

# 粉煤灰中锂元素的浸出及动力学研究

王 沙, 秦 伟, 韩 雪, 王钧伟

(安庆师范大学 化学化工学院, 安徽 安庆 246011)

**摘要:**研究了用碳酸钠焙烧活化—硫酸浸出法从粉煤灰中提取锂, 考察了粉煤灰与碳酸钠质量比、焙烧温度、焙烧时间、液固质量比, 硫酸浓度、酸浸温度及酸浸时间等因素对锂浸出率的影响, 并采用缩芯模型对浸出过程进行了动力学分析研究。结果表明: 在 800 °C 条件下, 将粉煤灰与碳酸钠按质量比 1:1 混合焙烧 180 min 后, 再于温度 90 °C 条件下用 2 mol/L 硫酸浸出 120 min, 浸出效果显著, 锂浸出率可达 99.97%; 浸出过程主要受扩散作用控制。研究结果对固废资源中锂元素的浸出回收具有一定参考价值。

**关键词:**粉煤灰; 锂; 提取; 焙烧; 活化; 硫酸; 浸出; 动力学

**中图分类号:** TF803.21; TF826.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)06-0646-06

**DOI:** 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.06.008

锂及其化合物作为重要战略资源之一, 在储能电池、精细化工、玻璃、原子能热核聚变等多个领域应用广泛<sup>[1]</sup>。近年来, 由于锂离子电池在电子产品和电动汽车等领域的普及, 锂的市场需求急剧增加, 年需求量已达 500 t, 且正以每年 20% 的速度迅速递增<sup>[2]</sup>, 但目前我国现有锂资源储量还远远不能满足市场需求。因此, 除了锂矿石、盐湖卤水及海水等资源外, 探寻其他锂资源并高效回收其中的锂, 对于缓解锂供不应求问题意义重大。

2023 年美国国家地球化学委员会的报告指出, 全球燃煤电厂的粉煤灰年产量为 60~80 亿 t<sup>[3]</sup>, 其主要化学组成包括  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $CaO$  等, 还有微量元素 Li、Ga、V、稀土等稀有金属, 其中 Li 元素质量分数为 250~1 400  $\mu g/g$ , 极具提取价值<sup>[4-5]</sup>。煤炭是我国重要的能源和矿产资源, 储量丰富, 据相关研究表明, 煤及煤矸石的共生矿中含有大量稀土(如钐、铈和镧系元素)和锂元素, 其燃煤灰中锂发生二次富集, 其质量分数可达 400~600 mg/kg, 远超工业开采品位, 极具开发价值。从煤灰中提取锂元素可以“化害为利, 变废

为宝”, 不仅能解决粉煤灰堆存占用大量土地、造成环境污染等问题, 还能避免发生泥石流等地质灾害, 对缓解国内锂资源危机、促进粉煤灰综合利用都具有重要的科学意义和应用价值, 可为解决锂资源供不应求提供一条新思路<sup>[6-7]</sup>。

目前, 国内外针对粉煤中锂元素的回收研究仍处于探索阶段, 主要是先进行酸浸或碱浸, 再通过沉淀法、吸附法或萃取法实现锂的提取<sup>[8]</sup>。粉煤灰浸出锂的方法分为直接浸出法和活化焙烧—浸出法。其中, 直接浸出法是指粉煤灰不经任何处理直接用酸性或碱性溶液浸出, 但由于粉煤灰中存在非晶相(玻璃相), 而锂元素主要存在于非晶相中, 会导致晶相与非晶相之间相互嵌连包裹造成直接浸出困难, 降低锂浸出率。活化焙烧—浸出法是在浸出前, 将粉煤灰与适量活化剂混合焙烧, 使粉煤灰中惰性有价金属元素转变为易被浸出的活性物质, 之后再酸性或碱性溶液浸出锂元素<sup>[9-10]</sup>, 该法比直接法锂浸出率高; 此外, 由于嵌入到莫来石相晶格中的锂更易与酸反应, 因此, 焙烧后粉煤灰的酸浸效果远高于碱浸<sup>[11-12]</sup>。

收稿日期: 2024-04-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51404014); 安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2020A0494)。

第一作者简介: 王沙(1999—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为提锂技术。

通信作者简介: 秦伟(1982—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为稀贵金属分离提取及固废资源化利用。E-mail: laviniaqin@163.com。

从粉煤灰中提取锂元素虽已有一些研究<sup>[13-14]</sup>,但关于锂的浸出动力学的分析研究报道较少<sup>[15]</sup>。因此,试验研究了采用活化焙烧—酸浸法从贵州某富锂粉煤灰中提锂,确定了优化浸出条件,并采用缩芯模型对浸出过程动力学进行探讨,分析了浸出过程中各因素的相互作用和影响,以期实现粉煤灰中锂的高效提取。

## 1 试验部分

### 1.1 试验主要试剂与设备

主要试剂:无水  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,分析纯,西陇科学股份有限公司; $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,分析纯,国药集团化学试剂有限公司);去离子水,实验室自制。

主要设备:HZK-FA210 万分之一天平(华志电子科技有限公司),MS-H380-Pro 加热磁力搅拌器(大龙兴创实验仪器(北京)股份公司),OTF-1200X-S 管式炉(合肥科晶材料技术有限公司),美国 PALL 进口滤膜,LC-DZF-6210AB 真空干燥箱(力辰科技实验设备有限公司),Thermo optima 8000D 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)(美国 Thermo Elemental 公司),Smart Lab(9)型日本理学 X 射线衍射仪(高分率,上海滴冠实业有限公司),离心机。

### 1.2 试验原料

试验用粉煤灰样品均取自贵州某燃煤电厂,采用 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定其主要化学组成,结果见表 1。可以看出,Li 品位为 0.03%,满足工业开采品位<sup>[16]</sup>,具有良好的回收价值。

表 1 粉煤灰的主要化学组成 %

Si	Fe	Al	Ti	Ca	K
23.576	14.165	10.44	3.208	3.054	2.625
Na	Mg	La	Ce	Nd	Li
1.268	0.702	0.035	0.100	0.038	0.03

## 2 试验原理及方法

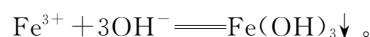
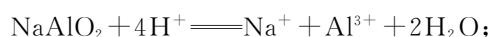
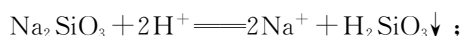
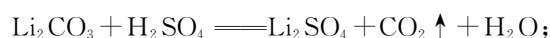
### 2.1 粉煤灰的活化

粉煤灰的矿物构成主要包括非晶质玻璃体、多种结晶矿物,以及部分残余物质和刚玉。锂主要存在于玻璃体中,其主要成分是  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。为了浸出锂元素,将粉煤灰原料与无水

碳酸钠按照质量比 1:1 称取,并置于研钵中研磨混合,随后在 850 °C 高温下焙烧活化,目的是促进粉煤灰中莫来石和玻璃体的活化,使其更易与硫酸反应,从而浸出锂元素。

### 2.2 硫酸浸出

经焙烧活化处理后的粉煤灰,用硫酸浸出;反应结束后,离心,过滤,去除硅、铝等杂质元素;滤液中加入  $\text{NaOH}$  溶液,趁热再次过滤,分离铁元素;所得滤液稀释 10 倍,用 ICP-OES 电感耦合等离子体发射光谱仪器测定锂离子浓度。酸浸的主要化学反应方程式为:



锂浸出率的计算公式如下:

$$x = \frac{\rho V}{m\omega} \times 100\%。$$

式中: $x$ —锂浸出率,%; $\rho$ —浸出液中锂元素质量浓度,mg/L; $V$ —浸出液体积,mL; $\omega$ —粉煤灰中锂元素质量分数,%; $m$ —粉煤灰质量,g。

## 3 试验结果与讨论

### 3.1 活化焙烧—酸浸

#### 3.1.1 焙烧活化粉煤灰与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 质量比对锂浸出率的影响

取 1 g 粉煤灰样品,加入不同质量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,在 800 °C 下活化焙烧 3 h,之后在液固质量比 10:1、硫酸浓度 3 mol/L、浸出温度 70 °C、浸出 120 min 条件下按照 2.2 节进行酸浸,考察焙烧活化粉煤灰与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  质量比对锂浸出率的影响,试验结果如图 1 所示。

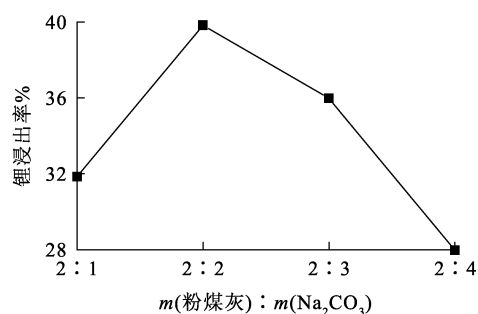


图 1 粉煤灰与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的质量比对锂浸出率的影响

由图 1 看出,随粉煤灰与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  质量比增大,锂浸出率先升高后降低;粉煤灰与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  质量比增至 1:1 时,锂浸出率达最大,为 39.84%;随粉煤灰与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  质量比继续增大,锂浸出率下降,这主要是因为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量过高,活化样品出现结块现象,硬度较大,使得研磨过程中损耗较大,导致锂浸出率下降。因此,确定熔烧活化粉煤灰与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  最佳质量比为 1:1。

### 3.1.2 焙烧温度对锂浸出率的影响

取 1 g 粉煤灰样品,在粉煤灰与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  质量比 1:1 条件下,选择不同焙烧温度活化焙烧 3 h,之后在液固质量比 10:1、硫酸浓度 3 mol/L、浸出温度 70 °C、浸出时间 120 min 条件下按照 2.2 节进行酸浸,考察焙烧温度对锂浸出率的影响,试验结果如图 2 所示。

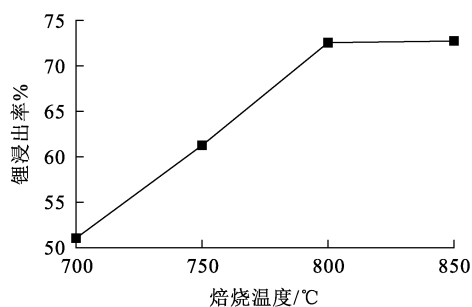


图 2 焙烧温度对锂浸出率的影响

由图 2 看出:随焙烧温度升高,锂浸出率逐渐升高,温度升至 800 °C 时,锂浸出率达 72.12%;继续升高温度至 850 °C 时,锂浸出率升高幅度不大,趋于稳定。综合考虑,确定最佳焙烧温度为 800 °C。

### 3.1.3 焙烧时间对锂浸出率的影响

取 1 g 粉煤灰样品,在粉煤灰与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  质量比 1:1、焙烧温度 800 °C 条件下活化焙烧不同时间,之后在浸出液固质量比 40:1、硫酸浓度 2 mol/L、浸出温度 70 °C、浸出时间 120 min 条件下按照 2.2 节进行酸浸,考察焙烧时间对锂浸出率的影响,试验结果如图 3 所示。可以看出,随焙烧时间延长,锂浸出率呈先升高后降低趋势:焙烧时间为 180 min 时,锂浸出率达最大,为 93.53%;继续延长焙烧时间,锂浸出率略有下降,这是因为焙烧时间过长会使产物硬度过大,难以研磨,导致浸出反应不充分,浸出率下降。因此,确定最佳焙

烧时间为 180 min。

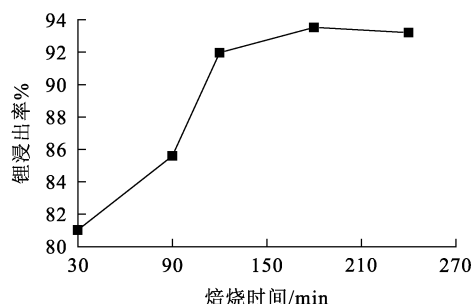


图 3 焙烧时间对锂浸出率的影响

### 3.1.4 液固质量比对锂浸出率的影响

取 1 g 粉煤灰样品,在粉煤灰与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  质量比 1:1、焙烧温度 800 °C 条件下活化焙烧 3 h,之后在硫酸浓度 3 mol/L、浸出温度 70 °C、浸出时间 120 min 条件下按照 2.2 节进行酸浸,考察液固质量比对锂浸出率的影响,试验结果如图 4 所示。

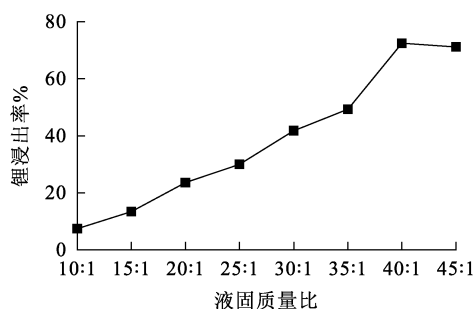


图 4 液固质量比对锂浸出率的影响

由图 4 看出:随液固质量比增大,锂浸出率呈升高趋势,液固质量比增至 40:1 时,锂浸出率达最大,为 72.43%;液固质量比继续增至 45:1 时,锂浸出率略有下降变化不大。这是因为液固质量比越大,硫酸与粉煤灰中的锂接触越充分,有利于浸出;但液固质量比过高时,锂已基本浸出完全,继续增加硫酸用量,浸出率不会继续升高,相反,液固质量比过低时,硫酸用量过少,会导致传质效果不佳,粉煤灰样品与硫酸溶液之间的接触不充分,也会降低锂浸出率。因此,综合考虑,确定最佳液固质量比为 40:1。

### 3.1.5 硫酸浓度对锂浸出率的影响

取 1 g 粉煤灰样品,在粉煤灰与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  质量比 1:1、焙烧温度 800 °C 条件下活化焙烧 3 h,之

后在液固质量比 40 : 1、浸出温度 70 °C、浸出时间 120 min 条件下按照 2.2 节进行酸浸,考察硫酸浓度对锂浸出率的影响,试验结果如图 5 所示。

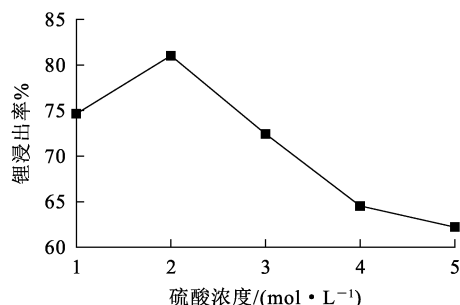


图 5 硫酸浓度对锂浸出率的影响

由图 5 看出,随硫酸浓度升高,锂浸出率呈先升高后降低趋势;硫酸浓度升至 2 mol/L 时,锂浸出率达最大,为 81.03%;硫酸浓度继续升高,锂浸出率迅速降低。这主要是因为硫酸浓度较高时,硫酸会与溶液中的钙离子形成大量硫酸钙沉淀,而沉淀中会夹带锂离子,造成锂损失,进而导致锂浸出率下降。综合考虑,确定最佳硫酸浓度为 2 mol/L。

### 3.1.6 浸出温度对锂浸出率的影响

取 1 g 粉煤灰样品,在粉煤灰与 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 质量比 1 : 1、焙烧温度 800 °C 条件下活化焙烧 3 h,之后在硫酸浓度 2 mol/L、液固质量比 40 : 1、浸出温度 70 °C、浸出时间 120 min 条件下按照 2.2 节进行酸浸,考察浸出温度对锂元素浸出率的影响,试验结果如图 6 所示。可以看出:随浸出温度升高,锂浸出率升高,浸出温度升至 90 °C 时,锂浸出率达最大,为 99.97%。这是因为温度升高可使分子热运动速率加快,传质速率也加快,进而提升浸出速率<sup>[17]</sup>;同时溶液黏度也随温度升高而降低,有助于浸出进行,提高锂浸出率。综合考虑操作难度和能耗等因素,确定最佳浸出温度为 90 °C。

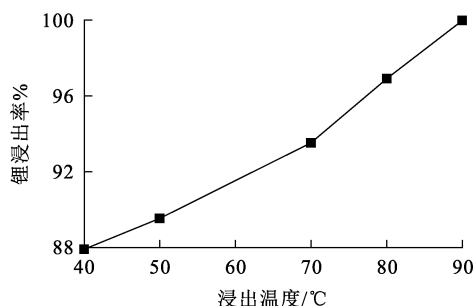


图 6 浸出温度对锂浸出率的影响

### 3.1.7 浸出时间对锂浸出率的影响

取 1 g 粉煤灰样品,在粉煤灰与 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 质量比 1 : 1、焙烧温度 800 °C 条件下活化焙烧 3 h,之后在硫酸浓度 2 mol/L、液固质量比 40 : 1、浸出温度 90 °C 条件下按照 2.2 节进行酸浸,考察浸出时间对锂浸出率的影响,试验结果如图 7 所示。

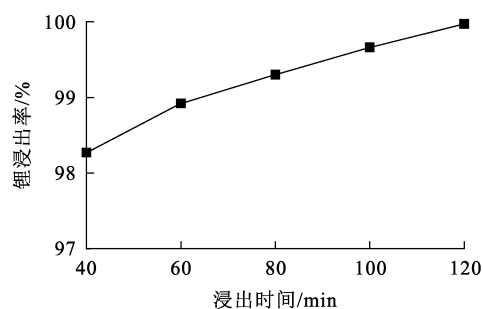


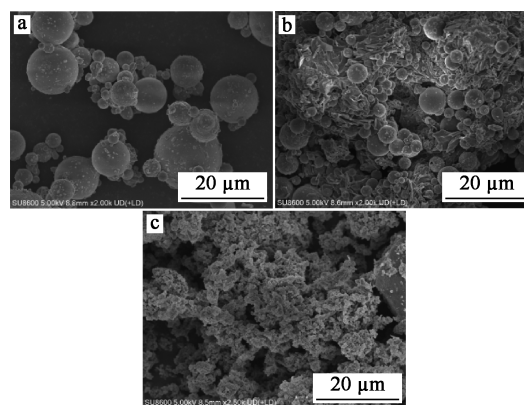
图 7 浸出时间对锂浸出率的影响

由图 7 看出:随浸出时间延长,锂浸出率升高;浸出时间达到 120 min 时,锂浸出率达最大,为 99.97%。这是因为浸出反应是一种固液反应,浸出过程中离子在固液界面反应后脱离该界面,因此,浸出时间的延长有利于反应充分进行,从而促进锂浸出。综合考虑,确定最佳浸出时间为 120 min。

## 3.2 粉煤灰浸出前后的表征

### 3.2.1 SEM 表征

采用扫描电镜(SEM)对粉煤灰的微观形貌进行表征,结果如图 8 所示。



a—未活化粉煤灰;b—活化后粉煤灰;c—酸浸渣。

图 8 粉煤灰浸出前、后的 SEM 照片

由图 8 看出:活化处理前,粉煤灰颗粒表面相对光滑,呈规则球形;粉煤灰与碳酸钠混合焙烧活

化后,其玻璃相结构遭到破坏,离子间发生反应生成氧化物,粉煤灰内部空隙增大,使得酸浸时硫酸较易进入到粉煤灰内部,更有利于锂离子浸出;粉煤灰酸浸后的浸出渣中没有粉煤灰球形颗粒出现,说明粉煤灰在酸浸时发生了一系列反应,酸浸液侵蚀了粉煤灰的内部结构。

### 3.2.2 XRD 表征

粉煤灰浸出前、后的 XRD 图谱如图 9 所示。可以看出:未活化粉煤灰主要由石英( $\text{SiO}_2$ )和莫来石( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )等物相组成;粉煤灰与  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  混合焙烧活化后,莫来石和石英发生相转变,出现了霞石( $\text{Al-Si-Na-O}$ )复合物衍射峰<sup>[13]</sup>;经硫酸浸处理后的酸浸出渣在  $20^\circ \sim 30^\circ$  范围内呈现出包状衍射峰,这是霞石与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液发生反应后生成的  $\text{SiO}_2$  的非晶相衍射峰。

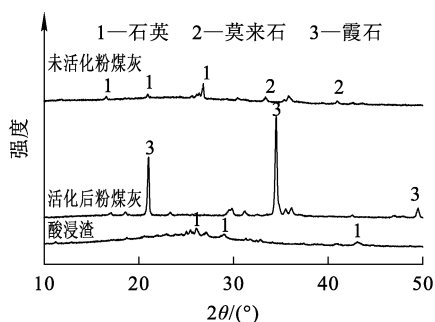


图 9 粉煤灰浸出前、后 XRD 图谱

## 4 浸出动力学

通过动力学模型可以更好地分析和了解锂浸出过程,掌握锂元素浸出的控制因素,从而为提高锂元素浸出率提供指导。粉煤灰浸出试验是一个典型的固-液反应体系,其反应速率受多个因素综合控制,包括液膜扩散、产物层扩散和化学反应的混合作用控制<sup>[17-18]</sup>。硫酸浸出粉煤灰过程中,粉煤灰颗粒逐渐被溶解,没有新固体生成,因此,试验选用未反应收缩芯模型中的表面化学反应控制或扩散控制模型探讨锂的浸出动力学,2 种模型的方程式如下<sup>[19]</sup>:

表面化学控制模型:

$$1 - (1-x)^{\frac{1}{3}} = k_r t;$$

内扩散控制模型:

$$1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{\frac{2}{3}} = k_d t。$$

式中: $x$ —锂浸出率,%; $t$ —浸出时间,min; $k_r$ —化学反应控制的表观速率常,min<sup>-1</sup>; $k_d$ —扩散控制的表观速率常数,min<sup>-1</sup>。

分别用表面化学反应控制模型、内扩散控制模型对图 7 中试验数据进行线性拟合,拟合曲线如图 10、11 所示。

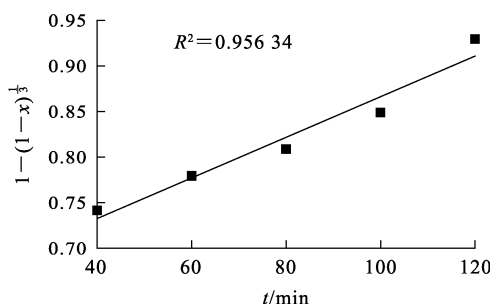


图 10 表面化学控制模型拟合曲线

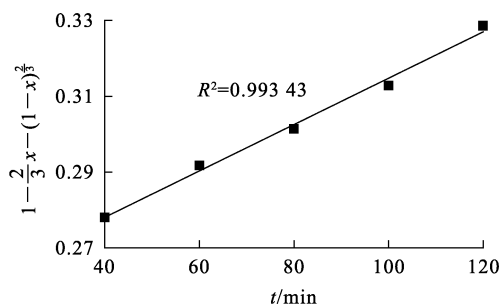


图 11 内扩散控制模型拟合曲线

由图 10、11 看出:内扩散控制模型的拟合相关系数  $R^2$  为 0.993 43,明显高于表面化学控制模型拟合相关系数 0.956 34,说明锂浸出动力学符合未反应收缩芯模型,浸出过程主要受内扩散控制。

## 5 结论

采用活化焙烧—酸浸工艺从粉煤灰中浸出锂是可行的。在粉煤灰与碳酸钠质量比 1 : 1、焙烧温度  $800^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 3 h、浸出温度  $90^\circ\text{C}$ 、液固质量比 40 : 1、硫酸浓度 2 mol/L、浸出时间 120 min 条件下,锂最佳浸出率高达 99.97%,浸出效果较好。粉煤灰中锂元素的浸出动力学过程符合未反应收缩芯模型,浸出过程主要受内扩散控制。

## 参考文献:

- [1] 邢利欣. 盐湖锂提取的耐溶剂膜材料研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- [2] 侯永茹, 李彦恒, 聂想, 等. 离子交换树脂法从粉煤灰碱性溶液里提取锂[C]//建筑材料工业技术情报研究所. 亚洲粉煤灰及脱硫石膏综合利用技术国际交流大会. 朔州: [出版者不详], 2015: 169-172.
- [3] 罗振勇, 陈沐阳, 公彦兵, 等. 粉煤灰中铝资源回收技术研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2024(5): 53-61.
- [4] RUI H M, ZHANG L C, LI L J, et al. Solvent extraction of lithium from hydrochloric acid leaching solution of high-alumina coal fly ash[J]. Chemical Physics Letters, 2021, 771: 138510-138517.
- [5] REZAEI H, SHAFAEI S Z, ABDOLLAHI H, et al. A sustainable method for germanium, vanadium and lithium extraction from coal fly ash: sodium salts roasting and organic acids leaching[J]. Fuel, 2022, 312. DOI: 10. 1016/j. fuel. 2021. 122844.
- [6] 张祥成, 孟永彪. 浅析中国粉煤灰的综合利用现状[J]. 无机盐工业, 2020, 52(2): 1-5.
- [7] 王梓硕, 臧静坤, 王小蕊, 等. 用氧化焙烧—盐酸浸出工艺从煤矸石中提取锂试验研究[J]. 湿法冶金, 2023, 42(6): 574-581.
- [8] 冯明. 溶剂萃取法从粉煤灰盐酸浸出液提取锂的研究[D]. 太原: 山西大学, 2019.
- [9] 李超, 王丽萍, 郭昭华, 等. 粉煤灰中锂提取技术研究进展[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(4): 46-50.
- [10] 许立军, 刘瑞平, 张云峰, 等. 粉煤灰中锂提取技术研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2022, 50(4): 12-16.
- [11] 代红, 李彦恒, 侯晓琪, 等. 粉煤灰碳酸钠烧结工艺中影响锂浸出率因素的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(4): 17-19.
- [12] 赵泽森, 高建明, 郭彦霞, 等. 不同活化条件下粉煤灰中锂的酸碱溶出特性[J]. 环境科学研究, 2018, 31(3): 569-576.
- [13] 薄朋慧, 李神勇, 吴士豪, 等. 平朔矿区粉煤灰中有价锂元素的浸出实验研究[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(7): 1351-1356.
- [14] 杨晶晶. 平朔煤灰中铝和锂综合提取工艺研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2013.
- [15] 赵蕾, 王西勃, 代世峰. 煤系中的锂矿产: 赋存分布、成矿与资源潜力[J]. 煤炭学报, 2022, 47(5): 1750-1760.
- [16] 韩海军, 黄珊珊, 符宝怡, 等. 粉煤灰中提取锂的研究进展[J]. 当代化工研究, 2022(15): 16-18.
- [17] 谢晓娇, 秦伟, 王钧伟, 等. 废弃荧光粉中 Y、Eu 浸出及其动力学分析[J]. 生物化工, 2021, 7(5): 1-6.
- [18] 刘能生, 彭金辉, 张利波, 等. 高铝粉煤灰碳酸钠焙烧与酸浸提锂的动力学[J]. 过程工程学报, 2016, 16(2): 216-221.
- [19] 黄孝振, 徐政, 纪仲光, 等. 废旧锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  中有价金属的浸出及其动力学研究[J]. 稀有金属, 2020, 44(8): 860-869.

## Leaching and Kinetic of Lithium Element from Waste Coal Fly Ash

WANG Sha, QIN Wei, HAN Xue, WANG Junwei

(Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Normal University, Anqing 246011, China)

**Abstract:** The extraction of lithium from fly ash by roasting activation with sodium carbonate and leaching with sulfuric acid was studied. The effects of mass ratio of fly ash to sodium carbonate, roasting temperature, roasting time, liquid-solid mass ratio, sulfuric acid concentration, acid leaching temperature and acid leaching time on the leaching rate of lithium were investigated. The dynamic analysis of the leaching process was carried out by using the core-shrinkage model. The results show that under the condition of 800 °C, fly ash and sodium carbonate are mixed and roasted for 180 min according to the mass ratio of 1 : 1, and then leaching with 2 mol/L sulfuric acid at 90 °C for 120 min, remarkable leaching effect can be obtained, and the leaching rate of lithium can reach 99.97%, the leaching process is mainly controlled by diffusion. The study has a certain guiding significance for the leaching and recovery of lithium from solid waste resources.

**Key words:** fly ash; lithium; extraction; roasting; activation; sulfuric acid; leaching; dynamics