

离子筛法从卤水中直接提锂试验报告

沈祥木 王学元 张国湘 朱应麟

张绍成 崔荣旦 吴宗谦

一、前言

我国卤水资源丰富,分布广,类型齐全,组成复杂并多样化。青藏高原的盐湖、四川盆地的井卤、油田水、气田水等均含有锂盐,而海水更是巨大的锂资源。虽然目前锂盐生产还主要来自锂矿石,但是从卤水中提锂一直是引起重视的研究课题。我国先后研究了钠法^[1]、钙法^[2]、碳化法^[8]和萃取法^[4]提锂的工艺,并取得一定的效果。为了提高卤水资源利用率,降低锂盐成本,应设法寻找从锂浓度更稀(几百PPM以下)、组成复杂的卤水中直接提锂的方法,以满足我国提锂工业的需要。我们开展了二氧化锰离子筛法直接

提锂的研究工作,着重以四川蓬莱井卤综合利用过程中的溴母液为对象进行了试验。

二、离子筛法提锂简介

B.B.Borbuxuh^[5]等人将高锰酸钾与过氧化氢反应得到的二氧化锰,通过锂饱和与热处理,制得了对锂离子具有高度选择性的离子筛型无机阳离子交换剂。作者对该离子筛的制备、结构和性质做了若干工作,并建议用于高矿化度水的锂分析^[6],同时取得专利权^[7]。

根据资料分析认为,用二氧化锰离子筛可构成从卤水中直接提锂新的工艺流程(见图1)。

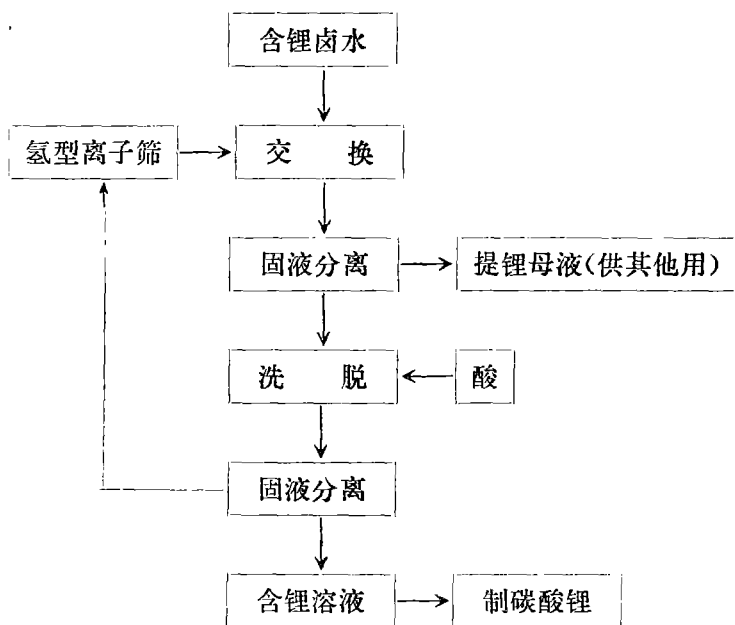


图1 离子筛提锂过程示意图

制备好的氢型离子筛加到卤水中去，室温下搅拌反应，当锂的交换吸附基本达到平衡后，分离液固相，此时离子筛转为锂型。用酸洗脱固相上的锂，离子筛同时再生为氢型，返回用于第二次交换提锂。如此往复循环。

制备离子筛用的电解二氧化锰粒度 ≤ 200 目，比重2.41。 MnO_2 含量 $\geq 90\%$ 。在氢氧化锂溶液中 Li^+ 的交换容量可达5~6毫克当量 $\text{Li}^+/\text{1克 MnO}_2$ 。X—射线粉末照相鉴定为 $\gamma\text{-MnO}_2$ 。面网间距数值列于表2。

三、实验部分

(一)原料:

卤水是选用蓬莱制溴母液，常温下比重为1.27， $\text{pH} = 2.3$ ，其化学组成列于表1。

(二)离子筛的制备试验:

用 KMnO_4 与 H_2O_2 合成的 MnO_2 制备离子筛^[6]，不但手续繁杂，周期长，产品不易稳定，而且经济上也很不合理。通过实验我们发现国产微粒电解二氧化锰完全可以代

表1 蓬莱制溴母液中离子组成

离子 含 量	Li^+	Na^+	K^+	Ca	Mg^{++}	Cs^+	Rb^+	Si^+	Cl^-
克/升	0.334	14.50	7.98	105.4	7.13	1214×10^{-3}	243×10^{-3}	9.35	246
% (重)	0.0262	1.14	0.628	8.24	0.560	0.954×10^{-4}	191×10^{-4}	0.735	19.37

表2 面网间距数值

d (Å)	4.00	3.10	2.38	2.12	1.82	1.64	1.42	1.36	
	1	3	4	10	8	2	3	4	1

替化学合成的 MnO_2 ⁸。这不仅简化了离子筛的制备过程，也大幅地降低了离子筛的成本，为筛法提锂工艺用于生产提供了现实可能性。

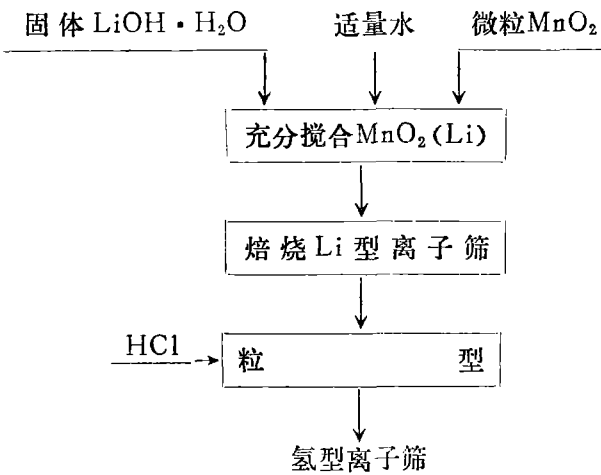


图2 离子筛的制备过程

离子筛的制备过程见图2。用正交试验考察了焙烧温度、时间等因素^[8]，结果表明，温度是最显著的影响因素，确定的适宜焙烧条件为温度520℃，时间2小时。

(三)二氧化锰和离子筛稳定性试验:

新制备的无机离子交换剂，其性能常随放置时间的增长而变化，因此，交换剂往往

要求在新鲜状态下使用。试验考察了新制备的二氧化锰对锂交换性能随放置时间、放置条件而变化的规律,以指导制备性能稳定的离子筛。

1.二氧化锰的放置试验

制备二氧化锰的电解条件为:温度:20±1℃,硫酸锰浓度:200克/升,硫酸浓度200克/升,阳极电流密度1200安/米²。

由图可见,新制备的二氧化锰对锂的交换性能,随放置时间增加而急剧下降,温度

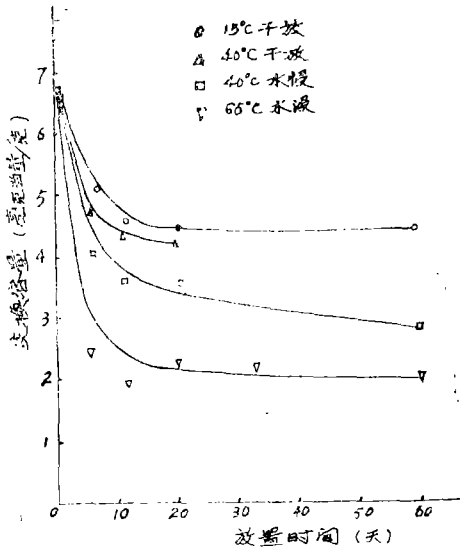


图3 二氧化锰放置时间与交换容量的关系

越高,降低越快。在相同温度下,水浸比干放下降得还快。

2.离子筛的放置试验

交换试验用蓬莱制溴母液, Li⁺% = 0.0188, 投料比 k = 1.5, pH≈8, 试验结果列于表3。

可见离子筛在室温下放置1个月和两年另三个月,其交换性能基本不变。

实验结果指出,提锂工艺用的离子筛必须用新鲜二氧化锰制备。制成筛后,当时使用或存储备用,都能保持其稳定性能。

(四)交换条件的试验:

1.交换终点pH对锂交换的影响

表3 离子筛室温下放置的
试验结果

成筛日期	使用日期	放置时间(月)	Li ⁺ 交换率(%)	锂交换容量毫克当量Li ⁺ /克MnO ₂
1979.5.22	1979.5.22	0	90.8	1.36
1979.5.22	1979.6.22	1	89.1	1.36
1979.3.2	1979.6.27	27	91.6	1.37

在交换过程中加入不同量的1:1氨水以控制终点pH, 卤水Li⁺% = 0.0251, 投料比: k = 2, 起始pH = 8.5, 室温下搅拌1小时, 试验结果见图4。试验结果表明, 终点pH在6.5以上时, 锂交换率就可达90%以上。

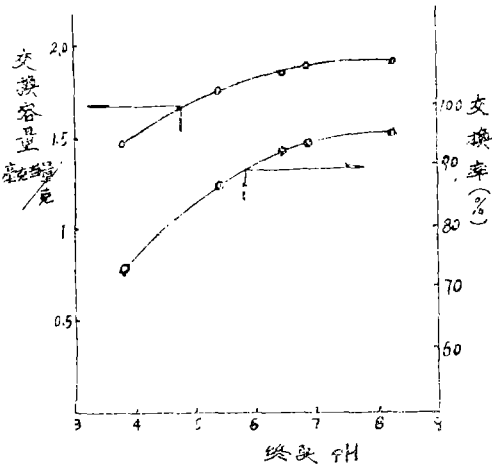


图4 终点pH对锂交换的影响

2.投料比 k 对锂交换的影响

投料比 $k = \frac{\text{卤水中Li}^+\text{毫克当量数}}{\text{离子筛重量(克)}}$

试验观察了两种情况:

1)交换过程中不加NH₄OH, 2)交换过程中加入, NH₄OH, 控制终点pH在8.3左右。试验结果见图5和图6。

由图可明显地看出:

1)交换过程加入 NH₄OH 比不加 NH₄OH 有利于提锂。要保证交换率达90%以上, 必须加 NH₄OH。

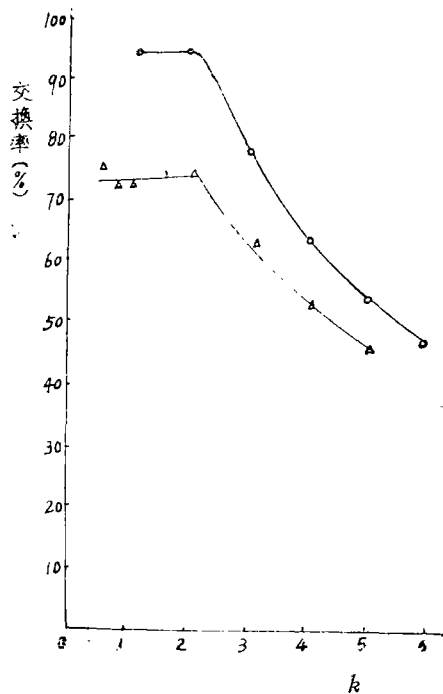


图5 投料比对交换率的影响

• 加入NH₄OH △ 不加NH₄OH

2) 增大投料比, 可提高锂的交换容量, 但交换率下降。当投料比 $k > 2$ 时, 即使控制终点 $\text{pH} = 8.3 \pm 0.2$, 锂交换率也低于90%, 当 $k = 6$ 时, 锂交换容量可达2.70 毫克当量 Li/克离子筛, 但此时的交换率仅有45%。

3. 卤水组成与离子筛反应速度试验

试验结果见图7。由图可知:

1) 离子筛交换锂的反应是很快, 5分钟内即可交换60~85%的锂, 45分钟时交换率可达80~92%, 继续延长反应时间, 交换率增加有限。

4. 温度对反应速度的影响

试验的固定条件为: 卤水 $\text{Li}^+ \% = 0.0241$, 投料比 k

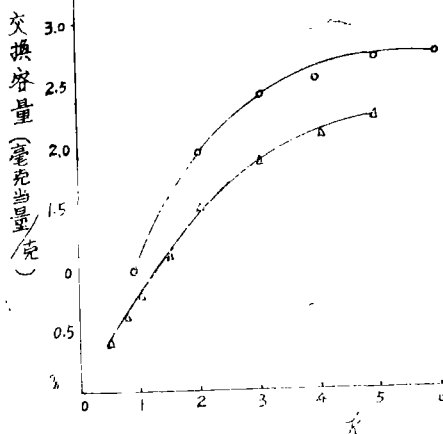


图6 投料比对交换容量的影响

• 加入NH₄OH △ 不加NH₄OH

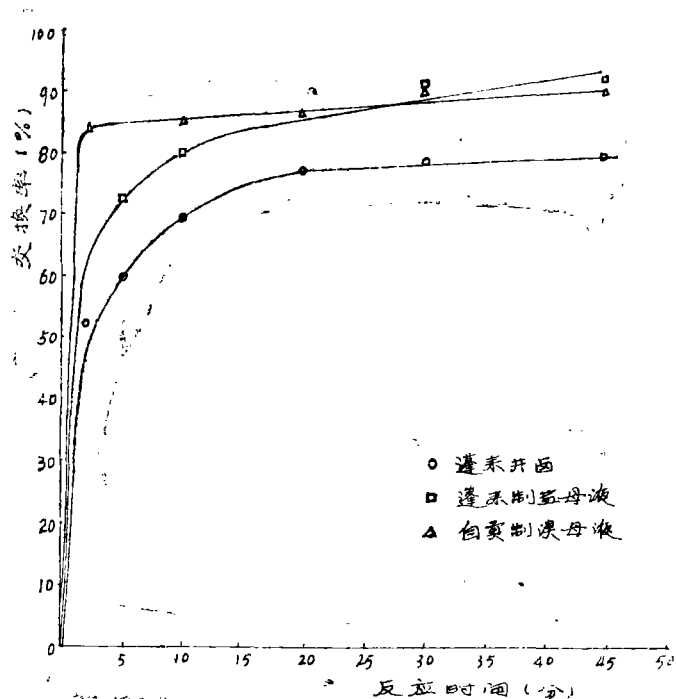


图7 锂交换率与反应时间的关系

= 2，终点pH = 8.3。试验结果见图8。
 试验结果表明，温度越高，反应速度越快。在试验温度范围内(13~40℃)，搅拌反应30~60分钟，一般可保证锂交换率达90%以上。

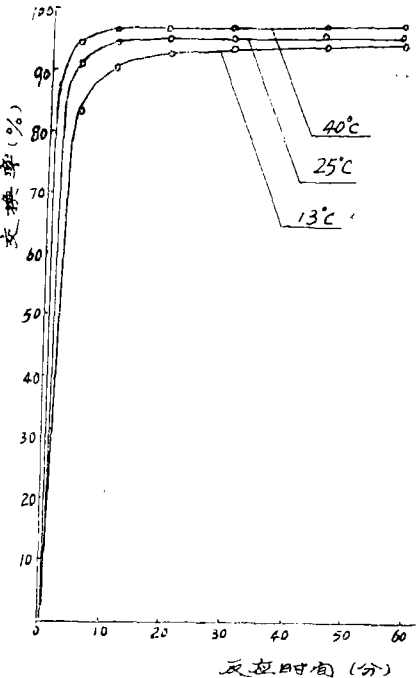


图8 锂交换率与温度的关系

5. 离子筛提锂方法的适应性

试验选用了六种实际卤水进行交换试验，这些卤水的杂质种类不同，杂质含量也各异，有饱和NaCl和MgCl₂的，有高钙含量的(CaCl₂，280~300克/升)，锂浓度亦相差悬殊。实验的投料比k = 1，结果见表4。

试验结果表明：

- 1)二氧化锰离子筛提锂方法适应于各种类型的卤水。无论是盐湖湖水，地下卤水，还是它们的综合利用过程中的各种料液，均可从中直接提锂。
- 2)试验用卤水锂含量相差悬殊，最高为最低的36倍，提锂率均可达到90%以上。蓬莱井卤水小于90%，这是因为交换终点pH偏低。可见离子筛法提锂能适应卤水锂含量的大幅度变化。特别是为从稀锂溶液中直接

表4 离子筛对不同类型卤水提锂效果

卤水种类	卤水锂浓度%	交换终点pH	交换母液锂含量Li%	交换容量ELi	交换率%
蓬莱井卤	0.00504	6.3	0.00103	0.80	80
威远气田水	0.0128	8	0.000695	1.89	94.6
大柴旦湖水	0.0154	8.6	0.00121	0.92	92
蓬莱制盐母液	0.0266	6.7	0.00137	0.95	95
自贡制溴母液	0.178	7.8	0.0152	0.92	92
大柴旦盐田晒卤水	0.183	8.4	0.00003	0.999	>99.9

提锂提供了新的有效途径。
 3)上述卤水中，为NaCl饱和蓬莱制盐母液，离子筛都能从其中选择性地提取锂。说明该法几乎不为其他离子所干扰，因而具有广泛的适应性。
 4)应该特别指出的是，饱和MgCl₂卤水与离子筛反应后，锂的平衡浓度非常小，锂的交换率高达99.9%以上。这一现象表明，溶液中大量Mg²⁺的存在，有利于离子筛交换锂，其原因可能与Mg²⁺对Li⁺的盐析作用有关，这也预示了离子筛法从海水中提锂的可能性。

(五)洗脱条件试验：

文献中使用的洗脱剂为硝酸，考虑到硝酸价格贵，供应紧张，所以改用盐酸来代替。
 对洗脱的要求是：洗脱完全，洗脱液中锂浓度高，离子筛损失小和酸利用率高。

1. 盐酸浓度对洗脱的影响

用0.1~3.0N盐酸，变动加入的盐酸体积，使HCl的毫克当量数均相等，观察洗脱液锂浓度与盐酸浓度的关系。结果见图9。
 由图可见，盐酸浓度在2N以下时，洗脱液锂浓度随酸浓度增加而直线上升；盐酸浓度大于2N时，锂浓度曲线向下弯曲，说明洗脱效果变差。

2. 盐酸用量对洗脱的影响：

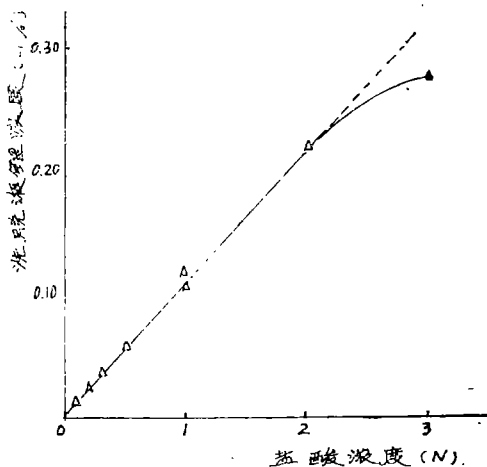


图9 洗脱液锂浓度与盐酸浓度的关系

= 0.25左右, 即通过交换和洗脱, 锂也得到了10倍的浓缩。洗脱液组成列于表5。

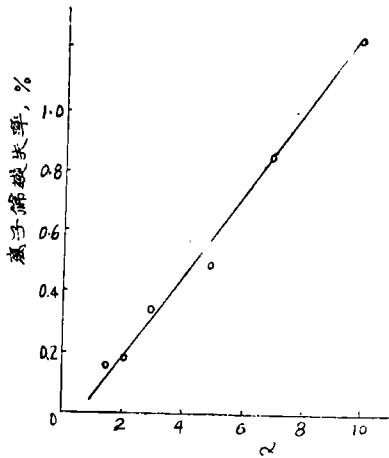


图10 离子筛损失与盐酸用量关系

盐酸用量采用使离子筛上 Li^+ 全部洗脱所需的理论量的倍数(α)表示。即

$$\text{当量倍数 } \alpha = \frac{\text{盐酸中H}^+\text{的毫克当量数}}{\text{离子筛上Li的毫克当量数}}$$

试验结果见图10、11、12。

显而易见, 用盐酸进行洗脱时, 随盐酸用量增加, 将增大离子筛的损失, 减少盐酸利用率, 同时降低洗脱液中锂浓度。采用1 N的盐酸, $\alpha = 2$ 比较合适。此时, 离子筛损失约为千分之二, 盐酸利用率达88.8%, 而洗脱液锂浓度可达LiCl 15克/升。当采用 $\alpha < 1$ 时, 因液固比太小, 操作不便。

原料卤水 $\text{Li}^+ \% = 0.025$, 洗脱液 $\text{Li}^+ \%$

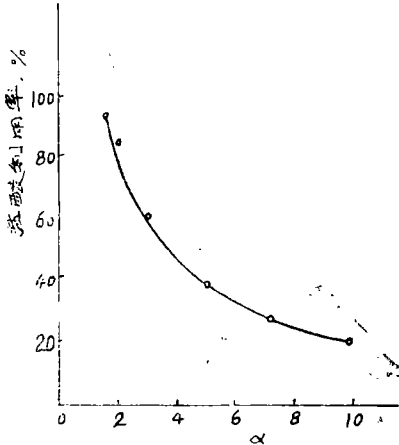


图11 盐酸利用率与用量的关系

表5 洗脱液化学组成

项 目 实 验 号	离 子 组 成 (重 量%)							化 合 物 组 成 (重 量%)						比重 d/ 15℃
	Li ⁺	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Mn	H ⁺	Cl ⁻	LiCl	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	MnCl ₂	HCl	
3F-11-1	0.355	0.0370	0.419	0.0098	0.0802	0.0685	5.14	2.17	0.094	1.16	0.039	0.194	2.46	1.030
3F-12-1	0.257	0.0187	0.356	0.0011	0.0484	0.0134	3.00	1.57	0.047	0.98	0.042	0.110	0.48	1.024
3F-13-1	0.249	0.0199	0.352	0.0236	0.0302	0.0104	2.79	1.52	0.051	0.98	0.093	0.069	0.37	1.036
3F-14-1	0.365	0.0232	0.437	0.0151	0.0350	0.0054	2.88	1.87	0.059	1.21	0.059	0.080	0.20	1.026

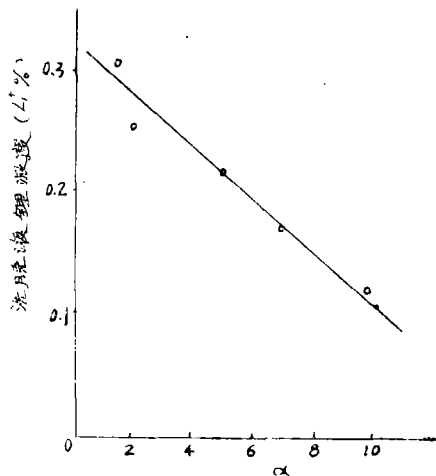


图12 洗脱液锂浓度与盐酸用量的关系

(六)产品试制:

鉴于碳酸锂产品便于运输和贮存,本工艺将洗脱液中少量钙、镁等杂质预先用化学法除去,再用纯碱沉淀得碳酸锂产品⁸。

1.除杂质

加35%的NaOH溶液除去钙、镁后,再加固体Na₂CO₃除钙,

烧碱、纯碱用量试验的结果列于表6。

由表6可知,烧碱和纯碱按理论量的120%加入Ca²⁺、Mg²⁺、Mn²⁺可全部除去。

2.沉淀碳酸锂

将料液蒸发至18~30克/升Li,经捞盐后再沉淀碳酸锂。根据资料^[8]确定主要条件为:碳酸钠溶液浓度20~25%。用量为理论量的100%,反应温度95℃,反应时间5分钟。碳酸锂的沉淀率平均达96%,洗水和母液循环后,产品部分平均收率为94~98%。

试制产品的分析结果列于表7。分析结果表明,产品质量达到工业一级品标准。

(七)交换——洗脱循环试验:

循环试验着重考察离子筛在交换——洗脱反复进行过程中的稳定性,并验证条件试验的主要结果。

交换试验条件:离子筛30克(干重)溴母

表6 除杂质试验结果

项 实 验 号	烧碱纯碱加入量(理论计算量倍数)	除Ca率 (%)	除Mg ²⁺ 率 (%)	除Mn率 (%)
4-C-5	1.0	92.57	/	100
4-C-6	1.1	99.62	78.1	100
4-C-7	1.2	99.96	98.8	100
4-C-10	1.2	100	100	100
4-C-11	1.2	100	100	100

表7 碳酸锂产品的分析结果

化 产 品	LiCO ₃ (%)	Ma ₂ O (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₅ (%)	Cl ⁻ (%)
工 业 一 级 品	>98.0	≤0.12	≤0.2	≤0.5	/	≤0.7
4-z-7	98.14	0.0532	0.068	<0.5	0	<0.7
4-z-10	98.65	0.0413	0.091	<0.5	0	<0.7

液重量754克, Li⁺% = 0.0276, 交换终点pH = 8.4。洗脱试验条件: 盐酸浓度1N, 体积60毫升。试验的主要结果列于表8和表9。

1.循环试验小结:

交换——洗脱两步锂收率平均为90.3%。产品部分收率按资料^[8]取94%, 估算本方法提锂的总收率约为84%。

2.洗脱液的组成分析结果见表10。

洗脱液组成表明, 除钙率99.5%, 除Mg²⁺率99.2%, 除Na⁺率99.8%, 除K⁺率94.7%。由此可知离子筛对卤水中锂离子有特效选择性。对杂质离子表现出高分离效果。

3.离子筛在交换——洗脱的多次反复循环状态下性能是稳定的, 交换率和交换容量都没有降低的趋势。另外我们还进行了一组交换——洗脱试验, 反复使用35次的平均结果为: 交换率89%; 洗脱率89.1%; 工作交换容量1.43毫克当量Li⁺/克离子筛, 最大交换容量2.89毫克当量Li⁺/克离子筛。各项指

表 8 循环试验—交换部分数据

项 目 循环 次数	交 换 母 液		交 换 结 果		
	重量 (克)	Li ⁺ %	离子筛湿 重(克)	交换 率%	交换 容量
1	783	0.00114	/	95.4	0.954
2	760	0.00107	/	96.5	0.965
3	779	0.00107	43	96.4	0.964
4	774	0.00106	43	96.5	0.965
5	770	0.00092	43	96.6	0.968
6	799	0.00098	43	96.5	0.965
7	775	0.0010	43	95.9	0.959
8	792	0.00085	42	96.7	0.967
9	792	0.00106	42	96.0	0.960
10	789	0.00118	42	95.5	0.955
11	792	0.00111	42	95.6	0.956
12	845	0.00105	42	95.5	0.955
13	808	0.00086	40	96.5	0.965
14	800	0.00083	41	95.9	0.959
15	856	0.00089		92.6	0.926
平 均				96.1	0.961

表 9 循环试验—洗脱部分数据

项 目 循环 次数	洗 脱 液		洗脱率 %	交换洗脱 两步收率 %
	重量(克)	Li ⁺ %		
1	148.0	0.268	102.9	98.1
2	125.0	0.248	97.9	94.0
3	128.0	0.240	95.3	91.5
4	161.0	0.240	97.4	93.5
5	149.0	0.238	93.4	90.2
6	171.0	0.247	90.0	89.9
7	127.0	0.237	93.0	99.6
8	137.7	0.230	89.1	83.7
9	165.8	0.276	103.7	88.5
10	139.3	0.232	86.6	91.7
11	147.6	0.246	92.6	88.5
12	171.0	0.258	95.7	81.7
13	168.0	0.240	91.6	88.5
14	171.0	0.244	91.2	87.5
15	113.0	0.237	90.4	86.6
平 均		0.245	94.0	90.3

表10

循环试验洗脱液组成(重%)

离 子 试 验 号	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Mn ⁺⁺	H ⁺	Cl ⁻
F—4—1	0.240	0.0232	0.0464	0.406	0.0265	0.0257	0.0194	2.85
F—12—1	0.258	0.0177	0.0420	0.479	0.0104	0.0938	0.0248	3.14

标在使用过程中也没有下降的趋势。三十次以上反复使用的稳定性,保证了离子筛法提锂工艺的经济合理性。

3.按15次循环离子筛总损失计,平均每次的损失为0.31%,按洗脱液溶解锰计,离子筛每次的化学损失为0.16%。

(八)物料衡算:

根据试验数据,以生产一吨碳酸锂为准,做出物料利算,结果列于图13。

四、结 论

(一)二氧化锰离子筛对锂具有特效选择性,对高含量的碱金属和碱土金属分离效果显著,因此可在卤水综合利用的任何环节上,从卤水中直接提取锂盐。

(二)本法具有广泛的适应性,它允许卤水锂浓度大幅度变化,几乎适应于一切卤水。特别对稀溶液提锂更具有优越性。

(三)提取可在室温下进行,离子筛基本

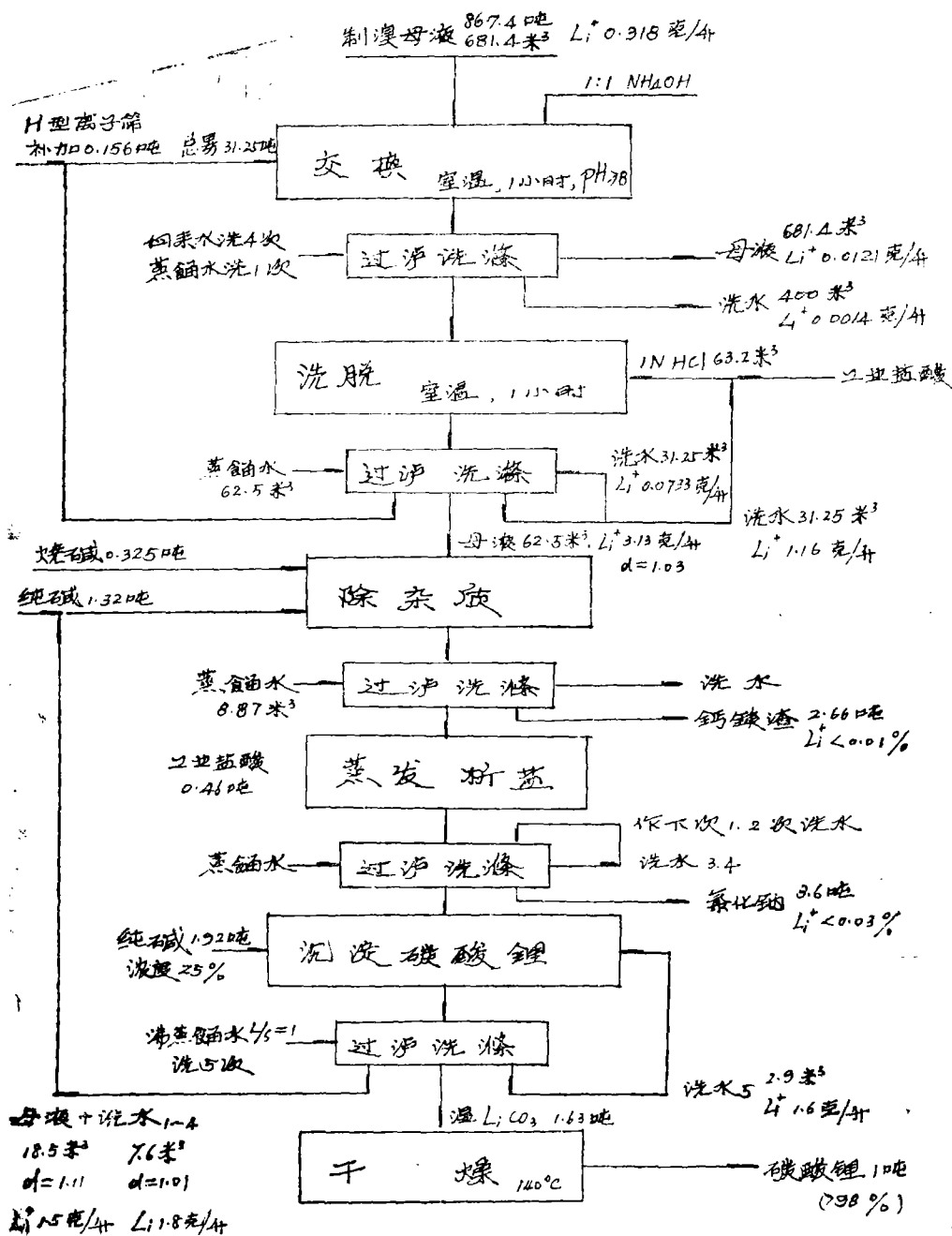


图13 物料衡算图

上可反复使用, 无需专门的再生过程。原材料易得, 成本较低。

在本工艺中, 离子筛呈细粉末状, 无法用于柱式操作, 这有待于进一步工作加以解决。

参 考 文 献

- 〔1〕 自卤水中直接提取锂盐的新工艺方法, 1965年, 中国科学院化学研究所; 胡克源, 程祖良, 李洪海, 沈济
- 〔2〕 铝酸钙沉淀法从自贡制溴母液提取锂盐试验报告, 1966年, 冶金部有色金属研究院
- 〔3〕 铝酸钠碳化法从自贡制溴母液直接提锂扩大试验报告, 1972年, 自贡红卫盐化工厂, 四川省盐务局

设计研究所, 中国科学院盐湖研究所

- 〔4〕 从盐卤中萃取锂的研究, (1975年), 中国科学院上海有机化学研究所
- 〔5〕 Г. В. Леонтьев, В. В. Волыхин; Ж. При. Хим., 44, 2615-2620(1971)
- 〔6〕 В. В. Волыхин等, Ж. анал. Хим. 28, 6, 1209, (1973)
- 〔7〕 В.В. Волыхин等, АВТ. СВ. СССР. No. 265. 866(1974)
- 〔8〕 二氧化锰离子筛法提锂探索试验总结, 中国科学院青海盐湖研究所, 1976年