

从浓缩盐卤中分离提取硫酸锂的工艺研究*

王继顺 高世扬 许开芬 李 刚 朱黎霞

(中国科学院盐湖研究所西宁 810008)

唐家珍 王红英

(青海大学化工系, 西宁 810008)

摘 要 利用大柴旦盐湖卤水提硼酸和氯化锂中试提锂工艺中得到的反萃取液, 根据 H_2SO_4 — Li_2SO_4 — H_2O 体系相图的工艺解析, 经蒸发浓缩、加浓硫酸反应、分离提取等工艺过程, 可制取 97% 的 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

关键词 盐湖卤水 硫酸锂 分离提取

1 前 言

青海柴达木盆地大柴旦盐湖是新型硼酸盐盐湖, 卤水中富含锂、钠、钾、镁的氯化物、硫酸盐和硼酸盐, 具有科学研究意义和工业开采价值^[1]. 该盐湖卤水经日晒蒸发、析出氯化钠、硫酸镁和钾混盐后, 饱和卤水中 LiCl 的含量可达 0.7~1.2% (wt). 该盐湖硼、锂资源的综合利用, 国内许多科研单位和学者都曾进行过研究^{[2],[3]}. 国家计委曾将大柴旦盐湖卤水提取硼酸、氯化锂中间试验列为“七·五”重点科技攻关课题, 该课题 1993 年已通过国家验收. 本研究工作就是利用该提锂工艺过程中的反萃取液, 利用 H_2SO_4 — Li_2SO_4 — H_2O 体系相图进行工艺解析, 拟制了一条经蒸发浓缩、加浓硫酸反应、分离提取等过程, 制取 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的新工艺.

2 实验原料及方法

2.1 实验用原料

氯化锂反萃液: 采用大柴旦化工厂硼酸, 氯化锂中试车间溶剂萃取法提锂得到的反萃液, 组成为 (mol/l): Li^+ : 2.83%, Mg^{2+} : 0.0168, Na^+ : 0.073, K^+ : 0.0113, H^+ : 1.233, SO_4^{2-} : 0.0552; 浓硫酸 (化学纯, 北京化工厂); 无水乙醇 (白银化学试剂厂).

2.2 实验方法

在蒸馏瓶中放入定量反萃液, 利用可调变压器输出电压来控制蒸馏过程的温度; 馏分经冷凝器冷却后, 用 25ml 容量瓶进行定量收集、分析组成; 残留物经冷却后放入反应器中加浓硫

* 中国科学院“八五”重点基础研究课题.

酸反应,过程中放出的 HCl 气体以气相和液相形式进行回收;反应完后,产物经过滤、洗涤、干燥处理,滤液与蒸馏液兑合后继续蒸发、冷却、过滤、洗涤、干燥,构成一个封闭循环过程;实验装置如图(1)所示.

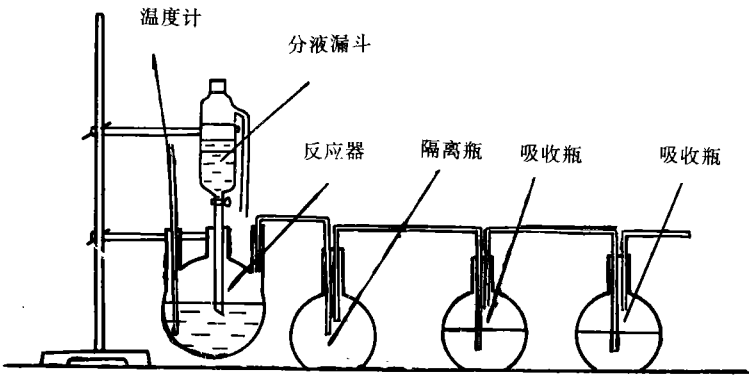


图 1 加酸反应制取硫酸锂实验装置图

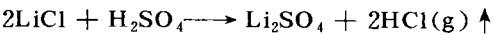
2.3 分析方法

为了避免取样时 HCl 的挥发逸失,在称量瓶内先盛放二次蒸馏水数克,取一定量液样或湿固样,加盖称重;酸的含量以酚酞为指示剂,用 NaOH 标准溶液进行滴定;氯的含量用汞量法测定^[4];镁的含量以铬黑 T 为指示剂,用 EDTA 钠盐标准溶液滴定;采用乙醇和三乙醇胺的混合物抑制锂的干扰,锂的含量用原子吸收法测定,硫酸根用重量法测定.

3 结果与讨论

3.1 相图的工艺解析

从化学反应方程式可知:



只要选择合适的反应条件,LiCl 可以完全转化为 Li₂SO₄. 再以 Li₂SO₄ · H₂O 的形式析出,通过相分离技术而得到 Li₂SO₄ · H₂O 产品. 在上述反应完全的情况下,由于溶液中 HCl 含量低,文献中尚无 H⁺,Li⁺/Cl⁻,SO₄²⁻-H₂O 四元交互体系溶解度相图数据,因而使用 H⁺,Li⁺/SO₄²⁻-H₂O 相图来进行工艺过程的解析和设计. 在 H⁺,Li⁺/SO₄²⁻-H₂O 体系相图中(图 3),室温下(20℃)固液分离后的 M 点母液,经蒸发浓缩至 120℃的 P 点,冷却至室温,固液分离得 Q 点母液,经与 M 点母液兑合得 N 点母液,N 点母液可蒸发浓缩至 P 点,冷却后分离得 Q 点母液和 S 点湿固相,从而构成一个封闭的三角形(NPQ)循环操作. 湿固相经处理后可得产品 Li₂SO₄ · H₂O. 从相图分析可知,该工艺不仅在理论上是比较满意的,而且在实践上也是可行的.

3.2 反萃液的蒸发浓缩和 HCl 的回收

大柴旦盐湖卤水经日晒蒸发,析出 NaCl、MgSO₄ · nH₂O 和 KCl · MgCl₂ · 6H₂O 后,得到氯化镁饱和卤水,其中 LiCl 含量可达 0.7~1.2%(wt). 该卤水经过盐酸酸化提取硼酸,再用溶剂萃取法提取氯化锂,其反萃液组成: LiCl 6.84%, HCl 5.14%, MgCl₂ 2.74%和少量的 KCl 和 NaCl. 为了提高 LiCl 的含量以获得较高的产率,在实际操作中,对反萃液进了蒸发浓

缩处理,可得 LiCl 含量 33.77% 的浓缩蒸馏液. 蒸馏过程中对馏分重量与温度以及馏分中 HCl 的含量分布进行了测定,如图(2)所示. 结果表明蒸馏温度以 118°C 为宜. 温度过高,萃取剂将大量碳化,引起暴沸. 馏分中 HCl 的分布符合正态分布曲线. 在馏分量为 500g 时有一最大值, HCl 浓度可达 4.96M,此酸可供提取硼酸或提取氯化锂使用.

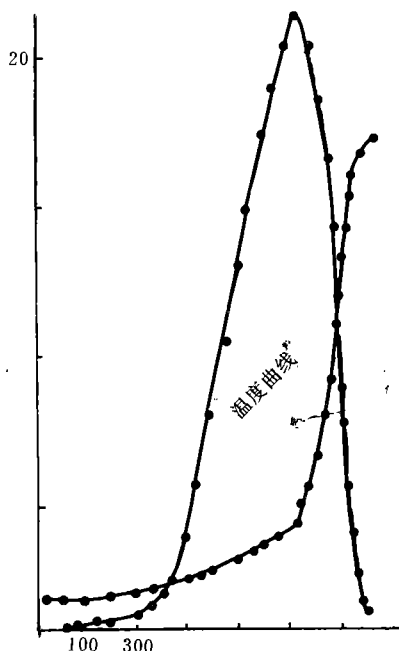


图 2 反萃液蒸馏曲线

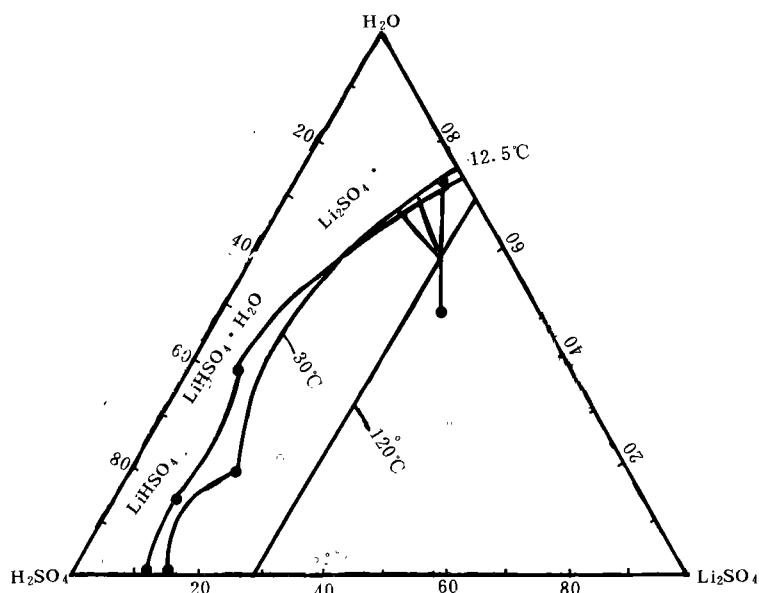


图 3 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—Li}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 体系相图

3.3 实验验证

根据相图解析,可以确定几条不同的工艺路线,通过实验,拟定了一条最佳工艺路线,并进行了验证实验.

3.3.1 硫酸需要量

从 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 体系(0°C)相图可知,在 H_2SO_4 过量的情况下, Li_2SO_4 与 H_2SO_4 要形成多种酸式复盐. 为此首先对 H_2SO_4 的加入量进行了实验考察,在反应过程中,只要加入反应式中所需计算量的 H_2SO_4 ,即可保证反应完全,并不生成含 H_2SO_4 的 Li_2SO_4 复盐产物.

3.3.2 硫酸锂产品质量

为了保证产品的纯度和光洁度,在加酸反应前,先将蒸馏浓缩残留液中的有机碳化物在较高温度下滤去,由于无固体盐析出,使得在室温时的湿固相处理简便,且洗涤剂可循环使用,实验结果如表 1 所示.

3.3.3 氯化氢的回收利用

反应过程中的 HCl 气体通过回收装置加入 CaCl_2 溶液进行吸收,97% 的 HCl 可以得到回收利用,从而实现了封闭、连续运转的工艺流程.

该工艺具有操作简单、方便、设备少、氯化氢可回收利用、无环境污染等特点,工艺过程中锂的总回收率可达 92%,产品纯度可达 97%.

表 1 酸法提取硫酸锂实验结果

编号	物料名称	离子(wt%)					化合物(wt%)			
		H ⁺	Li ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCl	H ₂ SO ₄	MgSO ₄	Li ₂ SO ₄ · H ₂ O
1	加酸反应后滤液	0.6825	1.238	0.5669	28.29	15.93	25.40	7.880	3.280	9.670
2	加酸反应后湿固相	0.1897	7.950	0.2770	4.499	44.95	4.630	6.150	1.660	73.26
3	湿固相洗涤后母液	0.0675	0.105	0.1001	1.729	1.850	1.790	1.150	0.5900	0.9670
4	洗涤后的干固样	0.0099	8.670	—	—	69.89	—	0.4800	—	97.65
5	兑合蒸馏分离滤液	0.1562	1.676	—	19.87	5.626	23.15	—	—	7.495
6	兑合蒸馏分离固相	0.0060	10.60	—	0.6682	72.99	0.6853	—	—	97.24

参 考 文 献

- [1] 张彭熹等,柴达木盆地盐湖,科学出版社,1987,188—211.
 [2] 黄师强,刘洪章等,科学通报(1),1976,422.
 [3] 胡克源,程祖良等,科学技术研究成果报告,国家科委出版社,1965,0617.
 [4] 中国科学院青海盐湖研究所分析室,卤水和盐的分析方法,第二版,1988,64.

Study on the Technological Method For Extraction Li₂SO₄ From Brine

Wang Jishun, Gao Shiyang, Xu Kaifen, Li Gang, Zhu Lixia and Wang Bo
(Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, Xining 810008)

Tang Jiazhen and Wang Hongying
(Chemical Engineering Department of Qinghai University, Xining 810008)

ABSTRACT

According to analyses for the phase diagram of Li₂SO₄—H₂SO₄—H₂O system, a technical process was studied that consists of evaporation, reaction and separation. The purity of Li₂SO₄ · H₂O reaches 97%.