酸锂在水中的溶解度随温度的变化如图 3 所示。

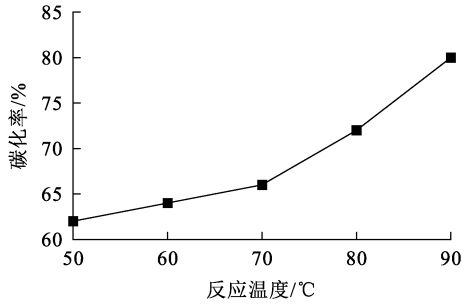


图 2　反应温度对碳化率的影响

Fig. 2　Effect of temperature on carbonization rate

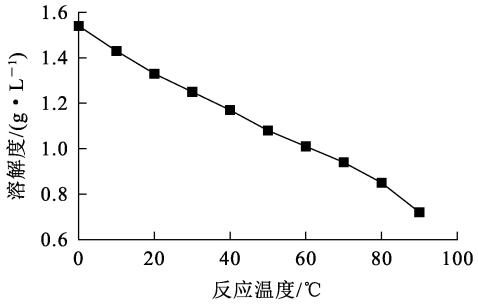


图 3 碳酸锂在水中溶解度随温度的变化

Fig. 3 Variation of solubility of lithium carbonate in water with temperature

由图 2、3 可知：随反应温度升高，碳化率升高，碳酸锂溶解度下降[8]；当温度从 50 ℃升至 90 ℃时，碳化率由 61.51%升至 81.64%，碳酸锂溶解度由 1.54 g/L 降至 0.72 g/L。碳酸锂在水中的溶解为可逆平衡过程，如式(5)所示。该溶解过程通常为放热过程，结晶过程为吸热过程。根据化学平衡移动原理，升高温度会使平衡向吸热方向移动，即向生成固体 Li_2CO_3 的方向(向左)移动，从而导致其溶解度降低。因此，随温度升高，碳酸锂在溶液中的溶解降低，过饱和度增大，强化了结晶驱动力，从而有效提高了锂的沉淀效率。综合考虑，选择 90 ℃为最佳反应温度。

$$Li_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2Li^+(aq) + CO_3^{2-}(aq) \quad (5)$$

2.2 CO_2 通入流量对碳化过程的影响

取 400 mL 碱浸液置于双层夹套烧杯中，在反应温度 90 ℃、搅拌转速 450 r/min、通气时间 20 min 条件下，考察 CO_2 通入流量对碳化过程的影响，结果如图 4 所示。

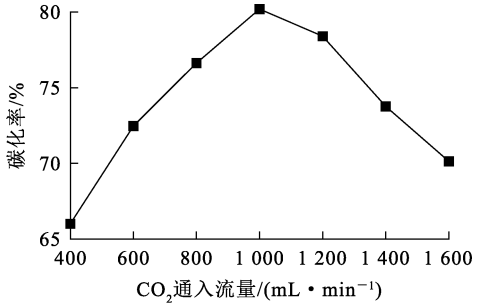


图 4 CO_2 通入流量对碳化率的影响

Fig. 4 Effect of CO_2 inflow rate on carbonization rate

由图 4 可知：碳化率随 CO_2 通入流量增大呈先上升后下降趋势；CO_2 通入流量增至 1 000 mL/min时，碳化率达最高。这是因为适当增大 CO_2 通入流量可提高气液传质速率，生成更多 CO_3^{2-}，促进碳化率升高；但随 CO_2 通入流量增至一定值后再继续通入，会使溶液中 CO_3^{2-} 浓度增速变快，生成大量 HCO_3^-，而 HCO_3^- 会与溶液中 Li^+ 反应生成 $LiHCO_3$ 并溶解于溶液中，导致碳化率降低。综合考虑，确定 CO_2 通入流量以 1 000 mL/min 为最佳。

2.3 搅拌转速对碳化过程的影响

取 400 mL 碱浸液置于双层夹套烧杯中，在 CO_2 通入流量 1 000 mL/min、反应温度 90 ℃、通气时间 20 min 条件下，考察搅拌转速对碳化过程的影响，结果如图 5 所示。

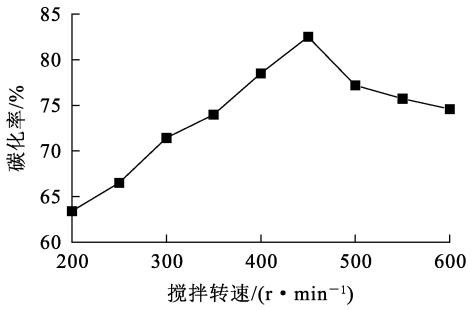


图 5 搅拌转速对碳化率的影响

Fig. 5 Effect of stirring speed on carbonization rate

由图 5 可知：碳化率随搅拌转速增大而逐渐升高，当搅拌转速增至 450 r/min 时达最大；继续增大搅拌转速，碳化率下降。这是因为搅拌转速过小易导致气体分布不均，此时 CO_2 气泡快速上浮至液面并逸出，使得其与液体的接触面积减小、接触时间缩短，从而导致碳化率较低；搅拌转速适中时，有助于将 CO_2 气体打散成细小、均匀的气泡，极大增加气液接触比表面积，使 CO_2 气体充分溶解于母液中，提高其利用率，进而提高碳化率；而搅拌转速过大则可能造成 CO_2 气泡过小，停留时间变化复杂，反而使混合效果变差[9]。此外搅拌转速还会影响成核过程，通过调节搅拌转速通能调控反应结晶过程的过饱和度分布与流体剪切力，从而直接决定晶体的成核与生长平衡：搅拌转速过小易导致局部过饱和爆发成核，生成的晶体细小；搅拌转速过大则会产生巨大的流体剪切力，从而诱发二次成核或导致晶体破碎，同样会使产品粒度细化、分布变宽，最终影响产品的过滤[10]。综合考虑，确定搅拌转速以 450 r/min 为最佳。

2.4　通气时间对碳化过程的影响

取 400 mL 碱浸液置于双层夹套烧杯中，在 CO_2 通入流量 1 000 mL/min、反应温度 90 ℃、搅拌转速为 450 r/min 条件下，考察通气时间对碳化过程的影响，结果如图 6 所示。

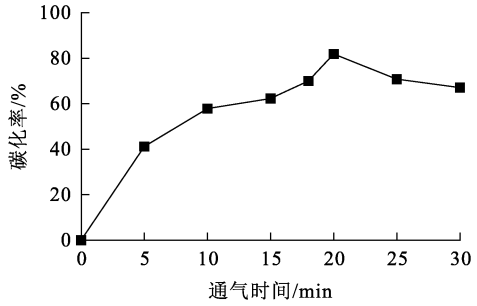


图 6　通气时间对碳化率的影响

Fig. 6　Effect of aeration time on carbonization rate

由图 6 可知，碳化率随通气时间延长呈先上升后下降趋势：反应 0～20 min 内，碳化率显著升高，并在 20 min 时达最大值 81%；之后继续延长通气时间，碳化率下降。这是因为反应初期，持续通入 CO_2，CO_2 与 OH^- 反应生成 CO_3^{2-}，从而促进 Li_2CO_3 沉淀的生成，碳化率迅速升高；反应至 20 min 左右，溶液中 Li^+ 基本沉淀完全，碳化率达最大；再继续延长通气时间，过量的 CO_2 会持续消耗 OH^-，使溶液 pH 进一步降低，CO_3^{2-} 逐渐转化为 HCO_3^-，而 HCO_3^- 会与已生成的 Li_2CO_3 反应生成可溶性的 $LiHCO_3$，从而使部分沉淀重新溶解，造成碳化率下降。因此，通气时间并非越长越好，宜控制在 Li^+ 沉淀完全且尚未发生明显再溶解阶段。综合碳化率与能耗效率考虑，选择 20 min 为最佳通气时间，此时既能确保锂的高效沉淀，又能避免因过度碳化导致的产物溶解和资源浪费。

碳酸化过程的物种分布如图 7 所示。可知：溶液 pH＞11 时，溶液中的碳主要以 CO_3^{2-} 形式存在，这是因为反应初始阶段，CO_2 能迅速与溶液中 OH^- 反应生成 CO_3^{2-}，而 CO_3^{2-} 会与溶液中的 Li^+ 发生反应，生成 Li_2CO_3 沉淀；随 CO_2 持续注入，OH^- 被不断消耗，溶液 pH 逐渐下降，当 pH＝11 左右时，溶液中的 Li^+ 基本被消耗完全，Li^+ 浓度降至最低；继续注入 CO_2，pH 进一步下降，此时碳的赋存形式主要为 HCO_3^-，而 HCO_3^- 会与已生成的 Li_2CO_3 沉淀发生反应，生成可溶性的 $LiHCO_3$，导致部分晶体重新溶解，造成碳化率降低。

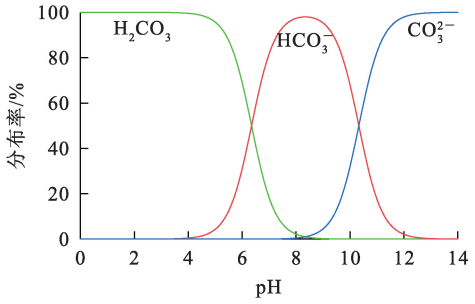


图 7　碳酸化过程的物种分布

Fig. 7　Species distribution during carbonation process

2.5　表征分析

碳酸化过程主要包括 4 个反应：1）CO_2 溶解在液相中，与 OH^- 生成 HCO_3^-；2）液相中的 OH^- 与 HCO_3^- 反应生成 CO_3^{2-}；3）Li^+ 和 CO_3^{2-} 反应生成 Li_2CO_3 沉淀，并结晶，4）过量 CO_2 与已生成的碳酸锂沉淀反应生成 $LiHCO_3$，如式(6)～(9)所示。其中，式(7)反应最为迅速。

$$CO_2+OH^- \longrightarrow HCO_3^- \quad (6)$$

$$HCO_3^-+OH^- \longrightarrow CO_3^{2-}+H_2O \quad (7)$$

$$2Li^++CO_3^{2-} \longrightarrow Li_2CO_3 \quad (8)$$

$$CO_2+Li_2CO_3(s)+H_2O \longrightarrow Li^++2HCO_3^- \quad (9)$$

图 8 为不同反应时间下母液的拉曼光谱，直观反映了母液中阴离子种类的动态变化特征。

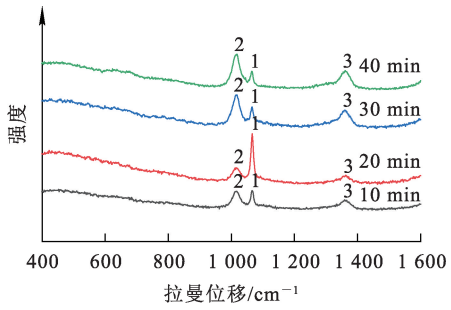


图 8　不同沉淀时间下母液的拉曼光谱

Fig. 8　Raman spectra of mother liquor at different precipitation time intervals

由图 8 看出：随 CO_2 持续通入，在 1 065 cm^{-1} 处出现了特征峰(峰 1)，此峰为 CO_3^{2-} 的特征拉曼峰，表明体系中已生成 CO_3^{2-}；在 1 016 cm^{-1} 处出现了特征峰(峰 2)，在1 364 cm^{-1} 处出现了特征峰(峰 3)，这 2 个峰均为 HCO_3^- 的伸缩振动峰；结合式(7)的反应进程可知，反应20 min对应的峰 1 相对强度相较反应 10 min 的明显增强，说明 CO_3^{2-} 的生成量逐渐增加；反应 30 和40 min对应的峰 1 相对强度相较反应 20 min 的逐

渐减弱，而峰 2 和峰 3 的相对强度逐渐增强，表明在反应 20 min 后，反应(9)在整个反应体系中占据主导地位。溶液中的 CO_3^{2-} 部分转化为 HCO_3^-，因此将通气时间控制在 20 min 为宜，此时有利于碳酸锂的生成。

2.6 产品分析

将过滤后所得碳化产物在 100 ℃的恒温电热干燥箱中干燥 2 h，得到最终产品。对其进行 X 射线衍射(XRD)分析，结果如图 9 所示。可以看出：碳化产物的衍射峰与 $LiCO_3$(PDF＃22-1141)标准衍射峰基本对应，无明显额外杂相峰，表明样品具有较高相纯度；同时，样品峰形清晰，整体峰尖锐、半峰宽较小，说明所制备样品结晶度好，不存在显著缺陷。

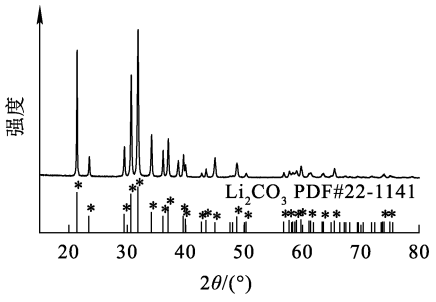


图 9 碳化产物的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD pattern of carbonization products

碳化产物的粒度分布曲线如图 10 所示。可知，产品的中值粒径 D_{50} 为 7.41 μm，且粒度分布范围较窄。这表明在优化工艺条件下，结晶过程具有良好的可控性，避免了爆发性成核或过度生长导致的粒度分布过宽现象发生。产品的 SEM 照片如图 11 所示。可知：产品为不规则柱状团聚体，符合碳酸锂的形貌特征；晶体轮廓清晰，无明显无定形杂质或细碎颗粒附着，进一步说明产物纯度和结晶度均较高。

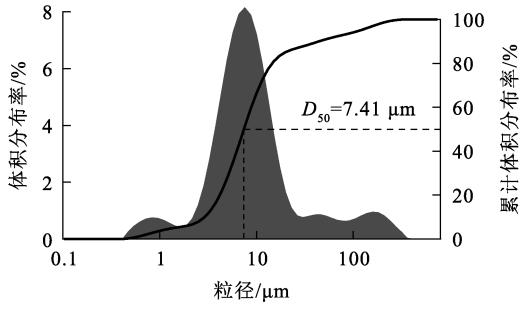


图 10 碳化产物的粒度分布曲线

Fig. 10 Particle size distribution curve of carbonization products

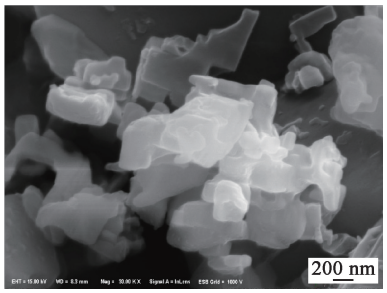


图 11 产品的 SEM 照片

Fig. 11 SEM photo of final product

3 结论

针对稀土熔盐电解渣碱浸液中锂元素回收难题，提出了采用一种绿色高效的气液反应结晶法，通过引入 CO_2 作为沉淀剂，实现在温和条件下由碱性浸出液直接结晶制备高纯碳酸锂。经研究发现，升高温度可显著促进锂沉淀，CO_2 通入流量与通气时间均存在最优范围，过量通气或延长反应会因 HCO_3^- 积累而导致已形成的 Li_2CO_3 溶解。在反应温度 90 ℃、CO_2 通入流量 1 000 mL/min、搅拌转速 450 r/min、反应时间 20 min 优化条件下，溶液 pH 为 11 左右，此时溶液中 CO_3^{2-} 占主导，锂碳化率达 83%左右。拉曼光谱分析揭示了反应过程中 CO_3^{2-} 向 HCO_3^- 的物种转化动态，证实了反应后期 HCO_3^- 生成主导的阶段特征。该法不仅通过温和可控的气液反应实现锂的高效结晶，避免了传统沉淀法易出现的局部过饱和与晶体团聚问题，还能同步实现 CO_2 的固定与资源化利用，兼具良好的环境效益与工艺可行性，为推动稀土冶炼行业绿色、循环、高值化方向提供了一种可选择的途经。

参考文献：

[1] 庞思明，颜世宏，李宗安，等. 我国熔盐电解法制备稀土金属及其合金工艺技术进展[J]. 稀有金属，2011，35(3)：440-450.
PANG Siming，YAN Shihong，LI Zongan，et al. Development on molten salt electrolytic methods and technology for preparing rare earth metals and alloys in China[J] Chinese Journal of Rare Metals，2011，35(3)：440-450.

[2] 邵龙彬. 基于物相调控的废稀土荧光粉稀土提取研究[D]. 赣州：江西理工大学，2019.

[3] 钟璟，陈乐. 高等分离工程[M]. 北京：化学工业出版社，2024：273.

[4] HAN K，WANG Q，LUO X，et al. Precipitation of lithium carbonate from lithium-rich solution by microbubble

enhanced gas-liquid reaction[J]. Hydrometallurgy, 2020, 191:105-112.

[5] YANG D L, WANG J, YU M M, et al. Synthesis of cryolite from alkaline fluorine-containing wastewater generated from treated rare earth electrolytic slag[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2025. DOI:10.1007/S40831-025-01310-0.

[6] 陈金发，赖安邦，何志宏，等. 二氧化碳碳化沉淀制备碳酸钇的反应过程研究[J]. 中国稀土学报，2024，42 (1)：90-101.
CHEN Jinfa, LAI Anbang, HE Zhihong, et al. Reaction procedure of preparing yttrium carbonate by carbon dioxide carbonization precipitation process[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2024, 42 (1):90-101.

[7] 姬伟，徐文龙，何战友，等. 低品位含锂气田采出水提锂技术研究与现场试验[J]. 工业水处理，2025，45(11)：174-182.
JI Wei, XU Wenlong, HE Zhanyou, et al. Research and field test of lithium extraction technology for low-grade lithium-containing gas field produced water[J]. Industrial Water Treatment, 2025, 45(11):174-182.

[8] 张桐，陶莉，李雅. 动力电池回收行业碳酸氢锂料液除油除磷技术研究[J]. 有色金属(中英文)，2025，15(9)：1631-1638.
ZHANG Tong, TAO Li, LI Ya. Oil and phosphate removal in lithium bicarbonate solutions from recycled power batteries[J]. Nonferrous Metals, 2025, 15(9):1631-1638.

[9] 李帅. 两段式高强度浮选过程及装备技术研究[D]. 太原：太原理工大学，2023.

[10] 张志强，成春春，左硕，等. 碳酸锂晶体团聚现象及调控方法[J]. 化工进展，2024，43(12)：6645-6661.
ZHANG Zhiqiang, CHENG Chunchun, ZUO Shuo, et al. Agglomeration phenomenon and regulation method of lithium carbonate crystal[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(12):6645-6661.

Extraction of Lithium from Alkali Leaching Solution of Rare Earth Molten Salt Electrolysis Residue Using Gas-Liquid Reaction Crystallization Method

WANG Jie[1], YU Mingming[2], MEI Guangjun[1]

(1. *School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan* 430070, *China*;
2. *School of Mining Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou* 341000, *China*)

Abstract: Extraction of lithium from alkali leaching solution of rare earth molten salt electrolytic residue by gas-liquid reaction crystallization method was studied. The effects of temperature, carbon dioxide flow rate, pH, aeration time and stirring speed on the carbonation rate were investigated. The results show that the carbonization rate is about 83% under the optimized conditions of temperature of 90 ℃, CO_2 inflow rate of 1 000 mL/min, ventilation time of 20 min and stirring speed of 450 r/min. The carbonization rate increases first and then decreases with the increase of CO_2 inflow rate and ventilation time. The product is lithium carbonate with no impurities and high crystallinity. This method overcomes the problems of local supersaturation and uneven crystal size caused by traditional precipitation method, and provides a new technical path for the resource treatment of complex alkaline lithium-containing wastewater. And it can promote the rare earth smelting industry to the direction of green, recycling, high value development.

Key words: carbon; crystallization; alkaline leaching solution of rare earth molten salt electrolytic residue; lithium carbonate; gas-liquid reaction crystallization method