

国内盐湖卤水提取碳酸锂生产工艺及现状

吴维民

国投新疆罗布泊钾盐有限责任公司 新疆 哈密 839000

摘要: 随着人口的不断增多和经济水平的快速发展,我国面临着严重的能源紧缺问题。盐类和碳酸锂都是我国经济发展中必不可缺的物资,同时对我国的国防建设也具有非常重要现实意义。近年来,锂电子电子已经成为化学电源行业发展的热潮,由于它具有不含铅汞,自放电速率低,环保等优势,因此目前在电源行业得到了较为广泛的应用。我国作为一个锂资源丰富的国家,在盐湖,温泉水等资源中都含有大量锂资源同时由于工业排放大量废水,导致有害离子的产生,所以加强对锂资源的研究是非常有必要的。

关键词: 碳酸锂;盐湖;生产工艺;发展现状;研究

引言

盐类和碳酸锂都是我国经济发展中必不可缺的物资,同^[1]时我国的国防建设也具有非常重要现实意义。近年来,锂电子电子已经成为化学电源行业发展的热潮,由于它具有不含铅汞,自放电速率低,环保等优势,因此目前在电源行业得到了较为广泛的应用。我国作为一个锂资源丰富的国家,在盐湖,温泉水等资源中都含有大量锂资源,同时由于工业排放大量废水,导致有害离子的产生,所以加强对锂资源的研究是非常有必要的。据工作人员调查,将锂电子的电池广泛应用在相应领域中,不仅能降低资源成本,还能更好满足电源市场的需求,因此必须提高对卤水萃取碳酸锂相关工作的研究,从而有效地解决我国面临的资源紧缺的问题。

1 盐湖锂资源萃取工艺研究现状

从盐湖卤水中萃锂具有工艺简单成熟、能耗和成本低的优点,故被广泛应用,所萃取的锂已成为生产锂盐的主要来源。目前国外规模较大且运行成功的有美国的西尔斯湖和银峰地下卤水、阿根廷的翁布雷穆尔托盐沼和智利的阿塔卡玛盐湖等^[4],锂资源储量较大但尚未生产的有美国的大盐湖、前苏联的卡拉博加斯海湾、以色列和约旦的死海及玻利维亚的乌尤尼盐沼等。我国盐湖锂资源主要分布于西藏和青海地区,其中储量较大的有西藏的扎布耶盐湖、班戈湖——杜佳里湖、龙木错盐湖和青海的东台吉乃尔盐湖,目前除了龙木错盐湖外,均已处于开发利用阶段。盐湖卤水萃锂技术归纳起来主要有沉淀法、萃取法、离子交换吸附法、碳化法和煅烧浸取法等几种。

沉淀法是借助沉淀剂使溶液中的目的离子选择性地呈难溶化合物形态沉淀析出的过程,包括碳酸盐沉淀法、铝酸盐沉淀法和水合硫酸锂结晶沉淀法。其中应用

最广泛和最成熟的是碳酸盐沉淀法,其基本原理是先用强碱如氢氧化钠沉淀浓缩卤水中的钙镁杂质,再用碳酸盐将锂离子沉淀为碳酸锂,从而达到分离锂的目的。该法工艺简单、可靠性高,适用于低镁锂比的盐湖卤水,美国的西尔斯湖、银峰锂矿及智利的阿塔卡玛盐湖都采用此法开发Li₂CO₃产品^[1]。

溶剂萃取法萃锂的关键在于选择合适的萃取剂。目前已研究过的锂萃取体系主要有脂肪醇萃取体系、磷酸酯有机萃取体系、酮萃取体系、大环聚醚配位萃取体系及混合萃取体系等,其中由中科院青海盐湖研究所研发的TBP(磷酸三丁酯)溶剂萃取法已被成功应用于工业化生产。溶剂萃取法适用于氯化镁含量较高的盐湖卤水,其特点在于工艺简单、产品纯度高、能耗较小,但也存在设备易被腐蚀且萃取剂的溶损较严重等问题,若能解决这些问题,溶剂萃取法将是一种非常有市场前景的方法。

离子交换吸附法包括有机离子交换吸附技术和无机离子交换吸附技术,其基本原理是利用吸附剂吸附溶液中的锂离子,再将锂离子洗脱下来从而达到分离的目的。该法工艺简单、选择性好、回收率高且对环境影响较小,适用于从低品位的盐湖卤水中萃锂。但该法所受制约因素较多,如吸附剂的选择性、循环利用率、成本、制备方法等。如果能成功地解决这些因吸附剂而产生的问题,离子交换吸附法将是未来从盐湖卤水中萃锂的发展方向。Koyanaka等人于2002年利用高温固相反应制得的尖晶型入-MnO₂对卤水中Li的吸附容量达到了27mg/gBauman等成功制备了LiC/Al(OH)型铝盐吸附剂,从含盐量300~500g/L含锂量1~215g/L的卤水中吸附锂,静态吸附容量为6~7mg/g,动态吸附容量为4~6mg/g^[2]。

2 卤水萃取中碳酸锂技术工艺分析

根据锂资源种类的不同能将锂资源萃取技术分为这

两类：盐湖卤水萃取和矿石萃取。锂资源萃取技术历史悠久，在工作人员的努力以及有关部门的大力支持下，目前碳酸锂的萃取技术已经相对成熟，其操作工艺主要包括酸法，酸法还包括了醋酸钠法，氯化钠法，硫酸法等，但是从目前实际情况看来，在固体采矿过程中萃取碳酸锂比较复杂，必须经过粉碎，磨矿，焙烧等工作流程才能顺利获取可溶态碳酸锂化合物，同时在此项工作的进行中还需要消耗大量酸碱以及能量，并带来设备严重腐蚀问题。我国工业级市场，碳酸锂的价格为36000元/t左右，如果将锂灰石作为碳酸锂的萃取材料，才能将其资源成本控制在26000元/t，节约成本为10000元/t，由于不能更好地满足行业需求，所以需要加强对盐湖卤水获取碳酸锂资源的大力研究，使其成为卤水取锂工作的主流技术。

2.1 沉淀法

这种方法是最早在工业得到应用的方法，其中主要包含了铝酸沉淀法，碳酸沉淀法，其中的碳酸沉淀法主要应用在工业生产的过程中，这种方法的应用原理为：借助太阳能将蒸汽池中含有锂资源的卤水以自然蒸发的方式来进行浓缩，并进行拖硼酸化，并在锂含量得到标准，其浓度逐渐升高时，及时使用石灰将其中的镁除掉，最后将其以碳酸锂形式产生，并进行相应的干燥处理，成功得到碳酸锂产品。比如我国某研究学者也积极采用这种方法来进行碳酸锂的萃取，从而发现这种方法具有一定的实效性，同时还具有反应速度快，准确度高等优势，因此将这种方法灵活应用在碳酸锂产品的萃取过程中能取得更好的成效，它值得大力推广和应用。同时这一学者还指出，沉淀法比较适合应用在低镁锂比卤水萃取工作中，比如死海，察尔汗盐湖，将这种方法应用在酸碱沉淀钙杂质的萃取过程中能发挥出很好的应用效果^[3]。但是目前纯碱市场的价格波动大，因此操作起来会消耗大量的资源，不具有经济性的特点，由此可见，操作技术较为成熟，准确性高等特点是沉淀法的主要特征。

2.2 煅烧萃取法

这种方法的主要操作原理是，将萃硼后卤水进行自然蒸发，然后去除45%的水分，从而顺利得到氧化镁。在七百摄氏度的环境中将煅烧3h，以此来得到氧化镁，同时采用加水浸泡的方式，并用石灰和纯碱将其中含有的钙，镁去掉，采取溶液蒸发方式，使其浓缩为总含量的3%，在其内加入定量的纯碱，使其进行沉淀，从而获取碳酸锂，在这种情况下，锂资源含量为85%。由于经过了

煅烧和氧化，因此能得到纯度为99.2%的氧化镁。比如我国某理工大学的杨教授，不断加强对卤水萃取碳酸锂工作的深入分析和研究，并积极使用某盐湖卤水进行萃硼，然后得到母液，并采用煅烧萃取法进行试验，通过采用这种方法将镁分离以及锂回收率控制保证在90%以上，从而有效解决了分离镁锂的问题，并将该方法灵活应用在工业生产中。

2.3 碳化法

这里萃到的碳化法主要是利用二氧化碳与碳酸锂的化学反应，从而将盐湖卤水中的锂以及其他元素进行有效的分离，但是这项工作对操作技术的要求很高，目前只有盐湖适合采用这种方法。我国的锂资源储量居世界第一，经研究发现，中国XX察尔汗盐湖中锂资源储量达到了1000多万吨，占全国锂资源储量80%。工作人员通过对盐湖中的锂资源进行大力的研究，发现了适合特殊环境电源的侵取法，成功开发了分离、水侵、碳化、萃取碳酸锂的新型操作技术，有效地保证了精矿碳酸锂的纯度为82.7%，与此同时，锂资源的回收率为80.4%，进行净化、萃纯等工艺，可获取优质的碳酸锂产品，这种方法的优势是：操作简单、产品的质量高、成本低^[4]。

2.4 溶剂萃取法

这种方法目前在我国盐湖萃取里的相关工作中得到了较为广泛的应用，其应用原理为：通过利用锂在溶剂中产生不同的溶解度，以此来获取碳酸锂。在锂萃取的过程中选择合适的方法是最为关键的，某学者在相关研究中指出，在酸性环境的条件下，通过使用TOPO和酮类的化合物并采用溶剂萃取的方式，能使其分离系数达到1630, Lee在某次研究报道中，使用TOPO进行锂萃取，这种方法对金属离子选择的要求很高。在20世纪初期，盛怀禹等人利用锂萃取体系，这个体系还包括了酚类化合物，苯基偶氮，二氯苯，同时将二氯苯作为稀释剂，在混合的盐水中进行锂萃取。严金英等人萃出在江苏丹一作为锂萃取的体系，在XX湖高镁锂的卤水中使用磷酸二丁酯，具体操作如下：

先在卤水中添加定量的燃料使其蒸发，待食盐，钾等成分被彻底分离后，进行除硼操作，然后在其溶液内加入二氯化铁，以此形成混合物，继而使用酸进行洗涤，并使用盐酸进行萃取，最后经过除杂，焙烧等环节，得到无水的氯化锂，并经过证实，得到：锂萃取率得到98.2%，锂回收率达到97.5%，同时还具有可循环利用的优势，如上所述，从盐湖卤水中进行氯化锂的萃取并通过二次转化，成功得到碳酸锂^[1]。

结语

目前盐湖卤水萃锂工艺应用最成熟的是沉淀法,也是被研究得最多的一种方法,该法工艺简单,可靠性高,国内外大部分盐湖的开发均采用此法。总之,卤水萃锂能有效地萃高锂资源的利用率,因此相关工作人员不断加大对这种锂萃取技术的分析和研究,经过有关实验,对不同的萃锂技术进行研究发现,由于碳化法成本低,产品的质量高,并成为我国工业卤水萃锂的主要操作技术并成为工业萃锂的发展趋势,但工作人员需要注意,在实验过程中应该根据实际情况,选择合适的工艺方法,以此推动盐湖萃锂工作的稳定发展。

参考文献

- [1]盖晓宏.国内盐湖卤水提取碳酸锂生产工艺及现状[J].商品与质量,2016(2):25.
- [2]陈念,钟辉,颜辉.国内外卤水提锂工艺技术现状[J].盐业与化工,2014,03:1-4.
- [3]杨水艳.碳酸锂生产工艺的研究进展[J].工程技术:引文版,2016(6):52-53.
- [4]丁志海,靳彩颖,毛新宇.我国盐湖卤水提锂工程化现状及存在问题[J].工程技术:引文版,2016(38):40.