



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107226569 A

(43)申请公布日 2017. 10. 03

(21)申请号 201710409953.7

(22)申请日 2017.06.02

(71)申请人 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所

地址 450006 河南省郑州市陇海西路328号

(72)发明人 张秀峰 谭秀民 杨卉芃 伊跃军 张利珍 马亚梦 张永兴

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224

代理人 王乐

(51) Int. Cl.

C02F 9/10(2006.01)

C01D 15/08(2006.01)

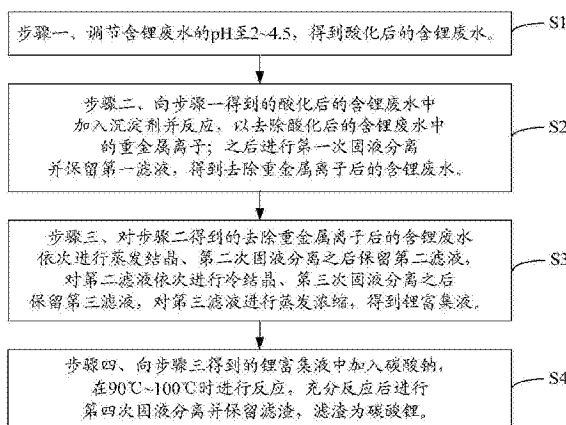
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

含锂废水的处理方法

(57)摘要

本发明涉及一种含锂废水的处理方法。包括如下步骤:步骤一、调节含锂废水的pH至2~4.5,得到酸化后的含锂废水;步骤二、向酸化后的含锂废水中加入沉淀剂并反应,以去除酸化后的含锂废水中的重金属离子;之后进行第一次固液分离并保留第一滤液,得到去除重金属离子后的含锂废水;步骤三、对去除重金属离子后的含锂废水依次进行蒸发结晶、第二次固液分离之后保留第二滤液,对第二滤液依次进行冷结晶、第三次固液分离之后保留第三滤液,对第三滤液进行蒸发浓缩,得到锂富集液;步骤四、向锂富集液中加入碳酸钠,在90℃~100℃时进行反应,充分反应后进行第四次固液分离并保留滤渣,滤渣为碳酸锂。本发明实现了废水的无害化、减量化和资源化。



1. 一种含锂废水的处理方法,其特征在于,包括如下步骤:

步骤一、调节所述含锂废水的pH至2~4.5,得到酸化后的含锂废水;

步骤二、向步骤一得到的所述酸化后的含锂废水中加入沉淀剂并反应,以去除所述酸化后的含锂废水中的重金属离子;之后进行第一次固液分离并保留第一滤液,得到去除重金属离子后的含锂废水;

步骤三、对步骤二得到的所述去除重金属离子后的含锂废水依次进行蒸发结晶、第二次固液分离之后保留第二滤液,对所述第二滤液依次进行冷结晶、第三次固液分离之后保留第三滤液,对所述第三滤液进行蒸发浓缩,得到锂富集液;

步骤四、向步骤三得到的所述锂富集液中加入碳酸钠,在90℃~100℃时进行反应,充分反应后进行第四次固液分离并保留滤渣,所述滤渣为碳酸锂。

2. 根据权利要求1所述的含锂废水的处理方法,其特征在于,通过向所述含锂废水中加入盐酸调节所述含锂废水的pH至2~4.5。

3. 根据权利要求1所述的含锂废水的处理方法,其特征在于,所述沉淀剂为硫化氢或者硫化钠。

4. 根据权利要求1所述的含锂废水的处理方法,其特征在于,步骤三中,进行第二次固液分离之后保留第二滤渣,对所述第二滤渣进行洗涤之后得到氯化钠。

5. 根据权利要求1所述的含锂废水的处理方法,其特征在于,步骤三中,进行第三次固液分离之后保留第三滤渣,对所述第三滤渣进行洗涤之后得到氯化钾。

6. 根据权利要求1所述的含锂废水的处理方法,其特征在于,步骤四中,进行第四次固液分离之后保留第四滤液,调节所述第四滤液的pH至2~4.5,得到酸化后的第四滤液,将所述酸化后的第四滤液与第一滤液混合,以形成去除重金属离子后的含锂废水。

7. 根据权利要求1所述的含锂废水的处理方法,其特征在于,所述含锂废水为碳酸盐型卤水锂精矿的洗矿母液。

## 含锂废水的处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及废水处理和资源回收领域,特别是涉及一种含锂废水的处理方法。

### 背景技术

[0002] 作为战略性新兴产业矿产,锂列入了《全国矿产资源规划(2016-2020年)》的战略性矿产目录,被称为“21世纪的能源金属”。随着锂电新能源产业的快速发展,对碳酸锂、氢氧化锂等锂盐产品的需求日益旺盛。目前,70%以上的锂盐产品提取于盐湖卤水,其余来自于矿石(锂辉石、锂云母)提锂。我国锂资源丰富,储量居世界前列,其中约80%为分布于青海、西藏的盐湖卤水锂矿。盐湖卤水普遍存在镁锂比过高的问题,使得锂的分离提取技术难度大,造成中国盐湖提锂未能实现规模化开发。同时,西藏自治区的扎布耶、当雄错、结则茶卡等碳酸盐型盐湖具有镁含量低、锂含量高的特点,容易分离提取碳酸锂,是质地优异的提锂原料来源。

[0003] 对于这些碳酸盐型盐湖,一般是在西藏当地通过太阳池结晶技术或兑卤法生产出碳酸锂品位60%以上的卤水锂精矿,然后运输至内地进行化工提纯为碳酸锂等锂盐产品。卤水锂精矿提纯的工艺流程是:卤水锂精矿→球磨→洗矿→苛化→蒸发(氢氧化锂产品)→碳化→热解→蒸发→碳酸锂产品。在加工过程中,洗矿工序必不可少,目的是去除与碳酸锂共存的水溶性盐(氯化钠、氯化钾等)。然而,洗矿母液是碳酸锂接近饱和的高盐度废水,重金属含量超标(以As为主),含有大量的碳酸根和碳酸氢根,矿化度约120g/L,pH为10~12。对于此类高盐度废水,环保上要求不允许排入江河湖泊、也不允许进入城市污水处理厂,无处排放。因此,亟需处理该含锂的高盐度废水。

### 发明内容

[0004] 基于此,有必要针对如何处理该含锂的高盐度废水的问题,提供一种含锂废水的处理方法。

[0005] 一种含锂废水的处理方法,包括如下步骤:

[0006] 步骤一、调节所述含锂废水的pH至2~4.5,得到酸化后的含锂废水;

[0007] 步骤二、向步骤一得到的所述酸化后的含锂废水中加入沉淀剂并反应,以去除所述酸化后的含锂废水中的重金属离子;之后进行第一次固液分离并保留第一滤液,得到去除重金属离子后的含锂废水;

[0008] 步骤三、对步骤二得到的所述去除重金属离子后的含锂废水依次进行蒸发结晶、第二次固液分离之后保留第二滤液,对所述第二滤液依次进行冷结晶、第三次固液分离之后保留第三滤液,对所述第三滤液进行蒸发浓缩,得到锂富集液;

[0009] 步骤四、向步骤三得到的所述锂富集液中加入碳酸钠,在90℃~100℃时进行反应,充分反应后进行第四次固液分离并保留滤渣,所述滤渣为碳酸锂。

[0010] 上述含锂废水的处理方法的工艺简单,去除了含锂废水中的重金属离子,去除重金属离子后的废水中重金属离子含量(以As计)≤0.5mg/L,达到了重金属排放标准;同时,

回收了废水中的锂,综合利用率高,实现了废水的无害化、减量化和资源化,达到了废水零排放,具有绿色、环保的特点,适合工业化应用。

[0011] 在其中一个实施例中,通过向所述含锂废水中加入盐酸调节所述含锂废水的pH至2~4.5。

[0012] 在其中一个实施例中,所述沉淀剂为硫化氢或者硫化钠。

[0013] 在其中一个实施例中,步骤三中,进行第二次固液分离之后保留第二滤渣,对所述第二滤渣进行洗涤之后得到氯化钠。

[0014] 在其中一个实施例中,步骤三中,进行第三次固液分离之后保留第三滤渣,对所述第三滤渣进行洗涤之后得到氯化钾。

[0015] 在其中一个实施例中,步骤四中,进行第四次固液分离之后保留第四滤液,调节所述第四滤液的pH至2~4.5,得到酸化后的第四滤液,将所述酸化后的第四滤液与第一滤液混合,以形成去除重金属离子后的含锂废水。

[0016] 在其中一个实施例中,所述含锂废水为碳酸盐型卤水锂精矿的洗矿母液。

## 附图说明

[0017] 图1为一实施方式的含锂废水的处理方法的流程图。

## 具体实施方式

[0018] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合附图对本发明的具体实施方式做详细的说明。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似改进,因此本发明不受下面公开的具体实施例的限制。

[0019] 请参见图1,一实施方式的含锂废水的处理方法,包括如下步骤:

[0020] 步骤一(S1)、调节含锂废水的pH至2~4.5,得到酸化后的含锂废水。

[0021] 进一步的,含锂废水为碳酸盐型卤水锂精矿的洗矿母液。该洗矿母液是碳酸锂接近饱和的高盐度废水,其中,重金属含量超标(以As计为10mg/L~100mg/L),含有大量的 $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ ,矿化度为100g/L~150g/L,pH为10~12,其典型成分如表1所示。

[0022] 表1含锂废水的典型成分表

[0023]

成分	Li	Na	K	B	Cl
含量(g/L)	2.3~3.0	30.1~60.0	8.1~22.0	0.4~0.9	40.1~98.6
成分	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{HCO}_3^{2-}$	As (mg/L)	-
含量(g/L)	9.2~13.1	9.8~12.8	1.4~2.0	10~98	-

[0024] 本发明的含锂废水的处理方法尤其适用于上述碳酸盐型卤水锂精矿的洗矿母液。

[0025] 进一步的,通过向含锂废水中加入盐酸调节含锂废水的pH至2~4.5。盐酸能够消除含锂废水中的碳酸根和碳酸氢根,同时避免引入新的杂质。

[0026] 此外,本发明的发明人经过研究发现:采用盐酸对含锂废水进行酸化转型具有非常重要的作用,使锂以氯化锂的形式存在,有助于后续锂的高度浓缩富集,从而实现锂的高效回收。

[0027] 步骤二(S2)、向步骤一得到的酸化后的含锂废水中加入沉淀剂并反应,以去除酸化后的含锂废水中的重金属离子;之后进行第一次固液分离并保留第一滤液,得到去除重金属离子后的含锂废水。

[0028] 进一步的,沉淀剂为硫化氢或者硫化钠。采用硫化沉淀的方法能够去除含锂废水中的重金属离子,实现了废水的无害化。去除重金属离子后的废水中重金属离子含量(以As计) $\leq 0.5\text{mg/L}$ 。此外,硫化沉淀之后得到的硫化渣可以作为冶炼重金属的原料。

[0029] 步骤三(S3)、对步骤二得到的去除重金属离子后的含锂废水依次进行蒸发结晶、第二次固液分离之后保留第二滤液,对第二滤液依次进行冷结晶、第三次固液分离之后保留第三滤液,对第三滤液进行蒸发浓缩,得到锂富集液。

[0030] 进一步的,步骤三中,进行第二次固液分离之后保留第二滤渣,对第二滤渣进行洗涤之后得到氯化钠。氯化钠的质量分数 $\geq 98\%$ 。

[0031] 进一步的,步骤三中,进行第三次固液分离之后保留第三滤渣,对第三滤渣进行洗涤之后得到氯化钾。氯化钾的质量分数 $\geq 95\%$ 。

[0032] 步骤四(S4)、向步骤三得到的锂富集液中加入碳酸钠,在 $90^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 时进行反应,充分反应后进行第四次固液分离并保留滤渣,滤渣为碳酸锂。

[0033] 得到的碳酸锂中 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 的纯度可达 $70\text{wt}\%\sim 90\text{wt}\%$ ,能够作为锂精矿,用于生产工业级碳酸锂或电池级碳酸锂。

[0034] 需要说明的是,步骤四中,可以先向步骤三得到的锂富集液中加入碳酸钠,得到混合液,再将混合液升温至 $90^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ ;亦可以先将步骤三得到的锂富集液升温至 $90^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ ,再加入碳酸钠。

[0035] 进一步的,步骤四中,进行第四次固液分离之后保留第四滤液,调节第四滤液的pH至 $2\sim 4.5$ ,得到酸化后的第四滤液,将酸化后的第四滤液与第一滤液混合,以形成去除重金属离子后的含锂废水。

[0036] 上述含锂废水的处理方法的工艺简单,去除了含锂废水中的重金属离子,去除重金属离子后的废水中重金属离子含量(以As计) $\leq 0.5\text{mg/L}$ ,达到了重金属排放标准;同时,回收了废水中的锂,综合利用率高,实现了废水的无害化、减量化和资源化,达到了废水零排放,具有绿色、环保的特点,适合工业化应用。

[0037] 此外,本发明的含锂废水的处理方法通过蒸发浓缩,在资源回收的基础上,实现了废水的减量化,实现了废水零排放,解决了废水无处排放的难题。

[0038] 下面为具体实施方式:

[0039] 实施例1

[0040] 实施例1的处理对象为如表2所示的含锂废水。

[0041] 表2实施例1的含锂废水的成分表

[0042]

成分	Li	Na	K	B	Cl
含量(g/L)	2.3	60.0	22.0	0.9	98.6
成分	$\text{SO}_4^{2-}$ (g/L)	$\text{CO}_3^{2-}$ (g/L)	$\text{HCO}_3^{2-}$ (g/L)	As(mg/L)	pH
含量	13.1	9.8	1.4	98	10

[0043] 步骤一、向实施例1的含锂废水中加入盐酸,调节含锂废水的pH至2,得到酸化后的

含锂废水。

[0044] 步骤二、向步骤一得到的酸化后的含锂废水中通入硫化氢气体,以去除酸化后的含锂废水中的重金属离子;之后进行第一次固液分离并保留第一滤液,得到去除重金属离子后的含锂废水。去除重金属离子后的含锂废水中,As的含量为0.5mg/L。

[0045] 步骤三、将步骤二得到的去除重金属离子后的含锂废水泵入蒸发器,进行蒸发结晶之后进行第二次固液分离,保留第二滤液,对第二滤液依次进行冷结晶、第三次固液分离之后保留第三滤液,对第三滤液进行蒸发浓缩,得到锂富集液。

[0046] 步骤四、向步骤三得到的锂富集液中加入碳酸钠,在90℃~100℃时进行反应,充分反应后进行第四次固液分离并保留滤渣,滤渣为碳酸锂。其中,碳酸锂的纯度为70wt%。

[0047] 实施例2

[0048] 实施例2的处理对象为如表3所示的含锂废水。

[0049] 表3实施例2的含锂废水的成分表

[0050]

成分	Li	Na	K	B	Cl
含量(g/L)	3.0	30.1	8.1	0.4	40.1
成分	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/L)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (g/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (g/L)	As(mg/L)	pH
含量	9.2	12.8	2.0	98	12

[0051] 步骤一、向实施例2的含锂废水中加入盐酸,调节含锂废水的pH至4.5,得到酸化后的含锂废水。

[0052] 步骤二、向步骤一得到的酸化后的含锂废水中加入硫化钠,以去除酸化后的含锂废水中的重金属离子;之后进行第一次固液分离并保留第一滤液,得到去除重金属离子后的含锂废水。去除重金属离子后的含锂废水中,As的含量为0.1mg/L。

[0053] 步骤三、将步骤二得到的去除重金属离子后的含锂废水泵入蒸发器,进行蒸发结晶之后进行第二次固液分离,保留第二滤液,对第二滤液依次进行冷结晶、第三次固液分离之后保留第三滤液,对第三滤液进行蒸发浓缩,得到锂富集液。

[0054] 步骤四、向步骤三得到的锂富集液中加入碳酸钠,在90℃~100℃时进行反应,充分反应后进行第四次固液分离并保留滤渣,滤渣为碳酸锂。其中,碳酸锂的纯度为90wt%。

[0055] 实施例3

[0056] 实施例3的处理对象为如表4所示的含锂废水。

[0057] 表4实施例3的含锂废水的成分表

成分	Li	Na	K	B	Cl
含量(g/L)	2.8	33.7	11.2	0.7	42.5
成分	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/L)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (g/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (g/L)	As(mg/L)	pH
含量	11.5	11.1	1.8	45	10.8

[0060] 步骤一、向实施例3的含锂废水中加入盐酸,调节实施例1的含锂废水的pH至4.0,得到酸化后的含锂废水。

[0061] 步骤二、向步骤一得到的酸化后的含锂废水中加入硫化钠,以去除酸化后的含锂

废水中的重金属离子;之后进行第一次固液分离并保留第一滤液,得到去除重金属离子后的含锂废水。去除重金属离子后的含锂废水中,As的含量为0.2mg/L。

[0062] 步骤三、将步骤二得到的去除重金属离子后的含锂废水泵入蒸发器,进行蒸发结晶之后进行第二次固液分离,保留第二滤液,对第二滤液依次进行冷结晶、第三次固液分离之后保留第三滤液,对第三滤液进行蒸发浓缩,得到锂富集液。

[0063] 步骤四、向步骤三得到的锂富集液中加入碳酸钠,在90℃~100℃时进行反应,充分反应后进行第四次固液分离并保留滤渣,滤渣为碳酸锂。其中,碳酸锂的纯度为74.5wt%。

[0064] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0065] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

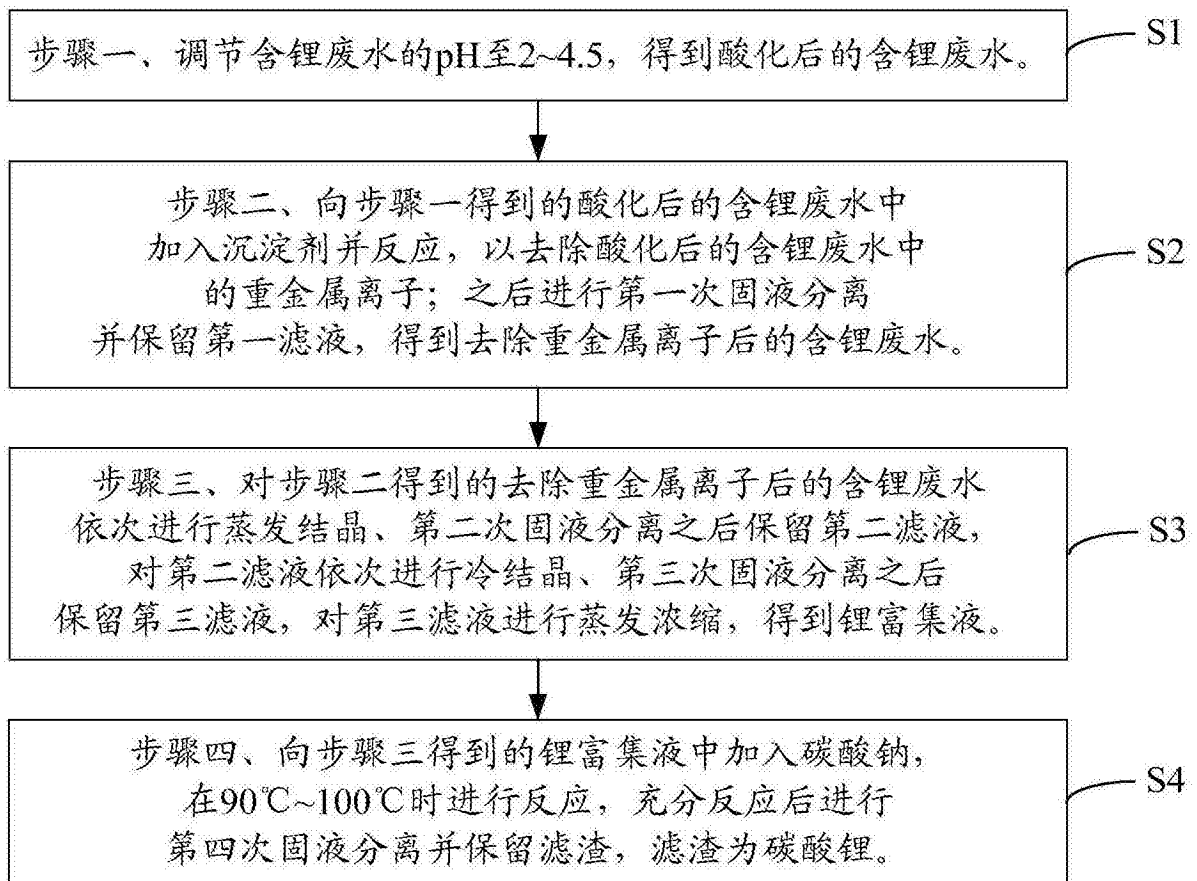


图1