

从粉煤灰中浸出锂的工艺研究

侯晓琪 李彦恒 代红 侯永茹

(河北工程大学 河北省资源勘测研究重点实验室 河北 邯郸 056038)

摘要: 研究了从粉煤灰中浸出锂的工艺条件、粉煤灰粒径、碳酸钠溶液浓度、用量、浸出温度对锂浸出率的影响。结果表明,粉煤灰先研磨至细颗粒再水磨成糊状,用50 g/L碳酸钠溶液在140℃下浸出2 h,控制液固质量比100:1,锂浸出率最高可达70%。

关键词: 粉煤灰; 锂; 碳酸钠; 浸出

中图分类号: TQ536.4

文献标识码: A

Leaching of lithium from fly ash using carbonate

HOU Xiao - qi , LI Yan - heng , DAI Hong , HOU Yong - ru

(Key Laboratory of Resource Exploration Research of Hebei Province , Hebei University of Engineering , Hebei Handan 056038 , China)

Abstract: The leaching condition of Li from fly ash has been studied in this paper , which includes analyzing the influence of leaching rate of lithium from the size of baked material particle , the concentration of leaching liquid , the temperature in the leaching process , the dosage of the leaching liquid. The result indicates that the leaching rate of lithium can reach 70% in the following conditions: the baked material of fly ash is grinded into fine particle first and then continue to be grinded into paste with water before leaching the paste with solution of 5% sodium carbonate (fly ash: solution of sodium carbonate = 1:100) and heat it 2h on 140 °C. At last , leachate will be obtained after filtering.

Key words: fly ash; sintering clinker; lithium; leaching process

我国堆存有大量粉煤灰,不仅占用大量土地,而且污染环境,因此开展粉煤灰综合利用研究具有重要意义^[1-5]。经研究发现,我国准格尔煤田和平朔矿区的煤中伴生较高含量的铝、锂^[6-8],而煤的主要用途是通过火力发电厂进行发电,从而生成大量的粉煤灰。因而通过燃烧生成的粉煤灰中富集了大量的铝和锂。目前,从粉煤灰中成功提取锂未见有工业化生产报道。国内许多煤中锂超常富集^[9-10],且已达到伴生锂矿工业品位^[11-12],从煤中提取锂目前国内外也未有报道^[13]。从粉煤灰和煤中提取锂均有重要意义。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

仪器: 电子分析天平(梅特勒托利多仪器上海

有限公司); 电热板(武汉亚华电炉有限公司); 恒温磁力搅拌机(北京莱伯泰科仪器有限公司); 陶瓷纤维马弗炉(武汉亚华电炉有限公司); 电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司); 原子吸收光谱仪(美国(PE) AA700)。

试剂: 碳酸钠, 硝酸, 高氯酸, 硫酸铵, 氢氟酸, 王水(以上均为分析纯)。

1.2 粉煤灰中锂的总含量测定

采取水平实验的方法,减少误差。用分析天平准确称量粉煤灰0.05 g,用消解法分解样品,用原子吸收光谱仪测定粉煤灰中锂的总含量。本实验采用的为平朔地区粉煤灰样品,其主要含量见下表1。

用表2浓度梯度绘制锂标准曲线: 采用原子吸收法,得到一系列锂标准液浓度。

收稿日期: 2014-11-18

基金项目: 国际合作专项项目(2014DFR20690) 河北省自然科学基金资助项目(D2012402026)

特约专稿

作者简介: 侯晓琪(1991-),女,河北邯郸人,硕士研究生,从事固体废弃物方面的研究。

表 1 平朔地区粉煤灰的主要成分

Tab. 1 The main components of fly ash in Pingsuo region

组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO
含量/%	45 ~ 65	20 ~ 35	5 ~ 10	1.5	5

表 2 一系列锂标准液浓度

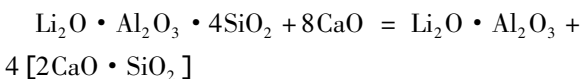
Tab. 2 A series of standard lithium concentration

浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	0.0	0.1	0.2	0.4	0.8	1.0	1.5	2.0	4.0
净吸光度	0.000	0.014	0.030	0.061	0.123	0.151	0.225	0.310	0.629

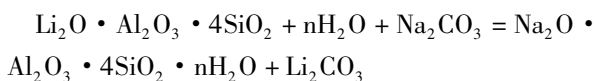
使用 Excle 对数据进行分析,得到标准曲线公式 $y = 6.3644x + 0.02$ (方差 $R^2 = 0.9997$) 处理数据可得所用粉煤灰样品中锂的平均总量是 $190.1193 \mu\text{g/g}$ 。浸出过程中所有关于锂离子浓度的计算方法均和上面相同。

1.3 实验步骤及反应原理

将脱硅灰磨成 200 目的粉末,以粉煤灰: Na_2CO_3 : CaCO_3 适当的比例放在坩埚中搅拌均匀,放在马弗炉 1200°C 灼烧 1.5 h。通过焙烧,使粉煤灰活化。



将灼烧后的灰磨成粉末,将灰用 5 g/L Na_2CO_3 溶液研磨成糊状,放在高压釜里 150°C 加热 1 h。碳酸钠与活化粉煤灰在较高温度、压力和液相水存在情况下,钠和锂发生置换反应,使锂以碳酸锂的形式提出,将所得溶液过滤,过滤后的液体就是粉煤灰碱性溶液。



2 结果与讨论

由焙烧正交试验可知最优焙烧工艺为:粉煤灰与碳酸钠(1:1),在 900°C 焙烧 2 h。浸出过程中影响收率的因素有很多,如:焙料颗粒大小、浸出液浓度、浸出过程的温度、浸出液的用量等。

2.1 粒度影响因素

在浸出液碳酸钠浓度为 50 g/L(100 g),浸出温度为 150°C ,浸出时间为 2 h 时,液固质量比为 100:1。取三份相同最优焙烧工艺下的焙料,1 号样品不研磨,2 号样品过 40 目筛,3 号样品磨细后倒入浸出液再继续研磨成糊状。试验结果如图 1 所示。由图可以看出,当其他条件一样时,焙料的粒度越细越有利于锂离子的浸出,故采用先研磨

成细颗粒后水磨成糊状最优。这是由于浸出过程是一个液—固传质的过程,焙料越细越有利于反应的发生。

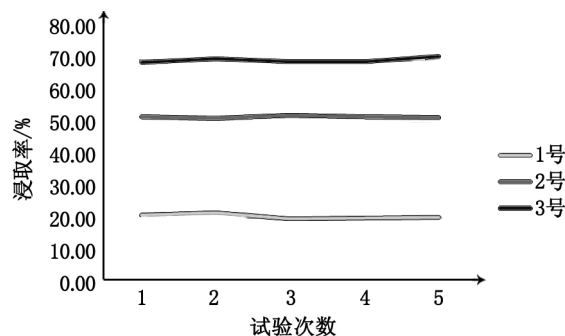


图 1 不同粒度因素下锂的浸取率

Fig. 1 Lithium leaching rate under different granularity factor

2.2 浸出剂碳酸钠的浓度

取相同体积的浸出液,保持其他条件都不变,改变每一份浸取液的浓度不同,依次为 0 g/L (纯水) 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L, 20 g/L。得到图 2。从图 2 中可以看出,随着碱溶液浓度的增大,锂浸出率呈先增加后降低的趋势。这可能是因为当用蒸馏水浸取时,使粉煤灰中锂浸取反应不完全。而且在采用低浓度的碱溶液时,恰好使粉煤灰中的锂能够较大程度的溶解在溶液中。而当碱溶液浓度较高时,不仅锂离子的浸取率低,反应逆向结晶,而且溶液易结晶。综上分析,碱溶液浓度应以

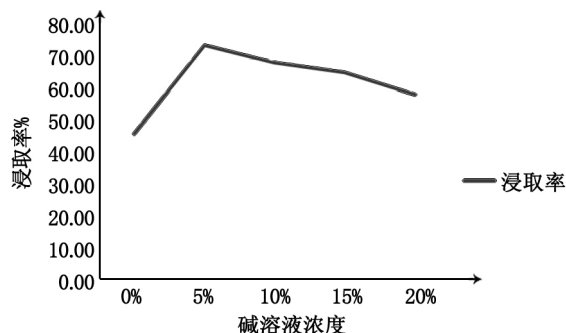


图 2 不同碱溶液浓度下锂的浸取率

Fig. 2 Lithium leaching rate under different Alkaline concentration

5% 为宜。

2.3 浸出过程温度的影响

取三个相同条件下的最优焙料,加入浸出剂水磨成糊状,后加入 5% 碳酸钠溶液,液固比为 100:1,在一定温度下浸出 2 h。过滤后,测量浸出液中的锂离子浓度。改变温度重复上述浸出过程,得到不同温度下浸出液中的锂离子浓度结果如图 3。当温度 < 140 °C 时,锂离子浓度随着温度的变化上升比较明显。这是由于在此温度下反应物活性很低;温度增加时,增加了反应物分子的平均能量,即高能的活化分子多,分子运动速率加快,从而提高了有效碰撞次数,产生热活化效果使浸取率增大。当温度 > 140 °C 浸出液中锂离子的浓度随着温度的变化曲线非常平缓,变化趋势极小,是由于反应趋于完全。考虑到检测过程中稀释误差的存在,可认为不同温度下浸出液锂离子浓度在误差范围内是相近的。因此,浸出温度 140 °C 和 170 °C 之间对锂的浸出率不明显,且 170 °C 温度高能耗大,故在 140 °C 左右时锂浸出率最高。

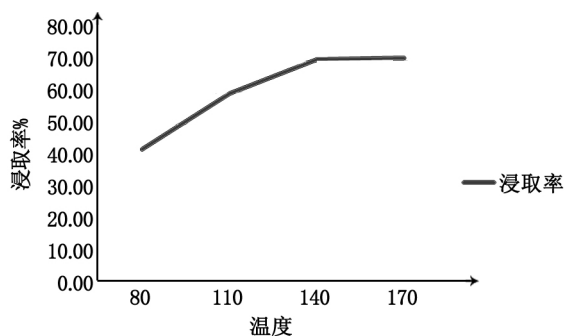


图3 不同温度下锂离子的浸取率

Fig.3 Lithium leaching rate under different temperatures

2.4 浸出剂的用量

取 3 g 粉煤灰,焙烧完成后切掉电源,矿样随炉冷却到室温;将焙烧处理的样品分别用 5 g/L 碳酸钠(100 g)浸取;5 g/L 碳酸钠(150 g)浸取;5 g/L 碳酸钠(300 g)浸取,浸出时间为 2 h,将浸出后的料浆过滤并对浸出渣进行多次洗涤,数据如图 4 所示。

由图 4 可知碳酸钠浸出液用量必须随粉煤灰的量成比例的增加,且当浸取液的量减少时,锂离子的含量会明显的减少。原因是当溶液用量较低时,物料不能充分搅动,对流传质不充分,部分原料仅依赖于扩散传质,转化率处于较低水平;随着溶液用量的增加,对流作用增强,转化率直线上

升,故 3 g 粉煤灰时应采用 5% 碳酸钠溶液 300 g。

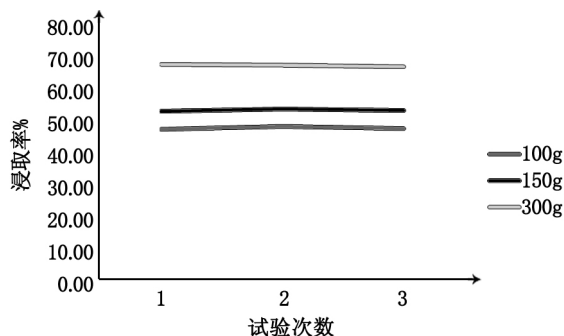


图4 不同的浸取液用量下锂离子的浸取率

Fig.4 Lithium leaching rate under different amount of leaching solution

3 结论

粉煤灰的焙烧熟料先研磨至细颗粒再用浸取剂磨成糊状,用 50 g/L 碳酸钠溶液在 140 °C 下持续加热搅拌 2 h,控制液固质量比 100:1,浸出效果好,锂浸出率最高可达 70%。

参考文献:

- [1]李国栋. 粉煤灰的结构、形态与活性特征[J]. 粉煤灰综合利用, 1998(3): 35-38.
- [2]袁春林,张金明,段玖祥,等. 我国火电厂粉煤灰的化学成分特征[J]. 电力环境保护, 1998(1): 9-14.
- [3]YUZHANG SUN, PIAOPIAO DUAN, XINWANG LI, et al. Advance of mining technology for coals under buildings in China[J]. World Journal of Engineering. 2012, 9(3): 213-220.
- [4]ZHAO C L, SUN Y Z, XIAO L, et al The occurrence of barium in Jurassic coal in the Huangling 2 mine, Ordos Basin[J]. northern China [J]. Fuel. 2014, 128, 428-432.
- [5]张鹏辉,郑茂盛,王攀. 粉煤灰聚合物的制备与性能分析[J]. 河北工程大学学报:自然科学版, 2011, 28(2): 38-39.
- [6]SUN Y Z, CUNLIANG ZHAO, YANHENG LI, et al. Relationship between lithium enrichment and organic matter in Coal Seam 6 from the Guanbanwusu Mine, Inner Mongolia, China[C]. 29th Annual Meeting of the Society for Organic Petrology, Program and Abstracts. 2012, 29: 114-116.
- [7]SUN Y Z, ZHAO C. L, LI YH, et al. Li distribution and mode of occurrences in Li-bearing Coal Seam 9 from Pingshuo Mining District, Ningwu Coalfield, northern China[J]. Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research 2013, 31(1): 47-58.
- [8]SUN Y Z, CUNLIANG ZHAO, JIANYA ZHANG, et al.

- Concentrations of valuable elements of the coals from the Pingshuo Mining District, Ningwu Coalfield, northern China[J]. Energy Exploration & Exploitation. 2013, 31(5): 727-744.
- [9] YUZHANG SUN, YANHENG LI, CUNLIANG ZHAO. Concentrations of Lithium in Chinese Coals [J]. Energy Exploration & Exploitation, 2010, 28(2): 97-104.
- [10] Sun Y Z, Zhao C L, Li Y H, et al. Li distribution and mode of occurrences in Li-bearing coal seam No. 6 from the Guan ban wu su Mine, Inner Mongolia, Northern China[J]. Energy Exploration & Exploitation, 2012, 30(1): 109-130.
- [11] SUN Y Z, ZHAO CL, LI Y H, et al. Further information of the associated Li deposits in the No. 6 Coal Seam at Jungar Coalfield, Inner Mongolia, northern China [J]. ACTA Geologica Sinica 2013, 87(4): 801-812.
- [12] SEREDIN V V, DAI S F, SUN Y Z, et al. Coal deposits as promising sources of rare metals for alternative power and energy-efficient technologies [J]. Applied Geochemistry, 2013, 31: 1-11.
- [13] MINGYUE LIN, GUANLEI BAI, PIAOPIAO DUAN, et al. Perspective of comprehensive exploitation of the valuable elements of the Chinese coal [J]. Energy Exploration & Exploitation, 2013, 31(4): 623-627.

(责任编辑 刘存英)

(上接第 57 页)

参考文献:

- [1] 蓝磊, 董张法, 李仲民, 等. 改性膨润土对废水中六价铬的吸附过程研究 [J]. 环境污染与防治, 2005, 27(5): 352-354.
- [2] 王若男, 龙亚会, 高轲. 高浓度有机废水处理领域温室气体减排计算 [J]. 河北工程大学学报: 自然科学版, 2014, 31(1): 51-53.
- [3] 石松林, 刘钦甫, 孙俊民, 等. 准格尔煤田高铝煤层夹矸中稀土元素地球化学特征及意义 [J]. 河北工程大学学报: 自然科学版, 2014, 31(1): 61-65.
- [4] 李思敏, 李贝, 刘雪梅. 臭氧投加量对二级出水中污染物去除效果的影响 [J]. 河北工程大学学报: 自然科学版, 2013, 30(2): 55-58.
- [5] SHULI DING, JUANJUAN SHEN, BOHUI XU, et al. The factors on removal of Zn(II) cation from aqueous solution by bentonite [J]. Natural Resources, 2011, 2(2): 107-113.
- [6] SHULI DING, YUZHANG SUN, CUINA YANG, et al. Removal of copper from aqueous solutions by bentonites and the factors affecting it [J]. Mining Science and Technology, 2009, 19(4): 489-492.
- [7] 丁述理, 彭苏萍, 刘钦甫, 等. 膨润土吸附重金属离子的影响因素初探—以 Zn(II) 为例 [J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 579-583.
- [8] 丁述理, 孙晨光. 膨润土吸附水中 Cr(VI) 的影响因素研究 [J]. 非金属矿, 2006, 29(3): 45-48.
- [9] MURTHY Z V P, CHAUDHARI L B. Separation of binary heavy metals from aqueous solutions by nanofiltration and characterization of the membrane using Spiegler-Kedem model [J]. Chem. Eng., 2009, 150: 181-187.
- [10] 郑敏, 金晓英, 王清萍, 等. 胡敏酸改性膨润土同时吸附铜离子和 2,4-二氯苯酚 [J]. 化工进展, 2010, 29(9): 1767-1770.

(责任编辑 刘存英)