



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116281908 B

(45) 授权公告日 2025.01.24

(21) 申请号 202310343493.8

B01D 61/42 (2006.01)

(22) 申请日 2023.03.31

B01D 15/10 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

G01B 35/10 (2006.01)

申请公布号 CN 116281908 A

C01F 7/785 (2022.01)

(43) 申请公布日 2023.06.23

(56) 对比文件

(73) 专利权人 中国科学院青海盐湖研究所

CN 101638225 A, 2010.02.03

地址 810000 青海省西宁市新宁路18号

CN 112299451 A, 2021.02.02

(72) 发明人 王怀有 王敏 权朝明 吕肖斐

李志录

审查员 张聪

(74) 专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务

所(特殊普通合伙) 32256

专利代理师 王茹

(51) Int. Cl.

C01B 25/30 (2006.01)

B01D 61/00 (2006.01)

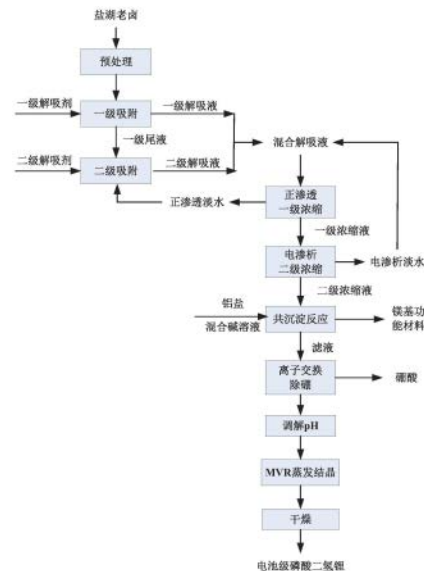
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

一种多级吸附提锂制备磷酸二氢锂和镁基功能材料的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种多级吸附提锂制备磷酸二氢锂和镁基功能材料的方法。所述方法包括：将盐湖卤水依次进行一级吸附-解吸、二级吸附-解吸处理，获得混合解吸液；对所述混合解吸液进行正渗透一级浓缩、电渗析二级浓缩处理，获得二级浓缩液；其中，所述二级浓缩液中的锂离子含量为8.0~20.0g/L，镁锂比值为0.01~0.8；将所述二级浓缩液与铝盐、碱溶液混合进行共沉淀反应和除硼处理，制得镁基功能材料、硼酸和除硼富锂溶液；以及，调节所述除硼富锂溶液的pH值，之后进行MVR蒸发结晶，制得电池级磷酸二氢锂。本发明提供的方法实现了磷酸二氢锂和镁基功能材料的联产，同时实现了盐湖资源的综合、绿色、高效、高值开发利用。



CN 116281908 B

1. 一种多级吸附提锂制备磷酸二氢锂和镁基功能材料的方法,其特征在于包括:
将盐湖卤水依次进行一级吸附-解吸、二级吸附-解吸处理,获得混合解吸液;
对所述混合解吸液进行正渗透一级浓缩、电渗析二级浓缩处理,获得二级浓缩液;其中,所述二级浓缩液中的锂离子含量为8.0~20.0g/L,镁锂比值为0.01~0.8;
将所述二级浓缩液与铝盐、碱溶液混合进行共沉淀反应和除硼处理,制得镁基功能材料、硼酸和除硼富锂溶液;
以及,采用磷酸调节所述除硼富锂溶液的pH值,之后进行MVR蒸发结晶,制得电池级磷酸二氢锂。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于具体包括:采用磷酸调节所述除硼富锂溶液的pH值为0.5~4,之后将所获溶液置于MVR系统进行蒸发浓缩结晶,然后经干燥处理,制得电池级磷酸二氢锂;
其中,所述蒸发浓缩结晶的过程采用真空或在惰性气体保护下进行;所述蒸发浓缩结晶的温度为70~120°C;所述干燥处理选自闪蒸干燥和/或盘式干燥;所述干燥处理的温度为90~130°C。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述电池级磷酸二氢锂的纯度在99.5%以上。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于具体包括:
将盐湖卤水置于一级吸附系统进行一级吸附处理,之后水洗饱和吸附柱,然后采用一级解吸剂对饱和吸附柱进行一级解吸处理,获得一级解吸液和一级尾液;其中,所述一级吸附系统为填装有钛系或锰系吸附剂的吸附系统;所述一级尾液中锂离子的浓度为0.2~0.4g/L;
调节所述一级尾液的pH值为3~6并置于二级吸附系统进行二级吸附处理,之后水洗饱和吸附柱,然后采用二级解吸剂对饱和吸附柱进行二级解吸处理,获得二级解吸液和二级尾液;其中,所述二级吸附系统为填装有铝系吸附剂的吸附系统;所述二级尾液中锂离子的浓度小于20ppm;
以及,将所述一级解吸液与二级解吸液混合,获得所述混合解吸液;
其中,所述混合解吸液包括一级解吸液及二级解吸液,所述盐湖卤水为提钾后的卤水,所述提钾后的卤水中的镁锂比值为5~500,锂离子浓度为0.5~10g/L;所述混合解吸液中的锂离子浓度为0.4~1.5g/L,镁锂比值为0.1~0.4;所述混合解吸液中一级解吸液与二级解吸液的体积比为1:1~5:1。
5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:所述一级吸附处理时采用的是3~10根多柱吸附;所述一级解吸处理采用的是2~5根多柱解吸;所述一级解吸剂选自盐酸和/或硫酸;所述一级解吸剂的浓度为0.05~2.0mol/L。
6. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:所述二级吸附处理时采用的是2~5根多柱吸附;所述二级解吸处理采用的是1~3根多柱解吸;所述二级解吸剂选自水;所述二级解吸处理的温度为35~70°C。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于具体包括:将所述混合解吸液置于正渗透系统进行一级浓缩处理,获得一级浓缩液和正渗透淡水;其中,所述一级浓缩液中锂离子的浓度为1.5~3.0g/L;所述正渗透系统中采用的正渗透汲取液选自饱和氯化镁溶液或饱和氯化

钠溶液;所述正渗透淡水中锂离子的浓度为0.005~0.10g/L;所述混合解吸液与一级浓缩液的体积比为2.0:1~4:1;所述正渗透系统中采用的正渗透膜选自CTA膜和/或TFC膜。

8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于具体包括:将正渗透一级浓缩处理所获一级浓缩液置于电渗析系统进行二级浓缩处理,获得二级浓缩液和电渗析淡水;其中,所述二级浓缩液中的锂离子含量为14.0~18.0g/L;所述电渗析淡水中锂离子的含量为0.1~1.5g/L。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于:所述电渗析淡水中锂离子的含量为0.4~1.0 g/L。

10. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于具体包括:

将铝盐加入所述二级浓缩液混合形成混合盐溶液,再加入混合碱溶液并于pH为8~13、搅拌速率为50~200rpm、温度为25~70°C的条件下进行共沉淀反应,之后进行陈化、分离、洗涤、干燥,获得镁基功能材料和除镁富锂溶液;所述除镁富锂溶液中镁离子的含量在10ppm以下;

以及,将所述除镁富锂溶液通入装有硼特效树脂的离子交换柱,获得除硼富锂溶液和硼饱和吸附柱;其中,所述除硼富锂溶液中硼的含量在5ppm以下;所述硼饱和吸附柱进行酸解吸、蒸发结晶获得硼酸。

11. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于:所述混合盐溶液中 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 的摩尔比为2~4:1;所述铝盐选自硝酸铝、硫酸铝、氯化铝中的任意一种或两种以上的组合;所述混合碱溶液为碳酸钠与氢氧化钠的混合碱溶液;所述混合盐溶液与碱溶液的体积相同。

12. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于:所述硼特效树脂选自LSC-800、D403、D564、XSC-700中任意一种或两种以上的组合。

13. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于还包括:先对所述盐湖卤水进行预处理,至少用于除去泥沙或有机物;其中,所述预处理后所获溶液的浊度小于3NTU;采用超滤、陶瓷过滤、聚瓷膜过滤中的任意一种方式进行所述预处理。

一种多级吸附提锂制备磷酸二氢锂和镁基功能材料的方法

技术领域

[0001] 本发明属于盐湖资源综合利用技术领域,涉及一种多级吸附提锂制备磷酸二氢锂和镁基功能材料的方法。

背景技术

[0002] 锂(Li)是自然界最轻的金属元素,银白色,具有高比热、高电导率和化学活性强等独特的物理化学特性,有着广泛的用途,近年来随着新能源汽车的迅速发展,锂电池及锂动力电池需求日益增大,从而对锂需求也急剧增加。自然界中,锂资源主要赋存于固体矿石和液体卤水中。卤水锂资源在世界锂资源开发中的重要地位已确立了近40年,它在应用及提取锂化合物方面已引起锂资源开发行业的重视。目前从盐湖卤水中提锂工艺技术主要有沉淀法、溶剂萃取法、吸附法、煅烧法、电渗析法、纳滤法及太阳池法。吸附法从环境和经济角度考虑比其他方法有较大的优势,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,从而达到锂离子与其它杂质离子分离的目的。但是,现有采用吸附法提取盐湖中的锂的工艺多为单级多柱吸附,吸附后解吸液中的镁锂比高,后续工序需要纳滤技术进行二次镁锂分离进一步降低镁锂比,工艺复杂,成本高,且解吸中的锂浓度小于500mg/L,后续需要多次浓缩后才能进行锂盐制备,浓缩倍数大,能耗高,成本高,二次除镁后含锂溶液采用反渗透进行一级浓缩,能耗高;同时现有磷酸二氢锂的生产方法多采用碳酸锂、氢氧化锂或碳酸锂锂母液为原料,加磷酸锂等制备而成,成本高、能耗高、工艺复杂。因此,从盐湖资源的综合、绿色、高效、高值开发出发,解决现有技术工艺复杂,成本高等问题是迫切需要的。其中,专利CN201410813788.8中公开了一种电池级磷酸二氢锂的制备方法,将磷酸和乙醇混匀,随后缓慢加入电池级碳酸锂发生复分解反应,结晶析出磷酸二氢锂沉淀;复分解反应完全后过滤并保留滤渣,对滤渣进行洗涤、干燥之后得到电池级磷酸二氢锂;专利CN200810044349.X中利用磷酸与氢氧化锂复分解反应、蒸发浓缩、冷却结晶、固液分离、干燥包装制备电池级磷酸二氢锂。专利CN201110190405.2中公开了一种利用高纯碳酸锂沉锂母液制备电池级磷酸二氢锂的方法,包括以下步骤:利用磷酸和磷酸盐对碳酸锂沉锂母液进行初步提锂和深度提锂,得到磷酸锂和磷酸二氢锂溶液,再经过浓缩蒸发、冷却结晶、离心分离、饱和洗涤、烘干、气流粉碎与包装,得到电池级磷酸二氢锂。专利CN200910237019.7中公开了一种电池级磷酸二氢锂的制备方法,其工艺步骤为:(1)工业级单水氢氧化锂的提纯;(2)酸碱中和反应;(3)产品喷雾干燥;(4)产品的深度除水;得到纯度大于99.5%,粒径 $D_{50}=3-15$ 微米的电池级磷酸二氢锂产品。但以上专利采用碳酸锂和氢氧化锂为原料制备磷酸二氢锂,成本高,酸碱用量大,工艺复杂。

发明内容

[0003] 本发明的主要目的在于提供一种多级吸附提锂制备磷酸二氢锂和镁基功能材料的方法,以克服现有技术的不足。

[0004] 为实现前述发明目的,本发明采用的技术方案包括:

[0005] 本发明实施例提供了一种多级吸附提锂制备磷酸二氢锂和镁基功能材料的方法，其包括：

[0006] 将盐湖卤水依次进行一级吸附-解吸、二级吸附-解吸处理，获得混合解吸液；

[0007] 对所述混合解吸液进行正渗透一级浓缩、电渗析二级浓缩处理，获得二级浓缩液；其中，所述二级浓缩液中的锂离子含量为8.0~20.0g/L，镁锂比值为0.01~0.8；

[0008] 将所述二级浓缩液与铝盐、碱溶液混合进行共沉淀反应和除硼处理，制得镁基功能材料、硼酸和除硼富锂溶液；

[0009] 以及，调节所述除硼富锂溶液的pH值，之后进行MVR蒸发结晶，制得电池级磷酸二氢锂。

[0010] 与现有技术相比，本发明的有益效果在于：本发明开发了钛系、锰系和铝系吸附剂耦合多级多柱吸附工艺，不仅降低了解吸液中的镁锂比，同时提高了解吸液中锂的浓度，解吸液无需再次镁锂分离，直接采用正渗透进行一级浓缩，缩短了工艺流程，降低了能耗，降低了成本，提高了盐湖锂资源回收率；同时本发明综合考虑了盐湖锂、镁、硼资源的协同提取，一步法制备电池级磷酸二氢锂的同时联产镁基功能材料和硼酸，实现了盐湖资源的综合、绿色、高效、高值开发利用，降低了生产成本。

附图说明

[0011] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明中记载的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0012] 图1是本发明一典型实施方案中多级吸附提锂制备磷酸二氢锂和镁基功能材料的流程示意图。

具体实施方式

[0013] 鉴于现有技术的缺陷，本案发明人经长期研究和大量实践，得以提出本发明的技术方案，其主要是开发了钛系、锰系和铝系吸附剂耦合多级多柱吸附工艺，采用多级多柱吸附-正渗透-共沉淀除镁-离子交换法除硼-MVR蒸发结晶技术分离镁锂、对锂进行浓缩富及制备电池级磷酸二氢锂联产镁基功能材料和硼酸，不仅降低了解吸液中的镁锂比，同时提高了解吸液中锂的浓度，解吸液无需再次镁锂分离，直接采用正渗透进行一级浓缩，缩短了工艺流程，综合考虑了盐湖锂、镁、硼资源的协同提取，一步法制备电池级磷酸二氢锂的同时联产镁基功能材料和硼酸，实现了盐湖资源的综合、绿色、高效、高值开发利用，降低了生产成本。

[0014] 下面将对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0015] 具体的，作为本发明技术方案的一个方面，其所涉及的一种多级吸附提锂制备磷酸二氢锂和镁基功能材料的方法包括：

[0016] 将盐湖卤水依次进行一级吸附-解吸、二级吸附-解吸处理，获得混合解吸液；

[0017] 对所述混合解吸液进行正渗透一级浓缩、电渗析二级浓缩处理,获得二级浓缩液;其中,所述二级浓缩液中的锂离子含量为8.0~20.0g/L,镁锂比值为0.01~0.8;

[0018] 将所述二级浓缩液与铝盐、碱溶液混合进行共沉淀反应和除硼处理,制得镁基功能材料、硼酸和除硼富锂溶液;

[0019] 以及,调节所述除硼富锂溶液的pH值,之后进行MVR蒸发结晶,制得电池级磷酸二氢锂。

[0020] 在一些优选实施方案中,本发明中多级吸附提锂制备磷酸二氢锂和镁基功能材料的流程示意图如图1所示。

[0021] 具体地,所述多级吸附提锂制备磷酸二氢锂和镁基功能材料的方法包括:

[0022] (1) 多级多柱耦合吸附进行锂的提取

[0023] 盐湖卤水经预处理除去泥沙,有机物等杂质后,进入一级吸附系统进行吸附,吸附后水洗饱和吸附柱,一次吸附水洗液返回一级吸附回收锂,水洗后采用一次解吸剂对饱和钛系吸附柱进行解吸获得一次解吸液,解吸后吸附柱水洗后进入下一循环,解吸后一次水洗液用于水洗饱和吸附柱,吸附后尾液经调节pH后进入二级吸附系统进行二次吸附,吸附尾液排至盐田,二次吸附后水洗饱和的铝系吸附柱、水洗后采用二次解吸剂进行解吸,获得二次解吸液,二次解吸液与一次解吸液混合后获得混合解吸液进入下一工序。

[0024] (2) 正渗透进行一级浓缩

[0025] 上述得到的混合解吸液进入正渗透系统进行一级浓缩,获得一级浓缩液和正渗透淡水,分别进入下一阶段工序和返回用于一次和二次吸附洗水。

[0026] (3) 电渗析进行二级浓缩

[0027] 上一步骤得到的一级浓缩液进入电渗析系统进行二级浓缩,获得二级浓缩富锂溶液和ED淡水(电渗析淡水),二级浓缩液进入下一阶段工序,ED淡水则与混合解吸液进行共混,通过正渗透系统实现残余锂的回收和淡水的回用。

[0028] 其中,本申请采用电渗析浓缩后锂浓度更高,可高达20g/L,磷酸二氢锂必需对锂溶液不断浓缩富集直至饱和析出,继续采用MVR进行蒸发浓缩,如果一级浓缩后直接采用MVR浓缩,能耗很高,成本会很高。

[0029] (4) 深度除镁制备镁基功能材料

[0030] 向二级浓缩富锂溶液中加入一定配比的可溶性铝盐配成混合盐溶液,碳酸钠和氢氧化钠混合碱溶液在一定条件下进行共沉淀反应;共沉淀反应成核后固液分离,得到滤饼和滤液;固液分离后滤饼经洗涤、干燥后获得白色固体MgAl-LDH产品;滤液用于下一工序离子交换法除硼。

[0031] 其中,本申请中的镁基功能材料是具有层状结构的双金属氢氧化物,金属元素在层板上交替排布,层间可以插入阴离子,形成了一大类重要的层状功能材料,在高分散催化、选择性吸附、功能助剂(阻燃剂、紫外阻隔剂、热稳定剂等)、生物医药等领域有广泛应用。

[0032] (5) 离子交换法除硼

[0033] 将上述滤液通过装有硼特效树脂的离子交换柱,使硼在装有硼特效树脂的离子交换柱中富集,使流出液中硼含量在5ppm以下,获得除硼富锂溶液用于下一工序电池磷酸二氢锂的制备,硼饱和吸附柱用于硼酸生产。

[0034] (6) 电池级磷酸二氢锂制备

[0035] 调节除硼富锂溶液的pH值,将调节pH后的溶液于MVR系统内进行蒸发浓缩结晶,干燥结晶产物获得电池级磷酸二氢锂产品。

[0036] 在一些优选实施方案中,所述方法具体包括:采用盐酸调节所述除硼富锂溶液的pH值为0.5~4,之后将所获溶液置于MVR系统进行蒸发浓缩结晶,然后经干燥处理,制得电池级磷酸二氢锂。

[0037] 进一步地,所述蒸发浓缩结晶的过程采用真空或在惰性气体保护下进行。

[0038] 进一步地,所述蒸发浓缩结晶的温度为70~120°C。

[0039] 进一步地,所述干燥处理包括闪蒸干燥和/或盘式干燥。

[0040] 进一步地,所述干燥处理的温度为90~130°C。

[0041] 在一些优选实施方案中,所述电池级磷酸二氢锂的纯度在99.5%以上。

[0042] 在一些优选实施方案中,所述方法具体包括:

[0043] 将盐湖卤水置于一级吸附系统进行一级吸附处理,之后水洗饱和吸附柱,然后采用一级解吸剂对饱和吸附柱进行一级解吸处理,获得一级解吸液和一级尾液;其中,所述一级吸附系统为填装有钛系或锰系吸附剂的吸附系统;所述一级尾液中锂离子的浓度为0.2~0.4g/L;

[0044] 调节所述一级尾液的pH值为3~6并置于二级吸附系统进行二级吸附处理,之后水洗饱和吸附柱,然后采用二级解吸剂对饱和吸附柱进行二级解吸处理,获得二级解吸液和二级尾液;其中,所述二级吸附系统为填装有铝系吸附剂的吸附系统;所述二级尾液中锂离子的浓度小于20ppm;

[0045] 以及,将所述一级解吸液与二级解吸液混合,获得所述混合解吸液;

[0046] 其中,所述混合解吸液包括一级解吸液及二级解吸液,所述盐湖卤水提钾后的卤水,所述提钾后的卤水中的镁锂比值为5~500,锂离子浓度为0.5~10g/L;所述混合解吸液中的锂离子浓度为0.4~1.5g/L,镁锂比值为0.1~0.4;所述混合解吸液中一级解吸液与二级解吸液的体积比为1:1~5:1。

[0047] 进一步地,所述一级吸附处理时采用的是3~10根多柱吸附。

[0048] 进一步地,所述一级解吸处理采用的是2~5根多柱解吸。

[0049] 进一步地,所述一级解吸剂包括盐酸和/或硫酸。

[0050] 进一步地,所述一级解吸剂的浓度为0.05~2.0mol/L。

[0051] 进一步地,所述二级吸附处理时采用的是2~5根多柱吸附。

[0052] 进一步地,所述二级解吸处理采用的是1~3根多柱解吸。

[0053] 进一步地,所述二级解吸剂包括水。

[0054] 进一步地,所述二级解吸处理的温度为35~70°C。

[0055] 在一些优选实施方案中,所述方法具体包括:将所述混合解吸液置于正渗透系统进行一级浓缩处理,获得一级浓缩液和正渗透淡水;其中,所述一级浓缩液中锂离子的浓度为1.5~3.0g/L;所述正渗透系统中采用的正渗透汲取液包括饱和氯化镁溶液或饱和氯化钠溶液;所述正渗透淡水中锂离子的浓度为0.005~0.10g/L;所述混合解吸液与一级浓缩液的体积比为2.0:1~4:1;所述正渗透系统中采用的正渗透膜包括CTA膜和/或TFC膜,且不限于此。

[0056] 在一些优选实施方案中,所述方法具体包括:将正渗透一级浓缩处理所获一级浓缩液置于电渗析系统进行二级浓缩处理,获得二级浓缩液和电渗析淡水;其中,所述二级浓缩液中的锂离子含量为14.0~18.0g/L;所述电渗析淡水中锂离子的含量为0.1~1.5g/L。

[0057] 进一步地,所述电渗析淡水中锂离子的含量为0.4~1.0g/L。

[0058] 在一些优选实施方案中,所述方法具体包括:

[0059] 将铝盐加入所述二级浓缩液混合形成混合盐溶液,再加入混合碱溶液并于pH为8~13、搅拌速率为50~200rpm、温度为25~70°C的条件下进行共沉淀反应,之后进行陈化、分离、洗涤、干燥,获得镁基功能材料和除镁富锂溶液;所述除镁富锂溶液中镁离子的含量在10ppm以下;

[0060] 以及,将所述除镁富锂溶液通入装有硼特效树脂的离子交换柱,获得除硼富锂溶液和硼饱和吸附柱;其中,所述除硼富锂溶液中硼的含量在5ppm以下;所述硼饱和吸附柱进行酸解吸、蒸发结晶获得硼酸。

[0061] 进一步地,所述混合盐溶液中 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 的摩尔比为2~4:1。

[0062] 进一步地,所述铝盐包括硝酸铝、硫酸铝、氯化铝中的任意一种或两种以上的组合,且不限于此。

[0063] 进一步地,所述混合碱溶液为碳酸钠与氢氧化钠的混合碱溶液;所述混合盐溶液与碱溶液的体积相同。

[0064] 进一步地,所述硼特效树脂包括LSC-800、D403、D564、XSC-700中任意一种或两种以上的组合。

[0065] 在一些优选实施方案中,所述方法还包括:先对所述盐湖卤水进行预处理,至少用于除去泥沙或有机物;其中,所述预处理后所获溶液的浊度小于3NTU。

[0066] 进一步地,采用超滤、陶瓷过滤、聚瓷膜过滤中的任意一种方式进行所述预处理。

[0067] 在一些更为具体的实施方案中,所述多级吸附提锂制备磷酸二氢锂和镁基功能材料的方法包括:

[0068] (1) 多级多柱耦合吸附进行锂的提取

[0069] 将盐湖卤水经预处理除去泥沙,有机物等杂质后,进入一级吸附系统进行吸附,吸附后水洗饱和吸附柱,一次吸附水洗液返回一级吸附回收锂,水洗后采用一次解吸剂对饱和钛系或锰系吸附柱进行解吸获得一次解吸液,解吸吸附柱水洗后进入下一循环,解吸后一次水洗液用于一次解吸剂配制,吸附后尾液经调节pH后进入二级吸附系统进行二次吸附,吸附尾液排至盐田,二次吸附后水洗饱和的铝系吸附柱、水洗后采用二次解吸剂进行解吸,获得二次解吸液,二次解吸液与一次解吸液混合后获得混合解吸液进入下一工序。所述盐湖卤水为提钾后的卤水,镁锂比为5~500,锂浓度为0.5~10/L;所述预处理为超滤、陶瓷过滤或聚瓷膜过滤中的一种,预处理后卤水中的浊度小于3NTU;所述一次吸附系统为填装有钛系或锰系吸附剂的吸附系统,吸附柱进行锂的一级吸附为2~10根多柱吸附,一次解吸柱为2~5柱多柱解吸;一次解吸剂为盐酸或硫酸,盐酸或硫酸的浓度为0.05~2.0mol/L;所述吸附后尾液调节pH至3~6进入二级吸附系统,一次吸附尾液中锂的浓度为0.2~0.4g/L;所述二次次吸附系统为填装有铝系吸附剂的吸附系统,吸附柱进行锂的二级吸附为2~5根多柱吸附,二次解吸柱为1~3柱多柱解吸;二次解吸剂为含纯水,二次解吸温度为35~70°C;所述一次解吸液与二次解吸液混合体积比为1:1~5:1,解吸液中的锂浓度为0.4~

1.5g/L,解吸液中的镁锂比为0.1~0.4;所述二次吸附尾液锂浓度小于20ppm。

[0070] (2) 正渗透进行一级浓缩

[0071] 上述得到的混合解吸液进入正渗透系统进行一级浓缩,获得一级浓缩液和正渗透淡水,分别进入下一阶段工序和返回用于一次和二次吸附洗水,所述正渗透一级浓缩液中锂浓度为1.5~3.0g/L,正渗透汲取液为盐湖氯化镁或氯化钠配制的饱和氯化镁或饱和氯化钠溶液,正渗透淡水返回二次吸附系统用于二次洗水,正渗透淡水中锂离子含量为0.005~0.10g/L,浓缩体积比(混合解吸液溶液体积/一级浓缩液)为2.0:1~4:1,正渗透膜为CTA膜或TFC膜的一种或两种。

[0072] (3) 电渗析进行二级浓缩

[0073] 上一步骤得到的一级浓缩液进入电渗析系统进行二级浓缩,获得二级浓缩富锂溶液和ED淡水,二级浓缩液进入下一阶段工序,ED淡水则与混合解吸液进行共混,通过正渗透系统实现残余锂的回收和淡水的回用。其中,二级浓缩液中的锂离子含量8.0~20.0g/L、优选的为14.0~18.0g/L;镁锂比0.01~0.8控制ED淡水中锂离子含量为0.1~1.5,优选的为0.4~1.0g/L。

[0074] (4) 深度除镁制备镁基功能材料

[0075] 向二级浓缩富锂溶液中加入一定配比的可溶性铝盐配成混合盐溶液,向碳酸钠和氢氧化钠混合碱溶液在一定pH、温度、流速条件下滴加混合盐溶液进行共沉淀反应;共沉淀反应成核后,在搅拌和一定温度下进行陈化后固液分离,得到滤饼和滤液;固液分离后滤饼经洗涤、干燥后获得白色固体MgAl-LDH产品;除镁富锂溶液中镁离子的含量不超过10ppm,除镁富锂溶液用于下一工序离子交换树脂除硼。所述的混合盐溶液为富锂溶液中加入一定的可溶性铝盐配成溶液,其中 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 的摩尔摩尔比为2~4,所述的铝盐为硝酸铝、硫酸铝、氯化铝中的一种;混合碱溶液的体积和混合盐溶液的体积相同,反应为恒定pH法,保持pH为8~13,反应温度为25°C~70°C。

[0076] (5) 离子交换法除硼

[0077] 将上述滤液通过装有硼特效树脂的离子交换柱,使硼在装有硼特效树脂的离子交换柱中富集,使流出液中硼含量在5ppm以下,获得除硼富锂溶液用于下一工序电池磷酸二氢锂的制备,所述硼特效树脂为LSC-800、D403、D564或XSC-700中的一种,硼饱和吸附柱用于硼酸生产。

[0078] (6) 电池级磷酸二氢锂的制备

[0079] 调节除硼富锂溶液的pH值,所述pH为0.5-4,将调节pH后的溶液于MVR系统内进行蒸发浓缩结晶,蒸发过程为真空蒸发或在惰性气体保护下蒸发,蒸发温度为70°C~120°C,经过蒸发浓缩结晶固液分离,结晶产物采用闪蒸干燥或盘式干燥,从而获得电池级磷酸二氢锂产品,干燥温度为90-130°C,磷酸二氢锂产品主含量大于99.5%。

[0080] 本发明针对以上现有技术缺点,开发了钛系、锰系和铝系吸附剂耦合多级多柱吸附工艺,不仅降低了解吸液中的镁锂比,同时提高了解吸液中锂的浓度,解吸液无需再次镁锂分离,直接采用正渗透进行一级浓缩,缩短了工艺流程,降低了能耗,降低了成本,提高了盐湖锂资源回收率。

[0081] 本发明综合考虑了盐湖锂、镁、硼资源的协同提取,一步法制备电池级磷酸二氢锂的同时联产镁基功能材料和硼酸,实现了盐湖资源的综合、绿色、高效、高值开发利用,降低

了生产成本;同时本发明采用多级多柱吸附-正渗透-共沉淀除镁-离子交换法除硼-MVR蒸发结晶技术分离镁锂、对锂进行浓缩富集及制备电池级磷酸二氢锂联产镁基功能材料和硼酸未见报道。

[0082] 下面结合若干优选实施例及附图对本发明的技术方案做进一步详细说明,本实施例在以发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0083] 下面所用的实施例中采用的实验材料,如无特殊说明,均可由常规的生化试剂公司购买得到。

[0084] 实施例1

[0085] 本实施例采用的盐湖卤水为青海某硫酸盐型盐湖老卤,其中 Li^+ 浓度为1.5g/L,镁锂比为100。

[0086] 来自青海某硫酸盐型盐湖老卤经超滤将浊度降低至3以下后进入装有钛系吸附剂的一级吸附系统,经3柱串联吸附后对饱和吸附柱进行水洗,水洗后采用0.1mol/L的盐酸对饱和锂饱和吸附柱进行2柱解吸,获得一次解吸液;将锂浓度0.2g/L的一次吸附尾液的pH调至4后进入装有铝系吸附剂的二级吸附系统,经2柱吸附后二级吸附尾液锂浓度降低至20ppm以下排至盐田;对二级吸附饱和的铝系吸附柱进行水洗后在35°C条件下采用纯水进行1柱解吸获得二次解吸液,将一次解吸液和二次解吸液按1:1进行混合获得混合解吸液,混合解吸液中锂浓度为0.7g/L,镁锂比为0.1。混合解吸液进入正渗透一级浓缩系统,正渗透汲取液为盐湖氯化钠配制的饱和溶液,混合解吸液经CTA膜正渗透将锂浓度浓缩至1.5g/L获得一级浓缩液,淡水中锂浓度控制在0.005g/L,浓缩比为2:1;一级浓缩液进入电渗析二级浓缩系统,二级浓缩液锂浓度为12g/L,镁锂比为0.1,电渗析淡水锂浓度为0.1g/L;二级浓缩富锂溶液采用反应-分离技术进行深度除镁制备镁基功能材料,向二级浓缩富锂溶液中加入六水三氯化铝配置 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 的摩尔摩尔比为2混合盐溶液,之后配置氢氧化钠和碳酸钠混合碱溶液,将混合盐溶液以一定的速度滴加到混合碱溶液中共沉淀反应,反应pH为8,反应温度为25°C,反应完全后料,陈化、过滤获得MgAl-LDH产品;滤液经装有LSC-800硼特效吸附树脂的吸附柱将滤液中的硼降低至5ppm以下获得富锂除硼溶液,硼饱和吸附柱用于硼酸副产品制备;富锂除硼溶液一定条件下制备电池级磷酸二氢锂,调节除硼富锂溶液的pH为0.5后于MVR系统内在真空蒸发条件下蒸发,蒸发温度为70°C,固液分离后固体经90°C闪蒸干燥后获得电池级磷酸二氢锂产品,磷酸二氢锂产品主含量大于99.5%。

[0087] 实施例2

[0088] 本实施例采用的盐湖卤水为青海某硫酸盐型盐湖老卤,其中 Li^+ 浓度为4g/L,镁锂比为12。

[0089] 来自青海某硫酸盐型盐湖老卤经陶瓷膜将浊度降低至3以下后进入装有锰系吸附剂的一级吸附系统,经10柱串联吸附后对饱和吸附柱进行水洗,水洗后采用1mol/L的硫酸对饱和锂饱和吸附柱进行5柱解吸,获得一次解吸液;将锂浓度0.4g/L的一次吸附尾液的pH调至5后进入装有铝系吸附剂的二级吸附系统,经5柱吸附后二级吸附尾液锂浓度降低至20ppm以下排至盐田;对二级吸附饱和的铝系吸附柱进行水洗后在45°C条件下采用纯水进行2柱解吸获得二次解吸液,将一次解吸液和二次解吸液按2:1进行混合获得混合解吸液,混合解吸液中锂浓度为1.3g/L,镁锂比为0.4。混合解吸液进入正渗透一级浓缩系统,正渗

透汲取液为盐湖氯化镁配制的饱和溶液,混合解吸液经TFC膜正渗透将锂浓度浓缩至3g/L获得一级浓缩液,淡水中锂浓度控制在0.1g/L,浓缩比为4:1;一级浓缩液进入电渗析二级浓缩系统,二级浓缩液锂浓度为20g/L,镁锂比为0.5,电渗析淡水锂浓度为0.5g/L;二级浓缩富锂溶液采用反应-分离技术进行深度除镁制备镁基功能材料,向二级浓缩富锂溶液中加入六水三氯化铝配置 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 的摩尔摩尔比为3混合盐溶液,之后配置氢氧化钠和碳酸钠混合碱溶液,将混合盐溶液以一定的速度滴加到混合碱溶液中共沉淀反应,反应pH为13,反应温度为70°C,反应完全后料,陈化、过滤获得MgAl-LDH产品;滤液经装有D403硼特效吸附树脂的吸附柱将滤液中的硼降低至2ppm以下获得富锂除硼溶液,硼饱和吸附柱用于硼酸副产品制备;富锂除硼溶液一定条件下制备电池级磷酸二氢锂,调节除硼富锂溶液的pH为4后于MVR系统内在惰性气体保护条件下蒸发,蒸发温度为120°C,固液分离后固体经120°C盘式干燥后获得电池级磷酸二氢锂产品,磷酸二氢锂产品主含量大于99.5%。

[0090] 实施例3

[0091] 本实施例采用的盐湖卤水为青海某硫酸盐型盐湖老卤,其中 Li^+ 浓度为2g/L,镁锂比为60。

[0092] 来自青海某硫酸盐型盐湖老卤经超滤将浊度降低至1以下后进入装有钛系吸附剂的一级吸附系统,经5柱串联吸附后对饱和吸附柱进行水洗,水洗后采用0.5mol/L的盐酸对饱和锂饱和和吸附柱进行4柱解吸,获得一次解吸液;将锂浓度0.3g/L的一次吸附尾液的pH调至4.4后进入装有铝系吸附剂的二级吸附系统,经4柱吸附后二级吸附尾液锂浓度降低至20ppm以下排至盐田;对二级吸附饱和的铝系吸附柱进行水洗后在55°C条件下采用纯水进行3柱解吸获得二次解吸液,将一次解吸液和二次解吸液按3:1进行混合获得混合解吸液,混合解吸液中锂浓度为1.0g/L,镁锂比为0.2。混合解吸液进入正渗透一级浓缩系统,正渗透汲取液为盐湖氯化钠配制的饱和溶液,混合解吸液经CTA膜正渗透将锂浓度浓缩至2.0g/L获得一级浓缩液,淡水中锂浓度控制在0.02g/L,浓缩比为3:1;一级浓缩液进入电渗析二级浓缩系统,二级浓缩液锂浓度为15g/L,镁锂比为0.2,电渗析淡水锂浓度为0.4g/L;二级浓缩富锂溶液采用反应-分离技术进行深度除镁制备镁基功能材料,向二级浓缩富锂溶液中加入六水三氯化铝配置 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 的摩尔摩尔比为3混合盐溶液,之后配置氢氧化钠和碳酸钠混合碱溶液,将混合盐溶液以一定的速度滴加到混合碱溶液中共沉淀反应,反应pH为10,反应温度为50°C,反应完全后料,陈化、过滤获得MgAl-LDH产品;滤液经装有D564硼特效吸附树脂的吸附柱将滤液中的硼降低至4ppm以下获得富锂除硼溶液,硼饱和吸附柱用于硼酸副产品制备;富锂除硼溶液一定条件下制备电池级磷酸二氢锂,调节除硼富锂溶液的pH为2后于MVR系统内在真空蒸发条件下蒸发,蒸发温度为90°C,固液分离后固体经100°C闪蒸干燥后获得电池级磷酸二氢锂产品,磷酸二氢锂产品主含量大于99.5%。

[0093] 实施例4

[0094] 本实施例采用的盐湖卤水为青海某硫酸盐型盐湖老卤,其中 Li^+ 浓度为3g/L,镁锂比为40。

[0095] 来自青海某硫酸盐型盐湖老卤经超滤将浊度降低至3以下后进入装有锰系吸附剂的一级吸附系统,经8柱串联吸附后对饱和吸附柱进行水洗,水洗后采用0.2mol/L的硫酸对饱和锂饱和和吸附柱进行3柱解吸,获得一次解吸液;将锂浓度0.25g/L的一次吸附尾液的pH调至4.8后进入装有铝系吸附剂的二级吸附系统,经3柱吸附后二级吸附尾液锂浓度降低至

20ppm以下排至盐田;对二级吸附饱和的铝系吸附柱进行水洗后在65°C条件下采用纯水进行1柱解吸获得二次解吸液,将一次解吸液和二次解吸液按5:1进行混合获得混合解吸液,混合解吸液中锂浓度为0.9g/L,镁锂比为0.3。混合解吸液进入正渗透一级浓缩系统,,正渗透汲取液为盐湖氯化镁配制的饱和溶液,混合解吸液经TFC膜正渗透将锂浓度浓缩至2.5g/L获得一级浓缩液,淡水中锂浓度控制在0.005g/L,浓缩比为2:1;一级浓缩液进入电渗析二级浓缩系统,二级浓缩液锂浓度为18g/L,镁锂比为0.4,电渗析淡水锂浓度为0.3g/L;二级浓缩富锂溶液采用反应-分离技术进行深度除镁制备镁基功能材料,向二级浓缩富锂溶液中加入六水三氯化铝配置 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 的摩尔摩尔比为2混合盐溶液,之后配置氢氧化钠和碳酸钠混合碱溶液,将混合盐溶液以一定的速度滴加到混合碱溶液中共沉淀反应,反应pH为9,反应温度为40°C,反应完全后陈化、过滤获得MgAl-LDH产品;滤液经装有XSC-700硼特效吸附树脂的吸附柱将滤液中的硼降低至5ppm以下获得富锂除硼溶液,硼饱和和吸附柱用于硼酸副产品制备;富锂除硼溶液一定条件下制备电池级磷酸二氢锂,调节除硼富锂溶液的pH为3后于MVR系统内在惰性气体保护条件下蒸发,蒸发温度为100°C,固液分离后固体经120°C闪蒸干燥后获得电池级磷酸二氢锂产品,磷酸二氢锂产品主含量大于99.5%。

[0096] 对比例1

[0097] 本对比例采用的盐湖卤水为青海某硫酸盐型盐湖老卤,其中 Li^+ 浓度为1.5g/L,镁锂比为100。

[0098] 来自青海某硫酸盐型盐湖老卤经超滤将浊度降低至3以下后进入装有钛系吸附剂的一级吸附系统,经3柱串联吸附后对饱和吸附柱进行水洗,水洗后采用0.1mol/L的盐酸对饱和锂饱和吸附柱进行2柱解吸,获得一次解吸液;将锂浓度0.2g/L的一次吸附尾液的pH调至4后进入装有铝系吸附剂的二级吸附系统,经2柱吸附后二级吸附尾液锂浓度降低至20ppm以下排至盐田;对二级吸附饱和的铝系吸附柱进行水洗后在35°C条件下采用纯水进行1柱解吸获得二次解吸液,将一次解吸液和二次解吸液按1:1进行混合获得混合解吸液,混合解吸液中锂浓度为0.7g/L,镁锂比为0.1。混合解吸液进入电渗析二级浓缩系统,二级浓缩液锂浓度为12g/L,镁锂比为0.1,电渗析淡水锂浓度为0.1g/L;二级浓缩富锂溶液采用反应-分离技术进行深度除镁制备镁基功能材料,向二级浓缩富锂溶液中加入六水三氯化铝配置 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 的摩尔摩尔比为2混合盐溶液,之后配置氢氧化钠和碳酸钠混合碱溶液,将混合盐溶液以一定的速度滴加到混合碱溶液中共沉淀反应,反应pH为8,反应温度为25°C,反应完全后料,陈化、过滤获得MgAl-LDH产品;滤液经装有LSC-800硼特效吸附树脂的吸附柱将滤液中的硼降低至5ppm以下获得富锂除硼溶液,硼饱和和吸附柱用于硼酸副产品制备;富锂除硼溶液一定条件下制备电池级磷酸二氢锂,调节除硼富锂溶液的pH为0.5后于MVR系统内在真空蒸发条件下蒸发,蒸发温度为70°C,固液分离后固体经90°C闪蒸干燥后获得电池级磷酸二氢锂产品,磷酸二氢锂产品主含量大于99.5%,此实施例中电渗析浓缩倍数增大1倍,能耗增加1倍,工艺成本增加四分之一。

[0099] 对比例2

[0100] 本对比例采用的盐湖卤水为青海某硫酸盐型盐湖老卤,其中 Li^+ 浓度为1.5g/L,镁锂比为100。

[0101] 来自青海某硫酸盐型盐湖老卤经超滤将浊度降低至3以下后进入装有钛系吸附剂的一级吸附系统,经3柱串联吸附后对饱和吸附柱进行水洗,水洗后采用0.1mol/L的盐酸对

饱和锂饱和吸附柱进行2柱解吸,获得一次解吸液;一次解吸液中锂浓度为0.7g/L,镁锂比为0.1。混合解吸液进入正渗透一级浓缩系统,正渗透汲取液为盐湖氯化钠配制的饱和溶液,混合解吸液经CTA膜正渗透将锂浓度浓缩至1.5g/L获得一级浓缩液,淡水中锂浓度控制在0.005g/L,浓缩比为2:1;一级浓缩液进入电渗析二级浓缩系统,二级浓缩液锂浓度为12g/L,碳酸根10g/L,硫酸根11g/L,三氧化二硼13g/L,镁锂比为0.1,电渗析淡水锂浓度为0.1g/L;二级浓缩富锂溶液采用反应-分离技术进行深度除镁制备镁基功能材料,向二级浓缩富锂溶液中加入六水三氯化铝配置 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 的摩尔摩尔比为2混合盐溶液,之后配置氢氧化钠和碳酸钠混合碱溶液,将混合盐溶液以一定的速度滴加到混合碱溶液中共沉淀反应,反应pH为8,反应温度为25°C,反应完全后料,陈化、过滤获得MgAl-LDH产品;滤液经装有LSC-800硼特效吸附树脂的吸附柱将滤液中的硼降低至5ppm以下获得富锂除硼溶液,硼饱和吸附柱用于硼酸副产品制备;富锂除硼溶液一定条件下制备电池级磷酸二氢锂,调节除硼富锂溶液的pH为0.5后于MVR系统内在真空蒸发条件下蒸发,蒸发温度为70°C,固液分离后固体经90°C闪蒸干燥后获得磷酸二氢锂,所制备的电池级磷酸锂中磷酸锂主含量不低于99.5%,电池级磷酸锂粒度6 μm ,锂的收率仅为80.5%。

[0102] 对比例3

[0103] 本对比例采用的盐湖卤水为青海某硫酸盐型盐湖老卤,其中 Li^+ 浓度为1.5g/L,镁锂比为100。

[0104] 来自青海某硫酸盐型盐湖老卤经超滤将浊度降低至3以下后进入装有钛系吸附剂的一级吸附系统,经3柱串联吸附后对饱和吸附柱进行水洗,水洗后采用0.1mol/L的盐酸对饱和锂饱和吸附柱进行2柱解吸,获得一次解吸液;将锂浓度0.2g/L的一次吸附尾液的pH调至4后进入装有铝系吸附剂的二级吸附系统,经2柱吸附后二级吸附尾液锂浓度降低至20ppm以下排至盐田;对二级吸附饱和的铝系吸附柱进行水洗后在35°C条件下采用纯水进行1柱解吸获得二次解吸液,将一次解吸液和二次解吸液按1:1进行混合获得混合解吸液,混合解吸液中锂浓度为0.7g/L,镁锂比为0.1。混合解吸液进入正渗透一级浓缩系统,正渗透汲取液为盐湖氯化钠配制的饱和溶液,混合解吸液经CTA膜正渗透将锂浓度浓缩至1.5g/L获得一级浓缩液,淡水中锂浓度控制在0.005g/L,浓缩比为2:1;向一级浓缩富锂溶液中加入六水三氯化铝配置 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 的摩尔摩尔比为2混合盐溶液,之后配置氢氧化钠和碳酸钠混合碱溶液,将混合盐溶液以一定的速度滴加到混合碱溶液中共沉淀反应,反应pH为8,反应温度为25°C,反应完全后料,陈化、过滤获得MgAl-LDH产品;滤液经装有LSC-800硼特效吸附树脂的吸附柱将滤液中的硼降低至5ppm以下获得富锂除硼溶液,硼饱和吸附柱用于硼酸副产品制备;富锂除硼溶液一定条件下制备电池级磷酸二氢锂,调节除硼富锂溶液的pH为0.5后于MVR系统内在真空蒸发条件下蒸发,蒸发温度为70°C,固液分离后固体经90°C闪蒸干燥后获得电池级磷酸二氢锂产品,磷酸二氢锂产品主含量大于99.5%,此时MVR系统蒸发水量增加了4倍,能耗增加4倍导致成本上升2倍左右。

[0105] 对比例4

[0106] 本对比例采用的盐湖卤水为青海某硫酸盐型盐湖老卤,其中 Li^+ 浓度为1.5g/L,镁锂比为100。

[0107] 来自青海某硫酸盐型盐湖老卤经超滤将浊度降低至3以下后进入装有钛系吸附剂的一级吸附系统,经3柱串联吸附后对饱和吸附柱进行水洗,水洗后采用0.1mol/L的盐酸对

饱和锂饱和吸附柱进行2柱解吸,获得一次解吸液;将锂浓度0.2g/L的一次吸附尾液的pH调至4后进入装有铝系吸附剂的二级吸附系统,经2柱吸附后二级吸附尾液锂浓度降低至20ppm以下排至盐田;对二级吸附饱和的铝系吸附柱进行水洗后在35°C条件下采用纯水进行1柱解吸获得二次解吸液,将一次解吸液和二次解吸液按1:1进行混合获得混合解吸液,混合解吸液中锂浓度为0.7g/L,镁锂比为0.1。混合解吸液进入正渗透一级浓缩系统,正渗透汲取液为盐湖氯化钠配制的饱和溶液,混合解吸液经CTA膜正渗透将锂浓度浓缩至1.5g/L获得一级浓缩液,淡水中锂浓度控制在0.005g/L,浓缩比为2:1;一级浓缩液进入电渗析二级浓缩系统,二级浓缩液锂浓度为12g/L,镁锂比为0.1,电渗析淡水锂浓度为0.1g/L;二级浓缩富锂溶液采用反应-分离技术进行深度除镁制备镁基功能材料,向二级浓缩富锂溶液中加入六水三氯化铝配置 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 的摩尔摩尔比为2混合盐溶液,之后配置氢氧化钠和碳酸钠混合碱溶液,将混合盐溶液以一定的速度滴加到混合碱溶液中共沉淀反应,反应pH为8,反应温度为25°C,反应完全后料,陈化、过滤获得MgAl-LDH产品;调节富锂溶液的pH为0.5后于MVR系统内在真空蒸发条件下蒸发,蒸发温度为70°C,固液分离后固体经90°C闪蒸干燥后获得电池级磷酸二氢锂产品,磷酸二氢锂产品主含量为98.7%,硼含量为1800ppm,无法达到电池级磷酸二氢锂的标准。

[0108] 对比例5

[0109] 本对比例采用的盐湖卤水为青海某硫酸盐型盐湖老卤,其中 Li^+ 浓度为1.5g/L,镁锂比为100。

[0110] 来自青海某硫酸盐型盐湖老卤经超滤将浊度降低至3以下后进入装有钛系吸附剂的一级吸附系统,经3柱串联吸附后对饱和吸附柱进行水洗,水洗后采用0.1mol/L的盐酸对饱和锂饱和吸附柱进行2柱解吸,获得一次解吸液;将锂浓度0.2g/L的一次吸附尾液的pH调至4后进入装有铝系吸附剂的二级吸附系统,经2柱吸附后二级吸附尾液锂浓度降低至20ppm以下排至盐田;对二级吸附饱和的铝系吸附柱进行水洗后在35°C条件下采用纯水进行1柱解吸获得二次解吸液,将一次解吸液和二次解吸液按1:1进行混合获得混合解吸液,混合解吸液中锂浓度为0.7g/L,镁锂比为0.1。混合解吸液进入正渗透一级浓缩系统,正渗透汲取液为盐湖氯化钠配制的饱和溶液,混合解吸液经CTA膜正渗透将锂浓度浓缩至1.5g/L获得一级浓缩液,淡水中锂浓度控制在0.005g/L,浓缩比为2:1;一级浓缩液进入电渗析二级浓缩系统,二级浓缩液锂浓度为12g/L,镁锂比为0.1,电渗析淡水锂浓度为0.1g/L;二级浓缩富锂溶液采用反应-分离技术进行深度除镁制备镁基功能材料,向二级浓缩富锂溶液中加入六水三氯化铝配置 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 的摩尔摩尔比为2混合盐溶液,之后配置氢氧化钠和碳酸钠混合碱溶液,将混合盐溶液以一定的速度滴加到混合碱溶液中共沉淀反应,反应pH为8,反应温度为25°C,反应完全后料,陈化、过滤获得MgAl-LDH产品;滤液经装有LSC-800硼特效吸附树脂的吸附柱将滤液中的硼降低至5ppm以下获得富锂除硼溶液,硼饱和吸附柱用于硼酸副产品制备;富锂除硼溶液于MVR系统内在真空蒸发条件下蒸发,蒸发温度为70°C,固液分离后固体经90°C闪蒸干燥后获得磷酸锂和氢氧化锂混合物,无法制备磷酸二氢锂产品,且强碱性溶液极易腐蚀MVR设备,大大缩短了设备的使用寿命。

[0111] 此外,本案发明人还参照前述实施例,以本说明书述及的其它原料、工艺操作、工艺条件进行了试验,并均获得了较为理想的结果。

[0112] 应当理解,本发明的技术方案不限于上述具体实施案例的限制,凡是在不脱离本

发明宗旨和权利要求所保护的范围内情况下,根据本发明的技术方案做出的技术变形,均落于本发明的保护范围之内。

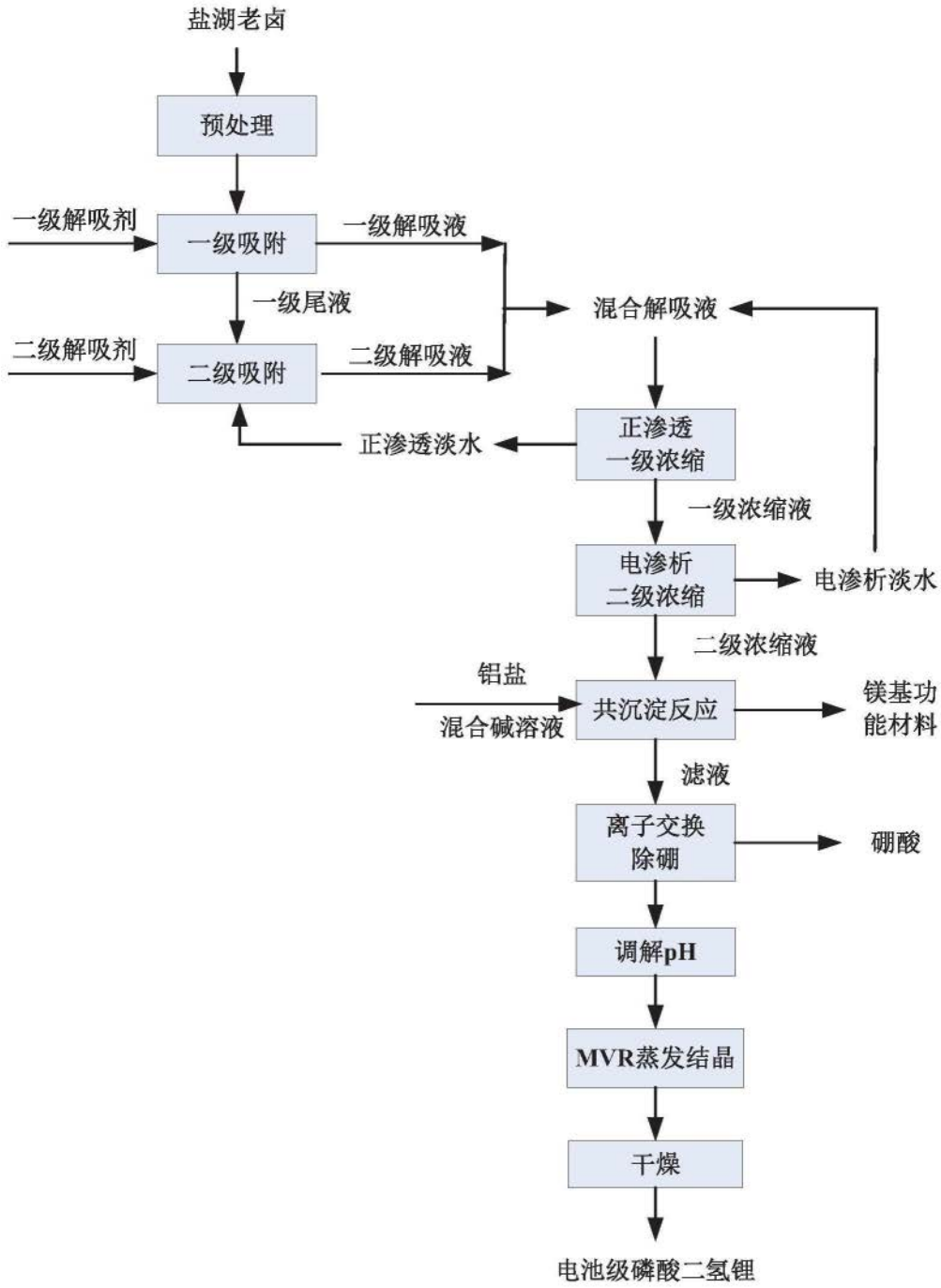


图1