

吸附法盐湖卤水提锂的研究进展

肖小玲, 戴志锋, 祝增虎, 马培华

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 简介了锂的广阔市场前景和资源概况, 明确了从盐湖卤水中提取锂的必要性。论述了吸附法提锂的技术现状, 重点介绍了几种无机吸附剂的基本性能和吸附机理。分析了当今卤水提锂技术中存在的一些问题, 并指出了吸附法卤水提锂的研究方向。

关键词: 锂; 吸附法; 无机吸附剂; 卤水

中图分类号: TQ131.11

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2005)02-0066-04

0 引言

锂是1817年由著名化学家贝齐里斯的学生阿尔费特逊在分析一种矿石的成分时发现的。锂是目前已知的最轻的金属, 半径最小的碱金属, 因此锂及其化合物有许多特有的优良性能, 用途非常广泛。在新能源领域, 锂离子电池已成为研究的热点^[1], 据预测它有希望取代传统矿物燃料而成为大型设备的动力源, 因此锂被誉为“能源元素”。此外, 锂还应用于制造工业、制冷、锂铝合金及聚变反应原料等多个领域。

国际市场对锂的需求量持续增长, 平均每年以7%~11%的速度增长^[2]。近20年锂世界产量情况如图1。由图1可知, 锂的世界年产量逐步上升, 20年内翻了一番。与此同时, 国内锂的消费量也呈逐步上升趋势, 目前年用量在5000 t以上^[3]。

早期的锂大都是从含锂矿石中提取, 但随着含锂矿石的日益减少, 品位逐渐下降, 随着含锂盐湖的不断发现, 于是人们逐渐将提锂的目光转向了盐湖提锂。目前盐湖含锂量已占地

球锂资源的91%^[4]。由于从盐湖卤水提锂比矿石提锂成本低, 资源丰富, 所以卤水提锂在上世纪末已占据了提锂工业的主动地位。

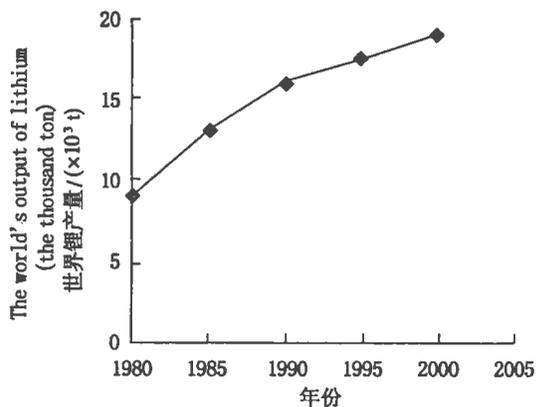


图1 近二十年世界锂年产量随年份变化图

Fig. 1 Variation of the world's annual output of lithium with year in the recent twenty years

我国的锂资源丰富^[4], 已探明的锂资源储量在世界上仅次于玻利维亚, 位居第二, 其中卤水锂资源占79%, 主要分布在青海、新疆、西藏、内蒙古等4省内。但含锂量高的盐湖多集中在青海省的柴达木盆地, 如台吉尔湖、一里坪、察尔汗和大柴旦等盐湖, 总储量近1400

$\times 10^4$ t(以LiCl计),占全国第一位,年产 80×10^4 t氯化钾的青海钾肥二期工程将采用察尔汗盐湖别勒滩段晶间卤水为原料,生产钾肥后每年排放2 600多万吨老卤,其中锂的提取利用在经济价值和环保方面有重要意义。

卤水中 Li^+ 常以微量形式与大量的碱金属,碱土金属离子共存。由于他们的化学性质非常相近,使得从中分离提取锂十分困难,尤其是高含量 Mg^{2+} 的存在,使分离 Li^+ 的技术更为复杂,镁锂分离是卤水提锂的瓶颈。而吸附法利用吸附剂对锂离子较高的选择性,特别是一些具有特效功能的无机离子交换吸附剂,如自70年代发展起来的铝盐系列吸附剂能较好解决这一难题。从盐湖卤水中提取分离锂的方法主要还有沉淀法、溶剂萃取法、煅烧浸取法等,本文主要详细介绍吸附法。

1 吸附法提取锂

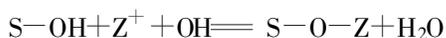
吸附法是利用对锂离子有选择性吸附的吸附剂来吸附锂离子,再将锂离子洗脱下来,达到锂离子与其它杂质离子分离的目的。此法工艺简单,回收率高,选择性好,与其它方法相比有较大优越性。吸附法关键是研制性能优良的吸附剂,它要求吸附剂对锂有优良的选择吸附性,以便能排除卤水中大量共存的碱金属,碱土金属离子的干扰;此外要求吸附剂吸附——洗脱性能稳定,适合较大规模操作使用,制法简便,价格便宜,对环境无污染等^[3]。根据吸附剂的性质可分为有机系吸附剂和无机系吸附剂。

有机系吸附剂一般为有机离子树脂,有机离子树脂交换法^[1]是把人工树脂直接加入到卤水中来吸附卤水中的 Li^+ 。青海钾肥厂曾用何氏HF树脂对青海一期工程产钾后的老卤进行了小型实验,获得成功,但中型实验的结果表明此方法很不经济,成本相对高,应用前景较小。

无机离子吸附法是利用无机离子吸附剂对 Li^+ 较高的选择性和特定的记忆效应,目前研究较多的有无定型氢氧化物吸附剂、离子筛型氧化物吸附剂、层状吸附剂、铋酸盐吸附剂和铝盐吸附剂。

1.1 无定型氢氧化物吸附剂

氢氧化物吸附剂的吸附能力依赖于它的表面羟基,在吸附过程中,自由表面羟基可以作为配体,在氧化物表面上吸附阳离子而形成含羟配合物,其吸附机理^[6]可表达为:



其中,S代表氧化物,Z代表被吸附阳离子。这类吸附剂以铝型吸附剂的研究最为活跃,由于生成难溶型铝酸盐($\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)^[7],可以有效的将锂离子分离出来,因此其选择性较高。该吸附剂更适合从高镁低锂的盐湖卤水中提取锂。

1.2 离子筛型氧化物吸附剂。

离子筛型氧化物是20世纪70年代初由原苏联人合成并发现的,近10年来,日本、俄罗斯、中国的科学家对离子筛也进行了一些相关研究。

离子筛型氧化物就是预先在无机化合物(如 MnO_2)中导入目的离子(如 Li^+),目标与无机化合物加热反应生成复合氧化物(如 LiMn_2O_4),在不改变复合氧化物结晶结构的前提下,用酸处理复合氧化物,将其中的 Li^+ 抽取出来,电化学实验和结构分析证明, LiMn_2O_4 中的锂几乎可以定量被抽取出来^[8],从而得到具有规则空隙结构的无机物质。这种空隙对原导入的目的离子(如 Li^+)吸入并形成最佳晶体结构,故其在有多种离子存在的情况下,对原导入的离子有筛选和记忆作用,这种作用即为“离子筛效应”。

目前,对于离子筛型氧化物研究得最多的是锂锰氧化物离子筛,研究人员普遍认为尖晶石型 LiMn_2O_4 有望成为从海水和卤水中提取锂的理想无机离子吸附剂^[9]。据报道,尖晶石型 Mn_2O_4 离子筛对 Li^+ 的吸附容量已达到10 mg/g(海水提锂)和40 mg/g(卤水提锂)^[10]。

1.3 层状吸附剂^[11]

这类吸附剂的金属离子选择性与层间隔的大小成反比,对于呈层状结构的4价金属的酸性盐,如砷酸盐和磷酸盐,层间隔越小,对锂离子

子的亲和性越大,对锂的选择性也越强。其中,磺酸钽是近期发展起来的无机离子交换剂,它的晶体结构紧密,只有锂离子尺寸与其空隙大小相同,所以能深入其结构置换氢,其他离子因大小不适合,只能停留在晶体外面而不能被吸附,从而将锂离子与其它杂质离子分离开。但因磺酸钽有毒,制约了它的使用范围,所以在实际生产中一般不被使用。

1.4 铈酸盐吸附剂^[6]

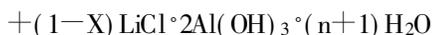
过渡金属氢氧化物和铈酸复合后,形成的铈酸盐对锂具有特殊的记忆功能。研究发现,Sb/Sn 越高,铈酸盐吸附剂对锂的吸附量就越大。通过对复合铈酸型吸附剂离子交换特性的研究,分析其核磁共振(NMR)谱图,可初步断定,在锂选择性高的部位,锂是被牢固吸附的,最后通过改变解吸液的酸度来回收锂。目前,人们正在进行着铈酸盐的应用研究。

1.5 铝盐吸附剂

上世纪 70 年代初,中科院青海盐湖研究所对铝酸盐沉淀法提锂进行较长时间的研究,后来日本有人将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀到粒状活性炭内制成吸附剂,而铝盐作为锂离子的吸附剂是从铝盐沉淀法提锂发展而来的。随后,美国道化学公司的 Lee John M 等人制备了一种铝酸盐吸附剂: $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 且申请了近 20 篇专利。

这种铝盐吸附剂一般表示为“ $\text{LiX} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ”,其中“X”代表阴离子,通常是“Cl”,“n”指表示含结晶水的个数,所以该吸附剂可表示为“ $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ”^[12]。

吸附剂 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 是 LiCl 插入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中生成的插入化合物,这种化合物是缺欠型无序结构,X 射线衍射呈无定型。从组分中洗掉部分 Li^+ 以后,产生的空位具有对 Li^+ 的吸附活性,可以用做从含锂离子卤水中吸附锂离子的吸附剂,其吸附和洗脱原理为:



因为较小的金属离子以特殊方式进入,占据 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 层八面体空穴,这里的阴离子空穴

起到离子筛效应,较大的碱金属及碱土金属离子因空间位阻效应不能进入,因此对锂离子有选择性的吸附,较好的解决了镁锂分离的难度。

制备这种吸附剂的方法总的来讲有两种。90 年代以前, Lee John M 等研制吸附剂 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的制备方法^[13~15]为:在阴离子交换树脂内加入 AlCl_3 溶液,然后加入 NH_4OH 溶液,将 AlCl_3 转化成 $\text{Al}(\text{OH})_3$,再用 LiCl 溶液处理即得 $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 分散在树脂的空隙内。该方法制得的吸附剂能有效的从卤水中提取锂,且实验表明经卤水交替流动,循环使用 140 个周期后,树脂对锂的交换能力没有明显的减小。但由于树脂价格较高,且容易被卤水中的其它离子污染,而导致其不能再生。所以在 90 年代以后, Bauman William C 等又发明了另一种制备铝盐吸附剂的方法^[16~18],此方法较前种方法更为简便,且制得的吸附剂不易被污染,不易破损,使用寿命更长。具体过程为:将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒(10~140 目)放置于 LiOH 溶液中,使 LiOH 进入到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒的空隙中,形成颗粒状的 $\text{LiOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$,再用 HCl 使 $\text{LiOH}/\text{Al}(\text{OH})_3$ 转化成 $\text{LiCl}/\text{Al}(\text{OH})_3$ 即可。

经实验室和工业试验装柱证明,从含盐量 300~500 g/L,含锂量 1~2.5 g/L 的卤水中吸附锂,静态吸附容量为 6~7 mg/g,动态吸附容量为 4~6 mg/g,工作吸附容量一般为动态吸附容量的 40%,所以工作吸附容量为 2~3mg/g。

2 发展方向

由于锂及其化合物有特异性能和应用价值,近年来在高科技领域中的应用不断扩大,其消耗量在一个侧面标志着一个国家高新技术产业的发展水平。鉴于锂资源的分散性,以及锂资源结构的变化和卤水提锂的成本优势,使得目前提锂技术开发主要集中在卤水提锂方面。由于吸附法更适合于从高镁锂比的卤水中提取锂,因此其更具有发展前景^[3]。

吸附法采用的吸附剂多为粉末状,其流动性和渗透性都很差,溶损率也相当大,只有解决成型造粒和溶损问题才可能实现吸附法提锂的

工业化。本文中提到的最后一种吸附剂即铝盐吸附剂不存在这些问题, 铝盐吸附剂不需要成型造粒, 且其损耗小, 使用寿命长。因此, 在今后的研究中, 铝盐吸附剂将更引人注目, 研究锂吸附容量大, 选择性好又经济的铝盐吸附剂是我们当前工作的重点, 也是今后吸附法盐湖提锂技术的发展方向。

参考文献:

- [1] Dilic, Miki B, Kholi, et al. Recent progress in rechargeable nickel metal hydride and lithium-ion miniature rechargeable batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 1990, 80: 112—135.
- [2] 陈延成, 钱作华, 李博韵. 中瑞合作利用“许氏法”开发盐湖卤水中锂资源[J]. *化工矿产地质*, 1980, 20(3): 49—50.
- [3] 袁俊生, 纪志永. 海水提锂研究进展[J]. *盐湖盐与化工*, 2003, 32(5): 29—33.
- [4] 汪镜亮. 卤水锂资源提锂现状[J]. *化工矿物与加工*, 1999 (12): 1—5.
- [5] 张绍成, 冉广芬. 吸附法盐湖卤水提锂工艺试验[J]. *盐湖研究*, 1997, 5(1): 59—68.
- [6] 潘立玲, 朱建华, 李渝渝. 锂资源及其开发技术进展[J]. *矿产综合利用*, 2002, 2(2): 28—33.
- [7] 大井健太, 蒋修治. 海水中稀有金属的提取[J]. *国外稀有金属*, 1992, (2): 21—26.
- [8] 彭正顺, 严玉顺, 姜长印, 等. 盐湖卤水提锂的研究进展[J]. *化学通报*, 1997, (12): 11—13.
- [9] Kenta Ooi, Yoshitaka Miyai, Shunsakt Katoh. Recovery of lithium from seawater by mangarse oxide adsorbent[J]. *Separation Science and Technology*, 1986, 21(8): 755—766.
- [10] 雷家珩, 尚建华, 郭丽萍, 袁启华. 锂锰氧化物离子筛及期研究进展[J]. *无机盐工业*, 2002, 34(6): 15—16, 42.
- [11] 梁尊山. 从海水中回收锂[J]. *国外制盐工业*, 1990, (1): 56—65.
- [12] Burba III, John L. Crystalline 3—layer lithium aluminates[P]. U. S. Patent; 4540509, 1985
- [13] Lee, John M. Recovery of lithium from brines[P]. U. S. Patent; 4116856, 1978.
- [14] Lee, John M. Recovery of lithium from brines[P]. U. S. Patent; 4221767, 1980.
- [15] Burba III, John L. Crystalline lithium aluminates[P]. U. S. Patent; 4348295, 1982.
- [16] Bauman, Willam C. Recovery of lithium from brines[P]. U. S. Patent; 5389349, 1995.
- [17] Bauman, Willam C. Recovery of lithium from brines[P]. U. S. Patent; 5599516, 1997.
- [18] Bauman, Willam C. Composition for the lithium values from brine and process of making/using said composition[P]. U. S. Patent; 6280693, 2001.

Extracting Lithium from Brines by Absorption Method

XIAO Xiao-ling, DAI Zhi-feng, ZHU Zeng-hu, MA Pei-hua

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China*)

Abstract: On the basis of description of the resources situation and market prospects of lithium, the necessity of extracting lithium from salt lakes was pointed out. Absorption method of extracting lithium from brines had been paid more attention. Comments on property and adsorbing mechanism of several inorganic sorbents were made. In addition, some problems about extraction of lithium were analyzed, and the trend of extracting lithium had been discussed.

Key words: Lithium; Absorption; Inorganic sorbent; Brine