

磷酸三丁酯从大柴旦盐湖卤水 萃取锂的研究

黄师强 崔荣旦 张淑珍 毕道周

序 言

锂是重要的稀有元素,在冶金、化工、医药、电子技术、焊接、原子能、宇航等领域都有重要用途。世界锂的消耗量每年以10%以上速度递增。卤水已成为重要的锂资源,国内外均重视其开发研究^[1-9]。

我们针对青海大柴旦盐湖的丰富锂资源,寻求适于该湖区卤水萃取锂的新体系,经实验研究,发现了国内货源多而价格不贵的磷酸三丁酯(TBP)——200*溶剂汽油萃取体系为较理想的提锂萃取剂。该方面资料国内外报导尚少。我们比较详细地研究了影响萃取锂的各种因素及其相互关系,确定萃合物的组成,并拟定了从大柴旦盐湖卤水萃取锂的新流程,锂的萃取率达到99%,锂的总收率达98%。这些指标是令人满意的,并为从该盐湖及类似卤水中锂的开发利用提供了科学依据。

实 验 方 法

一、实验方法:

将卤水与有机相按一定比例,置于分液漏斗中,于室温下振荡平衡,然后静止分相,上层为有机相,下层为萃余液,分别测定两相的组成。

锂、钠、钾用火焰光度法测定;镁的测定用EDTA络合滴定法;氯根用汞量法;硫酸根用联苯胺容量法;铁用水杨酸EDTA

络合滴定法;铁、酸共存时酸的测定用对硝基酚和酚酞混合指示剂用碱滴定法;硼用甘露醇存在下碱容量法测定^[9]。

用水(有机相体积的二倍)与有机相多次接触,有机相的有关组分进入水相后分别测定。

本实验用卤水为青海大柴旦湖水经日晒所得的饱和氯化镁脱硼后的母液,其组成(克分子/升)为:锂0.28~0.31;镁4.30~4.54;钾0.0155;钠0.0734;氯9.19;硫酸根0.25;三氧化二硼0.14;酸0.12;比重1.38/13°C。

所用试剂均为化学纯或分析纯。

二、萃取锂的诸影响因素的研究:

(一)某些含氧溶剂对锂的萃取能力:

萃取剂的选择,一般要求有优良萃取性能以及高选择性,溶解度和毒性较小、价格比较便宜。我们研究了常见的九种萃取剂对锂的萃取能力,以锂的分配比进行比较。

结果表明,从饱和氯化镁卤水萃取锂,当相比(有机相与水相体积比)小于1时,各种含氧溶剂的萃取能力的顺序为:

硝基苯<正丁醇<异戊醇<环己酮<醋酸正丁酯<甲基异丁基酮<醋酸乙酯<N,N-二(甲庚基)乙酰胺<磷酸三丁酯

酸磷三丁酯具有优良的萃取性能,它在pH=2的水中溶解度较低(25~40毫克/升),在浓盐溶液中的溶解度更低,稀释剂200*溶剂汽油价格便宜,故选用TBP—200*溶剂汽

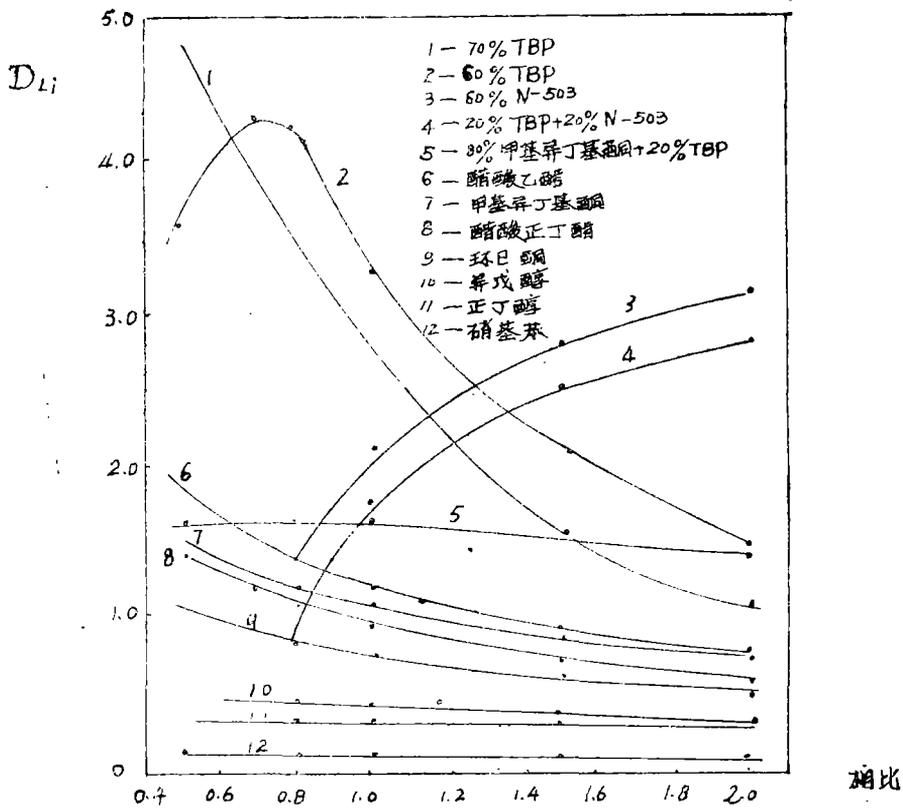


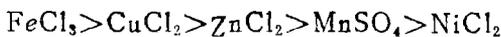
图1 各种含氧溶剂的萃取相比与锂分配比关系

油为萃取剂。

(二)金属络阴离子的共萃取效应:

前人对锂的共萃取研究不多。我们分别研究了 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 五种离子对锂的共萃取效应,测定其分配比及萃取率。其结果见图2。

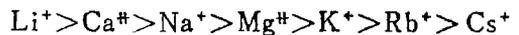
将所实验的五种金属盐类,分别按一定条件加入卤水中,然后用TBP—200*溶剂汽油萃取,在低相比时它们按下列顺序被萃取:



因此采用三氯化铁为锂的共萃剂是合适的。

$FeCl_4^-$ 阴离子常与其它阳离子产生共萃取,它对不同阳离子共萃能力也不相同。用两组实验进行了 $FeCl_4^-$ 对卤水中常见元素 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的共萃取能力。

结果得到,几种阳离子有 $FeCl_3$ 存在下的被共萃取的顺序为:



这说明 $FeCl_4^-$ 对锂的共萃能力比其它阳离子强得多,在有铁盐存在下用TBP萃取锂时,卤水中共存元素分配比均很低,其分离系数很高(10^8),达到了选择萃取锂的目的。

磷酸三丁酯浓度的影响:

实验改变磷酸三丁酯在200*溶剂汽油中的浓度,在有三氯化铁存在下对卤水进行一级萃取,其结果见图3。

由图3可见,当TBP浓度在60%时锂的萃取率分配比均具最大值,分别达到75.7%及3.58,故选用60%TBP—40%200*溶剂汽油的萃取剂。

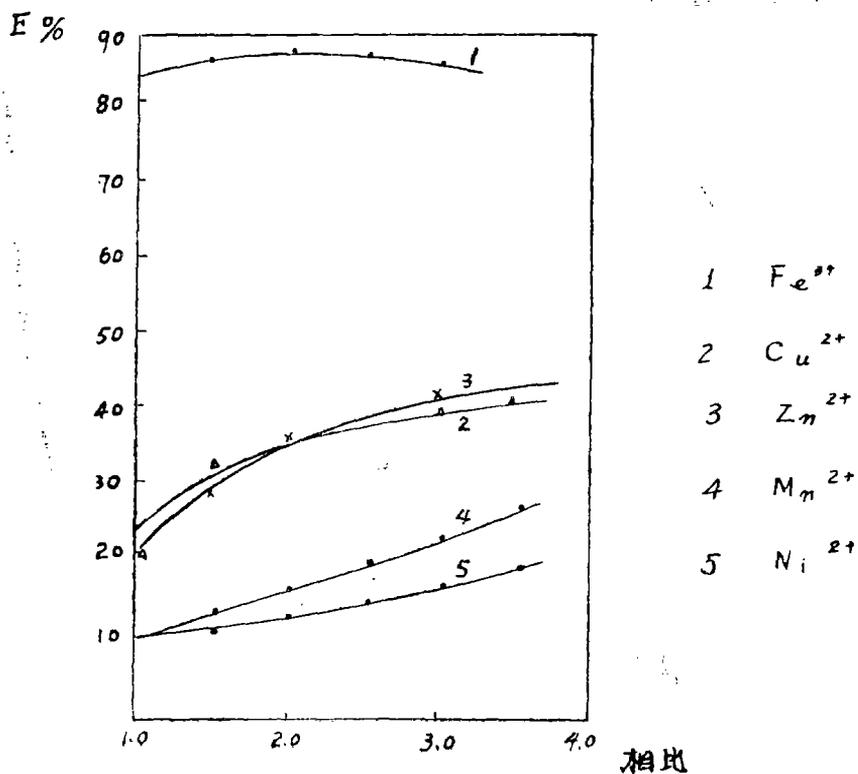


图2 相比与萃取率关系

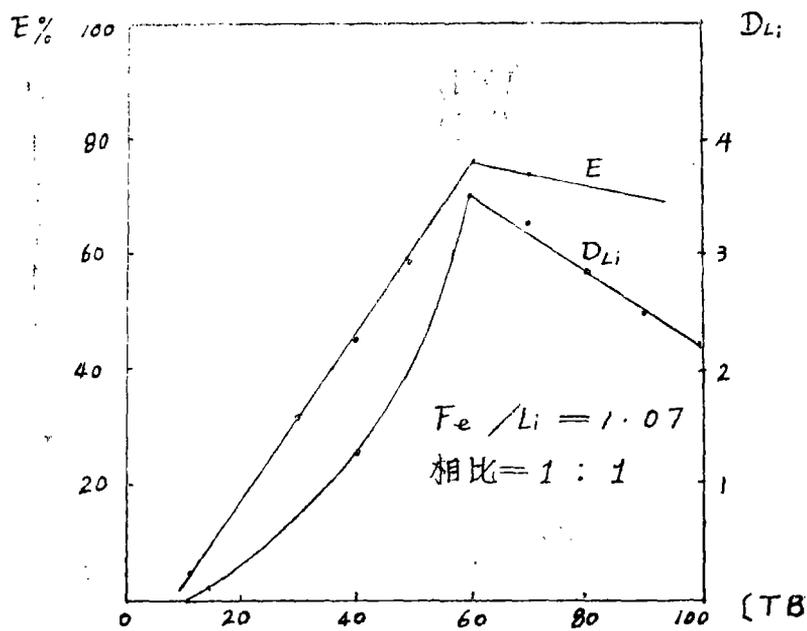


图3 TBP浓度与锂的萃取率及分配比的关系

(三)相比与萃取率的关系:

相比对萃取率有直接的影响。试验结果见图4。

图中虚线表示出现三相, 实线表示不出现三相, 当TBP浓度在50%, 相比在1.5以下; TBP浓度在60%, 相比在0.8以下; TBP浓度在70%, 相比在0.3以下时都出现三相。三相的出现是由于可萃盐量超过在有机溶剂中溶解量所引起的, 适当提高相比, 可使第三相消失。

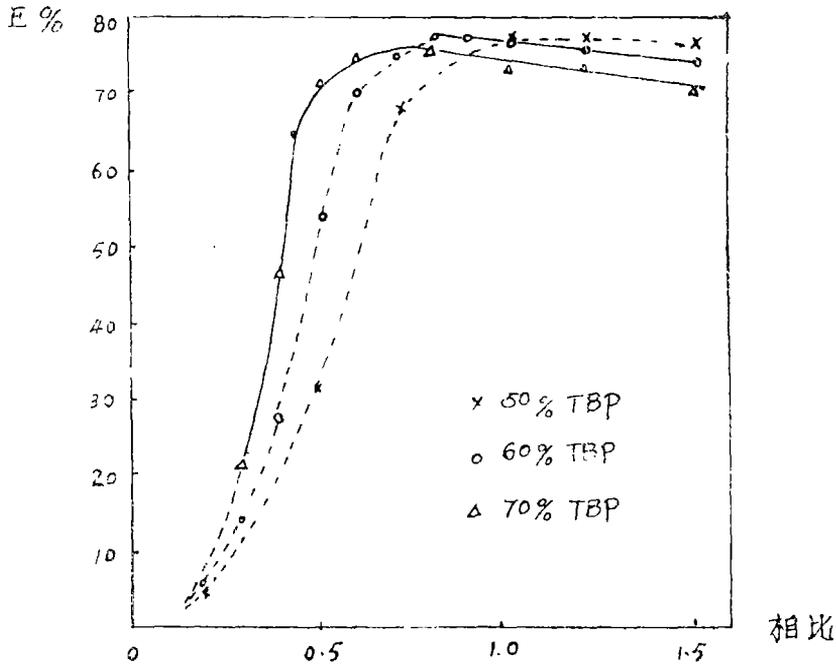


图4 相比与锂萃取率关系

.....出三相 ——正常

1.0N, 此时锂的一级萃取率可达86%以上。

(五)卤水总氯浓度及盐效应:

水相中阴离子的浓度, 对可萃性络合阴离子 FeCl_4^- 的形成及锂的萃取有很大影响。我们研究了水相总氯浓度对锂萃取率的影响。平衡水相中总氯浓度的控制是通过向溶液添加不同量的氯化镁饱和溶液来完成的。实验结果见图6。

由图6看出, 在总氯浓度一定情况下,

若达到同样萃取效果, 所使用的TBP量具有较大的范围, 当TBP浓度为60%时, 相比选择0.8~1.0是可行的。

(四)卤水酸度的影响:

在过去萃取锂的文献中, 大部分在碱性介质中进行。我们所研究的对象是呈酸性的大柴旦盐湖卤水脱硼母液。因此, 我们系统考察了不同铁锂比时卤水酸度对锂萃取的影响。结果见图5。结果表明, 当铁锂比在1.3~2.0的范围内, 最适宜的酸度是0.05~

锂的萃取率随原料液锂浓度的增大而提高, 但锂的浓度在0.02M时仍适于萃取, 说明在含锂每升一百多毫克的原料卤水仍适合用本法萃取锂。

锂的萃取率依赖于总氯浓度的关系是很有规律的。当锂浓度为0.3M时, 锂萃取率随总氯浓度的增大而提高。锂在低浓度(0.01~0.1M)时, 萃取曲线呈抛物线状, 曲线的高峰随着锂浓度的降低而逐渐往左移。这是由于镁和锂之间竞争萃取所造成的。

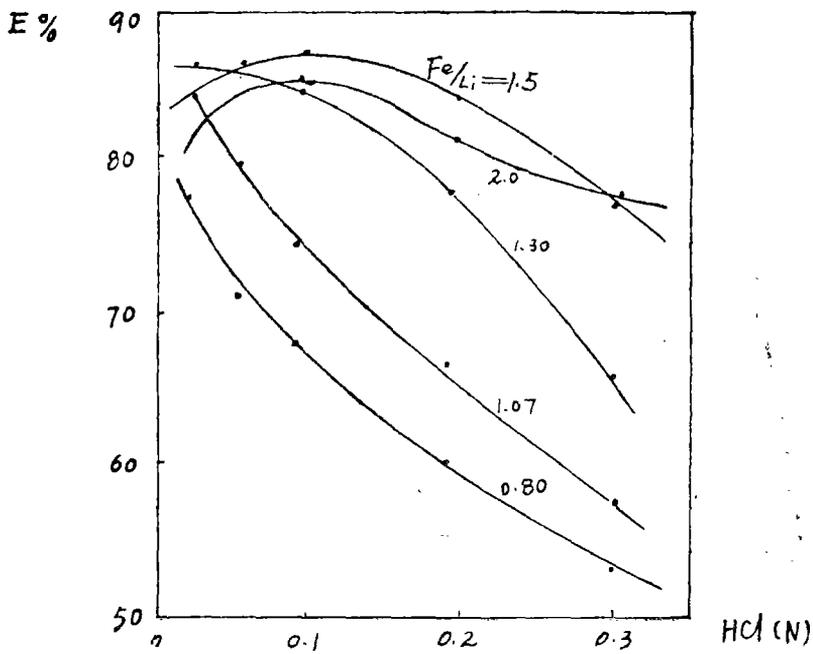


图5 原卤酸浓度对锂萃取率影响

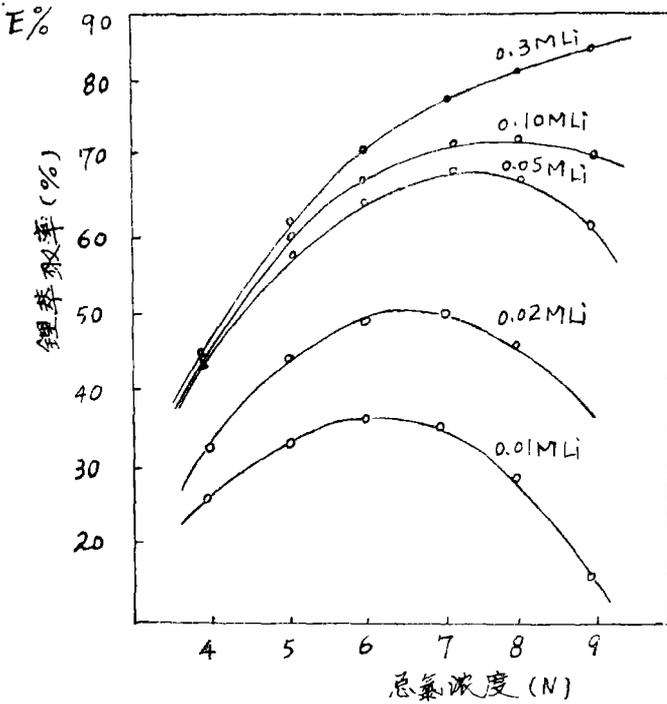
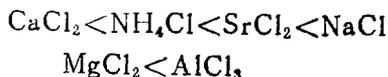


图6 总氯浓度与锂萃取率的关系

但是, 通过试验指出, 锂浓度在 0.3M 时, 饱和氯化镁溶液中锂的萃取率比无镁溶液中萃取率约高 8 倍, 分配比大 54 倍, 说明在锂浓度较高时镁的存在反而有利于锂的萃取。特别适于从高镁溶液中萃取锂是该萃取体系的特点。

锂化合物与 TBP 结合力较弱, 为了提高锂的萃取率, 必须抑制锂的水合作用, 即促进被萃元素向疏水性转化。在萃取操作条件下, 通常是向水相加入不被萃取的其它盐类即可显著地提高锂的萃取率, 图 7 表示 60% TBP—40% 200# 溶剂汽油体系锂萃取率与盐析剂浓度的关系。

几种盐析剂对萃取锂的盐析效应顺序为:



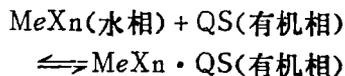
这个顺序与 TBP 对各种阳离子共萃能力顺序:



恰好相反。这两个顺序表明, 该萃取体系从高浓度氯化镁溶液中萃取锂是适宜的, 而不适于从含钙溶液中萃取锂。

三、萃合物组成的研究^(10~13)

磷酸三丁酯萃取锂化合物属于中性络合物萃取, 其特点是萃取剂或溶剂本身是中性分子, 被萃取物也是中性分子, 萃取剂与被萃取物结合起来生成中性络合物, 即中性萃合物。此机理可用下式表示:



我们采用三种方法研究了萃合物的组成。

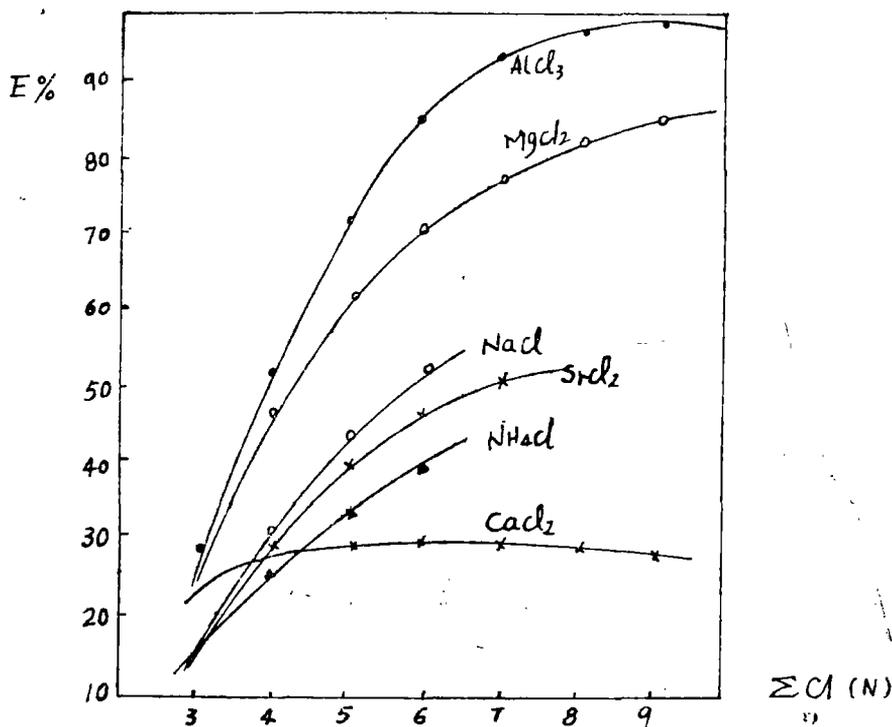


图 7 各种氯化物对萃取锂的盐析效应

(一)化学分析:

将萃取平衡后的有机相用适量水反萃取,分析水相中有关成份,结果列入表1。

结果表明,除母液夹带氯化镁外,铁离子基本上以三种络合酸盐形式存在于有机相中,即 FeCl_4^- 、 LiFeCl_4 、 $\text{Mg}(\text{FeCl}_4)_2$; $[\text{Fe}^{II}]:[\text{Cl}^-]=1:4$; $(\text{H}^+ + \text{Li}^+ + \text{Mg}^{II}):\text{Fe}^{II}=1:1$ 。

(二)紫外光谱及红外光谱:

TBP萃取锂后的平衡有机相,用Uricam

SP500型紫外及可见分光光度计测定其吸收光谱,其结果见图8。文献上^[10]用TBP在6N HCl溶液中萃取铁时紫外光谱见图9。

由图8看出,有机相的紫外光谱图存在三个吸收峰,其波长分别为243,314,364nm,与文献数据245,314,365nm基本一致。这是四氯铁酸根的特征峰,证实了有机相中 FeCl_4^- 的存在。同时发现 HFeCl_4 与 LiFeCl_4 的光谱相吻合。

用日立EPI-G型红外光谱仪测定红外光谱见图10。

表1 含锂有机相的化学组成

酸度M	有机相离子组成(M)					有机相化合物组成(M)				LiFeCl ₄ HFeCl ₄
	H ⁺	Li ⁺	Mg ⁺	Fe ^{II}	Cl ⁻	HFeCl ₄	LiFeCl ₄	Mg (FeCl ₄) ₂	MgCl ₂	
0.005	0.004	0.251	0.120	0.313	1.50	0.004	0.251	0.621	0.099	62.8
0.05	0.042	0.239	0.122	0.314	1.55	0.042	0.239	0.032	0.09	5.69
0.10	0.083	0.218	0.134	0.344	1.58	0.083	0.218	0.022	0.11	2.62

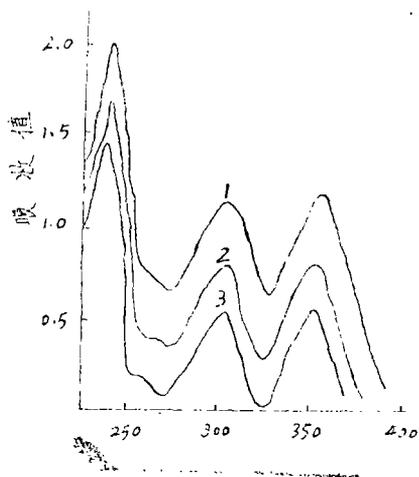


图8 萃后TBP相的紫外光谱图

- 1—LiCl饱和溶液
- 2—0.05M HCl的卤水
- 3—6N HCl溶液中萃取铁

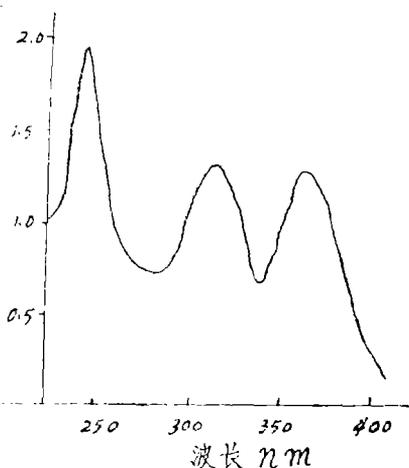
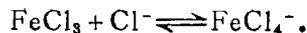


图9 用TBP在6N HCl溶液中萃取铁(II)时紫外光谱图^[10]

由图10可见,两个实验样品的曲线几乎和标准的 LiFeCl_4 曲线一样,而与 HFeCl_4 标准图不一样。说明锂以 LiFeCl_4 形式进入有机相。

(三)斜率法:

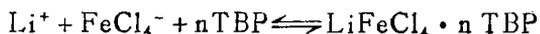
在高浓度氯化物溶液中添加三氯化铁时形成络阴离子:



1、2，从原料液萃取锂，3，从LiCl饱和液萃取锂

4从6N HCl溶液中萃取铁(III)(有机相：60%TBP + 40%200*溶剂)

在弱酸性氯化物溶液用磷酸三丁酯萃取锂时，锂以四氯铁酸锂(LiFeCl₄)形式进入有机相而形成溶剂化合物。此反应为：



在水相条件不变的情况下，D_{Li}与[TBP]有下列关系：

$$\lg D_{\text{Li}} = \lg K + n \lg [\text{TBP}]$$

以lg D_{Li}为纵坐标，lg[TBP]为横坐标作图，则lgK为截距，n为曲线的斜率。

将实验结果作成图11。从lg D_{Li}与lg [TBP]关系看出，其斜率为2。这表明TBP与LiFeCl₄间产生二溶剂化物—LiFeCl₄·2TBP。当TBP的稀释度较大时上述关系

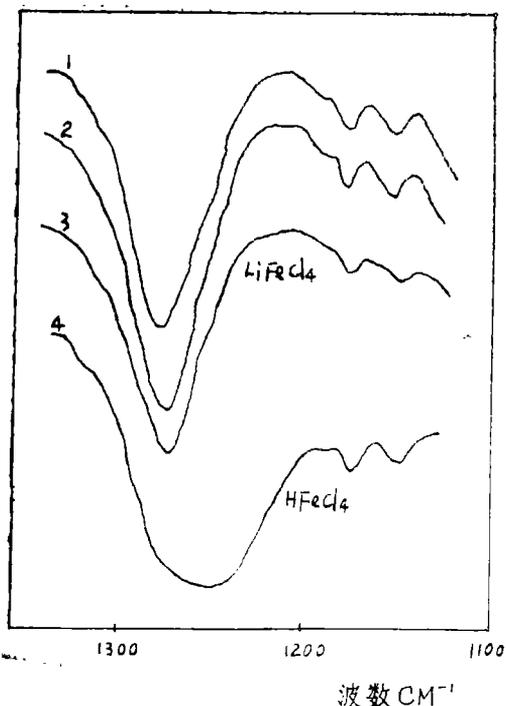


图10 萃后有机相的红外光谱图

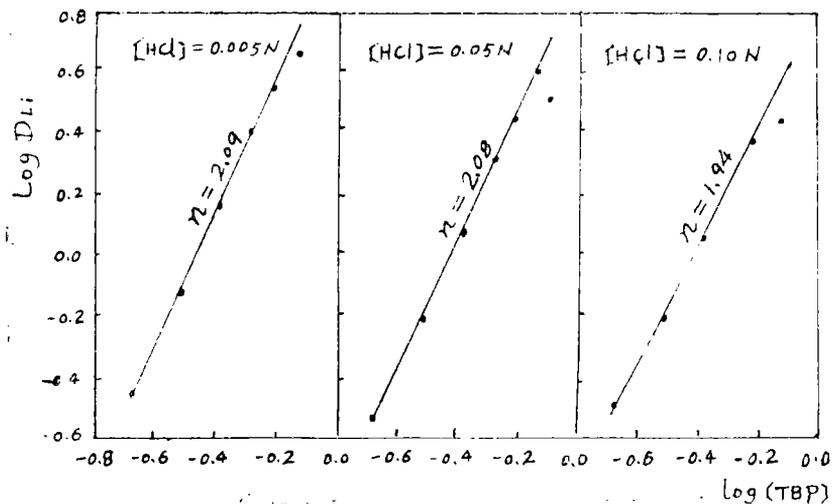


图11 log [TBP] 与 log D_{Li} 的关系图

确立；但当TBP浓度大于60%时，lg D_{Li}与lg [TBP]之间不再遵守线性关系。

[Li⁺] = 0.3M, Fe/Li = 1·10;

相比 = 1 : 1 振动平衡10分钟。

(四)萃取流程试验：

在各条件试验的基础上进行全流程试验。全流程分为萃取、洗涤、反萃、洗酸、成品五部分，其中成品部分因有过去的经

验^[9]，此次暂略。

通过试验，拟定了工艺流程(图12)。

有机相195ml, TBP60% + 200*溶剂40% + Fe³⁺0.28M + H⁺0.44M
+ Li⁺7.6 × 10⁻³M, 比重0.944

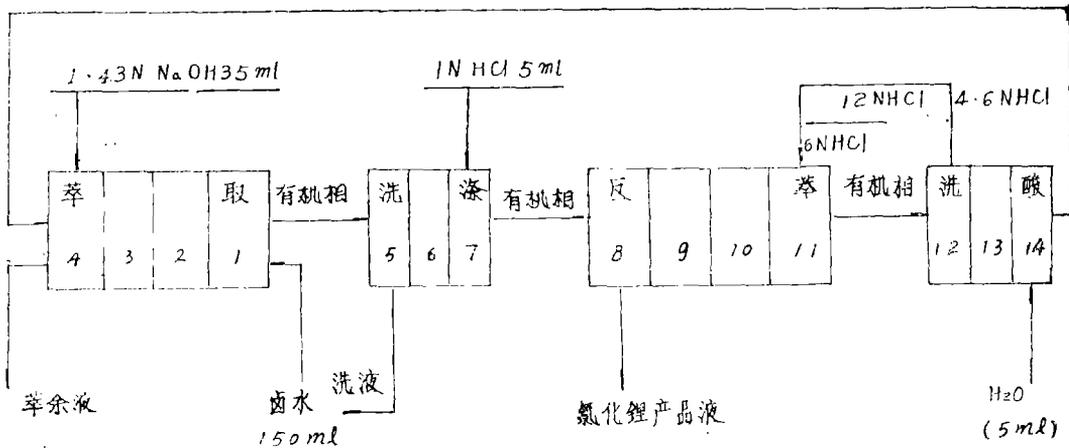


图12 TBP—200溶剂新体系从盐湖卤水萃取锂的工艺流程

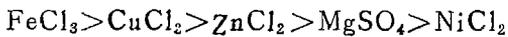
五、结论和讨论

结论:

1. 几种含氧溶剂从大柴旦盐湖饱和氯化镁卤水在三氯化铁存在下萃取锂，其萃取能力的顺序为:

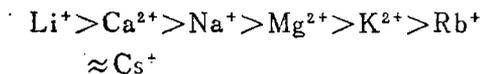
硝基苯 < 正丁醇 < 异戊醇 < 环己酮 < 醋酸正丁酯 < 甲基异丁基酮 < N, N—二(1—甲庚基)乙酰胺 < 磷酸三丁酯, 以磷酸三丁酯为优。

2. 研究了磷酸三丁酯萃取锂时，五种金属氯化物或硫酸盐的共萃效应其共萃能力顺序为:



因此选用FeCl₃为共萃剂是合适的。

3. 以60%磷酸三丁酯—40%200*溶剂汽油为萃取剂，以三氯化铁为共萃剂，卤水中共存的锂、钙、钠、镁、钾、铷、铯等离子被萃取的顺序为:

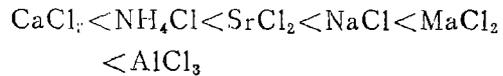


表明该萃取体系对卤水中钙离子以外的

阳离子选择性良好，在综合利用中萃取锂时对其元素的利用无妨碍。

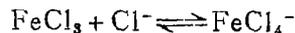
4. 对萃取锂的各种影响因素的研究结果表明，选用的萃取剂为60%磷酸三丁酯—40%200*溶剂汽油，卤水酸度为0.051~0.1N，Fe/Li比为1.3~2.0，在卤水中锂浓度为0.01~0.02M时仍可萃取锂。

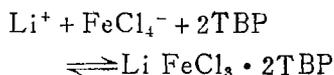
5. 各种金属氯化物盐析剂的存在，对锂的萃取有不同的影响。锂萃取率随盐析剂浓度的增加而显著提高，各种盐析剂对萃取锂的盐析效应的顺序为:



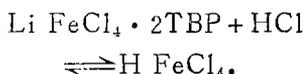
上述顺序表明，该萃取体系从高浓度的氯化镁溶液中萃取锂最适宜，而不适于从含钙溶液中萃取锂。

6. 通过化学分析、紫外及红外光谱鉴定，斜率法研究了在高浓度氯化物溶液中添加三氯化铁时，磷酸三丁酯萃取锂的萃取反应及萃合物组成。此时Li FeCl₄与TBP形成二溶剂化物，反应为:





用 6 N HCl 反萃取锂时反应为:



2TBP(有机相) + LiCl(水相)

用 NaOH 中和 HFeCl₄ 中的 H⁺ 后形成 NaFeCl₄ 循环使用, 在酸性环境下萃取锂时, 再次形成 Li FeCl₄。

7. 磷酸三丁酯——200* 溶剂汽油为本实验发现的萃取锂的新体系。该体系特别适用于从大柴旦盐湖那样的饱和氯化镁卤水中萃取锂, 实验拟定的萃取流程为:

萃取: 相比 1.3: 1, 铁锂比 1.3: 1(克分子比), pH 2 ~ 3, 四级逆流, 每级平衡振动 10 分钟, 锂的萃取率 99% 以上, 锂的选择性高, 锂镁分离系数达 1.87×10^5 。

洗涤: 用 1 N HCl 为洗涤剂, 用量为有机相体积的 39 分之一, 三级逆流, 每级振动 5 分钟, 洗液返回至原料卤水中再用。

反萃取: 反萃剂为 6 N HCl, 用量为有机相中含锂当量数的 3 倍, 相当于相比 13: 1, 四级逆流, 每级振动 20 分钟, 反萃液锂浓度约 3.3 克分子/升。

洗酸: 用水为洗涤剂, 相比 39: 1, 三级逆流, 每级振动 10 分钟, 所得洗酸液 HCl 浓度约为 5 N, 补加浓盐酸后返回用于反萃取锂。

无水氯化锂产品: 将锂反萃液蒸发除酸, 加 BaCl₂ 除去 SO₄²⁻, 加 LiOH 除少量 Mg²⁺, 过滤除渣后, 滤液于 250℃ 蒸发至干, 得成品无水氯化锂, 纯度符合工业一级品标准。锂总收率可达 98% 以上。

讨 论:

(一) 试验拟定的新萃取流程, 具有下列特点:

1. 锂的总收率高, 可达 98% 以上。产品纯度高, 达 98.8%。

2. 从饱和氯化镁卤水中对锂的选择性

高, 锂镁分离系数 $\beta_{\text{Mg}}^{\text{Li}} = 1.87 \times 10^5$

3. 萃取剂化学稳定性良好, 分相快, TBP 在卤水中溶解度小, 毒性小。

4. 本法适于从大柴旦盐湖卤水萃取锂, 可为该湖区卤水及类似卤水中锂的开发提供基本科学依据。

(二) 关于萃取剂的循环使用, 考虑 TBP 用于提铀等稀有金属已长期生产。试验未作长期考察, TBP 溶解度的文献值为: 25~40 毫克/升, 取 40 毫克/升计算其损失。

(三) 萃余液中有少量的 TBP, 初步试验可用活性炭除去萃余液不致污染环境。

致谢: 本工作承青海化工研究所杨万兴等同志作紫外光谱, 本所刘福敏同志作红外光谱, 王风琴同志用比色法测定磷, 沈振天、陈宪满二位同志用原子吸收作铷铯分析。

参 考 文 献

- [1] D.F.C. Morris. E.L. short. J. Inorg. Nucl. Chem. 25, No3, 291~301(1963)
- [2] D. A. Lee, W. L. Taylor, J. Inorg. Nucl. chem. 39, 2807~21(1968)
- [3] D. A. Lee, U. S. P. 3479, 147 (1969)
- [4] 上海有机化学研究所: “苏丹体系从含钙卤水萃取锂”(1975)
- [5] 芸田卓次等, 日本金属学会志 39 (1), 82—87(1975)
- [6] F. G. Seely et al. J. Inorg. Nucl. chem. 38(5) 1049 (1976)
- [7] U. S. P. 3. 538. 813 (1970), Fr. 1, 535, 818(1967)
- [8] 上海有机化学所, 盐湖科技资料, 第二、三辑, 1—22(1975)
- [9] 黄师强等, 溶剂萃取法从盐湖卤水中提取氯化锂工艺研究(1977)
- [10] 武内次夫, 喜国信隆, 由 ESR 法

- 铁的定量分析, 日本“分析化学”
22(6), 679 (1973)
- [11] T. B. Swanson等, J. phys. chem. 69. 244(1965)
- [12] Н.А.Золомов, И.В.Серякова,
Ж. Неорл. Хмм. 5. 1192
(1968).
- [13] H. Specker, M. Cremer. Z. Analyst. chem. 167, 2, 110
(1959)