磷酸三丁酯一磺化煤油从盐湖卤水中 萃取锂的动力学研究

李慧芳^{1,3},李丽娟¹,时 东¹,李晋锋²,宋福根¹,聂 锋¹,姬连敏¹,彭小五^{1,3} (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:采用上升液滴法研究从盐湖卤水中萃取锂的动力学,主要考察了比界面积、水相锂浓度、铁浓度和 有机相磷酸三丁酯(TBP)浓度对萃取速率的影响,通过对比界面积的研究发现随着比界面积的增大,萃取 速率增大,这表明 TBP 萃取锂的反应发生在界面区域;通过对实验数据的非线性拟合得到了萃取体系的动 力学方程, $R = 1.208 \times 10^{-9}$ [Li⁺]^{1.221} [Fe³⁺]^{0.03767} [TBP]^{5.393},其中实验值和计算值的均方根误差为 1.544%。

关键词:锂;TBP;萃取;动力学

中图分类号:0643.12 文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2015)02-0051-07

1 引 言

锂作为一种重要的能源金属,被广泛应用 在医药、能源化工、热核反应以及制冷剂等方 面^[1-4]。我国锂资源主要分布在青海和西藏的 各大盐湖中,其中青海盐湖的显著特点是镁锂 比高^[5-6]。针对我国盐湖锂资源的特点,目前 研究较多的分离方法是溶剂萃取法^[7]。近年 来学者们对采用溶剂萃取法分离提纯锂的研究 较多,而对锂萃取动力学的研究相对较少。据 报道,目前应用于萃取动力学的研究装置主要 有充分混合池、恒界面池和单液滴等^[8-12],其 中单液滴又分为上升液滴和下降液滴^[13]。由 于上升液滴装置易于制作、操作方便等特点,备 受萃取动力学研究者们的青睐。本文采用上升 液滴法研究 TBP—磺化煤油体系从盐湖卤水中 萃取锂的动力学,主要考察了比界面积、水相锂 浓度、水相铁浓度和有机相 TBP 浓度对萃取锂 速率的影响,求得了反应级数和反应速率方程。

2 实验部分

2.1 实验试剂及仪器

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);MgCl₂(分析纯);LiCl·H₂O(分 析纯);三乙醇胺,铬黑T,甲基红,酚酞等。实 验中水相组成为MgCl₂和LiCl溶液配制的模拟 卤水,有机相组成为80%TBP+20%磺化煤油 (体积分数),实验温度为(25±1)℃。

实验中所用的仪器设备有,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;分析天平;分液 漏斗等。

收稿日期:2014-11-20;修回日期:2015-01-20

基金项目:青海省科技支撑计划项目(2011 - G - 206A);中国科学院重点部署项目(KG_ZD_EW_604)

作者简介:李慧芳(1989-),女,硕士研究生,主要研究方向为盐湖提锂。Email:15009718362@163.com。

通信作者:李丽娟。Email:lilj@isl.ac.cn。

2.2 分析方法

采用等离子体发射光谱仪测定 Li⁺、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。

2.3 实验装置及实验方法

上升液滴法实验装置如图1所示,主要分 为萃取柱和进料柱两大部分。

实验时,首先将来自高位槽的有机相装满 进料柱,通过三通调节阀调节液面并赶走进料 柱内有机相中的气泡,慢慢将水相沿萃取柱柱 壁装满萃取柱,通入恒温水使实验在恒温条件 下进行。打开三通控制调节阀,有机相凭借液 位差从进料柱下端的导管进入萃取柱柱底,经 玻璃毛细管喷嘴逐滴溢出;溢出的液滴沿萃取 柱上升,与柱内的水相接触,水相的锂通过液滴 表面发生萃取;液滴到达柱顶形成连续相,并从 溢流支管流出,收集一定的流出液,进行分析。

通过改变萃取柱的高度来改变有机液滴和 水相接触时间,实验中采用200、300、400、 500 mm4种不同高度的萃取柱,记录接触时 间。此外,还需记录液滴在运行时间内溢出的 数目并测定这段时间内液滴的总体积。实验中 控制液滴的溢出速度为(100 ± 10)滴/min,每 次实验后,放出两相物料,用乙醇和水清洗所有 实验部件。



1 - 高位槽;2 - 进料柱;3 - 三通调节阀;4 - 玻璃毛细管喷 嘴;5 - 萃取柱;6 - 溢流支管;7 - 恒温水夹套

Fig. 5 Schematic diagram of experimental set-up of rising drop technique

3 萃取速率的测定和数据处理

本文定义速率常数 R 为单位时间内通过 单位 面 积 进 入 有 机 液 滴 中 锂 的 量 (单 位 mol·cm⁻²·s⁻¹),

$$R = \frac{dm_o}{Adt} \,^{\circ} \tag{1}$$

由于 $dm_a = dc_a \times V$,所以,

又,

$$R = \frac{V \, dc_o}{A \, dt} \,^\circ \tag{2}$$

其中,
$$V = \frac{V_{\vec{\&}}}{N}$$
; (3)

$$=4\pi r^2 \, (4)$$

(5)

$$V=\frac{4\pi r^2}{3};$$

A

故,
$$\frac{V}{A} = \frac{1}{1000} \sqrt{\frac{V_{\odot}}{36\pi N}}$$
 (6)

式中, dm_a 和 dc_a 分别是有机相液滴通过萃 取柱前后锂的变化量(mol)和液滴内锂浓度的 变化(mol/L);V和 A 分别是有机相液滴的体 积(mL)和表面积(cm²); V_{\pm} 和 N 分别为实验 过程中收集有机相液滴总体积(mL)和液滴的 总滴数;r为有机相液滴的半径(cm);dt为液滴 在连续相中的运行时间(s),即从液滴离开喷 嘴至柱顶两相界面处消失所用的时间。

在一定的实验条件下,通过改变萃取柱的 长度获得一组 c。和 t 的数据,通过线性拟合,可 得 dc。/dt 值,从而得到萃取速率 R。

由于单液滴法是在远离平衡的条件下进行 的,并且 Home 等已从实验中证实了逆向传质 速率远远小于正向传质速率。因此,在实验中 忽略了逆向传质过程,实验所测的反应速率为 正向传质速率。忽略萃取过程中水相锂浓度的 变化,在恒定的两相组成下,锂的萃取速率可以 表示如下,

 $R = k [\operatorname{Li}^{+}]^{a} [\operatorname{Fe}^{3+}]^{b} [\operatorname{TBP}]^{c} (7)$

式中,k 是反应速率常数; $[Li^+]$ 、 $[Fe^{3+}]$ 和[TBP]分别是水相锂浓度(mol/L)、水相铁浓度(mol/L)和有机相 TBP浓度(mol/L);a、b和 c 是待定系数。

4.1 比界面积对萃取速率的影响

比界面积 a 通常指球体的表面积与体积的 之比。为了确定萃取反应发生在两相主体还是 在相界面处,本实验研究了比界面积 a 对萃取 速率 R 的影响。若萃取反应发生在相界面处, 则 R 随比界面积增大而增大;若反应发生在两 相主体,则萃取速率 R 与比界面积 a 无关。

固定水相中锂浓度为1.345 mol/L,铁浓度 为 0.095 36 mol/L,有 机 相 TBP 浓度为 2.935 mol/L,通过改变毛细管喷嘴的大小测定 比界面积 *a* 对锂萃取速率的影响,实验结果如 表 1 所示。结果表明随着比界面积 *a* 的增大, 锂的萃取速率 *R* 也增大。因此,对于所研究的 盐湖卤水体系,TBP 萃取锂的反应发生在界面 区域。

LADIC 1 Effect of interfacial area on extraction rate					
a	t	[Li ⁺] _o	$(V/A) \times 10^2$	$(dc/dt) \times 10^2$	$R \times 10^7$
/cm ⁻¹	/s	$/(\text{mol} \cdot L^{-1})$	/cm	$/(mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1})$	$/(mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1})$
25.94	2.06	0.031 465	2 955	1.176	4. 534
	3.65	0.049 186			
	5.25	0.066 186	5.655		
	6.97	0.089 757			
	2.09	0.031 725		1.128	4.423
25.50	3.68	0.048 898	3.921		
	5.25	0.065 927			
	6.91	0.086 27			
	2.03	0.026 711	4.210	1.045	4.400
23.75	3.64	0.041 896			
	5.25	0.060 971			
	6.94	0.077 28			
22.62	2.03	0.025 88	4.421	0.928 2	
	3.62	0.041 98			4. 103
	5.22	0.057 28			
	6.94	0.071 34			

表1 比界面积对萃取锂速率的影响

4.2 水相锂浓度对萃取速率的影响

固定比界面积 a 为 23.75 cm⁻¹,水相铁浓 度为 0.095 36 mol/L 和有机相 TBP 体积分数 为 2.935 mol/L,水相锂浓度在 0.974 3 ~ 1.452 2 mol/L范围时,所得实验结果如表 2 所 示。从表中可以看出,当使用同一萃取柱进行 动力学实验时,随着水相锂浓度的增加,有机相 中锂浓度增加;当使用同一锂浓度水相进行动 力学实验时,随着萃取柱长度的增加,有机相锂 浓度也增加;此外,dc/dt 也随着水相锂浓度的 增加而增加。随着水相锂离子浓度的增加,萃 取速率 R 增大。

4.3 水相铁浓度对萃取速率的影响

固定比界面积 a 为 23.75 cm⁻¹,水相锂浓 度为 1.345 mol/L 和 有 机 相 TBP 浓度为 2.935 mol/L,水相铁浓度在 0.057 6 ~ 0.123 7 mol/L范围时,所得实验结果如表 3 所 示。从表中可以看出,随着水相铁离子浓度的 增加,萃取速率 R 也增大。这是因为在本萃取 体系中,FeCl₃ 是协萃剂,在氯浓度较高的溶液 中([Cl⁻] > 6 mol/L),Fe³⁺会以络合阴离子 [FeCl₄]⁻形式存在^[14],并且在含氧有机溶剂 S (如醚、酯、酮、醇)中,Fe³⁺可以形成络酸盐,络

	Table 2	Effect of concentration of lithium in aqueous phase on extraction rate			
Li ⁺	t	[Li ⁺] _o	$(V/A) \times 10^2$	$(dc/dt) \times 10^2$	$R \times 10^7$
$/(mol \cdot L^{-1})$	/s	$/(mol \cdot L^{-1})$	/cm	$/(\operatorname{mol}\boldsymbol{\cdot}\operatorname{L}^{^{-1}}\boldsymbol{\cdot}\operatorname{s}^{^{-1}})$	$/(\mathrm{mol}\boldsymbol{\cdot}\mathrm{cm}^{-2}\boldsymbol{\cdot}\mathrm{s}^{-1})$
	2.16	0.032 33	2 650	1.057	3.867
0 0743	3.63	0.049 73			
0.9743	5.16	0.067 02	5.059		
	7.34	0.087 08			
	2.16	0.039 71		1.100	4.099
1 157	3.75	0.058 03	3.726		
1.137	5.06	0.069 67			
	7.40	0.097 91			
	2.25	0.044 78	3.747	1.151	4.313
1 245	3.68	0.059 18			
1. 343	5.25	0.076 30			
	7.31	0.1023			
	2.28	0.051 23	3.739	1.182	4.419
1 450	3.75	0.068 46			
1.432	5.28	0.084 48			
	7.35	0.111 6			

表 2 水相锂浓度对锂萃取速率的影响

酸盐形式为 $M(FeCl_4)_n$,这样就导致了 Fe^{3+} 与 其它阳离子共萃取现象。实验中,水相 Fe^{3+} 和

水相的 Li⁺共萃取,因此随着水相铁浓度的增加,有机相锂浓度增加,萃取速率也增大。

	Table 3	e 3 Effect of concentration of iron in aqueous phase on extraction rate			
Fe ³⁺	t	[Li ⁺] _o	$(V/A) \times 10^2$	$(dc/dt) \times 10^2$	$R \times 10^7$
$/(mol \cdot L^{-1})$	/s	$/(mol \cdot L^{-1})$	/cm	$/(\operatorname{mol}\boldsymbol{\cdot}\operatorname{L}^{\scriptscriptstyle -1}\boldsymbol{\cdot}\operatorname{s}^{\scriptscriptstyle -1})$	$/(mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1})$
0.057.(1	2.06	0.021 61	2 701	0.777 4	2.947
	3.62	0.034 35			
0.057 01	5.03	0.047 31	5.791		
	6.88	0.058 61			
	2.06	0.032 33		0.8969	3.330
0 074 60	3.62	0.043 68	3.713		
0.074 00	5.09	0.060 16			
	7.10	0.076 53			
	2.07	0.036 13	3.722	1.043	3.882
0 005 36	3.62	0.052 44			
0.095 50	5.13	0.069 67			
	7.10	0.088 23			
	2.09	0.041 14	3.755	1.210	4. 544
0.1237	3.63	0.060 22			
	5.28	0.076 88			
	7.16	0.103 4			

表3 水相铁浓度对锂萃取速率的影响

固定比界面积 a 为 23.75 cm⁻¹,水相锂浓 度 为 1.345 mol/L 和 水 相 铁 浓 度 为 0.095 36 mol/L,有机相 TBP 浓度在 2.201 ~ 3.302 mol/L 范围时,所得实验结果如表 4 所 示。从表中可以看出,随着有机相 TBP 浓度的 增加,萃取速率 R 增大,这是因为在水相络酸 盐 M(FeCl₄)_n一定的情况下,增加有机相中 TBP 浓度可增大有机相和水相接触的概率,这 样就导致形成的萃合物 M(FeCl₄)_n·y_s 概率也 较多。因此,增大有机相 TBP 浓度,有机相对水 相锂萃取增强,萃取速率也增大。

	Table 4	Effect of TBP concentration in organic phase on extraction rate			
[TBP] ³⁺	t	[Li ⁺] _o	$(V/A) \times 10^2$	$(dc/dt) \times 10^3$	$R \times 10^7$
$/(\mathrm{mol}\boldsymbol{\cdot}\mathrm{L}^{\scriptscriptstyle -1})$	/s	$/(mol \cdot L^{-1})$	/cm	$/(\operatorname{mol}\boldsymbol{\cdot}\operatorname{L}^{\scriptscriptstyle -1}\boldsymbol{\cdot}\operatorname{s}^{\scriptscriptstyle -1})$	$/(\mathrm{mol}\boldsymbol{\cdot}\mathrm{cm}^{-2}\boldsymbol{\cdot}\mathrm{s}^{-1})$
	2.05	0.025 64	2 700	1.198	0.443 2
2 201	3.61	0.027 19			
2.201	5.27	0.029 01	5.709		
	7.15	0.031 78			
	2.04	0.040 54		1.844	0.685 1
2 569	3.66	0.044 11	3.715		
2.308	5.26	0.046 94			
	7.16	0.050 05			
	2.04	0.052 82		2.748	1.030
2 025	3.68	0.057 57	2 747		
2.955	5.25	0.062 18	3. 747		
	7.1	0.066 65			
	2.12	0.058 00	3.739	4.026 1	
2 202	3.66	0.06377			1.505
5.302	5.27	0.070 05			
	7.13	0.078 20			

表 4 TBP 浓度对锂萃取速率的影响

采用 Levenberg—Marquardt 算法, 对各反 应物浓度以及此条件下所得的反应速率数据进 行非线性回归, 可以得到式(7)的各反应级数 a = 1.221, b = 0.037 67, c = 5.393, 传质系数 $k = 1.208 \times 10^{-9}$ 。因此, 在本实验条件下所得 动力学方程为,

R = 1.208 × 10⁻⁹ [Li⁺]^{1.221} [Fe³⁺]^{0.037 67} [TBP]^{5.393}。 萃取速率实验值和计算值列于表 5 中, 两者的 温和程度由均方根误差 *RMSE* 来评价, 其计算 公式如下,

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{12} (R_{exp} - R_{cal})}{12}}$$
(8)

式中,*R*_{exp}为萃取速率的实验值,*R*_{cal}为萃取 速率的计算值。本实验萃取速率的计算值和实 验值的均方根误差为1.544%。

4.5 萃取机理的探讨

由所得萃取速率方程 *R*=1.208×10⁻⁹[Li⁺]^{1.221}[Fe³⁺]^{0.03767}[TBP]^{5.393} 可知,本萃取反应速率对水相锂浓度的反应级 数近似为一级反应,而对水相铁浓度和有机相 TBP 浓度的反应级数分别为 0.037 67 和 5.393。这一结果和 TBP 萃取锂工艺研究所得 结果^[12-13]有一定的差异,这是因为萃取动力学 研究不同于萃取工艺研究。

文献报道^[15-16]在研究 TBP 从盐湖卤水中 萃取锂工艺时,认为主要发生了如下反应:

盐湖研究

Table 5 The comparison of experimental and calculated values of the extraction rate						
[Li ⁺] _a	$[\mathrm{Fe}^{3+}]_a$	[TBP] _o	$R_{exp} \times 10^7$	$R_{cal} \times 10^7$	RMSF/%	
$/(mol \cdot L^{-1})$	$/(mol \cdot L^{-1})$	$/(\mathrm{mol}\boldsymbol{\cdot}\mathrm{L}^{\scriptscriptstyle -1})$	$/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	$/(mol \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1})$	RMSE/ 70	
0.9743	0.095 36	2.935	3.867	3.796		
1.157	0.095 36	2.935	4.099	3.077		
1.345	0.095 36	2.935	4.313	2.561		
1.452	0.095 36	2.935	4.419	2.332		
1.345	0.057 61	2.935	2.945	2.513		
1.345	0.074 60	2.935	3.331	2.538		
1.345	0.095 36	2.935	3.882	2.561	1.544	
1.345	0.1237	2.935	4.544	2.586		
1.345	0.095 36	2.201	4.451	5.428		
1.345	0.095 36	2.568	6.836	1.246		
1.345	0.095 36	2.935	1.030	2.561		

表 5 萃取速率实验值和计算值的比较

$$\operatorname{Fe}^{3+} + 4\operatorname{Cl}^{-} \longrightarrow [\operatorname{Fe}\operatorname{Cl}_{4}]^{-},$$

 $\operatorname{Li}^+ + [\operatorname{FeCl}_4]^- \longrightarrow \operatorname{Li}[\operatorname{FeCl}_4],$

 $\text{Li}[\text{FeCl}_4] + 2\text{TBP} \longrightarrow \text{Li}[\text{FeCl}_4] \cdot 2\text{TBP}_{\circ}$

由于采用 TBP 萃取锂的过程中,需要加入 FeCl₃作为协萃剂,而 Fe³⁺在 Cl⁻浓度较高的溶 液中([Cl⁻]>6 mol/L),Fe³⁺会以络合阴离子 [FeCl₄]⁻形式存在。在含氧有机溶剂 S 中, [FeCl₄]⁻可以与有机溶剂形成萃合物,萃合物 形式为 M(FeCl₄)_n·xH₂O·y_s,这就造成了 Fe³⁺ 与其它阳离子共萃取现象。各种阳离子被 Fe³⁺萃取的强弱顺序随含氧溶剂的种类而异, 在盐湖卤水中 TBP 对 Li⁺的共萃取能力要大大 高于其它金属阳离子(H⁺除外),如 Mg²⁺、 Na⁺、K⁺等。在本萃取体系中,为了提供高浓 度的 Cl⁻溶液需要在水相中加入一定量的 MgCl₂,为了避免 Fe³⁺的水解需要加入适量的 HCl,这样就造成了 Li⁺与 H⁺和部分 Mg²⁺竞争 参与 Fe³⁺的共萃取现象。

采用上升液滴法进行动力学研究时,要求 反应在远离平衡的条件下进行。有机相液滴在 萃取柱中运行的过程中,水相中 H⁺、Li⁺和 Mg²⁺都会发生萃取反应,若认为所得产物为 LiFeCl₄·2TBP 发生的萃取反应对萃取速率是有 贡献的,那么水相锂对萃取速率的贡献是完全 的,而水相铁和有机相 TBP 的贡献只有一部 分,另一部分则生成了其它产物;而在萃取工艺 的研究时,为了最大限度的提高锂的萃取率,要 求两相充分接触且反应基本达到平衡状态,在 反应达到平衡的过程中,发生的不仅仅是锂的 萃取反应,还包括 Li⁺和部分 Mg(FeCl₄)₂· 2TBP 发生的离子交换反应,这也就导致了动力 学研究结果和萃取工艺研究结果的差异性。

5 结 论

TBP—磺化煤油萃取体系从盐湖卤水中萃 取锂的动力学研究结果如下:

1)通过比界面积对锂萃取速率的影响,发现随着比界面积 *a* 的增大,萃取速率 *R* 也增大,因此,认为 TBP 萃取锂的反应在界面区域发生;

2)水相锂浓度、铁浓度和有机相 TBP 浓度 的研究结果表明,有机相中的锂浓度随着水相 中锂浓度、铁浓度和有机相 TBP 浓度的增大而 增大;

3)25 ℃时,TBP—磺化煤油体系从盐湖卤 水中萃取锂的动力学速率方程为,

R = 1.208×10⁻⁹[Li⁺]^{1.221}[Fe³⁺]^{0.03767}[TBP]^{5.393}, 其中实验值和计算值的均方根误差为 1.544%。

参考文献:

[1] Somrani A, Hamzaoui A H, Pontie M. Study on lithium separation from salt lake brines by nanofiltration (NF) and low pressure reverse osmosis (LPRO) [J]. Desalination, 2013, (317): 184 - 192.

- [2] David R E, Aniruddha J, R. Edwin G. Phase field kinetics of lithium electodeposits [J]. Journal of Power Sources, 2014, (272): 581 – 594.
- [3] Lin F, Xu Xi, Miao S, et al. The potential dependent electrochemical impedance spectroscopy and lithium diffusion kinetics of LiFePO₄[J]. Solid State Ionics, 2014, (265): 49-54.
- [4] Naumov A V, Naumova M A. Modern state of the world lithium market[J]. Russian Journal of No-Ferrous Metal, 2011, 51(4): 324 - 330.
- [5] Sun J, Dong Y, Kong C. Manufacture of sodium-free lithium chloride from salt lake brine [J]. Separation and Purification Technology, 2014, (136):309-313.
- Zhao Z, Si X, Liu X, et al. Li extraction from high Mg/Li ratio brine with LiFePO₄/FePO₄ as electrode materials [J]. Hydrometallurgy, 2013, (133):75 83.
- [7] 余疆江,郑绵平,伍茜. 富锂盐湖提锂工艺进展[J]. 化
 学进展, 2013, 32(1): 13-21.
- [8] 严磊.含氟硫酸体系铈、钍萃取动力学机理研究[D].北 京:北京有色金属研究总院,2012.

- [9] Yang X, Wang X, Wei C, et al. Extraction kinetics of tantalum by MIBK from pulp using Lewis cell[J]. Hydrometallurgy, 2013, (132):34 - 39.
- [10] Wang Y, Li Y, Li D, et al. Kinetics of thorium extraction with di - (2 - ethylhexyl)2 - ethylhexyl phosphonate from nitric acid medium [J]. Hydrometallurgy, 2013, (140): 66 - 70.
- [11] 叶帆. 盐湖卤水萃取提锂及其机理研究[D]. 上海:华东 理工大学,2001.
- [12] 欧阳贻德, 唐正姣, 陈古圣,等. 氯化物 磷酸体系中异戊醇萃取盐酸的动力学研究[J]. 化学工程, 2008, 36 (9):1-3.
- [13] 王婉迪,吕建华,尹波,等. 单液滴法研究萃取动力学进展[J].天津化工,2012,26(6):5-9.
- [14] 孙淑英,叶帆,宋兴福,等. 盐湖卤水萃取提锂及机理研究[J]. 无机化学学报, 2011, 27(3):439-444.
- [15] 张燕辉,李丽娟,李晋峰,等.磷酸三丁酯从盐湖卤水中 萃取锂的机理研究[J].无机盐工业,2012,44(3):12-15.
- [16] 周园,李丽娟,吴志坚,等.青海盐湖资源开发及资源利用[J]. 化工进展,2013,25(10):1613-1624.

Extraction Kinetics of Lithium from the Salt Lake Brine with Tri-butyl-Phosphate

LI Hui-fang^{1,3}, LI Li-juan¹, SHI Dong¹, LI Jin-feng², SONG Fu-gen¹, NIE Feng¹,

JI Lian-ming¹, PENG Xiao-wu^{1,3}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, 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: The kinetics of the extraction of lithium from salt lake brine system with Tri-butyl-phosphate has been investigated by the means of Rising Drop Method. Parameters affecting the mass transfer mechanism, including the interfacial area, lithium concentration, ion concentration and TBP concentration were studied. The experimental result showed the extraction reaction occur in interfacial area, and the rate equation of extracting lithium determined by non-slope analysis was $R = 1.208 \times 10^{-9} [\text{ Li}^+]^{1.221} [\text{ Fe}^{3+}]^{0.037\,67} [\text{ TBP}]^{5.393}$. The root mean square error of the experimental and calculated values of the extraction rate constants was 1.544×10^{-7} .

Key words: Lithium; Tri-butyl-phosphate; Extraction; Kinetics