

吸附法从盐湖卤水中提取锂的研究

李 茹, 刘 昉*

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:研究了吸附法从盐湖卤水中提取锂的工艺过程, 不单独制备吸附剂, 并用氢氧化钙代替传统的氢氧化钠作沉淀剂。研究了铝锂摩尔比、氢氧化钙加入量、反应时间等因素对锂吸附效果的影响, 并用 X 射线衍射 (XRD)、原子吸收光谱法 (AAS) 对各样品进行了表征。实验结果表明: 所得沉淀产物为 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 铝锂摩尔比、氢氧化钙加入量、反应时间对锂吸附效果影响显著。在室温下, 铝锂摩尔比为 4, 氢氧化钙加入量为 9 g, 反应时间为 2 h 时, 锂吸附效果更佳, 锂吸附率可达 96.4%。吸附产物经脱附, 镁锂分离情况较理想。

关键词: 卤水; 提锂; 氢氧化钙; 吸附法

中图分类号: TQ131.11

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)08-0132-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.08.030

Extracting lithium from salt lake brine via adsorption method

LI Ru, LIU Fang*

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Lithium extraction from salt lake brine via adsorption process is studied. The formation of aluminum-containing adsorbent and the adsorption of lithium are carried out simultaneously, and calcium hydroxide is used as the precipitant instead of sodium hydroxide in traditional method. The effects of mole ratio of Al to Li, the dosage quantity of calcium hydroxide and reaction time on the adsorption rate of lithium are investigated. Then the prepared samples are characterized by X-ray diffraction analysis and atomic absorption spectroscopy. The results show that the precipitated product obtained is $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, and the Al/Li mole ratio, dosage of calcium hydroxide and reaction time have great influences on lithium extraction efficiency. Optimal extraction conditions in this system include mole ratio of Al/Li at 4, dosage of calcium hydroxide at 9 g, and reaction time of 2 hours. Under these conditions, the adsorption rate of lithium reaches 96.4%, which is more efficient than the conventional means.

Key words: salt lake brine; lithium extraction; calcium hydroxide; adsorption

21 世纪以来, 锂及其化合物在高性能电池、航空航天、核聚变发电及超轻高强度锂合金等领域得到广泛应用, 在现代工业中占据越来越重要的地位, 因而有 21 世纪不可替代能源金属之称^[1-4]。特别是新能源产业的快速发展, 导致锂的市场需求量急剧增加^[5-7], 锂资源的开发显得尤为重要。盐湖卤水中蕴含着非常丰富的锂资源, 约占全球总量的 69%^[8-9]。盐湖提锂与传统的矿石提锂相比, 具有工艺简单, 成本低, 效率高等特点^[10]。目前, 盐湖提锂已成为锂工业的主攻方向, 锂产品占全球总量的 80% 以上^[11]。

然而, 卤水成分复杂, 常与 Na、K、Mg、Ca、B 等多种离子共存, 化学性质的相似性使得提锂难度较大。而我国盐湖大多呈现高镁锂比的特性^[12-13], 大量存在的镁离子使得锂的分离更加困难, 因此, 镁锂分离成为提锂的主要技术难题之一。

笔者采用铝盐吸附法从卤水中提取锂。与传统的铝盐吸附法相比^[14-15], 省去了单独制备吸附剂这一环节, 即在卤水中直接投入可溶性铝盐, 再添加固体氢氧化钙与之进行反应, 以得到的含铝沉淀物为锂的吸附剂, 使吸附剂的形成与锂的吸附同时进行。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

试剂: 无水氯化锂、六水氯化镁、六水氯化铝、氢氧化钙、硝酸。

仪器: 恒温磁力搅拌器; 精密 pH 计; 台式高速离心机; AA320N 型原子吸收分光光度仪; DX-2700 型多晶 X 射线衍射仪。

1.2 实验方法

将适量无水氯化锂和六水氯化镁固体溶解于去

收稿日期: 2017-02-08

作者简介: 李茹 (1992-), 女, 硕士生, 研究方向为化工冶金新技术新工艺开发, lirsu@qq.com; 刘昉 (1981-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为化工冶金新技术新工艺开发, 通讯联系人, sculiuf@scu.edu.cn。

离子水中,配成 Li^+ 质量浓度为 500 mg/L , 镁锂质量比为 20 的溶液,作为本实验用模拟卤水。将装有 250 mL 卤水的三口烧瓶固定在水浴反应器中,控制水浴温度为 25°C ,向烧瓶中依次加入六水氯化铝和氢氧化钙固体,搅拌,反应 6 h,在反应进行至 1、2、4、6 h 时取样,反应结束时记录体系的 pH。将各样品离心分离,取上清液测其锂质量浓度,并计算锂的吸附率:

$$\text{吸附率} = (C_t - C_0) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中: C_t 为反应 $t \text{ h}$ 体系中的锂离子质量浓度, mg/L ; C_0 为模拟卤水中锂离子的初始质量浓度, mg/L 。

1.3 分析方法

利用火焰原子吸收分光光度法测定锂质量浓度;利用 X 射线衍射分析反应产物的晶相结构。

2 结果与讨论

2.1 铝锂摩尔比对锂吸附效果的影响

铝盐的加入量直接决定吸附剂的生成量,为探究可溶性铝盐加入量对锂吸附效果的影响,考察了铝锂摩尔比分别为 1、2、3、4、5 时体系中锂的吸附情况,控制体系 pH 在 $6.6 \sim 7.3$,实验结果如图 1 所示。

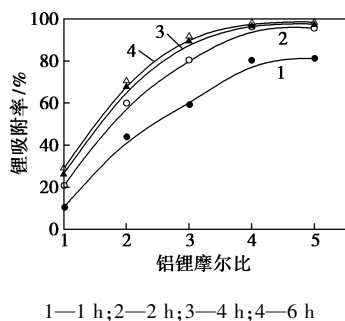


图 1 铝锂摩尔比对锂吸附率的影响

从图 1 可以看出,随着铝锂摩尔比的增大,锂吸附率显著提高。当铝锂摩尔比为 1 时,反应 6 h 后锂的吸附率仅为 30%,这意味着大量的锂停留在溶液中未被利用;而当铝锂摩尔比增至 4 时,锂的吸附率在 1 h 内便能达到 80%,反应 2 h 以上能基本达到平衡。再继续增大铝锂摩尔比,锂的吸附率几乎不变。因此,铝锂摩尔比为 4 时锂的吸附效果较理想。

2.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加入量(体系 pH)对锂吸附效果的影响

固定铝锂摩尔比为 4,考察 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加入量 ($7, 8, 9, 10, 11, 13, 15 \text{ g}$) 对体系中锂的吸附情况。

另外,因氢氧化钙微溶于水,为确定氢氧化钙本身是否对锂产生吸附,在不加铝盐的条件下进行了相应的空白实验。实验结果如图 2 所示。

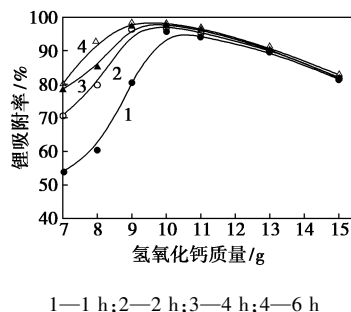


图 2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量对锂吸附效果的影响

从图 2 可以看出,随着 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量的增加,锂吸附率先迅速增加,而后逐渐下降。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的加入影响铝盐的沉淀,体系中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 越多,与氯化铝反应生成的铝盐吸附剂越多,锂吸附率则越高。因此,当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量从 7 g 增加至 9 g 时,锂吸附率有明显提升。然而,当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量大于 11 g 时,锂吸附率随 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量的增加反而下降。这是因为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 微溶于水,过量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 覆盖在铝盐吸附剂的表面,阻碍其与卤水的反应。因此, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量过多不利于锂的吸附。另外,在空白实验中锂的吸附率仅为 $0.08\% \sim 0.15\%$,说明 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 自身对卤水中的锂几乎无吸附作用。综上, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量为 $9 \sim 11 \text{ g}$ 时锂吸附效果较佳。

同时, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的质量对体系的 pH 有直接影响,如图 3 所示。

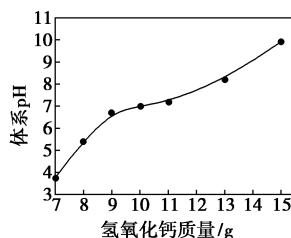
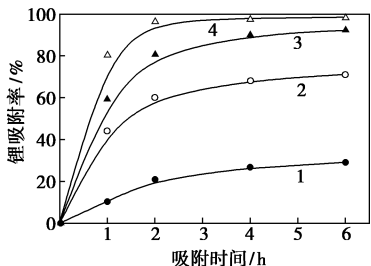


图 3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量对体系 pH 的影响

由图 3 可以看出,随 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量的增加,体系 pH 呈较快增长。其中,当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量为 $9 \sim 11 \text{ g}$ 时, pH 曲线上出现一平台区, pH 稳定在 $6.6 \sim 7.3$ 这一较小范围内,结合图 2,此范围内锂吸附率较高且变化不大。体系中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不仅参与吸附剂的形成,还控制体系的 pH, pH 直接影响锂的吸附效果。因此,适宜的锂吸附 pH 为 $6.6 \sim 7.3$ 。

2.3 反应时间对锂吸附效果的影响

不同铝锂摩尔比下锂吸附率随反应时间的变化情况如图 4 所示。



1— $n(\text{Al})/n(\text{Li}) = 1$; 2— $n(\text{Al})/n(\text{Li}) = 2$;
3— $n(\text{Al})/n(\text{Li}) = 3$; 4— $n(\text{Al})/n(\text{Li}) = 4$

图 4 不同铝锂摩尔比下反应时间对锂吸附的影响

由图 4 可以看出,反应时间也是影响锂吸附效果的重要因素之一。总体说来,锂吸附率随反应时间的延长而增大。这是因为反应时间越长,吸附剂与卤水反应越充分,吸附效果则越好。但随着反应时间的延长,吸附逐渐趋于平衡,因而吸附率的增长逐渐变缓直至不再变化。另外,吸附达到平衡的时间与铝锂摩尔比也有关系,适当地加大铝锂摩尔比可以明显缩短反应达到平衡的时间。在本体系中,当铝锂摩尔比为 4 时反应 2 h 后锂吸附率可达 96.4%,继续延长反应时间,锂吸附率几乎不变,说明该条件下从卤水中提锂能很快达到满意的效果。

在铝锂摩尔比为 4, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 质量为 9 g, 反应时间 6 h 条件下,产物的 XRD 谱图如图 5 所示。与标准谱图 (pdf. no 51-0357) 对比可知,体系所得产物为 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。谱图中无杂峰出现,说明产物纯度高,无其他物质。

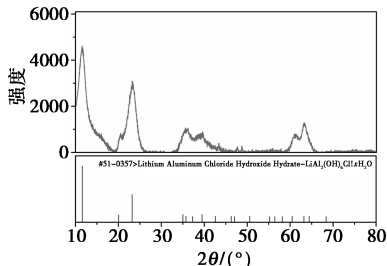


图 5 吸附产物 XRD 图谱

3 结论

在高镁锂质量比的卤水中依次加入氯化铝和氢

氧化钙,体系中吸附剂的形成与锂的吸附同时进行。实验结果表明,铝锂摩尔比、氢氧化钙质量、体系 pH、反应时间对锂吸附有显著影响。在铝锂摩尔比为 4,氢氧化钙质量为 9 g,体系 pH 为 6.6~7.3 时,反应 2 h 可达到较理想的提锂效果,锂吸附率稳定在 95% 以上。另外,吸附产物经脱附后,脱附液中镁锂质量比由初始值 20 降至 0.1,镁锂分离情况较好,表明本体系中锂的选择吸附性较高。

参考文献

- [1] Wang W, Jiang B, Xiong W, et al. A nanoparticle Mg-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for high rate lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 114: 198-204.
- [2] Sun S Y, Xiao J L, Wang J, et al. Synthesis and adsorption properties of $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ by a combination of redox precipitation and solid-phase reaction[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(40): 15517-15521.
- [3] 孙淑英,张钦辉,于建国. 纳米 MnO_2 离子筛的锂吸附性能[J]. *化工学报*, 2007, 7: 1757-1761.
- [4] 陈浩,何利华,刘旭恒. $\text{NiPO}_4/\text{LiNiPO}_4$ 离子筛盐湖提锂热力学分析[J]. *稀有金属*, 2016, 10: 1045-1052.
- [5] Li Y, Zhao Z, Liu X, et al. Extraction of lithium from salt lake brine by aluminum-based alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(10): 3484-3489.
- [6] Zhu C, Dong Y, Yun Z, et al. Study of lithium exploitation from carbonate subtype and sulfate type salt-lakes of Tibet[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 149: 143-147.
- [7] An J W, Kang D J, Tran K T, et al. Recovery of lithium from Uyuni salar brine[J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 117: 64-70.
- [8] 张德安,宋礼慧,赵淑芳,等. 盐湖卤水锂资源的开发进展[J]. *盐业与化工*, 2015, 7: 1-2.
- [9] 游清治. 世界锂的资源、生产与应用前景[J]. *世界有色金属*, 2008, 5: 42-45.
- [10] 高峰,郑绵平,卮贞,等. 盐湖卤水锂资源及其开发进展[J]. *地球学报*, 2011, 4: 483-492.
- [11] 卮贞,卜令忠,王云生,等. 盐湖卤水锂资源分离的工艺技术[J]. *无机盐工业*, 2013, 5: 1-4.
- [12] 文燕儒,何利华,刘旭恒. CoPO_4 离子筛卤水提锂热力学分析[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2016, 2: 6-12.
- [13] 董茜,李杰燕,朴香兰,等. 铝盐吸附剂从盐湖卤水中吸附锂的研究[J]. *稀有金属*, 2007, 3: 357-361.
- [14] 李杰. 铝盐锂吸附剂制备工艺及吸附性能研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2011.
- [15] 颜辉. 新型锂吸附剂的吸附性能及提锂工艺的研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2014. ■