

盐湖卤水提锂工艺技术存在的问题探析

Analysis on the Technology of Salt Lake

李军亮 (国投新疆罗布泊钾盐有限责任公司, 新疆 哈密 839000)

Li Junliang (SDIC Xinjiang Lop Nur Potassium Salt Co., Ltd, Xinjiang Hami 839000)

摘要: 在人们的生产生活过程中, 锂及其化合物都是较为重要的物质, 尤其是被广泛应用于人们的日常生活当中。我国的锂资源通常是以液态化合物的形式存在, 储量较为丰富, 并且含锂盐湖卤水当中锂、镁含量较大, 实现完美的锂、镁分离是当前进行盐湖卤水提锂的关键所在。在进行锂、镁分离等的盐湖卤水提锂过程中, 其涉及多种技术的应用, 但是在实际应用过程中仍然存在许多急需解决的问题, 影响着盐湖卤水提锂工作效率。基于此, 文章对盐湖卤水提锂工艺技术存在的问题及其相关进行了有效分析与探讨。希望能够为相关单位更好地进行盐湖卤水提锂, 提高提锂工作效率提供有益参考。

关键词: 盐湖; 卤水提锂; 现状; 技术; 问题

Abstract: In people's production and life process, lithium and its compounds are all more important substances, especially when they are widely used in people's daily life. China's lithium resources usually exist in the form of liquid compounds, with rich reserves, and large content in lithium salt lake brine. Perfect separation of lithium and magnesium is the key to the current lithium extraction in salt lake brine. In the process of lithium lifting of salt lake brine with lithium and magnesium separation, it involves the application of various technologies, but there are still many urgent problems to be solved in the practical application process, affecting the working efficiency of salt lake brine lithium lifting. Based on this, the problems of salt lake. It is hoped to provide a useful reference for relevant units to better carry out lithium lifting in salt lake brine and improve the working efficiency of lithium lifting.

Key words: salt lake; brine lift lithium; current status; technology; problem

近年来, 在科技水平不断进步的推动作用下, 锂和锂化物的应用领域越来越广泛, 其应用的重要性也越发突出。在盐湖卤水中蕴含着大量的锂资源, 而相对来说, 进行盐湖卤水提锂涉及的工艺程序等都比较简单, 以及经济成本较低, 这些都是通过盐湖卤水进行提锂的重大优势。目前根据相关调查研究可知, 全球已探明锂资源储量约为 8600 万 t, 分布如图 1 所示。锂资源主要储存在硬岩和盐湖卤水中, 其中“盐湖型”的锂矿储量占比达 70% 以上。我国是锂资源大国, 锂资源丰富、集中程度高, 探明锂资源量约为 510 万 t。因此通过加强对盐湖卤水提锂产业培养与提升, 有着至为重要的作用。因此, 加强对盐湖卤水提锂技术及其应用存在问题额分析, 有着至关重要的现实意义, 也是采取有效措施提高盐湖卤水提锂优化措施的重要保障, 更好地推动我国锂产业的发展。

1 锂资源的现状

当前在卤水矿床以及伟晶岩矿床中含有大量的锂资源, 在国际锂储量中有约 66% 为盐湖卤水锂, 这些年国际上的锂盐工业发展快速, 以往的锂矿石逐步被盐湖卤水所取代, 并变为了生产锂盐的重要原料。国内存在丰富的锂资源, 并重点分布在青藏高原的盐湖内。当前在

柴达木盆地中已知存在的盐湖有 11 个, 主要分布在大柴旦、东台吉乃尔、西台吉乃尔、一里坪以及察尔汗这几个盐湖中, 在西藏主要存在的是碳酸盐型的李子园, 并主要分布在藏东部的班戈一杜佳里湖还有北西部的扎布耶盐湖, 具体含量为 50 万 t 与 837 万 t。其中盐湖存储巨大的锂资源, 且品位高, 所以也有“锂海”之称。当前国内西藏与秦汉盐湖卤水锂的远景储量相当于国际上其他国家已经发现的储量总和, 是国际上重要的锂资源, 同时亦是国内日后锂盐工业主要发展的资源基地。

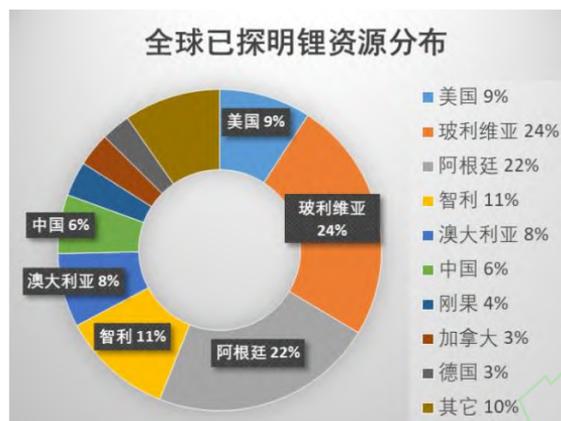


图 1 全球已探明锂资源分布

2 盐湖卤水提锂技术应用及其存在的问题分析

2.1 溶剂萃取技术

在随对盐湖卤水进行提锂工作过程中，通常涉及诸多环节的操作与控制，许多提取工艺都是在不断的试验当中总结得出，因此在进行盐湖卤水提锂过程中，加强对提锂技术手段、方法的应用分析至关重要。其中溶剂萃取技术的应用，主要是通过采用合适的萃取剂，使得其与盐湖卤水中的镁离子发生聚合反应，进而实现对镁的有效分离。在实际生产过程中较为常用从盐湖卤水中的粗氯化铝中对氯化锂进行提取。然后采用除去钙和除去镁的干固体物采用回流的方式进行进一步锂的提取，通常能够实现 95% 以上的提纯度以及实现 70% 以上的产品吸收率，很好地实现了镁锂分离，并且获得较高的提取锂的含量。

在萃取技术实际应用过程中，需结合对我国一些特殊地方的考虑，结合当地特点选择合适的萃取剂进行锂的萃取。例如，对于柴达木地区的资源分布情况在，则应采用磷酸三丁酯作为萃取溶液，将氯化锂从盐湖卤水中提取出来，在实际应用过程中需要借助太阳或者是燃料对卤水进行加温，使卤水发生蒸发之后产生收缩，进而将分离出来的食盐析出，将钾盐和部分硫酸盐进行除硼处理之后加入氯化铁，再与其他溶液混合形成一种萃取混合剂，再经过一系列的沉淀、除杂、焙烧等环节操作之后得到无水氯化锂。采用这种方式对锂进行萃取能够实现 97% 左右的锂萃取率，得到较高含量的锂。但是在萃取过程中涉及较为复杂的工艺程序，并且操作周期较长，涉及使用的设备极易受到环境的腐蚀而发生损坏，进而产生较大的设备成本。

2.2 沉淀析出技术

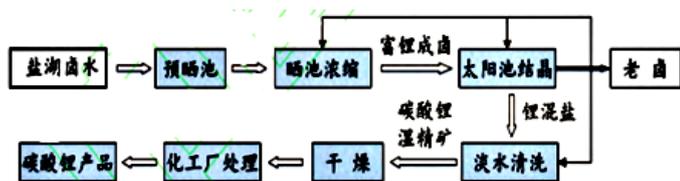


图 2 沉淀析出过程

在盐湖卤水提锂过程汇总沉淀提取方法是一种较为常用的提锂工艺技术，根据主要成分不同，可以分为碳酸钠沉淀技术和氯化盐沉淀技术，在碳酸锂的制取方面有着较为显著的应用成效。沉淀析出技术应用原理主要是在对锂卤水进行蒸发收缩之后，进行酸化脱硼，以及将钙、镁离子分离，然后加入等量的碳酸钠将锂从中积淀、析出。采用碳酸钠沉淀技术主要是将卤水加温到挥发的过程。这一技术的应用主要是要在蒸发池中进行，将卤水加入至蒸发池之后进行加热到一定程度，将锂从卤水中稀释出来。当锂含量达到适当的浓度之后，将石

灰加入其中将镁元素反应析出，然后再加入适量的碳酸钠进行化学反应析出锂（如图 2 所示）。这种方法只适用于镁锂含量比较低的盐湖卤水提锂。若是湖水中的镁锂含量的比值比较大，在对卤水进行浓缩之后就会稀释产生大量氯化镁法，在采用其他化合物进行氯化镁的中和则会消耗大量的锂，进而使得锂的提取数量大大降低。

2.3 离子交换吸附技术

这种方法的应用较为特殊，通常只适用于应用于含量较低的卤水提锂过程。例如，采用硫化聚乙烯从浓缩之后的卤水中进行锂的提出。在实际应用过程中，离子交换吸附技术的应用具备一些较为明显的不足。例如，在对锂离子进行解析过程中，通常会由于缺乏相关材料而导致较差的解析效果。以及在对锂的相关材料提取过程中的应用成本较高，难以实现大规模的生产，也就导致了研究离子交换吸附技术较大的研究成本，并且离子交换的操作相对较为困难，涉及较多材料的应用，以及会产生更高的提取成本。

2.4 煅烧浸取技术

盐湖卤水提锂中煅烧浸取技术的应用主要工艺流程是对饱和的硫酸盐型卤水进行蒸干提取。采用 550℃ ~ 710℃ 的高温对混合盐进行煅烧。在蒸干环节中会生成得到硫酸锂，镁则会生成水氯镁石或其他盐进行结晶析出，将水氯镁石去掉水之后形成氧化镁。利用氧化镁不溶于水，而硫酸锂溶于水的原理，采用淡水寝取的方式实现对氧化镁与硫酸锂的分离。然后分别采用纯碱、石灰乳进行二次除镁，最后采用碳酸钠对锂进行沉淀，获得工业使用的碳酸锂产品（如图 3 所示）。煅烧浸取技术在啊盐湖卤水提锂中的应用会产生大量的氯化氢气，极易对设备产生腐蚀作用，以及会产生环境污染问题，并且会消耗大量的矿源，有着一定的应用局限性。

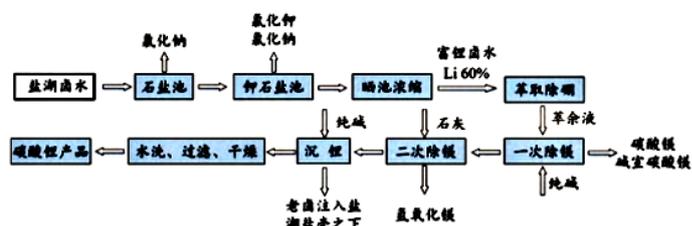


图 3 煅烧浸取过程

2.5 离子交换树脂法

离子交换树脂法的应用主要是借助吸附剂的作用来对锂离子进行吸附析出，然后采用洗脱步骤对锂离子与其他杂质离子进行分离。这一技术应用的关键在于确保吸附剂具备较强的吸附性能，能够实现锂的较高吸附作用，进而能够有效排除卤水其他离子干扰。在树脂内部的微晶是该法的关键是吸附剂的性能，它要求对锂有高的选择吸附性，以便能除去卤水中其他离子的干扰，

树脂内部的微晶是 $\text{LiCl} \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ 。采用含量微小的氯化锂溶液对树脂进行冲洗之后树脂孔内的离子将被洗脱下来,为树脂留下空位,然后在利用有空位的树脂对卤水中的锂离子进行吸附。在空间位阻效应的作用下能够实现锂离子的高选择性吸附,而镁离子几乎不会被吸附,离子交换树脂法在实现对盐湖卤水锂的高度提纯中有着较为重要的应用作用,尤其是在高镁锂比的盐湖提锂中的应用效果最佳。

2.6 其他工艺方法

除了上述较为常见的提锂方法之外,还有液膜分离法、纳滤法、许氏法、电渗析法、碳化法以及盐析法等,不过因为受到地质环境、工艺水平等因素影响而导致其难以得到大范围推广。近年来程波波等学者基于 H_2O , MgCl_2 , LiCl 三元体系相图来配备出与东台吉乃尔盐湖多级盐田滩晒后富锂卤水相似的物质,并研发出使用高温蒸发接近法将富集锂与镁锂相分离的方式,其主要是通过二次蒸发结晶将六水氯化镁分离出来,把控每次水量蒸发量约 10%,就能够将卤水内镁锂质量比从原先的 20:1 降低至 6.3:1,升高其粒含量约 300%,各段锂回收率都在 84% 以上。此项方法操作便捷,水量蒸发小,不用耗费其他原材料,不过还需要在具体实践中开展进一步的检验。许氏法也被称之为泵吸法,主要是根据“蒸发泵原理”以及“原地化学反应池法”的理论研发所得的一类由卤水内提锂的新型方式,其不但适合用在蒸发量远超过降水量的半干旱以及干旱地区,如新疆、西藏、青海以及内蒙古等年日照时间较长、干旱少雨等地域,有着产量高、成本小等优点。陈延成等利用许氏法对青海察尔汗盐湖的高镁含锂老卤进行了室内和野外提锂试验,获得成功,将卤水中 LiCl 含量由 0.7212g/L 富集至 45.18g/L,同时得到大量副产品水氯镁石。碳化法具体是根据水、二氧化碳以及碳酸锂等发生反应获得具有加大溶解度的碳酸氢锂,从而分离开卤水内的锂和其他元素,不过该项方法需要经过较为繁杂的工艺流程,资源消耗量大,且费用比较高昂。

3 盐湖卤水提锂工艺技术应用存在的主要问题

3.1 盐湖卤水中的镁含量较大

在盐湖卤水中在含有大量锂离子的同时,也会存在大量碱金属、碱土金属离子等,并且这些物质在化学性质上都较为相似,因此在进行锂离子提取过程中存在较大困难。而且若是盐湖卤水中镁锂含量比较大则会导致锂离子也会发生相应反应而导致锂离子含量降低。盐湖卤水中镁锂含量比会对提锂效果产生较大影响,加上我国盐湖卤水基本是大量镁锂共存的特点,因此在进行锂提取是需要采用更加先进的提取技术与提取方法。

3.2 存在较多提取锂工艺限制因素

盐湖卤水提锂中,沉淀法的应用要求卤水中的锂离子

质量浓度应在 0.5g/L 以上。然而,在我国特殊的气候条件影响下,大部分盐湖卤水锂离子质量浓度值均达不到这一标准。还有沉淀法的应用要求卤水中钙、镁离子的含量不可以太高,否则会导致锂离子也发生化学反应,进而使得锂离子含量下降,然而实际上国盐湖中钙、镁离子含量普遍偏高,因此,沉淀法及相关技术的应用会受到较大限制。此外,还有在自然条件上也存在一定限制,如在干旱地区,其日照时间较长、年蒸发量也比较高、降雨较少,此时采用沉淀法能够获得较好的锂提取效果。但是我国除了位于西藏地区的盐湖之外,内地的大部分盐湖都无法满足这一条件。这些因素的存在,严重限制了沉淀法在我国盐湖卤水提锂的应用效果。

4 结束语

综述可知,从盐湖卤水中进行锂的提取是一个较为复杂的过程,涉及较为复杂的技术应用以及工艺流程,往往需要工作人员采用多种技术的配合才能获得较好的锂提取效果。但是,在实际应用过程中,不同方法的应用都有着其相应的问题,使得我国盐湖卤水提锂效果受到一定程度的限制。所以必须对盐湖卤水提锂工艺的应用及其存在的问题予以高度重视,并采取有效解决措施,不断进行工艺技术提升,才能实现更高的提锂效益。

参考文献:

- [1] 王增国,王永旺,陈东,刘瑞平.国内外卤水提锂工艺技术现状分析[J].化工管理,2017(16):75-76.
- [2] 杨建元,张春林.高镁锂比盐湖卤水中制取碳酸锂的方法[J].盐湖研究,2015(08).
- [3] 王卫东,曹茜.国内盐湖卤水提取碳酸锂生产工艺及现状[J].盐湖研究,2015(04).
- [4] 葛涛,徐亮,孟金伟,等.盐湖卤水提锂工艺技术研究进展[J].有色金属工程,2021,11(2):8.
- [5] 丁涛,郑绵平,张雪飞,等.盐湖卤水提锂技术及产业化发展[J].科技导报,2020,38(15):8.
- [6] 牛英男,肖波.盐湖卤水提锂工艺技术现状及存在的问题[J].中国化工贸易,2019,11(23):89.
- [7] 马国礼.盐湖卤水提锂工艺技术存在的问题研究[J].中国化工贸易,2017,9(015):101.
- [8] 张荣国,杨顺林,郭丽萍,等.盐湖卤水提锂的研究进展[J].无机盐工业,2005,37(3):4.
- [9] 雷家珩,杨顺林,郭丽萍,等.盐湖卤水提锂的研究进展[J].无机盐技术,2004(3):5.
- [10] 刘向磊,钟辉,唐中杰.盐湖卤水提锂工艺技术现状及存在的问题[J].无机盐工业,2009(6):4.

作者简介:

李军亮(1983-),男,汉族,新疆哈密人,工程师,本科,研究方向:盐湖卤水提锂,钾等方面的研究。