

科 研

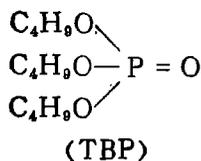
溶剂萃取法从青海大柴旦湖饱和氯化镁卤水提取氯化锂工艺小试验报告*

本所 黄师强 胡克鳌 欧阳群
张颖惠 张承德 崔荣旦

一、前 言

由于锂及其盐类在国民经济及国防中的重要性,其需要量日益增加。除锂矿石可提取锂产品外,卤水中锂资源也是重要来源。从卤水中提取锂盐已有生产。美国已从西尔斯湖卤水和银峰卤水^[1-3]中生产锂盐。国内四川井卤中生产锂盐,进行过多种方法的研究^[4-8],至今仍未找到较合适的方法。溶剂萃取法具有一系列优点,分离效果好,平衡快,收率高,操作简便等,已受到国内外的重视。从合成的饱和氯化镁卤水中加入 FeCl_3 以形成 LiFeCl_4 。美国锂公司用二异丁基酮进行萃取 LiFeCl_4 ,七级萃取最佳收率80%左右,上海有机所用TBP-N-503-200*煤油体系萃取 LiFeCl_4 四级最佳萃取率90%。^[9,10]

我们在上述工作的基础上,遵循毛主席关于“人类总得不断地总结经验,有所发现,有所发明,有所创造,有所前进”的教导,

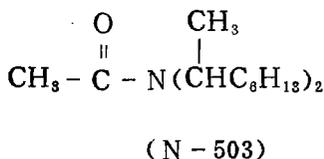


针对大柴旦湖饱和氯化镁卤水的特点,拟定了从该卤水制硼酸后母液萃取锂的工艺。本文是通过正交设计优选法选定萃取剂主要为磷酸三丁酯, N-503起辅助分相作用, 200*煤油作稀释剂。铁的回收改为碱中和法,简化了工艺及消除了由于回收铁而引起的可能的设备腐蚀。连续循环试验表明,锂总收率达96%,产品无水氯化锂的纯度达98.5%左右。所拟的流程和收率都比文献^[9,10]有较多的改进和提高。

二、方法的基本依据

在氯化物卤水中,氯根浓度在6 M以上,三价铁以络阴离子 FeCl_4^- 形式存在,在锂存在下,锂以 LiFeCl_4 形式被含氧溶剂萃取。如果卤水酸度大,就形成 HFeCl_4 ,故萃取 LiFeCl_4 与卤水酸度关系较大。

本实验用含氧溶剂为磷酸三丁酯(TBP)和N,N-二(1-甲庚基)乙酰胺(N-503),它们的化学式如下:



* 本所张迺庚、李玉英和青海大柴旦化工厂杜建平、张君芳参加部分工作。

TBP的P=0基和N-503的羰基上氧原子对金属离子具有较强的配位能力,但Li⁺被萃取的能力要比Mg²⁺、Na⁺、K⁺等强,故可能萃取LiFeCl₄,达到与其他元素选择分离的目的。

由于任何金属阳离子的共萃取能力比H⁺弱,因之进入萃取剂的锂可用盐酸来反萃取。残留在有机相中的HCl可用水反萃取使

HCl进入水相而与有机相分离;留在有机相中的HFeCl₄,即HCl+FeCl₃可在萃取时用氢氧化钠中和其中的HCl,使铁留在有机相中循环使用。

三、工艺流程概要

这里列出萃取流程图,以便了解全文的梗概。

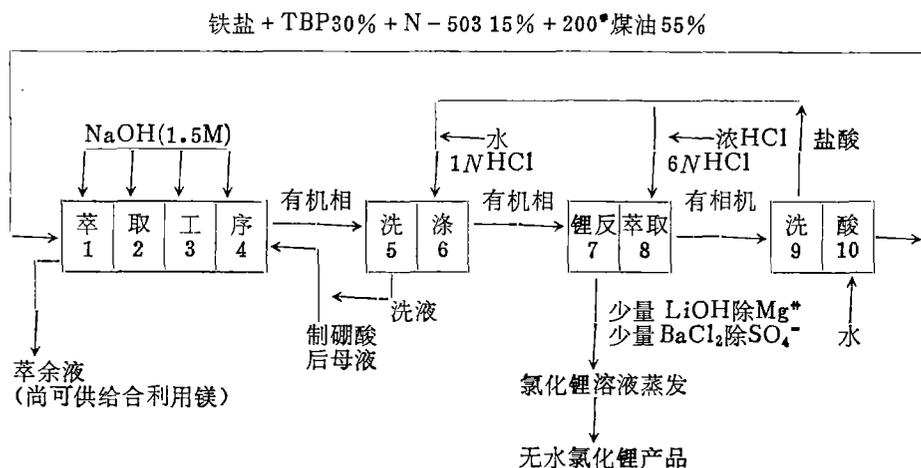


图1 萃取流程图概要

实验室条件下,萃取是在500毫升分液漏斗中进行。将制硼酸后母液计量移入分液漏斗,加入相比为2.25:1的有机相及所需要的FeCl₃,加入少量盐酸保持铁不水解,在第④级处振动10分钟后静放让共分层,水相放入第③级,同样手续,水相经②到①级而排出,有机相则循相反方向,从①到②、③、④而后排出,转入洗涤工序。

用同样的分液漏斗,用1NHCl洗涤有机相中的镁等少量杂质,振动5分钟,有机相经第⑤级到第⑥级,然后转入锂反萃取工序。

用6NHCl反萃取锂,振动10分钟,有机相从⑦到⑧,而水相则从⑧到⑦而排出,

送往锂成品工序。有机相则送洗酸工序用水洗去盐酸,经⑨到⑩而循环回到萃取工序,盐酸供锂的反萃取和洗涤之用。

在含铁的有机相返回萃取工序时要加入适量的1.5M氢氧化钠,以保持萃取时pH 3~4。

四、从卤水萃取锂的条件试验

这里遇到了多因素多水平的问题,为寻求最优条件,并观察各条件对洗涤影响,采用正交设计法。

(1)制硼母液组成(M)见表1。

表1 制硼母液组成(M)

组成(M) \ 离子	Li ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	B ₂ O ₃	H ⁺	Fe ³⁺	比重
	0.288	4.831	0.08065	0.01403	9.208	0.3041	0.1538	0.05973	0.0667	1.33

(2)有机相: 磷酸三丁酯(TBP)为CP级, N,N-二(1-甲庚基)乙酰胺(N-503)为试制品, 上海有机所提供。煤油有三种: 200*煤油、磺化煤油、民用煤油。

(3)设备: 振荡机, 280次/分; 分液漏斗。

考虑对萃取锂的影响因素有: ①相比(有机相体积比水相体积); ②N-503浓度; ③TBP浓度; ④卤水锂浓度; ⑤卤水的酸度; ⑥卤水中的Fe/Li(分子比); ⑦稀释剂种类。选用正交表L27(3¹⁸)所考虑因素列于表2, 实验结果及处理列于表3。

表 2

因素 水平	D 卤水中锂 浓度(M)	A 相 比 O/W	E Fe/Li	B N-503体 积 %	C TBP体 积 %	H 卤水酸度 (N)	G 相 比 萃后有机相/洗水	F 稀释剂 种 类
1	0.388	1	1.2	20	20	0.23	40	磺化煤油
2	0.266	1.5	1.0	30	30	0.065	20	民用煤油
3	0.190	2	0.8	25	25	0.13	30	200*溶剂油

(4)对实验结果的分析

对锂分配系数 D_{Li} 各影响因素显著性分析, 见表4:

综合列水平效应及交互作用效应计算结果确定: $D_2A_2E_2H_2$ 为最好条件, 即卤水锂浓度0.266M; 相比1.5/1; Fe/Li(分子比)为1:0; 卤水的酸度0.065N; [TBP]为30%; [N-503]无影响, 萃取振荡时间为5分钟。在此条件下估计 D_{Li} 2.40左右。

锂萃取率显著性分析见表5。

对镁和锂分离系数 β_{Mg}^{Li} 数据作方差分析, 其影响顺序为 $H > D > B \times C > A > E$ 。其他因子影响不大, 最好条件是 $H_2D_2A_2E_2$ 。

验证试验分三组进行, 两组为单级萃取, 一组为串级逆流试验: 前者列于表6。

逆流串级试验采用漏斗模拟法, 逆流串级萃取物料流向见图2, 实验数据见表7。

从以上三组数据看, 其选用正交试验的最优条件进行试验, 结果和正交试验一致, 但是这里要提出的是 [N-503] 从 0-30% 范围变化均对锂的萃取率无影响。单级萃取率达 76% 左右, 四级串级逆流萃取率达 99.4%, 锂的分配系数在 2.4 左右, 锂镁分

离系数 201 左右, 考虑不加 N-503 要出现三相, 所以还是加适量 N-503 起辅助分相作用。

关于萃取锂后的有机相用水洗涤时出现沉淀, 影响分相的进行, 拟调节洗水的酸度来克服此问题。

五、萃取锂后有机相的 洗涤试验

洗涤是除去进入有机相之杂质例如镁盐等, 文献上报导用清水洗, 我们发现用水洗涤有沉淀物形成, 阻碍工艺的进行, 故采用 1NHCl 进行逆流洗涤, 观察洗涤效果和锂的损失情况。萃取剂组成: TBP 30%, N-503 15%, 200*溶剂油 55%, 用量 75 毫升; 卤水锂浓度 0.270 M, Fe/Li = 1.0 (分子比), 卤水用量 50 毫升, 锂的萃取率 99.2-99.5%, 萃余液锂浓度 0.00138-0.00200 M, 取一半所得含锂有机相用 1NHCl 洗涤, 盐酸用量为有机相的 1/30, 过程不出现沉淀。洗涤过程物料流向及洗涤效果的数据列于图 3 和表 8。

正交序号	[Li] ⁺ D 1	相比 O/W A 2	(B×C) ₁ 8	Fe ^m /Li ⁿ E 4	[503] % B 5	稀释剂种类 6	相比 O/洗水 G 7	(A×B) ₁ 8	[TBP] % C 9	10	(A×B) ₂ 11	H 12	(B×C) ₂ 13
I	9.856	7.568	6.707	9.998	7.938	8.548	8.778	8.998	7.713	7.702	9.020	3.641	7.495
II	11.473	11.056	9.234	9.646	8.204	8.049	8.307	8.137	9.545	9.066	8.934	13.107	7.295
III	3.613	6.323	9.001	5.903	8.800	8.345	7.862	8.405	7.534	8.147	6.988	9.194	10.152
9R	7.860	4.733	2.527	3.743	0.862	0.499	0.911	0.266	1.861	1.364	2.032	9.466	2.857
S	3.828	1.888	0.436	0.972	0.043	0.014	0.046	0.005	0.252	0.106	0.293	4.980	0.565
I	68.35	-181.25	-233.15	-145.15	113.45	14.45	93.45	21.05	-21.45	-56.05	93.75	-372.85	-62.35
II	-371.9	15.8	100.6	-40.7	-68.2	-96.5	-61.1	66.2	-45.4	37.2	-59.1	-3.2	211.5
III	309.9	172.1	138.9	192.2	-38.9	88.4	-26.0	-80.9	73.2	25.2	-28.3	382.4	-142.8
9R	681.8	353.7	372.1	337.4	181.7	184.9	154.6	141.1	118.6	93.3	152.9	755.3	354.3
S	26556.2	6979.5	4309.6	6628.1	2113.6	1924.7	1458.7	1261.9	874.0	571.9	1452.2	31693.7	7666.5
I	96.39	10.53	31.23	71.85	53.35	51.03	49.80	47.63	32.30	45.20	55.15	-34.13	59.2
II	103.09	80.26	65.99	77.73	55.99	62.72	62.01	56.68	70.40	59.85	53.32	134.24	47.37
III	-39.85	68.84	62.41	10.05	49.79	45.88	47.82	55.32	56.93	54.58	51.16	59.52	53.06
9R	142.94	69.73	34.76	67.68	6.20	16.84	14.19	9.05	38.10	14.65	3.99	168.37	11.83
S	1445.9	310.84	81.23	31.39	2.20	16.55	13.12	5.29	82.95	12.24	0.905	1581.55	7.78
I	24	30	30	28	39	39	37	35	33	35	38	40	40
II	43	47	39	39	38	40	40	39	39	37	35	33	35
III	45	45	43	45	35	33	35	38	40	40	39	39	37
9R													
S	34.83	12.52	9.85	16.52	0.96	3.18	1.14	0.96	3.18	1.41	0.96	3.18	1.41
I	5	15	20	15	20	15	15	15	20	15	20	35	10
II	15	20	15	15	15	15	20	25	20	20	15	5	30
III	35	20	20	25	20	25	20	15	15	20	20	15	15
9R													
S	51.85	1.85	1.85	7.41	1.85	7.41	1.85	7.41	1.85	1.85	1.85	51.85	24.07

说明：萃取过程得分标准：沉淀0；有界面物3；少量界面物4；两相透明5。水洗过程中出现沉淀得分标准：沉淀0；无沉淀5。

表 4

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	显著性	说 明
1 D [Li ⁺]	3.828	2	1.914	89.44	**	$F_{0.01}(2,10) = 7.56$
2 A O/W	1.338	2	0.669	31.26	**	$F_{0.05}(2,10) = 4.10$
4 E Fe/Li	0.972	2	0.486	22.71	**	$F_{0.01}(4,10) = 5.99$
9 C [TBP]	0.252	2	0.126	5.89	*	对 D_{Li} 影响大小的顺序:
12 H [H ⁺]	4.980	2	2.490	116.36	**	
3,13 B × C	0.998	2	0.25	11.68	**	$> B \times C > C$
11 (A × B) ₂	0.293	2				F、B 对 D_{Li} 无影响
e	0.214	10				

表 5

方差来源	自由度	平方和	均方	F 值	显著性	说 明
1 D [Li ⁺]	2	144.854	722.927	280.31	**	$F_{0.01}(2,8) = 8.65,$ $F_{0.05}(2,8) = 4.46,$ $F_{0.05}(4,8) = 3.84,$
2 A O/W	2	310.842	155.421	61.27	**	
4 E Fe/Li	2	31.385	15.693	6.08	*	
6 稀释剂种类	2	16.546	8.273	3.21		对萃取率影响大小顺序:
7 有机相/洗水	2	13.124	6.562	2.54		
9 C [TBP]	2	82.951	41.476	16.08	**	$> B \times C$
12 H 酸度	2	1581.550	790.775	306.62	**	通过水平效应计算 $D_2AE_2C_2H_2$ 为最好 条件
13,3 B × C	4	89.010	12.25	4.75	**	
5,8 10,11 e	8	20.636	2.579			

表 6

正交试验的验证结果(振荡均为 5 分钟)

卤水原料情况	萃取剂组成	萃余液组成 (M)		萃后有机相组成 (M)		D_{Li}	β_{Mg}^{Li}	D_{Mg}	单级 萃取 (%)	现象
		[Li ⁺]	[Mg ²⁺]	[Li ⁺]	[Mg ²⁺]					
Li ⁺ 0.266N Fe/Li=1.0 (分子比)	TBP 30%	0.0622	4.414	0.135	0.0576	2.18	166.9	0.01306	77.1	
	N-503 20%									
	200*溶剂油 50%									
H ⁺ 0.065N	O/W=1.5	0.0605	4.344	0.134	0.0605	2.22	159.1	0.01395	78.4	
Li ⁺ 0.269N Fe/Li=1.0 (分子比)	TBP 30%	0.0533				2.54	210.1	0.01209	80.3	分相 正常
	200*溶剂油 60%									
H ⁺ 0.058N	N-503 10%	0.0563				2.48	206.6	0.01200	79.8	分相 正常
	TBP 30%									
H ⁺ 0.058N	200* 55%	0.0651				2.06	167.2	0.01232	76.8	出现 三相
	N-503 15%									
	TBP 30%									
H ⁺ 0.058N	200* 60%	0.0669				1.99	146.1	0.01362	76.0	出现 三相
	N-503 0%									
H ⁺ 0.058N	TBP 30%	0.0530				2.68	215.1	0.01246	81.1	分相 正常
	200* 50%									
H ⁺ 0.058N	N-503 20%									
	TBP 30%									

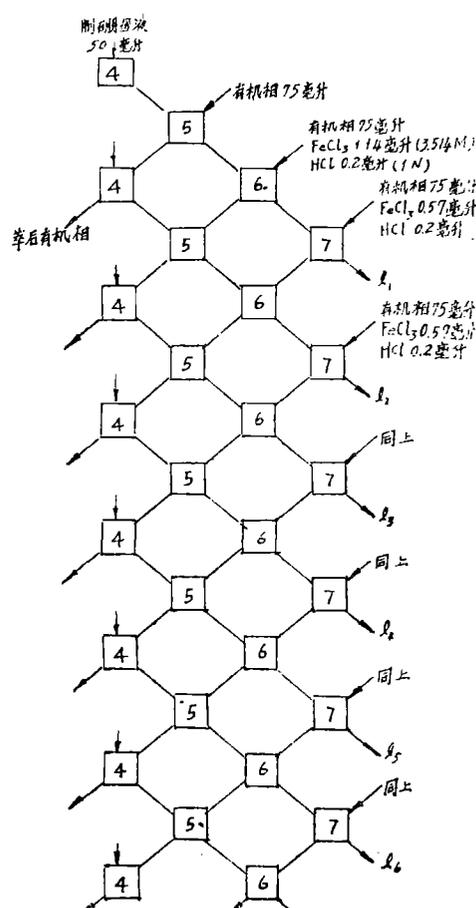


表 7 串级逆流萃取数据表
(振荡 5 分钟)

排 号	萃余液锂浓度(M)	锂萃取率(%)
1	0.00167	99.4
2	0.00139	99.5
3	0.00159	99.4
4	0.00159	99.4
5	0.00163	99.4
6	0.00139	99.5
7	0.00136	99.5
8	0.00128	99.5
9	0.00154	99.5
10	0.00171	99.4
11	0.00171	99.4
12	0.00149	99.5

图 2 逆流串级萃取图

表 8 含锂有机相的洗涤数据(用分液漏斗, 振荡 5 分钟)

排 号	洗 液 组 成 (M)		锂 损 失 (%)	镁 洗 脱 (%)	铁 浓 度 (M)	注 明
	Li ⁺	Mg ²⁺				
16	0.722	2.058	10.2	97.51	未 分 析	整个 过程 没有 沉淀 析出
17	0.670	2.091	10.9	98.27		
18	0.816	2.486	15.7	98.10		
19	0.514	2.479	8.4	97.90		
20	0.763	1.955	14.6	98.58		
21	0.565	2.916	8.4	98.07		
22	0.681	2.429	11.1	96.36		
23	0.678	2.176	10.8	95.71		
24	0.621	2.336	9.6	96.73		
25	0.711	2.288	15.8	97.64		
26	0.753	2.128	8.3	97.31		
27	0.818	2.083	13.4	95.31		
28	0.516	2.385	8.0	96.37		
29	0.686	2.050	10.8	97.64		
30	0.986	2.279	22.8	98.36		
30 - W ₁	—	0.1529	—	6.62	0.1965	
30 - W ₂	—	0.1680	—	8.56	0.1266	
30 - W ₃	—	0.915	—	31.48	0.0515	
30 - W ₄	—	1.754	—	98.36	0.0136	

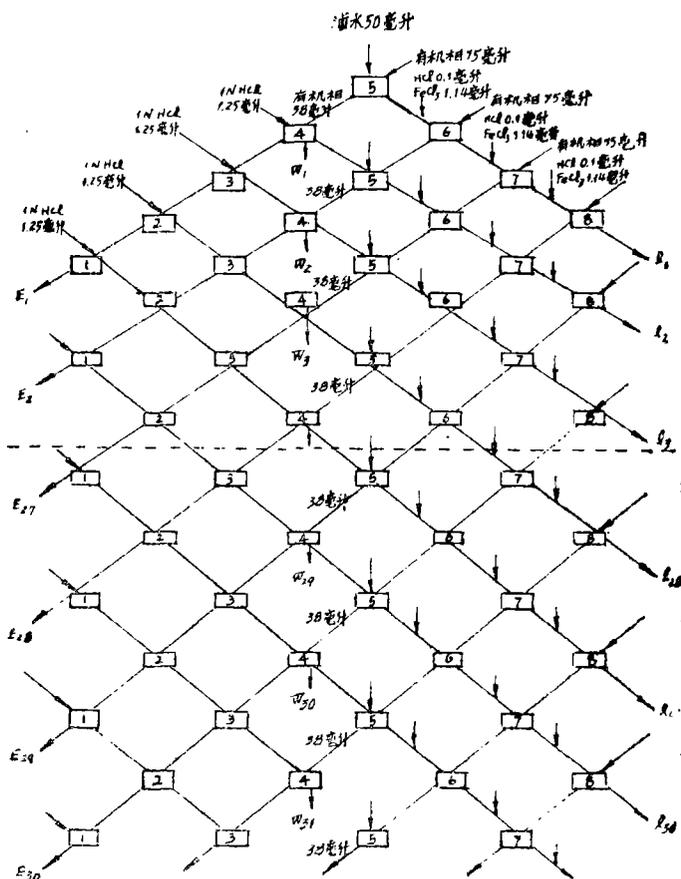


图3 萃取和洗涤串级逆流物料流向

进行三十排。锂平均损失12%，镁洗脱率为97%，过程没沉淀析出，所得洗液可返回卤水中再进行萃取锂。洗涤后的有机相含钠和镁浓度均在 10^{-3} 数量级。

六、用盐酸从含锂有机相反萃取锂

这部分用盐酸反萃取有机相中的锂，使锂和有机相分开，铁要求留在有机相中以免在反萃取中制取成品时带来困难，为此需确定有关的条件。

(一)原料设备

制硼后母液60毫升($\text{Li}^+0.270\text{M}$;

$\text{H}^+0.265\text{M}$)，有机相90毫升(TBP30%，N-503 15%，200*溶剂油55%)，萃取振荡5分钟，一级锂萃取率达77.8%；所得含锂有机相用1N HCl(相比30/1)洗一次，洗涤后的有机相作为反萃取锂的原料，其组成(克分子/升)为： $\text{Li}^+0.106$ ， $\text{Mg}^{++}53 \times 10^{-2}$ ， $\text{K}^+1.09 \times 10^{-3}$ ， $\text{Na}^+5.65 \times 10^{-3}$ ， $\text{Fe}^{*}0.1980$ ， $\text{H}^+0.0849$ 。

(二)反萃取锂的试验

先用正交安排实验，每次反萃取后的有机相再用相同条件反萃取一次。用正交表 $L_9(3^4)$ ， 18°C ，有机相每次用100毫升，实验结果列于表9、10。

表10

正交表 L₉(3⁴) 有机相 90ml 24.3°C [Li⁺]0.106M

顺序号	因素 列号 编号	[HCl]	相比	时间	误差	反萃 取液 体积 (ml)	数 据					
		M	O/A	(分钟)	估计		锂反萃率%	[Li ⁺]	[Fe ³⁺]	[HCl]	[Na ⁺]	[K ⁺]
		A 1	B 2	C 3	D 4	M	×10 ⁻³ M	M	×10 ⁻³ M	×10 ⁻³ M		
七	1	1	1	3	2	4.40	80.8	1.93	4.86	2.116	2.11	2.59
		5 N	20 (4.5ml)	20		4.10	$\frac{+15.6}{96.4}$	0.362	9.40	3.800	0.206	1.44
四	2	2	1	1	1	4.10	81.0	1.88	5.00	1.581	4.56	4.118
		4 N	20 (4.5ml)	15		4.40	$\frac{+17.3}{98.3}$	0.374	7.55	3.170	0.210	1.34
一	3	3	1	2	3	4.00	81.9	1.95	2.93	2.490	3.78	3.51
		6 N	20 (4.5ml)	10		3.85	$\frac{+15.3}{97.2}$	0.378	10.9	4.460	0.392	1.54
二	4	1	2	2	1	2.70	80.2	2.86	7.56	1.346	7.80	4.45
		5 N	30 (3.0ml)	10		2.75	$\frac{+22.2}{102.4}$	0.772	19.2	3.193	—	—
八	5	2	2	3	3	2.80	69.1	2.36	9.26	0.901	3.40	3.85
		4 N	30 (3.0ml)	20		2.70	$\frac{+26.3}{95.4}$	0.930	12.7	2.735	—	—
五	6	3	2	1	2	2.70	73.9	2.60	5.86	1.646	6.24	3.71
		6 N	30 (3.0ml)	15		2.42	$\frac{+20.8}{94.7}$	0.820	11.2	3.703	—	—
六	7	1	3	1	3	5.00	85.2	1.62	2.46	2.740	2.88	3.36
		5 N	15 (6.0ml)	15		5.60	$\frac{+12.7}{97.9}$	0.216	6.06	4.212	—	—
三	8	2	3	2	2	5.70	88.6	1.48	2.58	1.972	2.06	2.00
		4 N	15 (6.0ml)	10		5.80	$\frac{+12.0}{100.6}$	0.197	17.1	3.451	—	—
九	9	3	3	3	1	5.20	86.9	1.59	1.92	3.035	2.81	2.40
		6 N	15 (6.0ml)	20		5.20	$\frac{+11.9}{98.8}$	0.218	15.3	4.642	—	—
K ¹		246.2	249.7	240.1	248.1	优条件						
K ²		238.7	223.2	250.7	243.3	A ₁		B ₃		C ₂		
K ³		242.7	200.7	236.8	236.2							
R		7.5	27	13.9	11.9	5 N HCl		相比15 ≈ N _{HCl} /H _{Li} = 3.15		10分钟		

由表9、10数据并从锂反萃率、反萃液锂浓度及杂质等因素考虑,确定锂反萃取条件为, $[HCl] 6 N$; 相比 O/A 为 20 (相当于 $N_{HCl}/N_{Li} = 3$); 反萃取时间 10 分钟。用这些条件于多级逆流反萃取来验证。物料流向见图 4。分析结果数据见表 11。

结果表明,通过正交设计优选法和多级逆流试验的结果基本一致,三级多级试验经 8 排,第 8 排出口有机相锂的浓度为 $0.000970 M$ 带走的锂占投料锂的 1% 以下,锂反萃取率 95% 左右,反萃液浓度为 $2.4 M$ 以上,盐酸浓度为 $1.5 N$ 左右,铁浓度为 $5 \times 10^{-3} M$ 。

七、从反萃液中回收氯化锂产品

锂反萃液中除氯化锂外,还有少量盐酸和镁盐,本工序是从这种反萃液中制取氯化锂成品的试验,根据反萃液的特点采用蒸干的办法,其手续如下:取含锂反萃液 10 毫升,加入到瓷蒸发器内,在通风柜内于电炉上加热蒸发放出白色烟雾,到快干时,物样呈黄绿色,再加热变灰绿色,无烟雾。此时将瓷器置 $400^{\circ}C$ 马弗炉灼烧半小时,冷却取出,物料白色间呈灰色固体。加少量水浸取,物料呈松散状,加热促使其溶解和分散,水溶液 $pH \sim 6$,加 $1 M LiOH$ 少量除镁,趁热过滤

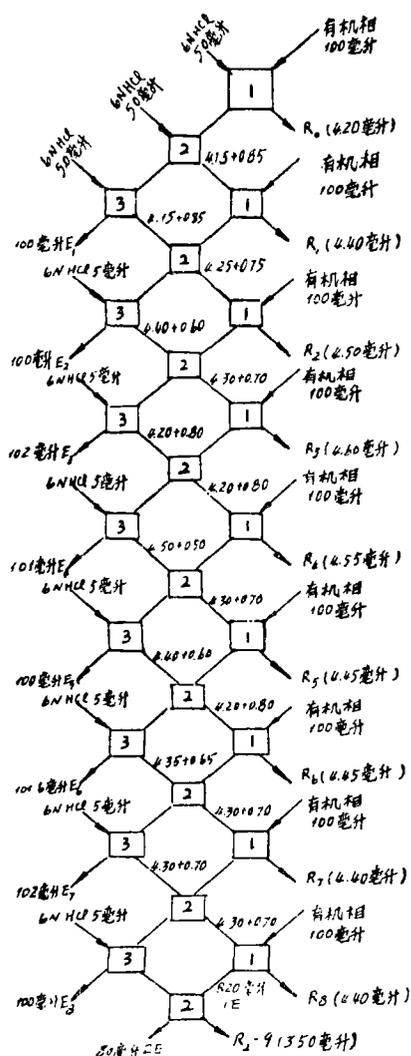


图 4 反萃取锂三级逆流串级试验

表 11

锂反萃取串级试验分析结果数据表

No	反萃液 (ml)	锂反萃率 (%)	反萃液组成 (M)			反萃后 有机相 (ml)
			Li ⁺	Fe ^m × 10 ⁻³	H ⁺	
R ₀	4.20	79.2	2.18	8.07	2.360	
R ₁	4.40	92.8	2.44	6.30	1.868	
R ₂	4.50	94.5	2.44	8.01	1.666	100
R ₃	4.60	97.0	2.44	6.35	1.569	101
R ₄	4.55	95.4	2.43	13.4	1.633	102
R ₅	4.45	95.4	2.49	6.66	1.581	101
R ₆	4.45	93.4	2.51	3.96	1.579	100
R ₇	4.40	92.9	2.45	3.65	1.533	101.5
R ₈	4.40	94.2	2.48	5.44	1.535	102
R ₃₋₈	4.45	5.16				100
R ₂₋₈	3.50	21.2				
1E ₈	/	16.8				
2E ₈	/	2.9				
3E ₈	/	0.754				
3E ₈	/	0.837				

和洗涤镁铁渣。滤液和洗水合并,蒸发至干,并于 110°C 烘干,即得产品 $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 收率 98%。10 毫升反萃液得 1.2 克产品。产品的定性检验结果:水不溶物没有,有硫酸盐,无镁、铁、钙,磷酸盐微量。这样的产品其热重分析(用英国斯坦顿热重天平分析,准至 0.1 毫克)表明尚含有 8% 左右的水分,故在下面全流程中将烘干温度从 110°C 升到 250°C 可得无水氯化锂产品。

八、从含铁的有机相中回收铁

在萃取工序中三氯化铁进入有机相,有机相经过洗涤,反萃取锂的过程中,只有少量的损失,主要部分仍在有机相中,必须设

法使其循环使用。这里采用两步骤:

第一,用水从有机相反萃取铁;

第二,从含铁的水溶液中分离盐酸并浓缩铁,使之可适于工艺循环使用。

第三,串级逆流反萃铁,铁的回收要求回收率高和浓度大,故下面用相比 2/1 进行四级逆流串级试验,数据见表 12。

从实验结果可见,用水反萃取铁是可行的。串级试验与单级试验结果一致,共十排串级逆流铁收率约 98%,出口水相铁浓度 0.36 M,出口有机相铁的浓度低于 10^{-4} M,实际收率近 100%,结果偏低 2%。反萃取过程,第四级有界面物出现。

试验结果表明,铁和盐酸基本达到分离,铁收率 80% 以上,若进一步试验,收率是可以提高的。

表 12 铁反萃串级逆流试验结果

有机相 ($\text{Li}^+ 3.99 \times 10^{-3}$ M, $\text{Fe}^m 0.190$ M, $\text{HCl} 0.336$ M) 30 ml 水 15 ml; 振动 3 分钟。

No	铁反萃液体积 (ml)	铁反萃液组成 (M)			铁反萃率 (%)
		[Fe ^m] M	[HCl]	[Li ⁺]	
F ₀₁	15.5	0.274	—	—	74.5
F ₀₂	15.5	0.308	—	—	83.7
F ₀₃	15.3	0.338	—	—	90.6
F ₁	16.0	0.339	—	—	95.0
F ₂	15.0	0.353	—	—	93.0
F ₃	15.5	0.354	—	—	96.2
F ₄	15.8	0.363	—	—	100.5
F ₅	14.5	0.361	—	—	91.8
F ₆	15.3	0.376	—	—	101.0
F ₇	16.2	0.361	0.683	4.72×10^{-3}	102.5
F ₈	16.5	0.352	0.647	5.73×10^{-3}	101.9
F ₉	15.4	0.358	0.672	6.30×10^{-3}	96.8
F ₁₀	15.8	0.361	0.664	5.95×10^{-3}	100.2
2W	9.6	0.122	—	—	
3W	5.0	0.0362	—	—	
4W	10.4	0.00102	—	—	
1-0	10.0	0.0386	—	—	
2-0	19.5	0.00052	—	—	
3-0	10.0	0.00016	—	—	
4-0-10	30.0	0.94×10^{-4}	—	0	
4-0-11	30.0	0.27×10^{-4}	—	0	

综合上述试验表明了有机相中的铁和盐酸可用水反萃取使之与有机相分离，水相中的铁和盐酸可借添加氯化物后用阴离子交换树脂分离，但考虑铁溶液浓缩体积极大，对设备有腐蚀，手续也烦，故进行碱中和法使铁留在有机相中循环使用。

上面已述及，含铁和盐酸的有机相用水反萃取后用树脂方法分离回收，固有其优点，但尚嫌繁琐并可能腐蚀设备，故这里另寻求一个新的途径，我们是根据 HFeCl_4 中的氢离子可被碱中和的性质，氢被钠取代，但在

萃取时钠的被萃取能力较锂弱。根据这些性质拟定了一个方法使铁留在有机相中循环使用，为简便起见，把这个新方法称为碱中和法。

因为用盐酸反萃有机相中的锂后，含铁有机相中除了 HFeCl_4 中的酸以外，还有游离多余的盐酸，为避免消耗较多的碱，拟增加一个洗酸工序，把大部分的游离盐酸洗出而在流程中循环使用，这样既减小碱的消耗又回收盐酸。拟定的原则流程如图 5。

有机相 + 铁盐

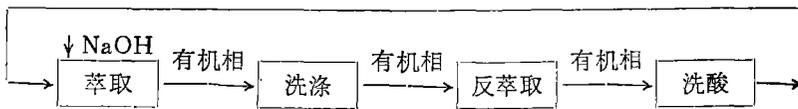


图5 原则流程

根据这个原则流程进行了 9 排的初步探讨。使用原料卤水同上述，锂浓度 0.288M，萃取时相比 1.5/1，Fe/Li (克分子比) 1:1，加入氢氧化钠按等当量计算，损失的铁和有机相按量补足；洗镁工序相比 (O/A) 30/1，用 1M HCl 洗涤；锂反萃取工序用 6M HCl，相比 (O/A) 为 30/1；洗酸工序用纯水，相比为 20/1。实验数据列于表 13。

由表 13 可见：流程打通，现象正常，提取锂的效果满意 (指单级萃取而言)，与水反萃后树脂分离法比较简单得多，故以下全流程循环试验均采用此法。

九、全流程循环试验

在上述各工序条件试验及简单循环试验的基础上进行了全流程试验，观察各工序效果及取得数据并得产品，试验分四部分叙述：(一) 全流程试验——萃取工序；(二) 洗涤、锂反萃、洗酸工序；(三) 氯化锂成品工序；(四) 物料流向及平衡。

(一) 全流程循环试验——萃取工序

在洗酸后的有机相返回萃取工序，与卤

水接触萃取时加入 1.5M NaOH (如果 NaOH 浓度太大会食盐析出，故暂用 1.5M)，各级加入数量控制萃取时水相 pH 为 3~4，在数据表中均已列明各种条件，数据见表 14，各级有机相和水相组成见表 15。

(二) 全流程循环试验——洗涤、锂反萃、洗酸工序

由于洗酸水在流程中循环，为叙述方便起见，这三个工序数据一并列于表 16，各工序之有机相及水相在流程进行至最后均取样分析，结果列于表 17。

这部分结果表明：锂反萃取液中锂浓度从单级循环的 2.4M 提高到 4.3M，杂质不多，洗酸水可供洗涤和锂反萃取用，其中需补充适量的浓盐酸；存在的问题是洗涤液中锂较多，致使空循环量较大，故有机相在单级时相比是 1.5/1 (O/A)，这里采用 2.25/1。

(三) 全流程循环试验——成品工序

将锂反萃取工序送来的反萃取 (R₁) 取样一毫升测锂、镁和盐酸含量。因每排所得反萃液较少，故采用每六排的锂反萃液合并后才取样分析，余下的全部用于制取锂成品。

表13 筒单流程循环试验数据表

循环次数	萃取工序			洗镁工序			锂反萃			取工序			洗酸工序			备注						
	萃余水相 (W ₁)			萃余水相 (R ₁)			萃余水相 (R ₂)			萃余水相 (W ₂)			[Li ⁺] (M)	[Fe ³⁺] (M)	[HCl] (M)							
	体积 (ml)	[Li ⁺] (M)	占每次投料Li重 (%)	体积 (ml)	[Li ⁺] (M)	占每次投料Li重 (%)	体积 (ml)	[Li ⁺] (M)	占每次投料Li重 (%)	体积 (ml)	[Li ⁺] (M)	占每次投料Li重 (%)					体积 (ml)	[Li ⁺] (M)	占每次投料Li重 (%)			
4	152	0.0951	66.37	6.6	1.152	17.68	0.0627	0.0942	5.6	2.38	36.5	2.234	6.7	0.726	11.31	4.146	12.3	0.0923	2.64	0.0257	2.191	
5	155	0.0789	71.60	6.8	1.056	16.70	0.0832	0.0996	6.8	2.45	44.4	2.069	6.0	0.709	9.89	4.136	14.1	0.0993	3.09	0.0212	2.175	
6	156	0.0738	73.15	6.4	1.103	16.42	0.0964	0.0994	6.85	2.14	42.06	1.732	6.25	0.840	12.20	3.923	12.95	0.0800	2.40	0.0284	2.162	
7	155	0.0723	73.94	7.3	0.932	15.82	0.0501	0.0601	6.6	2.85	43.7	1.726	5.8	/	/	/	14.0	0.149	2.85	0.0191	2.189	} 见注(2)
8	153	0.0746	73.46	6.95	0.988	15.95	0.0609	0.0653	6.8	3.16	49.97	1.568	6.6	1.092	16.76	3.913	13.0	0.167	5.05	0.0219	2.172	
9	/	/	/	6.75	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	9.0 ⁽¹⁾	/	/	0.00406	3.0209 - W ₁ [Mg ²⁺] = 0.001827M, 洗Mg率为92.8%	

注: [1] 第9次循环中, 洗酸工序改为相比为30/1, 主要是为了观察W₁、W₂的情况, 因此一般未取样分析;

[2] 将7-R₂调酸到6N HCl 返回到8-W₁, 部分返回到8-R₂使用, 因此7-R₂未取样分析;

[3] 整个循环中现象均正常。

表14

(一)全流程循环试验——萃取工序数据表

试验 排 数	第 1 级			第 2 级			第 3 级			第 4 级			备 注				
	返回有机相		加入 1.5M NaOH 溶液 (ml)	本级萃取水相		加入 1.5M NaOH 溶液 (ml)	本级萃取水相		加入 1.5M NaOH 溶液 (ml)	本级萃取水相		返回 的 排数					
	[Fe ³⁺] (M)	[HCl] (M)		pH 值	[Li ⁺] (M) ×10 ⁻³		收率 (%)	体积 (ml)		pH 值	[Li ⁺] (M)			体积 (ml)	pH 值	[Li ⁺] (M)	
58	/	/	28.0	3	5.62	97.34	5.0	178	3-4	4.0	175	3	12.0	56	170	3-4	
59	/	/	28	3-4	5.86	97.20	5.0	180	3-4	4.0	178	3-4	12.0	57	170	3-4	
60	/	/	28	3-4	5.18	97.49	5.0	183	3-4	4.0	174	3-4	12.0	58	172	3-4	0.2817
61	0.2402	0.3347	39	3-4	3.95	98.08	5.0	178	4	4.0	175	4	12.0	59	171	4	
62	0.2328	0.3168	24	3-4	3.11	98.48	5.0	183	3-4	4.0	175	3-4	10.0	60	172	3	
63	0.2298	0.3100	33	3-4	2.63	98.73	5.0	186	3-4	4.0	176	3-4	10.0	61	170	3-4	0.2541
64	0.2286	0.2734	32	3-4	2.46	98.79	5.0	180	3-4	4.0	173	3-4	10.0	62	171	3	
65	0.2272	0.2657	30	3-4	2.54	98.81	5.0	184	3-4	4.0	174	3-4	10.0	63	172	3	
66	0.2203	0.2618	30	3	2.22	98.92	5.0	180	3-4	4.0	176	3-4	10.0	64	170	2-3	0.3056
67	0.2203	0.2838	30	2-3	2.32	98.91	5.0	182	3-4	4.0	173	3-4	11.0	65	171	2-3	
68	0.2168	0.2656	30	3-4	2.50	98.80	5.0	183	3-4	4.0	173	3-4	12.0	66	174	3-4	
69	0.2109	0.2628	30	2-3	2.00	98.66	6.0	180	3-4	5.0	179	3-4	12.0	67	172	3-4	0.2878
70	/	/	31	2-3	2.60	98.78	6.0	184	3-4	5.0	175	4	12.0	68	172	3-4	
71	/	/	31	2-3	2.38	98.84	6.0	187	3-4	5.0	176	3-4	12.0	69	172	3-4	
72	/	/	31	2-3	2.60	98.70	6.0	188	2-3	5.0	179	3-4	12.0	70	171	3-4	0.2778
73	/	/	31	3-4	2.81	98.62	6.0	182	3-4	5.0	175	3-4	12.0	71	173	3-4	
74	/	/	31	3	2.91	98.59	6.0	185	3-4	5.0	178	3-4	12.0	72	173	3-4	
75	/	/	31	3	2.73	98.68	6.0	192	3-4	5.0	179	3-4	12.0	73	170	3-4	0.2726

注：级数 1, 2, 3, 4 对应于习惯实验号③、⑦、⑧、⑨级。

工艺一般条件：每排投入卤水量 150 毫升；有机相组成 15% N-503—30% TBP—200 号溶剂油，在第 1 级中保持有机相总体积 350 毫升，相当于 O/A(相比) 2.25，保持加入总铁量为 3.0 M FeCl₃ 溶液 25.90 毫升，相当于 Fe/Li(克分子比) = 1.8，不足时要求补足，振荡时间 10 分钟。

pH > 4 将出现 Fe(OH)₃ 沉淀的界面物，再量少但 pH 仍掌握为 pH 3~4 之间为好。

看来第 4 级加入 NaOH 溶液量少了些。

已经平衡，再作几排进行观察。

表15

各级离子 浓度和D、β值		离 子							
		Li ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe ²⁺	B ₂ O ₃	HCl	Cl ⁻
第 一 级	[M]有	0.005728	0.05367	0.01614	0.000574	0.00021	0.01050	/	0.898
	[M]水	0.002258	3.251	0.3464	0.0216	0.2250	0.0991	0.1841	6.406
	D	2.536	0.01650	0.04659	0.0265	1066	0.1059	/	0.1401
	β	/	153.6	54.43	95.55	/	/	/	/
第 二 级	[M]有	0.03444	0.0595	0.0189	0.000428	0.00017	0.0186	/	0.918
	[M]水	0.008476	3.946	0.2523	0.0106	0.2307	0.1222	0.1414	7.564
	D	4.063	0.01507	0.0748	0.0404	1357	0.1524	/	0.1213
	β	/	269.6	54.35	100.4	/	/	/	/
第 三 级	[M]有	0.1509	0.01632	0.0308	0.000346	0.00021	0.0173	/	0.919
	[M]水	0.0871	4.076	0.2414	0.0109	0.2276	0.1337	0.1072	7.836
	D	1.732	0.004003	0.1274	0.0319	1078	0.1292	/	0.1172
	β	/	432.6	13.59	54.38	/	/	/	/
第 四 级	[M]有	0.2105	0.00714	0.1896	0.00041	0.00025	0.0146	/	0.919
	[M]水	0.2906	4.165	0.2969	0.0115	2283	0.1347	0.0646	8.076
	D	0.724	0.001714	0.6405	0.0355	905.9	0.1081	/	0.1131
	β	/	422.4	1.130	20.40	/	/	/	/

表16 工序数据表

试验 序号	W ₁ (洗涤)			W ₂ (洗涤)			R ₁ (锂反萃)			R ₂ (锂反萃)			H ₁ (洗酸)		H ₂ (洗酸)		备 注	
	回 头 W ₁ (ml)	回 头 H ₁ (ml)	W ₁ (ml)	回 头 H ₁ (ml)	H ₂ O (ml)	W ₂ (ml)	回 头 R ₁ (ml)	添 加 12N HCl (ml)	R ₁ (ml)	R ₁ 的 组 成	回 头 H ₁ (ml)	添 加 12N HCl (ml)	R ₂ (ml)	回 头 H ₁ (ml)	H ₁ (ml)	H ₂ O (ml)		H ₂ (ml)
58	9.7	2.2	9.9*	4.5	5	9.9	7.9	3.5	10.5		5.0	3.5	6.8	12.0	11.0	11.0	11.0	*混油较多
59	9.9	2.5	9.3	4.5	5	9.2	6.8	3.5	9.5		4.5	3.5	6.4	12.0	11.0	11.0	11.0	
60	9.2	2.5	10.2	4.5	5	10.2	6.4	3.5	8.5	见	3.7	4.0	7.2	11.0	11.0	11.0	11.0	R ₂ 再加H ₂ O 1 ml
61	10.2	2.5	/	4.5	4*	10.5	7.2	3.5	10.5		5.0	4.0	6.0	12.0	11.0	11.0	11.5	*再加1N HCl 1 ml
62	10.5	2.5	10.5	4.5	5	9.5	6.0	3.5	9.2	成	5.0	4.0	7.7	11.5	12.0	11.0	11.0	
63	9.5	2.5	9.2	4.5	5	9.8	7.7	3.5	10.6		5.5	4.0	7.5	11.0	12.2	11.0	11.0	
64	9.8	2.5	10.0	4.5	5	9.9	7.4	3.5	9.5	品	5.0	4.0	6.7	11.2	12.5	11.0	11.0	
65	9.0	2.5	9.0	4.5	5	10.0	6.7	3.5	9.6	工	4.5	4.0	6.8	11.0	12.5	11.0	11.6	
66	10.0	2.5	10.2	4.5	5	10.5	6.8	3.5	9.8		5.0	4.0	6.8	11.6	11.5	11.0	11.0	
67	10.5	2.5	9.6	4.5	5	9.9	6.8	3.5	9.8		5.0	4.0	7.0	11.0	13.2	11.0	11.0	
68	9.9	2.5	9.9	4.5	5	10.0	7.0	3.5	10.2		5.5	4.0	7.6	11.0	12.3	11.0	11.2	
69	10.0	2.5	9.6	4.5	5	10.0	7.6	3.5	10.3		5.5	4.0	7.4	11.0	12.2	11.0	11.0	
70	10.0	2.5	9.5	4.5	5	9.8	7.4	3.5	10.0	序	5.0	4.0	6.5	11.0	12.3	11.0	11.0	
71	9.8	2.5	10.5	4.5	5	9.5	6.5	3.5	9.1		5.0	4.0	6.6	11.0	12.5	11.0	11.0	
72	9.5	2.5	9.4	4.5	5	10.0	6.6	3.5	9.6		5.0	4.0	7.0	11.0	12.2	11.0	11.2	
73	10.0	加浓HCl 0.5	8.0	1N HCl 9.5		9.0	7.0	3.5	9.8		4.0	4.25	7.0	11.2	12.5	11.0	11.5	
74	9.0	2.5	11.0	4.5	5.0	9.5	7.0	3.5	9.6		5.0	4.0	7.0	11.5	12.3	11.0	11.0	
75	9.5	2.5	9.6	4.5	5.0	9.5	7.0	3.5	10.0		5.0	4.0	7.0	11.0	12.5	11.0	11.0	

(分液漏斗为500ml, 盛的有机相为萃取工序送来, 洗涤振荡5分钟, 洗涤振荡为10分钟, 洗涤O/A≈35/1 (二级锂反萃 O/A≈35/1, 二级, 洗酸 O/A≈32/1))

表17 全流程循环试验洗涤、锂反萃取、洗酸工序水相和有机相组成表
(自79排之后, 继续试验至81排, 其中抽样分析, 不制成品)

项 目 离 子 (M)	洗液组成		洗后有机相		锂反萃液		锂反萃后 有 机 相		洗 酸 液		洗酸后有机相	
	81- W ₁ -1 9.8ml	81- W ₂ -1 9.4ml	81- W ₁ - O	81- W ₂ - O	80- R ₁ -1 8.9ml	80- R ₂ -1	80- R ₁ - O	80- R ₂ -O	79- H ₁ -1 13ml	79- H ₂ -1 10.7ml	79- H ₁ -O	79- H ₂ -O
Li ⁺	3.19	2.80	0.1730	0.1690	4.33	2.66	0.0528	0.0282	0.770	0.0784	5.16 × 10 ⁻³	/
Mg [*]	0.5172	0.1543	0.00447	0.00081	0.0503	0.1137	0.00041	0	0.00487	0	0	/
Fe ^{**}	0.0203	0.0382	0.2254	0.2280	0.0099	0.0057	0.2296	0.2294	0.00617	0.2010	0.2194	0.2114
H ⁺	0.1368	0.2202	0.0898	0.1682	1.040	2.851	0.2448	0.3962	3.254	1.853	0.3726	0.2436

将每六排合并后的反萃液倒入 200 毫升的瓷蒸发器中, 加入玻珠一颗和倒盖瓷皿以防蒸发时溅失, 于砂浴上加热蒸发至干, 移入: 400~500°C 的马弗炉保持 30 分钟左右, 冷却, 移出。

烧结物加少量蒸馏水浸取, 移入烧杯中, 加 10% BaCl₂ 溶液 0.2ml 除 SO₄²⁻, 同时加

2.905 M LiOH 0.40ml 除镁, 温热一下, 搅拌几分钟后过滤洗涤, 洗涤合并后移入已称重的瓷皿 (200 毫升) 中蒸发至干, 同时加入玻珠 (已称重)。瓷皿于 250°C 左右保持 30 分钟, 稍冷后移入保干器内, 冷却称重。产品为白色块状无水氯化锂。取 2 克加水溶解分析其成份。锂总收率和纯度计算式如下:

$$\text{氯化锂总收率 \%} = \frac{\text{产品氯化锂量} + (\text{取样分析的氯化锂} - G)}{\text{投入卤水中氯化锂量}} \times 100\%$$

G: 用以除镁的氢氧化锂量算为

$$\text{产品氯化锂纯度 \%} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times N_{\text{AgNO}_3} \times 42.40}{\text{样重}} - A$$

说明: (1) A 为除锂以外的氯化物 % 含量。光谱分析表明没有重金属, 铁痕迹量, 其他杂质相当于光谱纯或二级试剂的锂盐。只有 Na⁺ 含量从 0.1~0.02%, Mg^{*} 10⁻³~10⁻⁴%, Na⁺ 也用火焰光度法准确分析, 标准液加入

锂以消除误差, 减去 A 时以火焰光度法分析结果计算。

(2) 硝酸银滴定, 萤光黄指示剂。

(3) 光谱仪为 E 741 型, 英国产。

表18 氯化锂产品工序数据表

反萃液排号	体 积 (ml)	反 萃 液 组 成 (M)			产品氯化锂 (克)	产品无水氯化锂 纯度 (%)	锂总收率 (%)
		[Li ⁺]	[Mg [*]]	[HCl]			
58—63	58.8	4.470	0.03680	1.030	10.9052	98.97	99.23
64—69	59.2	4.286	0.03654	1.220	10.6324	98.36	96.75
70—75	58.1	4.280	0.02842	1.200	10.7022	98.98	97.23

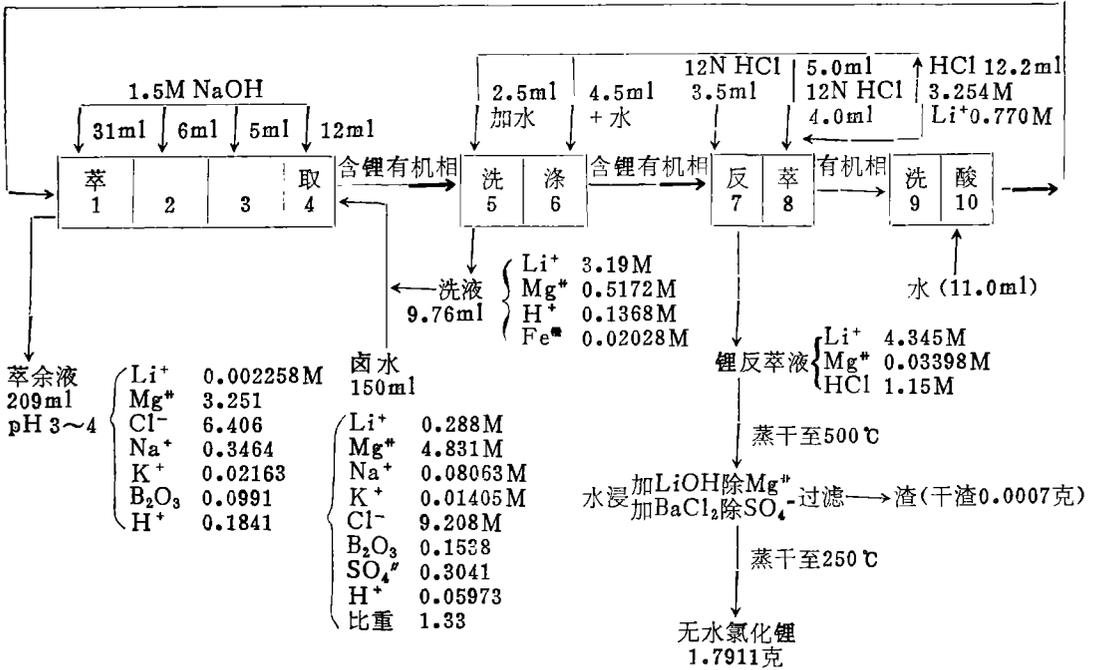
注: 为参考方便, 将国内外产品规格列后:

美国明尼阿波利斯工厂无水氯化锂纯度为 98.2%, 新疆 115 厂 97% 以上, 国内化学纯 99.3%。

(四) 全流程循环试验——物料流向及平衡

全流程共有萃取、洗涤、锂反萃、洗酸及成品工序，其物料流向见图6。

有机相：TBP 30%，N-503 15%，200*煤油55% [Fe^m]0.2252M, [H⁺]0.286M, 比重0.88, 体积350ml



锂的物料平衡计算偏差 - 3.5 %

图6 全流程的物料流向

十、结论和讨论

(一) 结论

1. 用磷酸三丁酯和N, N-二(1-甲基)乙酰胺和200*煤油组成的有机溶剂萃取体系, 对大柴旦盐湖饱和氯化镁卤水制硼酸后母液有三氯化铁存在下进行液-液萃取, 锂分离效果良好, 锂镁分离系数为200左右。流程循环结果表明: 四级逆流萃取, 产品无水氯化锂纯度98.5%左右, 达到国内工业品规格。

2. 本流程是前人工作的改进: (1) 在萃取部分, 发现萃取剂中起主导作用的是磷酸三丁酯; (2) 洗涤部分前人均用水洗涤, 但是具体针对我们研究的对象则析出氢氧化铁, 严重地影响分相的进行, 故改用, 1 N

HCl为洗涤剂, 但相应带来锂在洗液中循环量较大; (3) 去掉了铁的反萃取以及铁盐和盐酸分离工序, 拟定了洗酸工序来代替, 从而简化了操作, 象这种铁盐与有机相不分离而在萃取时添加氢氧化钠的方法是新提出的, 它消除了该系统大量的蒸发和浓缩过程设备的腐蚀, 使工艺更易于应用; (4) 在锂的反萃取部分, 反萃取液锂的浓度达到4.3克分子, 使制成成品时的蒸发量大为降低。采取制无水氯化锂的方法使产品纯度达到国内外工业品规格。此种产品可用于焊接和电解金属锂等用。

3. 本流程锂的总收率达96%, 与国外现在查到的资料比较高。有机相在流程中基本不损失, 其使用寿命问题待扩试和生产实践中积累数据, 但下列二种情况可供分析此问题的参考: (1) N-503在水中溶解度为每升10毫克, TBP 25°C 在水中溶解度为

每升 280 毫克, 在盐类的溶液中其溶解度是下降的, (2) TBP 和 N-503 的稳定性都已工业规模的考验。

(二) 讨论

1. 洗酸工序若充分地洗涤, 萃取时的碱耗有可能降低。

2. 在成品工序, 氯化锂溶液蒸发时有盐酸气逸出, 在实用时要有劳保措施和防腐设备的选择。但也可以使盐酸降低至最低限度即在反萃取工序另加一级而不加酸, 使含盐酸的反萃液与含锂的有机相接触, 酸度降低而锂浓度不降。

3. 锂反萃液中的少量有机物等杂质, 如果用活性炭吸附, 成品工序蒸干温度不必 400~500°C, 把它蒸发到适当程度就可除杂质, 过滤后蒸干到 250 °C 就可得无水氯化锂产品。

4. 萃取液中有少量有机物, 可用活性炭吸附除去, 不致污染环境。

5. 本流程对含钙卤水则有困难, 有关机理尚待研究。

6. 本文是室内小试验报告, 未涉及设备问题。

十一、文 献

[1] Chem. Eng. 55, No.7 (1948)

Chem. Ind. 57 442 (1945)

[2] U. S. P. 3,342,548 (1967);
3,910,773 (1970)

[3] Chem. Eng. News, 44, No.32,
38—39 (1966)

[4] 冶金部有色金属研究院等: 铝酸钙沉淀法从自贡制溴母液制取锂盐报告(小试, 扩试, 内部资料)。(1966~1967)

[5] 中国科学院化学研究所等: 铝酸钠法从自贡制溴母液制取锂盐扩试报告。(内部资料, 1966年)

[6] 中国科学院盐湖研究所: 碳化法从自贡制溴母液提取锂盐报告。(小试、扩试、内部资料)(1968, 1972)

[7] 化工部天津化工研究院:

碱法从大柴旦卤水制硼母液制取碳酸锂扩试报告(内部资料, 1961年)。

氢氧化铝沉淀法从大柴旦卤水制硼母液制取碳酸锂(内部资料, 1965年)

[8] 中国科学院青海盐湖研究所:

煅烧法提锂新工艺从大柴旦卤水制取碳酸锂研究(内部资料, 1973)。

[8] U. S. P. 3,537,813 (1970)
Fr. 1,535,818 (1968)

[10] 中国科学院上海有机化学所:
从盐卤中萃取锂的研究(内部资料, 1975年)