

吸附法盐湖卤水提锂工艺试验

张绍成 冉广芬

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要 用二氧化锰做吸附剂,进行了吸附法盐湖卤水提锂工艺试验,取得了全流程工艺操作条件和技术数据,可做为更大规模试验设计和操作依据。

关键词 锂 卤水 吸附

一、前言

金属锂及其盐类在国民经济中的消费主要在铝电解、玻璃、陶瓷和润滑脂,此外在化学工业、空调、合成橡胶、锂电池、锂铝合金及核聚变反应原料等领域都有重要用途^[1]。盐湖卤水等液体锂矿占世界锂矿总储量的80%,我国青海盐湖锂资源非常丰富,随着盐湖钾盐的开采,提钾老卤中锂的回收利用不仅有巨大的经济效益,对资源综合利用和环境保护都有重要意义。

我国盐湖卤水含镁量很高,高镁锂比卤水中锂的分离是世界性难题。在吸附法分离卤水中的锂方面的研究,近年来非常活跃,对于含锂量较低的卤水,此法比较有前途。吸附法关键是研制性能优良的吸附剂,它要求吸附剂对锂有优良的选择吸附性,以便能排除卤水中大量共存的碱金属、碱土金属离子的干扰;此外要求吸附剂吸附—洗脱性能稳定,适合较大规模操作使用,制法简便,价格便宜,对环境无污染。世界各国已研制了许多锂吸附剂,但都仍处于试验阶段,还没有实际应用的例子。

二氧化锰目前被认为是较有希望的锂吸附剂^[2,3],它选择吸附锂的原因一般归结为其内部孔道结构的筛效应^[4]。我们对二氧化锰吸附剂的制备方法、物化性质及锂吸附性等进行了较长时间研究^[5,6],在此基础上进行了二氧化锰吸附剂吸附法盐湖卤水提锂的工艺试验,本文报告了该工艺试验结果,证明了吸附法卤水提锂工艺是可行的,为更大规模试验提供了设计和操作依据。

二、工艺概述

吸附法卤水提锂工艺过程为:

粉末状吸附剂制备,粒状吸附剂制备,柱式吸附卤水中的锂,洗脱锂,洗脱液精制、浓缩,加入 Na_2CO_3 沉淀 Li_2CO_3 ,洗涤干燥得 Li_2CO_3 产品。工艺流程如图1。

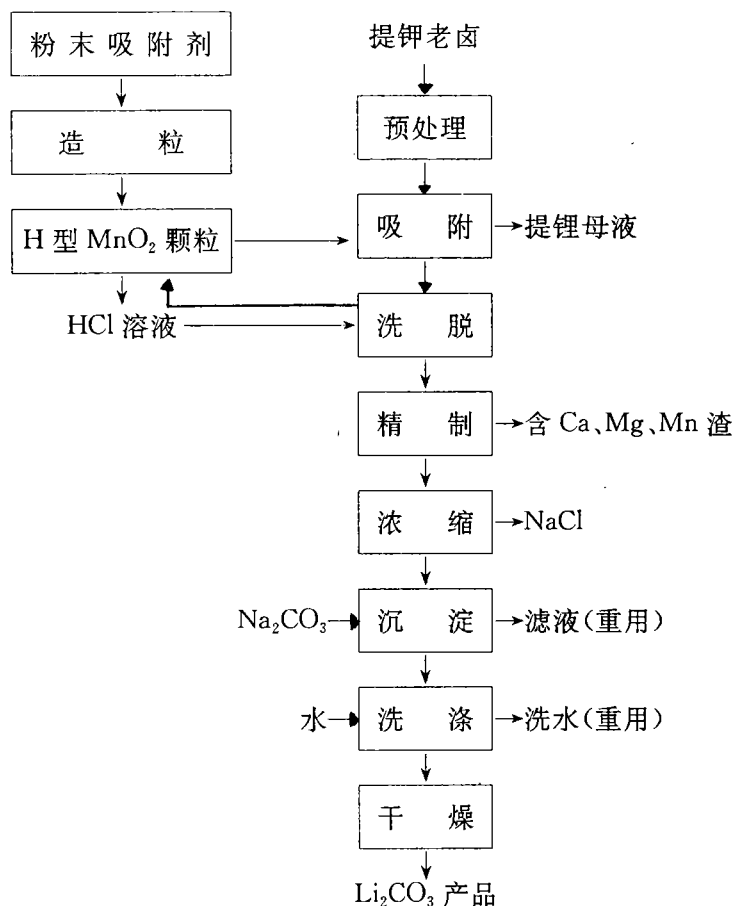


图1 吸附法盐湖卤水提锂工艺流程示意图

三、实验及结果

1、吸附剂制备^[7]

首先由硫酸锰和硫酸溶液电解制微粒二氧化锰,经氢氧化锂溶液饱和后高温灼烧进行热力学重结晶,制得二氧化锰粉末离子筛。将这种粉末离子筛悬浮于丙烯酰胺单体的水溶液中,加入交联剂、引发剂,经交联聚合,烘干、粉碎、筛分,得到二氧化锰—聚丙烯酰胺颗粒状吸附剂。吸附剂物化性能如表1。

表1 吸附剂(干)物化性质

粒 度 (目)	MnO ₂ 含量 (%)	含水量 (%)	松密度 (g/cm ³)	Li ⁺ 饱和和交换容量 (mmol/gMnO ₂)	Li ⁺ 工作交换容量 (mmol/g MnO ₂)
20—80	70—72	1.5	0.68	4.6	1.5—1.8

2、柱式吸附洗脱

试验中使用了三种吸附柱,规格如表 2。使用卤水为别勒滩 2633 # 晶间卤水经室内电炉蒸发和室外天然日晒浓缩得到提钾老卤,卤水组成见表 3。

表 2 使用吸附柱规格

类 型	柱 型(cm)	h/d	$V_{柱}(cm^3)$	装吸附剂重 (干 g)	一次吸附 $Li^+(g)$
小	$\phi 1.8 \times 64$	35	165	66	0.6
中	$\phi 3.1 \times 56$	18	430	174	1.5
大	$\phi 3.9 \times 86$	22	1020	430	3.6

表 3 卤水组成

卤 水	组 成(g/L)						pH	比 重
	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}		
晶 间 卤 水	0.14	17.01	18.54	70.19	243.76	7.43	6.37	1.25
室内蒸发浓缩液	0.26	3.20	0.78	114.70	337.42	5.45	4.81	1.32
天然日晒浓缩液	0.22	2.14	0.83	115.50	337.33	6.27	4.62	1.32

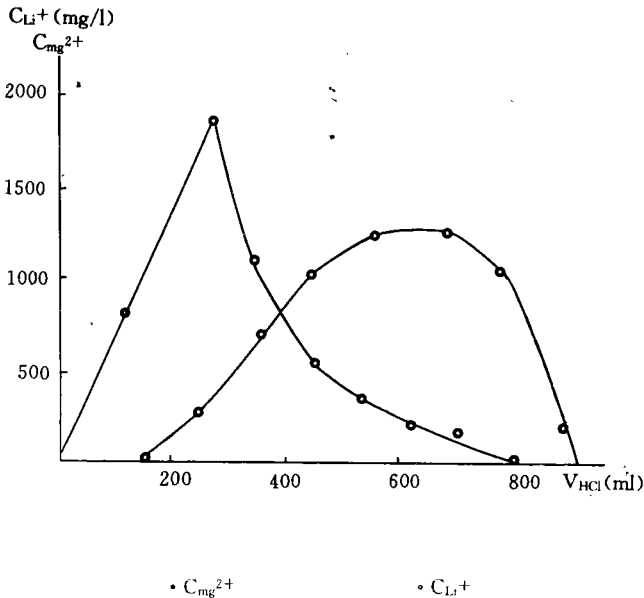


图 2 洗脱液 Li^+ 、 Mg^{2+} 浓度变化

卤水经预处理后调节 pH 约为 7.0,按 Li 12mg/g MnO_2 计算,通卤水量为大柱一次吸附通卤水约 20 升,通卤水速度约为 3 柱体积/小时,经少量水洗去残留的卤水后用 HCl 溶液洗脱被吸附的 Li^+ ,酸洗液流速为 2 柱体积/小时。酸洗液补充 H^+ 后重复使用可以提高洗脱液中锂浓度。我们在试验中酸三次重用。

用 HCl 洗脱 Li^+ 时,流出液体积和 Li^+ 、 Mg^{2+} 离子浓度变化关

系如图 2。我们发现,Mg²⁺比 Li⁺优先被洗脱。当 Mg²⁺达到最高浓度时,Li⁺才开始被洗下来,这一性质有利于 Mg²⁺、Li⁺分离。利用这一特点,将洗脱液合理分截,可使接收洗脱液中杂质含量大大降低。

试验中共进行了吸附—洗脱 18 次循环,其中用室内蒸发浓缩卤水 9 次,天然日晒蒸发浓缩卤水 9 次,结果列于表 4、表 5。结果表明,两种方法制得的浓缩卤水其试验结果大致相同,室内蒸发浓缩卤水吸附性稍好些。吸附容量约 12mgLi/g MnO₂,吸附率 95%,洗脱率近 100%,每次吸附—洗脱,吸附剂重量损失小于 0.9%。

表 4 室内浓缩卤水吸附——洗脱结果

实验号	吸 附 锂			洗 脱 锂				吸附剂重量损失 (每次)%
	投料 mg/g	吸附 mg/g	吸附率 %	酸使用 次 数	洗脱率 %	舍弃酸含 Li 占总洗 Li 量%	接收酸洗 液浓度 mg/l	
小柱	12.4	11.4	91.9	1	108	3.8	951	0.92
	13.5	13.1	97.0	2	94.5	4.9	1528	
	13.5	12.8	94.8	3	102.5	9.6	1977	
中柱	12.9	12.3	95.3	1	96.0	2.6	813	0.80
	13.8	12.9	93.5	2	97.1	4.2	1430	
	13.7	12.9	94.2	3	100.6	3.7	1870	
大柱	12.8	12.5	97.6	1	102.2	4.2	921	0.88
	12.8	12.3	96.1	2	100.8	3.0	1476	
	14.1	13.4	95.0	3	96.6	8.5	1800	
平均	13.3	12.6	95.0		99.8	4.9		0.87

表 5 日晒浓缩卤水吸附——洗脱结果

实验号	吸 附 锂			洗 脱 锂				吸附剂 每次重 量损失 %
	投料 mg/g	吸附 mg/g	吸附率 %	酸重用 次 数	洗脱率 %	弃酸含 Li 占总洗 Li %	接收酸含量 Li mg/l	
中柱	13.1	11.8	90.1	1	100	2.9	820	0.75
	13.0	11.7	90.0	2	95.2	4.4	1424	
	12.3	11.2	91.1	3	102.8	3.0	1876	
中柱	12.5	11.8	94.4	1	108.9	3.6	918	0.95
	12.5	11.7	93.6	2	101.9	2.8	1404	
	12.5	12.4	98.8	3	103.7	0.4	1879	
大柱	13.2	12.3	93.2	1	99.7	5.3	819	1.0
	12.7	11.3	89.0	2	96.5	3.4	1333	
	11.9	11.2	94.1	3	98.7	4.4	1603	
平均	12.6	11.7	92.9		100.8	3.4		0.90

3、酸洗液精制:

接收酸洗液组成如表 6 所示,此时酸洗液中 LiCl 含量约为 9.0g/l,折合 Li_2CO_3 7.85g/l(约 0.78%), Li_2CO_3 的溶解度为 1.26%。这时进行去除 Ca、Mg、Mn 等杂质的精制工序,在加入 CO_3^{2-} 时,不会造成 Li_2CO_3 沉淀损失。

酸洗液精制法为 25—30℃ 搅拌下加入 CaO 粉末中和过量酸并去除 Mn^{2+} 及部分 Mg^{2+} ,再加入 Na_2CO_3 粉末去除 Ca^{2+} ,最后用 NaOH 浓溶液(10mol/l)调至 $\text{pH}>12$,以去除残留的 Mg^{2+} 。沉淀过滤并用少量水洗,滤液及洗水合并为精制酸洗液供下步浓缩工序使用,精制后酸洗液 Ca、Mg、Mn 总量约为 0.3mmol/l,精制过程 Li^+ 基本不损失。结果见表 7。

表 6 接收酸洗液组成(mmol/l)

实 验 号	H^+	Li^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Cl^-
大柱(室内)		259.0			7.4	34.8	5.3	
中柱(日晒)	25.1	235.0	100.7	10.3	9.9	55.5	6.5	443.0
中柱(日晒)	14.8	250.0	69.0	7.4	9.3	44.7	4.8	400.0
大柱(日晒)	41.7	218.0	52.0	11.2	10.0	62.1	2.5	398.0
平均	25.0	235.0	65.0	10.0	10.0	50.0	5.0	400.0

表 7 酸洗液精制结果

一次处理酸量(l)	精制后 Ca、Mg、Mn 总量(mmol/l)	精制 Li 收率(%)
0.8	0.13	97.8
3.5	0.30	96.6
3.5	0.27	106.0
10.0	0.23	96.5
12.0	0.54	102.0
平均	0.29	99.8

4、精制酸洗液电渗析浓缩

因为电渗析浓缩比一般蒸发法节省能量,本工艺精制酸洗液采用电渗析法浓缩。主要设备为:

- 电渗析器一台:200×400 型(自组装)。
- 直流稳流器一台:JWL—30 N 型
- 电渗析器外型尺寸:200(宽)×400(长)mm
- 膜有效面积:165×30=495cm²

膜采用均相离子交换膜,性能见表 8。
隔板有效尺寸:160×300×0.8(厚)mm
隔室截面积:16.5×0.08=1.32cm²
有效水流长度:30cm
组装:一级四段,每段五对膜,共 20 对膜。
石墨阴阳极:16×29cm,极室液 NaCl 0.5mol/l,6l 循环。

	溶液流速 (cm/s)	单 室 (l/hr)	五个室 (l/hr)
脱盐室:	3.5	12.5	64
浓缩室:	3.0	10.7	56

表 8 均相膜性能

	型 号	色	水份 (%)	交换容量 (meg)	膜电阻 (Ω/cm ²)	选择透过率 (%)
阳 膜	PECM	深棕	35—40	1.8—2.3	3—5	98
阴 膜	PECM	黄	25—30	1.8—2.4	5—10	96

电渗析浓缩试验设备流程图见图 3。

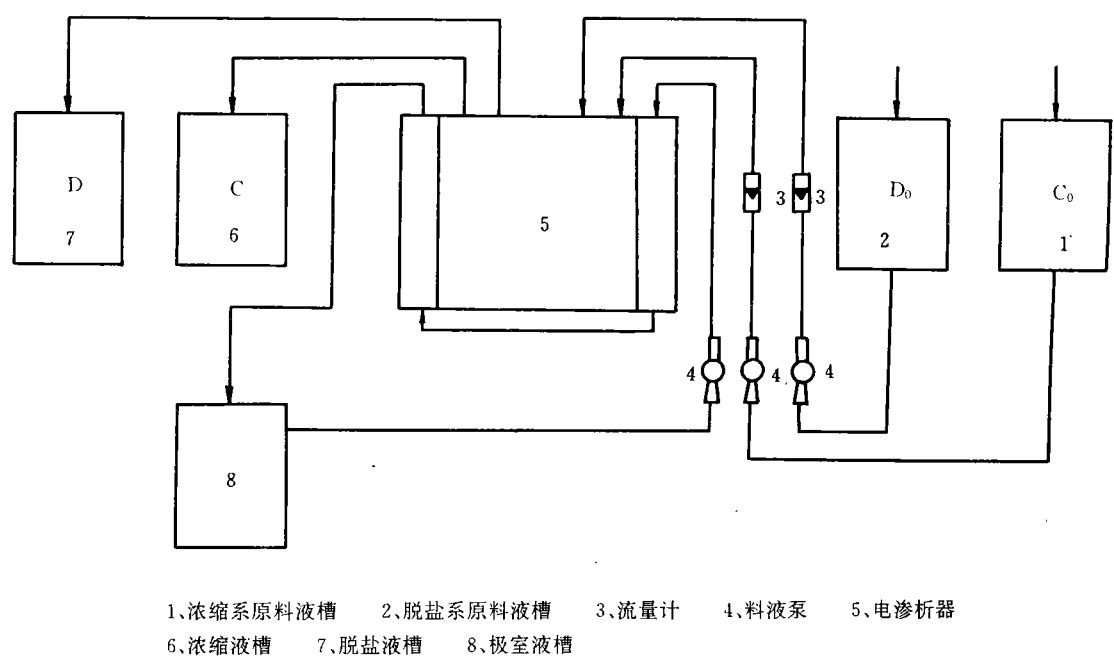


图 3 电渗析浓缩试验设备流程图

试验操作：

首先按试验条件将定量的脱盐液、浓缩液、极室液注入各自储槽中,开启输液泵,使脱盐液以 64l/hr,浓缩室以 56l/hr 的流量流入电渗析器的相应室,使之循环。通电后调至需要电流,控制电流稳定后使浓、淡室出口溶液分别流入浓、淡室储槽内,定时记录电流、电压值,到达预定电量时,停电、停泵、出料。分别测量浓、淡液体积、比重,取样分析 Cl^- 、 Li^+ 浓度。

试验安排 4 次浓缩、一次脱盐。4 次浓缩中,脱盐室进料液皆为精制酸洗液,第一次浓缩的浓缩室进料液为精制酸洗液,以后各次浓缩液相互连接,即第一次浓缩出料液做第二次浓缩进料液……,第四次浓缩出料液为电渗析浓缩工序成品溶液,送下一工序作蒸发、沉淀 Li_2CO_3 用。四次浓缩中脱盐室和浓缩室初始溶液体积比皆为 5 : 1。四次浓缩所得脱盐液合并,做一次脱盐的脱盐室和浓缩室进料液,一次脱盐的脱盐液和浓缩液初始体积比为 2 : 1,一次脱盐所得浓缩液返回电渗析浓缩流程,一次脱盐所得脱盐液移出电渗析流程,供进行 Li_2CO_3 沉淀和洗涤时使用,整个电渗析浓缩工艺流程无相变,物料无损失。电渗析浓缩全流程如图 4。

四次电渗析浓缩,
一次电渗析脱盐分步试

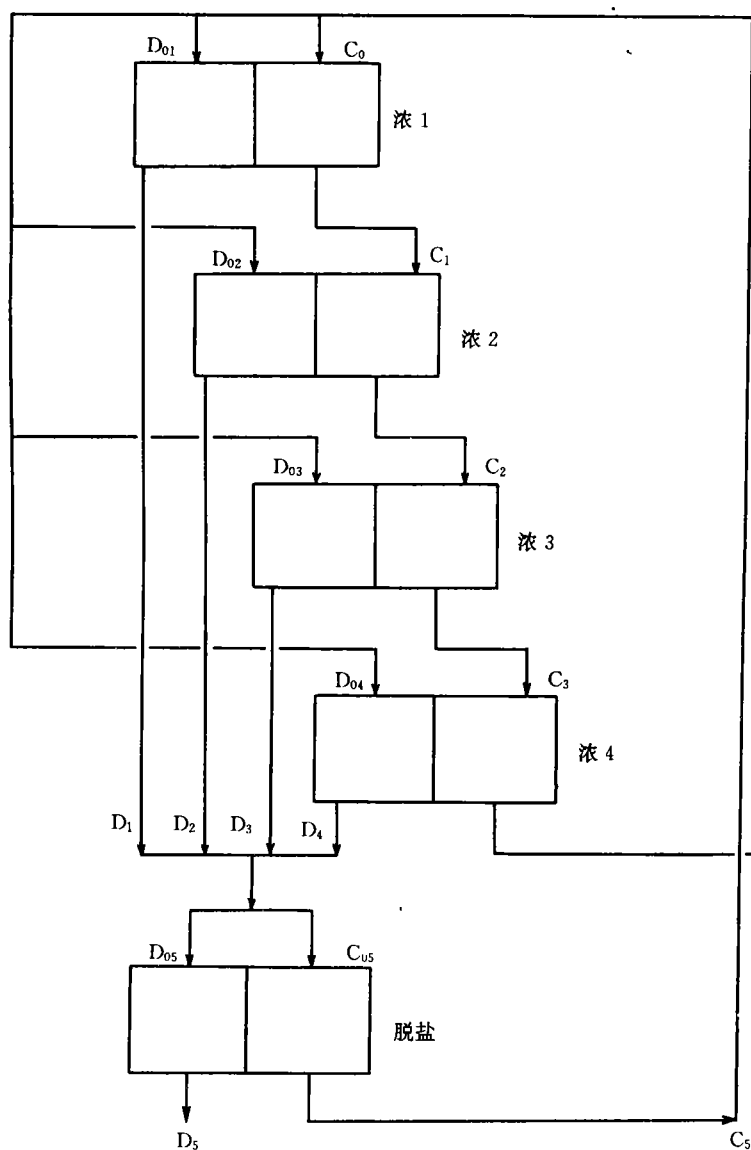


图 4 电渗析浓缩全流程图

验结果见表 10,按表 10 结果计算全流程体积关系及浓度变化见表 11,全流程物料衡算结果见表 12。由以上结果可知,全流程通入精制酸洗液 116 升,经四次浓缩一次脱盐,得到第四次浓缩液 C₄13.6 升,由浓缩前的 1.44g/l 锂浓缩到含锂 6.28g/l,合 LiCl 38.4g/l。含锂量为进料液含锂量 51.1%。一次脱盐得浓缩液 C_s 含锂量 41.4%,返回电渗析浓缩流程。一次脱盐得脱盐

液 D₅ 含锂量仅 4.6%，而且在以后工序中还可再利用。电渗析浓缩电流效率 77.4%。

表 11 电渗析浓缩全流程数据

样品	V(l)	Cl ⁻ (g/l)	Li(g/l)	样品	V(l)	Cl ⁻ (g/l)	Li(g/l)
D ₀₁	15.0	16.17	1.44	D ₄	40.7	6.47	0.82
D ₀₂	21.4	16.17	1.44	D ₅	64.2	0.61	0.12
D ₀₃	31.5	16.17	1.44	D ₀₁	3.0	16.17	1.44
D ₀₄	45.0	16.17	1.44	C ₁	4.3	47.69	3.85
D ₀₅	68.1	6.41	0.78	C ₂	6.3	64.50	4.76
D' ₀	102.2	6.41	0.78	C ₃	9.1	75.75	5.37
D ₁	13.7	5.02	0.66	C ₄	13.6	87.02	6.28
D ₂	19.3	5.69	0.74	C ₀₅	34.1	6.41	0.78
D ₃	28.5	6.63	0.82	C ₅	37.8	15.98	1.83

表 10 四次浓缩，一次脱盐分步试验结果

NO	送 电 条 件			脱 盐 室						浓 缩 室						电 流 效 率 (%)	脱 盐 率 (%)
	电 流 (A)	电 压 (V)	时 间 (hr)	V _{D0} (l)	D ₀ ^{Cl} (g/l)	D ₀ ^{Li} (g/l)	V _D (l)	D ^{Cl} (g/l)	D ^{Li} (g/l)	V _{C0} (l)	C ₀ ^{Cl} (g/l)	C ₀ ^{Li} (g/l)	V _c (l)	C ^{Cl} (g/l)	C ^{Li} (g/l)		
021	6.0	15.3	1.32	15.0	16.17	1.44	13.70	5.02	0.66	3.0	16.17	1.44	4.28	47.69	3.85	83.0	71.7
022	6.0	14.6	1.32	15.0	16.17	1.44	13.52	5.69	0.74	3.0	47.69	3.85	4.41	64.50	4.76	79.1	68.3
023	6.0	13.8	1.32	15.0	16.17	1.44	13.59	6.63	0.82	3.0	64.50	4.76	4.34	75.75	5.37	72.8	62.8
024	8.0	16.3	1.10	15.8	16.30	1.49	14.32	6.47	0.82	3.0	75.75	5.37	4.48	87.02	6.28	71.1	64.1
029"	3.0	12.8	0.83	12.0	6.41	0.78	11.31	0.61	0.12	6.0	6.41	0.78	6.65	15.98	1.83		
	1.5	12.0	0.52													81.0	91.1

表 12 电渗析全流程物料衡算

		体 积 (l)	CL ⁻ 含量				Li ⁺ 含量			
			g/l	g		出/进(%)	g/l	g		出/进(%)
进 料		116.0	16.17	1875.72			1.44	167.04		
出	成品 C ₄	13.6	87.02	1183.47			6.28	85.41		
	返液 C ₅	37.8 115.6	15.98	604.04	1826.67	97.4	1.83	69.17	162.28	97.2
料	稀液 D ₅	64.2	0.61	39.16			0.12	7.70		

耗电量计算:

$$\text{浓 1: } 6 \times 1.32 \times 15.3 \div 1000 = 0.121 \text{ 千瓦小时}$$

$$\text{浓 2: } 6 \times 1.32 \times 14.6 \times (4.3/3) \div 1000 = 0.166 \text{ 千瓦小时}$$

$$\text{浓 3: } 6 \times 1.32 \times 13.8 \times (6.3/3) \div 1000 = 0.230 \text{ 千瓦小时}$$

$$\text{浓 4: } 8 \times 1.1 \times 16.3 \times (9.1/3) \div 1000 = 0.435 \text{ 千瓦小时}$$

$$\text{脱 1: } (3 \times 0.83 \times 12.8 + 1.5 \times 0.52 \times 12.0) \times (34.1/6) \div 1000 = 0.234 \text{ 千瓦小时}$$

一次全流程制 13.6 升成品液,耗电量为以上各次之和 1.186 千瓦小时,制 1 米³ 成品液耗

电:

$$(1.186/13.6) \times 1000 = 87.2 \text{ 千瓦小时}$$

制一吨 Li₂CO₃ 电渗析浓缩耗电量

$$87.2 \times 1000 \div \left(\frac{6.28 \times 73.88 \times 0.95}{6.92 \times 2} \right) = 2746 \text{ 千瓦小时}$$

5. 成品工序

鉴于 Li₂CO₃ 便于运输和贮存,本工艺以 Li₂CO₃ 为产品。电渗析浓缩后的溶液经蒸发再浓缩至含 Li⁺ 约 30g/l,除去析出的 NaCl 结晶,溶液用 Na₂CO₃ 溶液(浓度 20%,可用电渗析浓缩得到的脱盐液 D₅ 配制)沉淀 Li₂CO₃,条件为 95℃ 反应 5 分钟,Na₂CO₃ 用量为理论计算量的 100%,一次沉淀 Li₂CO₃ 收率为 83.4%,产品纯度大于 99%。经沉淀 Li₂CO₃ 后的母液含有沉淀料液 Li 含量的 15% 左右,经调 pH 至 5—6 后可返回蒸发阶段。洗涤 Li₂CO₃ 所用洗涤水第 1、2 次可返回酸洗液精制,第 3、4 次洗涤水可做下次 Li₂CO₃ 的 1、2 次洗涤水,使各种溶液中的 Li 得到充分回收利用。蒸发除盐夹带母液损失锂仅 1% 左右,成品工序锂收率大于 90%。从浓缩卤水到 Li₂CO₃ 产品,全部工艺锂收率高于 80%。

四、结 论

1、本试验以别勒滩 2633# 晶间卤水浓缩制得的提钾老卤为原料,用自制二氧化锰颗粒状吸附剂(20—80 目)吸附,HCl(0.2mol/l)溶液洗脱,洗脱液精制、浓缩、沉淀得到 Li₂CO₃ 产品,产品纯度 > 99%,锂收率 > 80%。扩大规模试验证明本工艺可行。

2、本工艺特点是使用青钾二期工程提钾老卤为原料,不需盐用深度浓缩和提硼,减少了盐田投资,减少了盐田浓缩中锂的损失,有利于提高锂的利用率。

3、酸洗液的重复使用提高了洗脱液中锂浓度,洗脱液分段截取减少了接收洗脱液杂质含量,酸洗液在浓缩前精制避免了锂的损失,电渗析浓缩节省了能耗。

4、本试验得到的各项操作条件和取得的技术数据可以作为更大规模试验的设计和操作依据,将吸附法卤水提锂实用化向前推进了一步。

参考文献

- [1] 员玺,常启明,新疆有色金属,1996,第一期,1
- [2] G. V. Leont'eva and V. V. Vol'khin, Zh. Prikl. khim 1971, 44, 2615
- [3] 沈祥木,王学元,化学学报,1981,39(8),711
- [4] 冯旗,大井健太,表面,1995,33(9),563
- [5] 张绍成,董丽春,戈桦,盐湖研究,1990,第三期,23
- [6] 张绍成,西村友伸,大井健太,日本海水学会志,1991,45(6),333
- [7] 张绍成,戈桦,董丽春,离子交换与吸附,1991,7(1),23

Technological Experiment on Lithium Extraction from Bittern of Salt Lake by Adsorption Method

Zhang Shaocheng Ran Guangfen

(*Qinghai Institute of Salt Lake, Academia Sinica, Xining 810008, China*)

Abstract

MnO₂ particles adsorbent has been prepared and an technological experiment on Lithium extraction from brine of salt lake by adsorption method was proceeded. Operation conditions and technical data of the total process was obtained and that can be used as the basis for design and operation of larger scale test.

Keyword Lithium, Adsorption, Brine.