N523-TBP-磺化煤油萃取体系从饱和氯化镁卤水 中萃取锂的工艺研究

时 东^{1,3} 李晋峰² 张 波¹ 聂 峰¹ 曾忠民¹ 李丽娟¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁 810008;

2. 中国科学院上海有机化学研究所,上海 200032;3. 中国科学院大学,北京 100049)

摘 要:进行了以 20% N523 - 30% TBP - 50% 磺化煤油萃取体系从青海高镁锂比盐湖卤水中萃取锂的工艺 研究。根据相比实验求得萃取平衡等温线 通过阶梯图解法确定萃取理论级数为三级 ,并完成了三级逆流 萃取串级实验。通过对洗涤、反萃、转相工艺进行的研究 ,确定了全流程八级萃取工艺。经此流程 ,裡的萃 取率达 96% ,反萃液中杂质含量低 ,萃取剂经过多次循环无溶损 ,萃取性能良好 ,萃取过程分相快 ,未见三相 及乳化现象。

关键词:萃取体系;逆流萃取;锂镁分离

中图分类号:TQ131.11 文献标识码:A 文章编号:1008-858X(2013)02-0052-06

引 言

锂及锂的化合物被广泛应用于陶瓷、玻璃、 制冷剂、塑料、制药、锂电池和核燃料等领域,尤 其是在当前能源紧缺的情况下,锂在锂电池和 核能开发方面的应用显得尤为重要^[1-2]。中国 盐湖卤水含有大量锂资源,卤水中锂通常与其 它碱金属、碱土金属离子共存,由于他们化学性 质非常相似,使得分离提取锂十分困难。我国 盐湖卤水中锂资源镁锂比普遍较高^[3],研究开 发出一种从高镁锂比盐湖卤水中高效分离锂资 源的技术,是大规模开发我国盐湖锂资源的关 键^[4]。目前从盐湖卤水中提取分离锂的方法 主要有沉淀法、离子交换吸附法、碳化法、煅烧 浸取法、半透膜渗析法、盐析法和溶剂萃取法 等^[5-7]。溶剂萃取法是当前国内外研究比较多 的盐湖提锂技术。1967 年美国锂公司 Neille

等发明了用 80% 二异丁基酮-20% TBP 的萃取 体系从高镁卤水萃取锂的方法^[8],实现锂与卤 水中大量镁及其它金属离子分离。20世纪70 年代中国科学院上海有机化学所许庆仁^[9]针 对从自贡制溴母液中提取锂,提出了以20% N503 [N N - 二(1 - 甲基庚基) 乙酰胺] - 20% $TBP - 60\% 200^{\#}$ 煤油萃取体系。中国科学院青 海盐湖研究所基于大柴旦盐湖卤水的特点 发 明了 50%~70% TBP-30%~50% 200[#]溶剂油 的萃取体系^[10],并进行了多次扩大试验^[11-13]。 本工艺研究,设计合成了对萃取设备无腐蚀的 新型酰胺类萃取剂 N523(N N - 二(2 - 乙基己 基) 乙酰胺),并筛选了 20% N523 - 30% TBP -50% 磺化煤油的新萃取体系,确定了单级萃取 的最佳条件。本文研究了逆流串级萃取、洗涤、 反萃、转相等工段的工艺参数 确定了萃取工艺 流程,完成了全流程萃取工艺实验。

收稿日期:2013-03-12;修回日期:2013-04-11 基金项目:青海省科技支撑计划项目(2011-G-206A) 作者简介:时 东(1989-),男硕士研究生,主要研究方向为盐湖卤水提锂。 通信作者:李丽娟。E-mail:lilj@isl.ac.cn。

1 实 验

1.1 原料试剂和仪器设备

实验所用卤水来自青海某盐湖提钾后老

卤 其主要成分列为表1。

实验中所用的主要试剂 N523(实验室合成 純度 97%);磷酸三丁酯(分析纯);磺化煤 油(工业级);FeCl₃•6H₂O(分析纯);盐酸(分析 纯);EDTA(分析纯);三乙醇胺,铬黑T,甲基 红 酚酞等。

表1 卤水主要成分

Table 1 Table 1 The composition of brine						$mol \cdot L^{-1}$	
成分	Li	Na	K	Mg	Cl -	SO_4^2	B_2O_3
含量	0. 298	0. 101 9	0.011 8	4. 578	9.408	< 0.08	0.038 1

实验中所用的仪器设备 ICAP-6500-DUO 型等离子体发射光谱仪(ICP-AES); ZD-8801 型台式回旋振荡器; 便携式 pH 计; 分析天平; 分液漏斗等。

1.2 分析方法

采用等离子体发射光谱仪测定 Li⁺、Na⁺、 K⁺、Fe³⁺等含量; 用 EDTA 络合法测定 Mg²⁺含 量; 汞量法测定 Cl⁻ 浓度; 标准 NaOH 滴定 H⁺ 浓度。

1.3 实验方法

将萃取剂(有机相)和卤水(水相)按比例 放入分液漏斗中,在振荡器上振荡6 min 后静 置分相,分别测定平衡有机相和平衡水相的各 离子浓度,计算萃取率 *E*、分配比 *D*、分离因数 β。

1.4 实验原理

文献报道以及我们的前期工作都得到萃 取、反萃和转相过程的化学反应,可分别由以下 各式表示:

$$\begin{split} \text{Li}_{(a)}^{+} &+ (\text{ FeCl}_{4} \cdot \text{S})_{(o)}^{-} \rightarrow (\text{ LiFeCl}_{4} \cdot \text{S})_{(o)} \\ \text{H}_{(a)}^{+} &+ (\text{ LiFeCl}_{4} \cdot \text{S})_{(o)} \rightarrow \text{Li}_{(a)}^{+} + (\text{ HFeCl}_{4} \cdot \text{S})_{(o)} \\ (\text{ HFeCl}_{4} \cdot \text{S})_{(o)} &+ \text{OH}^{-} \rightarrow \text{H}_{2}\text{O} + (\text{ FeCl}_{4} \cdot \text{S})_{(o)}^{-} \end{split}$$

萃取过程中, Li^{+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 H^{+} 等阳 离子都可以与(FeCl₄•2N523•2TBP)⁻ 阴离子结 合而被萃取,这些阳离子被萃取的顺序为: $H^{+} > Li^{+} > Na^{+} > Mg^{2+} > K^{+}$,因此在低酸度的 卤水中锂被选择性萃取。反萃过程中,大量的 H⁺把Li⁺置换进入水相;转相过程中,用碱中 和有机相中的酸,使其恢复萃取锂的能力。

2 结果与讨论

2.1 萃取串级实验

根据相比递变测得的萃取平衡等温线示于 图1.按萃取相比和萃取率作出操作线,采用图 解法在两线之间做阶梯,可求出理论萃取理论 级数为三级。



图1 图解萃取理论级数



在卤水酸度为 0.05 mol/L,相比 0/A = 2/1 ,铁锂比 $n_{\rm Fe}/n_{\rm Li}$ = 1.3 条件下模拟三级逆流 萃取,平衡后的萃余液和负载有机相主要元素 组成如表 2 所示。

表 2 串级萃取后两相组分

Table 2	Component of two ph	ase after countercurr	ent extraction	g • L - '
ET · 7	FT · 7	ENT 3	E 17 3	EN 7

组	成			[Na] _o		[Mg] _o
浓	度	< 0. 01	1.03	0.08	< 0. 01	0.10
-						

经过三级逆流萃取后,锂的萃取率达到 99.5%以上,锂镁分离因数 $\beta_{M_g}^{Li}$ =112 619,锂钠 分离因数 $\beta_{N_a}^{Li}$ =2 793,锂钾分离因数 β_{κ}^{Li} = 4 714,实现了锂与其他金属离子的分离。

2.2 洗涤工艺研究

负载有机相中少量钠、钾、镁等杂质需要经 过洗涤除掉。把单级萃取的负载有机相,用不 同浓度的稀盐酸在相比为 20/1 条件下进行洗 涤实验/结果如图 2 所示。

由图 2 可知,用稀盐酸洗涤,虽然能较充分 洗涤镁,但钠和钾的洗涤效果并不理想,并且铁 和锂的损失非常严重。铁的损失,可能是由于 氯离子浓度太低,FeCl₄分解;部分的锂损失是 由于氯离子浓度低,部分 LiFeCl₄分解,大部分 的锂损失可能来自于洗涤酸的 H⁺ 置换了 LiFeCl₄中的 Li⁺。



图 2 稀酸对杂质的洗涤效果

Fig. 2 Abstersion effect of impurity by dilute acid

用稀酸洗涤,造成 Li 和 Fe 的严重损失,这 对整个萃取工艺是很不利的。由于氯离子浓度 太低造成 Fe 损失严重 因此模拟反萃液回流洗 涤,以保证较高的氯离子浓度。保持总氯离子 浓度为 3mol/L 将不同浓度的 HCl 和 LiCl 混合 液作为洗涤液 在相比 20/1 条件下进行洗涤实 验 结果如表 3 所示。

	Table 3 Abstersion effect of	impurity by simulated strip liquo	r %
——————————————————————————————————————	1 mol/L HCl	1.5 mol/L HCl	2 mol/L HCl
斻 凉 攸 组风	2 mol/L LiCl	1.5 mol/L LiCl	1 mol/L LiCl
Mg洗脱率	99.02	99.07	98.90
Na 洗脱率	77.70	75.02	76.41
K 洗脱率	83.33	88.88	75.00
Li 损失率	11.92	12. 29	10. 50
Fe 损失率	0.45	0.03	0.007

表 3 模拟反萃液对杂质的洗涤效果

实验发现,相比较于稀酸洗涤,用 HCl 加 LiCl 混合液洗涤,Na、K、Mg 被洗涤的更加完 全,Fe 几乎不损失,Li 的损失率也大大降低。 洗涤损失的锂和铁回流至萃取段与卤水混合可 再次被萃取,保证了萃取工艺锂的收率。

2.3 反萃工艺研究

单级萃取负载有机相用不同浓度盐酸在相

比 10/1 条件下进行反萃,结果如图 3 所示。锂 和镁的反萃率随反萃酸度增大而提高,并且铁 的损失都极少。从减少酸用量的角度出发,选 择 3 mol/L 盐酸进行反萃比较经济。三级逆流 萃取负载有机相,用 3 mol/L 盐酸 相比为 10/1 条件下反萃,锂单级反萃率即可达到 94% 以 上。





Fig. 3 Strip effect of different concentration of HCl

三级逆流萃取后的负载有机相,经过 1 mol/L盐酸、相比20/1 单级洗涤后,再用 3 mol/L盐酸在相比10/1条件下进行反萃,锂单

63.64

萃取率

级反萃率可以达到 95%,两级反萃率可达 99% 以上。两级反萃后反萃液组成如表 4 所示。

2.4 萃取剂再生工艺研究

萃取工艺中萃取剂的再生循环利用是非常 关键的。此工艺中,反萃后的空有机相中含有 大量的酸,萃取剂主要以 HFeCl₄•2N523•2TBP 形式存在,已经失去了萃取锂的能力,需要通过 中和有机相中的酸使其恢复对锂的萃取能力。 可以通过向空负载中加入氢氧化钠摇匀后,再 与三级逆流萃取的萃余液接触,使 HFeCl₄转化 为 NaFeCl₄、Mg(FeCl₄)₂,使萃取剂恢复萃取锂 的能力,我们称此过程为转相。再生后的有机 相对锂的萃取效果如表 5 所示。

表4 两级反萃后反萃液组成

	Table 4	Component of strip	g • L ⁻¹		
	Li	Na	K	Mg	Fe
含量	8.29	0.02	< 0. 01	< 0.01	< 0. 01

	表 5	再生后的萃取剂萃即	双能力	
	Table 5Ext	raction ability of regene	erated extractant	%
中和率	70	80	90	95

67.77





Fig. 4 Eight-stages extraction process flow diagram

转相后的有机相恢复了萃取锂的能力,但 相对于新鲜有机相萃取率较低,这是因为萃取 时钠与萃取剂结合比镁牢固,Li置换 NaFeCl₄ 形成 LiFeCl₄,比置换 Mg(FeCl₄)₂形成 LiFeCl₄ 困难。但在进行多级逆流串级萃取时,卤水多 次与转相后的萃取剂接触,能使锂被充分萃取。

2.5 萃取全流程工艺研究

72.09

73.45

在萃取、洗涤、反萃以及转相各工艺研究的 基础上,设计了如图4所示的全流程。洗涤段 采用反萃液回流洗涤,洗涤级数为两级,相比 30/1;反萃段级数为两级相比10/1;空负载有 机相用 2 mol/L 氢氧化钠完全中和其中的酸后 再与萃余液接触一次回到萃取段。全流程萃取 循环平衡后,分别测定转相液和反萃液组成,如 表 6 所示。锂的萃取率达到 96% 以上,反萃液 中钠、钾、镁杂质含量极少。经计算,若将反萃 液除酸蒸水后得到的氯化锂纯度可达99%以 上。萃取剂经过多次循环无溶损,萃取性能良 好,萃取过程分相快,未见三相及乳化现象。

表6 全流程萃取各出口平衡	水相组分	
---------------	------	--

	Table 6 Comp	onent of export e	quilibrium liquid	after the entire pro	cess extraction	g•L
组分	Li	Na	К	Mg	Fe	$\mathrm{H^+}(\mathrm{mol/L})$
转相液	0.067 1	8. 578	0.454 1	84.45	0.030 4	0.003 8
反萃液	8.357	0.064 1	0.004 7	0.014 1	0.066 1	1.5327
原料液	2, 068	2. 344	0.5667	109.9	_	0.0437

3 结 论

选用的 20% N523 - 30% TBP - 50% 磺化煤 油萃取体系从盐湖饱和氯化镁卤水中萃取锂, 经过八级全流程萃取后,锂萃取率可以达到 96% 以上,反萃液中杂质含量低。有机相经多 次循环,萃取性能稳定,萃取分相快,无三相及 乳化现象。萃取剂便宜易得,萃取工艺流程简 单。此方法具有工业应用前景。

参考文献:

- [1] Naumov A V Naumova M A. Modern state of the world lithium market [J]. Russian J. of No - Ferrous Metals 2011 51 (4): 324 - 330.
- [2] 冀康平,李华. 锂的开发利用[M]. 西宁: 青海人民出版 社 2004:20-28.
- [3] 张彭熹. 中国盐湖自然资源及其开发应用[M]. 北京: 北 京科学出版社,1999: 288 – 296.
- [4] 李海民,程怀德,张全有.卤水资源开发利用技术评述 [J].盐湖研究 2003,11(3):51-64.

- [5] 潘立玲 朱建华 李渝渝. 锂资源及其开发进展[J]. 矿产 综合利用 2002 (2):28-32.
- [6] 祝增虎,朱朝梁,温现明,等.碳酸锂生产工艺的研究进展[J].盐湖研究 2008,16(3):64-72.
- [7] 钟辉 周燕芳 殷辉安.卤水锂资源开发技术进展[J].矿 产综合利用 2002(1):23-28.
- [8] Nelli J R ,Arthur T E ,Gastonia N C. Recovery of Lithium from Bitterns: USP 3537813 [P]. 1968.
- [9] 许庆仁. 从氯化镁饱和溶液中萃取锂的初步研究[J]. 有 机化学, 1979(1):13-32.
- [10] 黄师强,崔荣旦,张淑珍,等.一种从含锂卤水中提取无 水氯化锂的方法: CN87103431A[P]. 1987.
- [11] 中国科学院青海盐湖研究所,云阳盐厂.磷酸三丁酯从 卤水中萃取锂的扩大试验报告[R].西宁:中国科学院 青海盐湖研究所,1981.
- [12] 中国科学院青海盐湖研究所,甘肃稀土公司.磷酸三丁 酯从大柴旦盐湖卤水萃取锂半工业试验研究报告[R]. 西宁:中国科学院青海盐湖研究所,1984.
- [13] 中国科学院青海盐湖研究所.TBP 萃取法提锂中试运转 试验报告[R].西宁:中国科学院青海盐湖研究所, 1992.

(转下页)

《盐湖研究》合订本征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办, 科学出版社出版,1993年创刊并在国内外公开发行。《盐湖研究》自公开发行以来,深受广大读者 的厚爱,为了便于我刊读者和文献情报服务单位系统收藏,编辑部藏有94-95年、96-97年、98-99年、2000年、2001-2002年、2003年、2004-2005年、2006-2007年、2008-2009年合订本,每年 册仅收取工本费90元。数量有限,欲购者请与《盐湖研究》编辑部联系,联系电话:0971-6301683 (接上页)

Process Study on N523–TBP– Sulfonated Kerosene Extraction System for Extraction of Lithium from Brine Saturated by Magnesium Chloride

SHI Dong^{1,3} ,LI Jin-feng² ZHANG Bo¹ ,NIE Feng¹ ZENG Zhong-min¹ ,LI Li-juan¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes Chinese Academy of Sciences Xining \$10008 China;

2. Shanghai Institute of Organic Chemistry Chinese Academy of Sciences Shanghai 200032 China;

3. University of Chinese Academy of Sciences Beijing 100049 China)

Abstract: Process of extracting lithium from magnesium chloride saturated brine using 20% N523 – 30% TBP – 50% sulfonated kerosene extraction system has been studied. Three stages countercurrent extraction experiment has been completed according to the extraction theoretical stage which is determined by ladder diagram method after the extraction equilibrium isotherm resulted from phase ratio experiment. The full 8–stage extraction procedure is determined according to the study of the process consisted of extraction <code>,ab-stersion stripping</code> and extractant regeneration. Through this method <code>,the</code> extraction rate of lithium reaches to 96% with low impurity in strip liquor. The capability of the extractant was retained after many cycles without any solution loss and emulsifying phenomenon.

Key words: Extraction system ,Countercurrent extraction ,Separation of lithium and magnesium

(上接第51页)

Synthesis Structure and Properties of ZnCl₂-ChCl-MgCl₂ Ionic Liquids

DENG Li-hua^{1 2} JIA Yong-zhong¹ JING Yan¹ SUN Jin-he¹ MA Jun¹ ,YAO Ying¹ ,WANG Huai-you^{1 2}
(1. Qinghai Institute of Salt Lakes Chinese Academy of Sciences Xining \$10008 ,China;
2. University of Chinese Academy of Sciences Beijing ,100049 ,China)

Abstract: Light brown ,transparent and homogeneous $ZnCl_2$ -ChCl(2:1) -MgCl₂ and $ZnCl_2$ -ChCl(1:1) - MgCl₂ ionic liquids were synthesized. Partial structure of the ionic liquids was investigated by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The physico-chemical properties of the ionic liquids ,such as , thermal stability conductivity and cyclic voltammetry (CV) were also measured. Electrochemical deposition experiments of $ZnCl_2$ -ChCl(1:1) -MgCl₂ ionic liquid were taken preliminarily. **Key words**: Ionic liquids; Structure; Thermal stability; Conductivity; CV