

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22B 3/24 (2006.01)

C22B 26/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02145582.1

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 100343399C

[22] 申请日 2002.12.27 [21] 申请号 02145582.1

[73] 专利权人 中国科学院青海盐湖研究所
地址 810008 青海省西宁市新宁路 18 号

[72] 发明人 马培华 邓小川 李法强 温现民

[56] 参考文献

CN 1270927A 2000.10.25

JP 61247618A 1986.11.4

CN 1335263A 2002.2.13

JP 61171535A 1986.8.2

审查员 王素燕

[74] 专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限公司
代理人 王玉双

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称

二氧化锰法从盐湖卤水中提锂的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种二氧化锰离子筛法从盐湖卤水中提取锂的方法，该方法适用于青海含锂盐湖卤水和盐田浓缩含锂老卤，以及从青海盐湖卤水中制取碳酸锂和氯化锂的生产过程；该方法是针对盐田日晒蒸发得含锂浓缩卤水，用 MnO_2 吸附剂选择吸附 Li^+ ，用盐酸溶液洗脱被吸附的 Li^+ ，洗脱液精制、浓缩，满足制取碳酸锂或氯化锂所需合格的原料。

1、一种二氧化锰离子筛法从盐湖卤水中提取锂的方法，包括下述步骤：

(1)将盐湖卤水送入吸附—解吸装置，进行吸附—解吸：其中所述的吸附—解吸装置内装 MnO_2 吸附剂，由吸附—解吸装置内的吸附剂将盐湖卤水的锂吸附后，再由酸液将锂离子洗脱，使锂离子与其它杂质离子分离；所述的二氧化锰吸附剂由下述步骤制取：a、首先由硫酸锰和硫酸溶液电解制微粒 MnO_2 ，经氢氧化锂溶液浸泡，高温灼烧进行重结晶，制得二氧化锰粉末离子筛；b、将二氧化锰粉末离子筛按重量比为 8：1~15：1 悬浮于丙烯酰胺单体的水溶液中，再加入二乙烯苯、过氧化苯甲酰，其中二氧化锰粉末离子筛与交联剂重量比为 100：1~130：1；二氧化锰粉末离子筛与引发剂的重量比为 10^3 ：1~ 10^5 ：1，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；(2)将洗脱液精制，制取富锂卤水。

2、如权利要求 1 所述的二氧化锰离子筛法从盐湖卤水中提取锂的方法，其特征在于吸附剂颗粒为大孔树脂，颗粒的细度按美国标准筛在 80 目 $<d_p<10$ 目。

3、如权利要求 1 所述的二氧化锰离子筛法从盐湖卤水中提取锂的方法，其特征在于所述的洗脱所用的酸液浓度范围为 0.1~0.5mol/L。

二氧化锰法从盐湖卤水中提锂的方法

技术领域

本发明涉及一种从溶液中提取锂，尤其是从含锂盐湖卤水和盐田浓缩含锂老卤中用二氧化锰离子筛吸附剂吸附提锂的技术。

背景技术

锂离子与大量碱金属、碱土金属共存，要经济地从天然的多元水盐体系高镁锂比盐湖卤水中回收锂，不仅取决于含锂浓度而且取决于含镁、钙离子浓度。由于镁与锂的化学性质很相似，镁锂分离很困难。现在国外已生产的卤水提锂都仅限于含镁浓度较低的卤水，镁锂比值小于 6:1，而青海盐湖卤水镁锂比高达 300:1，不能直接使用低镁锂比值卤水日晒除盐沉淀碳酸锂的简单方法，否则会造成精制卤水时用碱量过大和锂盐损失严重。高镁锂比盐湖卤水提取锂盐首要问题是解决镁锂分离问题。

世界上对高镁锂比值卤水提锂已有不少方法，如盐析法、有机溶剂萃取法、焙烧法、沉淀法等。这几种方法针对高镁锂比盐湖卤水中镁锂分离技术各有特点。磷酸三丁脂萃取法采用浓缩富锂高镁卤水作为生产原料，回收率比较高，但流程长、设备腐蚀严重，生产成本低，无法进一步实现产业化。焙烧法要副产大量盐酸和重质 MgO，其中重质 MgO 面临销售市场狭窄问题，盐酸对设备腐蚀非常严重问题，整个工艺能耗高，仅进行过室内研究工作。沉淀法工艺可行，但流程长，物料周转量大，多次煅烧过滤，操作繁杂，水热分解或焙烧浸取液含锂浓度较低，浓缩时需蒸发水量较大。

发明内容

本发明的目的是为了提供一种二氧化锰法从盐湖卤水中提锂的方法，该方法从天然的多元水盐体系氯化物型高镁锂比含锂盐湖卤水和盐田浓缩含锂老卤，解决卤水镁锂分离难的问题，为制取碳酸锂或氯化锂提供低镁锂比值、合格的富锂卤水。

本发明的目的可通过下述措施实现的：

一种二氧化锰离子筛法从盐湖卤水中提取锂的方法，包括下述步骤：

(1)将盐湖卤水送入吸附—解吸装置，进行吸附—解吸：其中所述的吸附—解吸装置内装 MnO_2 吸附剂，由吸附—解吸装置内的吸附剂将盐湖卤水的锂吸附后，再由酸液将锂离子洗脱，使锂离子与其它杂质离子分离；所述的二氧化锰吸附剂由下述步骤制取：a、首先由硫酸锰和硫酸溶液电解制微粒 MnO_2 ，经氢氧化锂溶液浸泡，高温灼烧进行重结晶，制得二氧化锰粉末离子筛；b、将二氧化锰粉末离子筛按重量比为 8：1~15：1 悬浮于丙烯酰胺单体的水溶液中，再加入二乙烯苯、过氧化苯甲酰，其中二氧化锰粉末离子筛与交联剂重量比为 100：1~130：1；二氧化锰粉末离子筛与引发剂的重量比为 10^3 ：1~ 10^5 ：1，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；(2)将洗脱液精制，制取富锂卤水。

所述的吸附剂颗粒为大孔树脂，颗粒的细度按美国标准筛在 80 目 $<d_p < 10$ 目。

所述的洗脱所用的酸液浓度范围为 0.1~0.5mol/L。

本发明相比现有技术具有如下优点：

1、本发明使用盐湖提钾老卤为原料，不需盐田深度浓缩和提硼，有利于提高锂的利用率。

2、本发明的酸洗液的重复使用提高了洗脱液中锂的浓度，洗脱液分段截取减少了接受液杂质含量，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。

3、本发明用含锂盐湖卤水提钾后老卤做不同规模试验，产品 Li_2CO_3 纯度大于 99%，锂收率大于 80%。证明是一种从盐湖卤水提锂的可行工艺和技术。工艺流程简单合理，操作方便，具有创新性。

具体实施方式

本发明还将结合实施例作进一步详述：

将盐湖卤水或盐田浓缩含锂老卤连续送入吸附—解吸装置，该装置内装颗粒状 MnO_2 吸附剂的圆筒柱体。吸附—解吸以逆流分级接触方式进行，再生后的 MnO_2 吸附剂进行下一次吸附。吸附发生在含锂卤水接触吸附剂过程，锂离子被选择性吸附；解吸发生在洗脱过程，用洗脱剂将锂离子分级逆流洗脱下来，使锂离子与其它杂质离子分离。洗脱液经精制，电渗析浓缩后提供制取碳酸锂或氯化锂所需合格的富锂卤水。

所述的二氧化锰吸附剂由下述步骤制取：

(1)首先由硫酸锰和硫酸溶液电解制微粒 MnO_2 ，经氢氧化锂溶液浸泡，高温灼烧进行重结晶，制得二氧化锰粉末离子筛；

(2)将二氧化锰粉末离子筛按重量比为 11: 1 悬浮于丙烯酰胺单体的水溶液中，再加入二乙烯苯、过氧化苯甲酰，其中二氧化锰粉末离子筛与二乙烯苯重量比为 120: 1；二氧化锰粉末离子筛与过氧化苯甲酰的重量比为 10^4 : 1，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。

其具体实施例如下：

实例一：

晶间卤水含 Li^+ 0.14, Na^+ 17.01, K^+ 18.54, Mg^{2+} 70.19, Cl^- 243.76, SO_4^{2-} , 7.43g/L, 经预处理后调节 pH 约为 7.0, 用 430g MnO_2 离子筛吸附卤水中的 Li^+ , 后用 0.2mol/L HCl 洗脱被吸附的 Li^+ 。接受酸洗液含 H^+ 0.015, Li^+ 1.74, Na^+ 1.59, K^+ 0.29, Mg^{2+} 1.09, Cl^- 14.2, Mn^{2+} 0.26g / L。

实例二：

天然日晒浓缩液含 Li^+ 0.22, Na^+ 2.14, K^+ 0.83, Mg^{2+} 115. 50, Cl^- 337. 33, SO_4^{2-} , 6.27g/ L, 经预处理后调节 pH 约为 7.0, 用 0.2mol/ L HCl 洗脱被吸附的 Li^+ 。接受酸洗液含 H^+ 0.042, Li^+ 1.51, Na^+ 1.20, K^+ 0.44, Mg^{2+} 1.51, Cl^- 14.13, Mn^{2+} 0.14g / L。分别加入 Na_2CO_3 , CaO , NaOH 进行除 Ca、Mg、Mn 等杂质, 精制后酸洗液 Ca、Mg、Mn 总量约为 0.3mmol / L, Li 收率大于 98.0%。

实例三：

同实例二, 精制酸洗液采用电渗析浓缩, 由浓缩前的 1.44 g/L 锂浓缩到含锂 6.28 g / L, 合 LiCl 138.4g / L, Li 收率大于 97.2%。