

卤水提锂的萃取体系概述

张金才^{1,2}, 王 敏², 戴 静^{1,2}

(1. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 2. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘 要: 介绍了国内外萃取法在含锂溶液, 尤其在卤水中提取锂的部分研究进展情况, 重点对各种萃取体系的机理和特点进行了说明, 并对今后我国盐湖卤水萃取法提锂研究的方向进行了总结。

关键词: 锂; 萃取; 卤水

中图分类号: TQ131.11 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2005)01-0042-07

0 前 言

近年来, 由于金属锂具有比重最轻, 化学活性强等特性, 金属锂及某些锂的化合物在电池、致冷剂、润滑剂、受控核聚变反应等多方面的应用越来越广泛, 对锂的需求量越来越大。另外, 由于从溶液中生产锂的工艺简单、相对固体矿成本较低, 所以盐湖卤水、海水、地下水逐渐成为国内外提取锂的研究焦点, 其中以盐湖卤水等原料提取锂盐的份额逐年增加。

我国盐湖资源非常丰富, 目前已探明的锂资源工业储量占世界第二, 仅次于玻利维亚, 其中青海和西藏盐湖卤水锂的远景储量与世界其他国家已探明的总储量相当^[1]。然而, 与国外许多盐湖卤水相比我国盐湖卤水镁锂的比值普遍偏高, 从 500 到 1 800 不等^[2]。只有有效的将卤水中的镁锂分开, 才可以达到提锂的目的, 这也一直是困扰国内外研究者的技术难题。

溶剂萃取法作为当前国内外非常热门的盐湖提锂新技术, 是利用有机溶剂对锂的特殊萃取性能达到提锂目的。该方法可以有效地分离碱金属和碱土金属, 是一种比较有研究前途的提取锂的方法。萃取法提取锂早在 20 世纪 30 年代就被注意过, 直到 60 年代才发展起来, 其

研究的关键是寻找价格合适、对锂具有高选择性的萃取剂。到目前为止, 对于溶液或盐湖卤水中提取锂的萃取剂及萃取体系的研究, 大致集中在以下几个方面: 醇、酮及 β -双酮类、有机磷类、季胺盐-偶氮类离子螯合-缔合类、冠醚类、肽菁类等, 下面做具体介绍。

1 醇、酮及 β -双酮类萃取体系

醇类和酮类中被应用过的物质包括丙醇、异丙醇、戊醇、异戊醇、2-乙基己醇、丙酮、环己酮、甲基异丁基甲酮等。该类物质是最早用于萃取锂的萃取剂, 其中 2-乙基己醇和甲基异丁基甲酮在一些工厂中还被应用过。

曾经有人用戊醇从碱金属和碱土金属氯化物中分离氯化锂, 共使用了 20 种有机溶剂, 从用氯化钠溶液加压提取 β -锂辉石中的锂而得的溶液中 (含 LiCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂、Fe₂O₃ 等) 萃取锂, 结果得出, 100% 纯的正丁醇是最好的萃取剂, 后者可萃取 90% 的 LiCl, 且纯度可达 99%。1937 年 Bardet 等从北大西洋的含锂 200 微克/升的海水中, 用戊醇从 NaCl 中萃取分离锂^[3]。Epstein 等用 AlCl₃ 加石灰乳沉淀死海卤水中锂为铝酸锂, 用盐酸溶解铝酸锂后, 再依据

收稿日期: 2004-08-03

作者简介: 张金才 (1975-), 男, 山东茌平人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 盐湖硼资源的提取分离研究。

氯化锂在有机溶剂(如正己醇、2-乙基己醇或甲基异丁基酮)和水中的分配比不同,用溶剂萃取法将锂分离出来。还发现用异戊醇萃取得氯化锂溶液制备无水氯化锂,与用正己醇、2-乙基己醇、甲基异丁基甲酮萃取时所得结果大致相同。

此外,美国专利还利用异丙醇对 99.2% 的 LiCl 进行萃取得到纯度为 99.9% 的 LiCl 产品。在国内,兰州大学^[4]提出了用丙酮萃取 LiCl 的方法,从我国盐湖生产的粗氯化镁中提取其中的 LiCl,先用 Na₂CO₃ 和 NaOH 沉淀出 Ca、Mg,母液蒸干后,用丙酮从足量且干固的碱金属氯化物中提取氯化锂。用模拟科的间歇提取实验获 LiCl 产品的纯度和收率分别为 99.98% 和 98.39%,用除去 Ca、Mg 的真料的干固物进行一级回流提取实验,所获 LiCl 产品的纯度和收率

分别约为 96% 和 70%。

20 世纪 60 年代以来,用 β -双酮类螯合剂萃取锂的研究报道较多。这类化合物萃取锂的效果相当好,用于萃取锂的这类试剂主要有己酰丙酮、二特戊酰甲酮、苯酰丙酮、二苯酰甲酮、噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)、苯酰三氟丙酮(BFA)、1,1,2,2,3,3-氟代庚基-7,7-二甲基-4,6-辛基双酮(HFDMOP)等,其中以氟代 β -双酮效果最佳。

该类化合物萃取机理主要是利用羟基或羰基与锂结合。例如在 β -双酮中,存在其烯醇式(Ⅰ)和酮式(Ⅱ)的互变异构平衡,在萃取中由于锂离子半径小,可以以 sp³ 杂化轨道与 β -双酮形成有一定共价化学键的较稳定的螯合结构(Ⅲ):

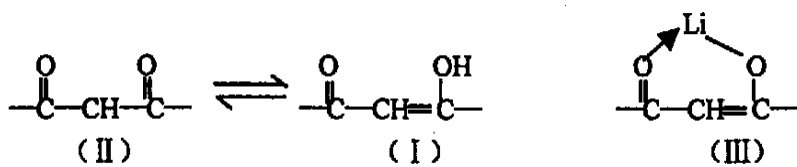


图 1 β -双酮类的异构平衡及与形成的锂螯合物的结构

Fig. 1 The isomeric balance of β -diketone and the structure of its corresponding lithium chelate

β -双酮类萃取剂被应用时,一般均与中性协萃剂构成协萃体系来进行萃取。如 Seeley^[3]研究的 1,1,2,2,3,3-氟代庚烷-7,7-二甲基-4,6-辛二酮(HFDMOB)和三辛基氧化膦(TOPO)的混合溶剂,使 β -双酮萃取体系的适用范围扩展到 pH=6~9 的卤水,锂与钠、钾的分离系数分别为 1 300 和 3 800;美国布洛克哈文国家实验室曾于 1978 年提出用 β -双酮从卤水萃取锂的初步工业设计。Dang, V. P 等用双酮性(双三甲基乙氧基甲烷)的螯合剂从含 100~500 毫克/升锂的油田水中萃取锂。该螯合剂在其它金属离子的存在下对锂离子具有较强的选择性,通过实验拟订了间歇工艺流程,提出了设计数据和能量的需求量及年产 1 000 吨锂工厂的经济性分析,计算的电能消耗量为每克锂 0.426 度,生产每克锂最经济的成本(以年产 1 000 吨锂计)为 5.25 美分^[3]。

最近,有关锂溶液中用 β -双酮类萃取剂

萃取锂的研究也比较多,但仅仅处于实验研究阶段,而且所用溶液体系比较简单。比如, Ishimori 等研究了 2-噻吩甲酰三氟丙酮(Htta)的甲苯溶液分别与 1,10-菲咯啉(phen)、2,9-二甲基-1,10-菲咯啉(dmp)的混合体系对锂的选择性萃取情况,得出萃取平衡取决于形成 Li(tta)(phen)和 Li(tta)(dmp)的有机过程,在 Htta-dmp 体系中锂/钠的分离系数最大可达 103.8,远高于 Htta-dmp 体系。还研究了 2-噻吩甲酰三氟丙酮、2-萘酚三氟丙酮(Hnta)和 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡啶酮(Hpmbp),分别与 2,2'-联吡啶(bpy)和 1,10-菲咯啉(phen)在甲苯中对锂、钠的选择性萃取情况,得出在 1,10-菲咯啉中的加合物形成常数大于在 2,2'-联吡啶(bpy)中的形成常数,锂/钠分离常数在 Hnta-phen 系统中最大,为 102.96。Htta-phen 体系在甲苯、苯、氯苯和邻-二氯苯等有机溶剂中萃取锂时,氯苯中形成

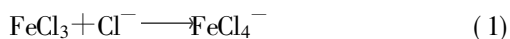
的加合物在 phen 浓度变化较大时并不改变, 仍然是 $\text{Li}(\text{tta})(\text{phen})$, 且此体系锂/钠分离常数的最大值高于原先报道过的 $\text{Htta}-$ 三辛基氧膦-苯体系。ZushEita 等用带有不同长度烷基链的 3 种新的 β -双酮(1-苯基-1,3-辛二酮、1-苯基-1,3-十四烷二酮和 1-苯基-1,3-二十烷二酮)和 4 类不同长度烷基链的中性磷[三丁基氧膦、三辛基氧膦、磷酸三丁酯和三(2-乙基己基)磷酸酯]的混合物, 研究了对锂的萃取平衡及各萃取体系对锂的协萃性质。研究发现, 用三烷基氧膦对锂的协萃效果要优于三烷基磷酸酯, 而不同烷基链的 β -双酮对萃取锂几乎没什么影响。

由于醇、酮类萃取剂大多数有机相损失较严重, 致使其应用受到限制; β -双酮类螯合剂价格较贵, 在碱性条件下水溶性较大, 而且其协萃体系所用的协萃剂、稀释剂所需成本较高, 来源比较困难, 因此进行工业应用的意义并不大。

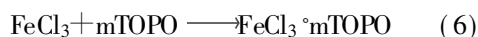
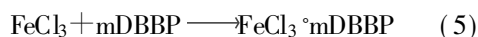
2 有机磷类萃取体系

有机磷类萃取体系中, 中性磷类萃取剂是锂的常用萃取剂, 也是目前研究较多的萃取锂的方法。根据分子中碳碳键和磷氧键的数目不同, 中性磷类萃取剂可分为磷酸酯(TRP)、磷酸酯(DRRP)、次膦酸酯(RDRP)和三烷基氧化膦(TRPO)4 种类型。目前研究较多的是此 3 种结构的萃取剂, 如磷酸三丁酯(TBP)、丁基磷酸二丁基酯(DBBP)、三辛基氧化膦(TOPO)。

中性磷类萃取剂在不同体系中的萃取机理不尽相同。譬如 Sato 等研究磷酸三丁酯(TBP)萃取溶液中盐酸、氯化锂时, 经 IR 和 NMR 分析得萃合物的成分为 $\text{HCl} \cdot \text{TBP} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiCl} \cdot 3\text{TBP} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。而在高镁锂比卤水中添加 FeCl_3 , 然后用 TBP-煤油萃取 Li^+ 的体系中, 据研究发现, TBP 在 FeCl_3 存在时萃取锂是发生了如下过程^[6]:



DBBP 和 TOPO 在该类体系中的萃取机理被认为可能是 Fe^{3+} 并不以 FeCl_4^- 络阴离子的形式被萃取, 而是直接以 FeCl_3 的形式被萃取^[7]:



在萃取体系中加入协萃剂, 有利于提高对锂的选择性和适用范围, 提高锂的萃取率。如磷酸三丁酯(TBP)和 β -双酮的混合溶剂^[5]、TBP 和噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)的混合溶剂^[8]对锂有较高的协萃效果。国外曾研究过的萃取体系除上述两类混合溶剂外还有 Lee 的二苯甲酰甲烷(DBM)与三辛基氧膦(TOPO)协萃体系^[9]、Seeley 研究的 1,1,2,2,3,3-氟代庚烷-7,7-二甲基-4,6-辛二酮(HFDMOB)和 TOPO 的混合溶剂^[9]、TTA 与 TOPO 协萃体系^[10]、LIX-51 与 TOPO 协萃体系等^[11]。上述方法有的对锂有协萃效果, 并达到了较高的分离效果, 但由于萃取体系成本较高、萃取剂溶损严重或选择性不理想等原因, 仅仅处于实验阶段。

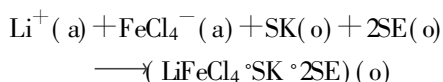
1968 年美国锂公司 J. R. Neille 等^[12]发明了二异丁酮-磷酸三丁酯从高镁卤水萃取锂的方法, 该方法是在浓卤水中添加三氯化铁, 然后用二异丁酮 80%-磷酸三丁酯(TBP)20%的萃取体系萃取锂, 有机相的锂用水反萃取, 有机相可以循环使用。用二-(2-乙基己基)磷酸-磷酸三丁酯萃取 FeCl_3 , 再用水反萃回收铁盐。但该方法存在二异丁酮价格高、水中溶损严重和锂萃取率低等缺点, 而无法实现实际的工业应用。

在此基础上, 中国科学院青海盐湖研究所发明了组成为 50%~70%TBP、30%~50%200 #溶剂煤油作为稀释剂的萃取体系^[6]。萃取时采用自然能或燃料将卤水蒸发浓缩, 分离掉析出的食盐、钾盐和部分硫酸盐, 除硼后加入 FeCl_3 , 溶液形成 LiFeCl_4 , 用所发明的 TBP-煤油萃取体系将 LiFeCl_4 萃取入有机相, 形成组成为 $\text{LiFeCl}_4 \cdot 2\text{TBP}$ 的萃合物; 经酸洗涤后用 6~9mol 盐酸反萃取, LiCl 进入水相, 再经除杂、焙烧等

最后可得无水氯化锂。铁和有机相一起经处理可恢复萃取能力继续循环使用。利用该方法对青海大柴旦盐湖卤水日晒饱和氯化镁脱硼母液、四川云阳井卤等进行萃取锂试验, 结果非常理想。同时该所还对察尔汗盐湖别勒滩区段晶间卤水经盐田天然日晒制得的浓缩卤水, 利用制造的萃取连续试验装置混合澄清槽及配套设备, 进行了萃取连续试验, 锂萃取率 97.2%, 锂反萃取率 99.3%, 经萃取和反萃取后锂的收率为 96.5%, 该实验各项指标均达到了有关要求, 但由于萃取剂的回收利用及氯化锂焙烧过程中的腐蚀问题等没有很好的解决, 最后没有用于工业生产。

针对上述体系, 清华大学的朱慎林教授等^[7]研究了在高镁锂比的模拟卤水中添加 FeCl_3 后, 对中性磷类萃取剂 TBP、DBBP 和 TOPO 萃取锂的效果进行了比较, 结果表明 TBP 对锂有非常显著的萃取效果, 而 DBBP 和 TOPO 的萃取能力则很弱。TBP—煤油体系萃取锂时合适的萃取条件为: 无钠盐和钾盐的情况下, 萃取时间约为 20min, 温度为 20 ~ 25 °C, $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Li}^+]$ 为 1.5 ~ 2.0, TBP 体积分数为 50% ~ 70%, MgCl_2 浓度大于 3mol/L, pH 值约为 2。由于不同盐湖卤水成分存在较大差别, 该条件对某些实际盐湖卤水的萃取效果如何, 目前还没有人进行实验。

国内研究的另一重要萃取体系就是北京有色金属研究总院的陈正炎教授等采用的代号为 SK—SE 混合萃取体系^[13], 利用该体系对饱和氯化镁卤水中萃取分离锂镁的相比^[14]和萃取锂的流程^[15]、机理^[16]、共萃取效应^[17]、盐析效应^[18]进行了研究。40%SK—30%SE 混合萃取剂与稀释剂磺化煤油、共萃取剂 FeCl_3 一起与卤水中的锂作用形成复杂萃合物, 经光谱分析萃合物结构为 $\text{LiFeCl}_4 \cdot \text{SK} \cdot 2\text{SE}$, SE 中 C—O 键和 SE 中 P—O、C—O 键上的氧原子主要参与键合配位, 萃取过程为溶剂化萃取机理, 其萃取反应方程式为^[19]:



采用此 SK—SE 萃取体系, 还进行了分馏萃取流程的实验室扩大试验^[15], 锂萃取率达

99.69%, 铁的回收率达 99.98%, 从锂的反萃液制得了合格的工业一级氯化锂产品, 锂的总回收率达到 98% 以上。有机相经百次以上的循环使用, 萃取性能仍良好, 且萃取过程分相快, 无三相或乳化现象。

此外, 郭宏杰等^[19]还研究了 HPMBP(1—苯基—3—甲基—4—苯甲酰基吡唑酮—5)—TBP—苯体系对锂的协同萃取, 测得了 HPMBP 或 TBP 单独萃取和 HPMBP—TBP 联合萃取锂的萃取率, 表明 HPMBP—TBP 体系对锂有显著的协同萃取效应。协萃物组成为 $\text{LiPMBP}(\text{TBP})_2$, 在碱性条件下 HPMBP 的酮式和烯醇式成为烯醇负离子后与 Li^+ 螯合, 可有效的从氯化锂水溶液中萃取锂, 一级萃取率在 87% 以上, 其他碱金属对锂协萃影响较小, 但钙和镁的存在使锂的萃取率降低。T. Hano 等^[20]用二(2—乙基己基)磷酸(D2EHPA)或2—乙基己基磷酸—2—乙基己酯(MEHPA)等有机磷化合物作萃取剂, 对碱金属和碱土金属(Li、Na、K、Mg、Ca)的溶剂萃取进行了研究, 测定了萃取平衡常数和有机相每种金属络合物的组成, 尝试用上述体系从日本大分的泉水中回收锂。Tsurubou 等以穴状配体[2.2.2]作为离子选择性掩蔽剂条件下, 用苯甲酰三氟丙酮、磷酸三丁酯和三辛基氧膦对 Li 和 Na 存在下的溶液进行了定量萃取分离研究, 并测得了各离子与穴状配体[2.2.1]、[2.2.2]形成物的稳定常数。

有机磷类萃取体系特别是中性磷类协萃体系, 因其对锂具有较高的选择性, 目前仍然具有很好的研究前景。

3 季胺盐、偶氮类离子螯合—缔合萃取体系

早期该类萃取体系的研究, 主要体现在 Bart 和 Marr 提出的 5 种胺和有机酸的混合离子萃取体系^[21], 其中以 0.5mol/L Aliquat 336(一种季胺)+0.5mol/L Cyanex 272(一种次磷酸)混合离子萃取体系对锂的萃取效果最好, 此体系可从低锂含量水溶液资源中回收锂, 但效果很不理想。Torma.A.Z 等从含钙、钾、钠的氯化物的卤水中用有机胺与酰胺萃取锂, 而且根据 Mc-

cabe—Thiele 的数据表示法,提出了从沥滤液中获得 95% 的氯化锂,萃取率、纯度可达 99.75% 的三级萃取法^[22]。

国内开展此类体系研究的主要是中国科学院上海有机化学研究所,该所许庆仁在 1979 年就研究发表了 20%N—503[N, N—二(1—甲基庚基)乙酰胺]—20%TBP—60%200 号溶剂从含镁卤水中萃取锂的体系和方法。80 年代初该所发表了苏丹—I 和中性协萃体系选择性萃取锂的研究^[23]。采用化学稳定性好、水溶性小、价廉和工业来源丰富的苏丹—I 整合剂(1—苯基偶氮—2—萘酚)与 TOPO 等中性协萃剂选择性协同萃取锂,该体系具有高分配比和分离

系数。

苏丹—I 与 β -双酮类似,有烯醇—偶氮式(IV)和醌腈式(V)的互变异构体,醌腈式主要存在于极性溶剂中,烯醇—偶氮式易形成分子内氢键,其—OH 的酸性极弱($pK_a=12.90$, 50%乙醇),萃取过程中可能形成与 β -双酮相似的结构(VI),结构(III)已经被 K. Shobatake 等用 IR 谱所证实。与 TOPO 协同萃取时估计萃合物组成为 $Li^+S \cdot 2TOPO$ (S 表示苏丹—I 解离后的阴离子)萃取平衡反应为:

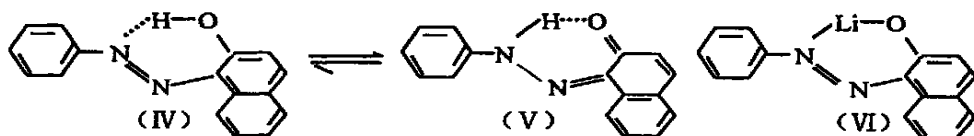
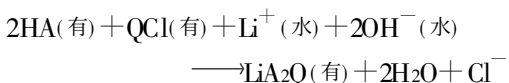


图 2 苏丹—I 的异构平衡及与锂形成螯合物的结构

Fig. 2 The isomeric balance of Sudan-I and the structure of its corresponding lithium chelate

另外,还研究了苏丹—I 与其它中性磷型协萃剂及含氮协萃剂、醇酮醚类协萃剂、亚砷类协萃剂的萃取锂的基本性能和协萃剂的结构效应,测定和比较了苏丹—I 与 TOPO、苏丹—I 与 TBP、苏丹—I 与 DBBP3 种中性协萃体系的热力学函数^[24]。结果发现苏丹—I—TOPO—二甲苯体系不仅有很高的萃取率,而且锂钠分离系数也很高($\beta_{Li/Na}=2\ 500$),有机相锂的浓度可达 0.3mol/L。

该所的另一重要研究体系是盛怀禹等^[25]采用邻芳基偶氮化合物氮芳酚类化合物 1—苯基偶氮—2—萘酚(HA)为萃取剂,烷基季胺盐(QX)为离子缔合剂及邻二氯苯为稀释剂的萃取体系,可以有效的从碱性或近中性偏碱的混合碱金属盐水溶液萃取锂,具有很大的锂钠分离系数。实验证实萃取锂的反应可表示为:



萃取平衡及反应机理研究结果均为锂萃合物为 $[LiA_2]^-Q^+$ 证据,萃合物结构如图 3 所示。

盛怀禹等还研究了许多其它类型的酸性螯

合剂,如 8—羟基喹啉类、4—酰基吡唑酮类及 β -双酮类等均可用于螯合一离子缔合体系,同样除季铵以外,季铈和季钍亦能同样作为协萃剂实现协同萃取,用斜率法研究萃取平衡时均证实锂萃合物是 LiA_2Q 。

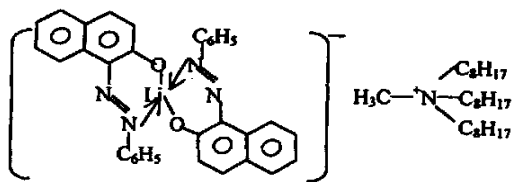


图 3 1—苯基偶氮—2—萘酚与锂形成螯合物的结构

Fig. 3 1—arylazo—2—arylsols and the structure of its corresponding lithium chelate

4 冠醚类萃取体系

目前国外冠醚类萃取体系在碱金属萃取方面的研究还很活跃,国内冠醚萃取体系萃取分离锂同位素的研究开展的较多。

该类萃取体系萃取碱金属时, 通过静电作用同离子半径相匹配的离子相结合, 形成的离子络合物的稳定常数会出现较大差异。由于各种冠醚环孔穴大小不同, 所能够容纳的离子便出现了选择性。若某冠醚环孔穴半径与离子大小基本吻合, 金属离子直径为冠醚环孔穴直径的 0.9 倍时, 二者的络合能力最强。对锂具有较强选择性的冠醚类萃取剂主要是羧酸冠醚和冠醚膦酸酯类, 最合适的冠醚环是 14C4, 有关文献已介绍的较为详细^[21], 现把近几年来冠醚体系对锂的萃取研究的部分情况做简单介绍。

Moyer, B, A 等采用高度烷基化的 2, 2, 3, 3, 6, 9, 9, 10, 10-14-冠-4(NM14C4) 研究了稀释剂在萃取锂时的影响。研究发现, 随着稀释剂极性的增加, 对锂的萃取性能增强。还采用一种溶液萃取 SXLSQI 方案, 认为离子有机化过程生成了 LiCl , Li^+ , Cl^- , LiCECl 和 LiCE^+ 。Makrlik, E 等研究了 Li-15-冠-5 在硝基苯-水中的稳定性, 基于平衡 $\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{NaL}^+(\text{PhNO}_2) = \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{LiL}^+(\text{PhNO}_2)$ [$\text{L} = 15\text{-冠-5}$], 测得其常数为 $\log K_{\text{ex}}(\text{Li}^+, \text{NaL}^+) = -1.01 \pm 0.1$, 还得到了 25℃ 时 Li-15-冠-5 的稳定常数 $\log^3 \text{nb}(\text{LiL}^+) = 7.0 \pm 0.1$ 。还研究了在双-1, 2-二羧基钴酸铈的硝基苯溶液中, 用 15 冠 5 萃取锂, 相应的平衡为 $2\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{SrL}_2^{2+}(\text{nb}) = 2\text{LiL} + (\text{nb}) + \text{Sr}^{2+}(\text{aq})$; 锂复合物的稳定常数为 $\log^3 \text{nb}(\text{LiL}^+) = 7.0$

Marchand 等合成一种含有冠醚和穴状配体的新型笼官能结构的吡啶, 用具有此结构的两种冠醚来萃取锂和钠的苦味酸盐, 其结果与无笼状结构的冠醚萃取效果相比, 其中一种笼结构冠醚对锂的苦味酸盐表现处更大的亲和性。此外, 一种笼状有环穴状配体对锂和钠的苦味酸盐有很高的亲和性和很高的选择性。

另外, 应用其它冠醚类对碱金属的萃取研究在近几年仍非常活跃, 但大多数对于锂的选择性并不高, 该类试剂中某些物质虽然对锂有较好的选择性, 但还仅仅限于试验研究阶段, 目前尚无工业应用报道。

5 酞菁类萃取体系

最近有关于亲脂性酞菁衍生物选择性萃取

锂离子的报道。Kondo 等采用十六(2, 2, 2-三氟乙氧基)酞菁 [$\text{H}_2\text{Pc}(\text{TfE})_{16}$] 和十六(2, 2, 3, 3, 3-五氟丙氧基)酞菁 [$\text{H}_2\text{Pc}(\text{PFP})_{16}$] 等萃取锂离子, 在 303K 试验了各种碱金属的萃取平衡, 表明这两种萃取剂在高 pH 区域对锂有很好的选择性, 对其他碱金属的萃取情况取决于 pH 的不同。所测得锂的化合物的形式为 $\text{Li}_2\text{Pc}(\text{TfE})_{16}$ 、 $\text{LiH Pc}(\text{TfE})_{16}$ 和 $\text{Li}_2\text{Pc}(\text{PFP})_{16}$, 测定了 $\text{H}_2\text{Pc}(\text{TfE})_{16}$ 萃取锂时萃取速率, 得出萃取过程主要由萃取剂的分散过程所决定。

除以上几类萃取体系外, Yilmaz 用 3-氯-1, 2-环氧乙烷低聚物和 25, 27-乙酰丙酮氧基-5, 11, 17, 23-叔丁基-26, 28-二羟基杯[4]芳烃反应, 制备了具有多个对-叔丁基-杯[4]芳烃三丙酮的结构单元的物质, 经氯丙酮处理后得杯[4]芳烃后, 用于从含有 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 的溶液中选择性萃取锂。Bukin 等还用烷基苯酚高分子聚合物从氯化钠溶液中萃取锂, 然后再用 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 反萃取锂。还有人用煤油中的齐聚物甲阶酚醛树脂在碱金属溶液中萃取锂; 某些美国油田水中锂的含量可达 100 ~ 700 毫克/升, 但同时含有大量的钙和镁, 曾研究过用二特戊酰甲烷(dipivaloylmethan)的醚溶液做选择性萃取剂从油田盐水中萃取锂^[3], 等等。

萃取法作为一种有效的溶液提锂工艺方法, 虽然目前被研究的萃取体系已经相当多, 但实际应用于工业的报道却很少。我们可以借鉴国外的许多锂溶液萃取体系, 但究竟这些萃取体系是否适合我国的不同类型盐湖卤水, 这一点是非常重要的。针对我国的盐湖卤水, 曾经用于实验室扩大实验或中试的体系, 中国科学院青海盐湖研究所的 50% ~ 70% TBP-30% ~ 50% 溶剂煤油的萃取体系, 研究比较深入, 已接近于半工业化, 但此方法并没有用于工业生产。针对此体系, 还非常有必要通过研究来解决各种遇到的问题。北京有色金属研究总院的 SK-SE 体系也是直接针对我国盐湖卤水而开展的研究, 而且研究的也相当深入。比如, 许多实验都是采用含饱和氯化镁的盐湖卤水来进行的, 在研究盐析效应时, 重点试验了氯化镁对于锂萃取性能的影响, 还有镁锂比与锂萃取的关

系,而且曾进行了分馏萃取流程的实验室扩大试验,效果非常不错,如果经济效益允许,完全可以组织进行中试,但实际上未见更深入的研究报道。

萃取法研究重点仍然集中在如下几方面:1.完善现有萃取体系,研究解决实现其工业化过程中遇到的各种问题;2.继续寻找萃取阶段对锂具有高选择性、反萃取阶段使锂易于洗脱、可以回收重复利用且价格相对低廉、无毒害的萃取剂或萃取体系;3.开发切实可行、高效的萃取及反萃取工艺流程,改善萃取和反萃取条件,使萃取和反萃取更易于在工业化操作的条件下进行;4.设计和改进用于中试或工业化的萃取、反萃取设备,提高其耐酸、耐腐蚀等各项性能;另外,在兼顾盐湖资源综合利用的基础上,还要注意萃取体系及工艺对生态环境的影响,争取将对环境的危害降到最低限度,实现盐湖资源综合利用的可持续发展。

参考文献:

[1] 钟辉,周燕芳,尹辉安.卤水锂资源开发技术进展[J].矿产综合利用,2003, 1: 23—28.

[2] 马培华,王政存.盐湖资源的开发和综合利用技术[J].化学进展,1995, 7(3).

[3] 曹兆汉.国外锂资源开发利用(下)[J].盐湖研究,1989, 2: 28—40.

[4] 台夕市,方胜强.从盐湖产的粗氯化镁中高效提取氯化锂[J].兰州大学学报(自然科学版),1998, 34(4): 102—105.

[5] Seeley F G, Baldwin W H. Extraction of lithium from neural salt solutions with fluorinated β -diketones[J]. J Inorg Nucl Chem, 1976, 38(5): 1049—1052.

[6] 黄师强,崔荣旦,张淑珍,毕道周,等.一种从含锂卤水中提取无水氯化锂的方法[P].中国专利: 87103431A, 1987—11—4.

[7] 朱慎林,朴香兰,缙泽明.中性磷类萃取剂从卤水中萃取锂的研究[J].清华大学学报(自然科学报),2000, 40

(10): 47—50

[8] Shibata J, Gawata G, Nishimura Y. Co-extraction of lithium [J]. Nihon Kinzoku Gakkaishi, 1975, 39: 82—87.

[9] Lee D A, Taler W L, McDowell W J, et al. Solvent extraction of lithium[J]. J Inorg Nucl Chem, 1976, 30: 2807—2821.

[10] Shibata J, Gawata G, Nishimura Y. Co-extraction of lithium [J]. Nihon Kinzoku Gakkaishi, 1975, 39: 82—87.

[11] Kunugita E, Kim J H, Isao K. extraction and separation of lithium and sodium by solvent extraction with-diketone and neutral ligand [J]. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1989, 15: 504—509.

[12] Neill J R, Arthur T E, Gastonia N C. Recovery of lithium from bittens[P]. US Patent: 3537813, 1970—11—03.

[13] 陈正炎,仇世源,古伟良,等.从饱和氯化镁卤水中分离锂镁的新萃取体系研究[J].稀有金属,1996, 20(3): 161—164.

[14] 陈正炎,陈富珍,古伟良,等.从饱和氯化镁卤水萃取分离锂镁的相比研究[J].稀有金属,1998, 22(1): 5—9.

[15] 陈正炎,古伟良,陈富珍,等.从饱和氯化镁卤水萃取锂的流程研究[J].稀有金属,1999, 23(2): 95—99.

[16] 陈正炎,陈富珍,古伟良,等.从高镁低锂卤水中萃取锂的机理研究[J].稀有金属,1997, 21(1): 19—24.

[17] 陈正炎,古伟良,仇世源,等.饱和氯化镁卤水中锂与金属络合阴离子共萃取效应的研究[J].稀有金属,1996, 20(4): 259—264.

[18] 陈富珍,陈正炎.从盐湖卤水中萃取锂的盐析效应研究[J].稀有金属,1997, 21(6): 411—414.

[19] 郭宏杰,黄师强. HPMBP—TBP 体系协同萃取锂的研究[J].盐湖研究,1991, 3: 14—21.

[20] T. Hano, Hano, T, 蒋志美.用溶剂萃取技术从地热水中回收锂[J].湿法冶金,1993, 2: 57—62.

[21] 常启明.锂溶剂萃取的某些进展[J].稀有金属,1990, 14(5): 377—381.

[22] 李海民,程怀德,张全有.卤水锂资源开发利用技术述评(续1)[J].盐湖研究,2003, 11(4): 52—56.

[23] 严金英,陈耀焕,叶伟贞,等.碱金属萃取化学研究(I) [J].有机化学,1981, 1: 28—33.

[24] 陈耀焕,严金英,李永坤,等.碱金属萃取化学研究(II) [J],有机化学,1982, 4: 257—262.

[25] 盛怀禹,李蓓莉,陈耀焕,等.锂的新萃取体系研究[J].化学学报,1995, 53: 689—694.

(下转第 54 页)

Progress of Polymer Electrolytes for Lithium Secondary Batteries

REN Qi-du, TENG Xiang-guo, MA Pei-hua

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China*)

Abstract: The development of Li-ion batteries, electrolytes and the developing of electrolytes were briefly described, the properties of electrolytes were especially stressed and the influences of electrolyte, polymer, inorganic powder and plasticizer are emphatically discussed. Adopting proper composite mode and taking advantage of complementing performance of each composition is an effective way to gain prospective polymer electrolytes with high conductivity and better mechanical property. The future developing trend of Li-ion batteries are also presented.

Key words: Li-ion battery; Polymer electrolyte; Conductivity; Cross-linking; Plasticizer

(上接第 48 页)

Summarization of the Lithium Extraction System

ZHANG Jin-cai^{1, 2}, WANG Min², DAI Jing^{1, 2}

(1. *The Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039;*

2. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008*)

Abstract: Partial progress is introduced about the extraction of lithium from solutions containing lithium. In specialty, every system's mechanism and characteristic of extracting lithium are explained. Furthermore, this paper also summarizes what we should do on the research of extracting lithium from Li-bearing brines in the future.

Key words: Lithium; Extraction; Brine