

高镁锂比盐湖卤水萃取提锂研究^①

张丽芬, 邢学永, 王文娟, 万洪强, 宁顺明, 余宗华, 李肇佳

(长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南长沙 410012)

摘要:以磷酸三丁酯(TBP)为萃取剂、煤油为稀释剂,在协萃剂A和共萃剂FeCl₃存在的条件下,从高镁锂比盐湖老卤中萃取提锂。系统研究了pH值、Fe/Li摩尔比、萃取相比、萃取时间、温度等因素的影响,得出最佳工艺条件为:pH=2、Fe/Li摩尔比1.25、萃取相比(O/A)1/1、室温下萃取10 min。在优化条件下锂单级萃取率在76%以上,经过4级萃取卤水中锂萃取率可达99.44%。

关键词:盐湖卤水; 锂; 萃取; 磷酸三丁酯

中图分类号: TS396.5

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2020.05.024

文章编号: 0253-6099(2020)05-0094-03

Extraction of Lithium from Salt Lake Brine with High Magnesium/Lithium Ratio

ZHANG Li-fen, XING Xue-yong, WANG Wen-juan, WAN Hong-qiang, NING Shun-ming, SHE Zong-hua, LI Zhao-jia
(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co Ltd, Changsha 410012, Hunan, China)

Abstract: With tributyl phosphate (TBP) as the extractant and kerosene as the diluent, lithium was extracted from salt lake brine with high magnesium-lithium ratio, in the presence of synergistic extractant A and co-extractant FeCl₃. After the systematical investigation of the influence of factors, such as pH value, Fe/Li molar ratio, extraction ratio, extraction time and temperature, the best process conditions were finally determined. It is found that with pH value of 2, Fe/Li molar ratio of 1.25, extraction ratio (O/A) of 1/1, the extraction test at room temperature for 10 min can result in the single-stage lithium extraction rate over 76% and the lithium extraction rate from brine after 4-stage extraction up to 99.44%.

Key words: salt lake brine; lithium; extraction; tributyl phosphate (TBP)

锂及其化合物被广泛应用于陶瓷、玻璃、医药、锂电池和核燃料等领域,随着我国新能源汽车发展,锂的需求量加大,锂资源已成为我国重要的战略资源。我国锂资源丰富,主要分布在盐湖卤水中,且大部分镁锂比高。目前从高镁锂比盐湖卤水中提取分离锂的方法主要有煅烧浸取法^[1]、离子交换吸附法^[2-3]、膜分离法^[4]和溶剂萃取法^[5-10]等,溶剂萃取法是当前国内外研究比较多的一种盐湖提锂技术。目前国内外采用的萃取体系主要有醇、酮、β-双酮类、有机磷、季胺盐、偶氮类离子螯合-缔合萃取体系和冠醚类萃取体系等。通过前期研究确定了萃取体系(磷酸三丁酯(TBP)、协萃剂A、煤油体积比为46.7%:23.3%:30%),本文主要研究本萃取体系下pH值、Fe/Li摩尔比、萃取相比、混合时间、温度等因素的优化参数,并在优化条件下观

察多级萃取效果。

1 实验

1.1 原料和试剂

实验原料为青海某盐湖卤水经过盐田摊晒后再经过萃取提锂后得到的老卤,其组分含量见表1。

表1 实验用提锂后老卤主要成分/(g·L⁻¹)

Li	Mg	K	Na	B	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
3.27	120	0.76	1.16	0.20	18.2	331.7

实验所用主要试剂包括磷酸三丁酯、FeCl₃·6H₂O、盐酸、协萃剂A(酰胺类化合物),均为分析纯;煤油为化学纯。

① 收稿日期: 2020-03-05

作者简介: 张丽芬(1983-),女,广东清远人,高级工程师,硕士,主要从事有色金属冶金研究。

1.2 设备

电子天平(PL2002,梅特勒);恒温振荡器(SHA-C,金坛市中大仪器厂);精密pH计(pHS-3C,上海精密科学仪器公司)。

1.3 实验方法

提硼后老卤加入一定盐酸或者氢氧化钠溶液调节pH值后与FeCl₃·6H₂O按一定的Fe/Li摩尔比配制成水相。磷酸三丁酯(TBP)、协萃剂A和煤油按照体积比46.7%:23.3%:30%混合成有机相。水相和有机相按一定体积比(即相比)置于分液漏斗中。置于恒温振荡器中室温下震荡一定时间后静置分离。采用原子吸收分光光度法测定萃取前后离子浓度变化。分别计算各离子的萃取率E、分配比D和分离系数β:

$$E = \frac{m_a - m_a'}{m_a} \times 100\% \quad (1)$$

$$D = \frac{C_o'}{C_w'} \quad (2)$$

$$\beta = \frac{D_{Li^+}}{D_{Mg^{2+}}} \quad (3)$$

式中m_a和m_a'分别为原始水相和萃余液中被萃离子总量,g;C_o'和C_w'分别为萃取后有机相和萃余相中被萃离子的浓度,g/L;D_{Li⁺}和D_{Mg²⁺}分别为锂离子和镁离子的分配比。

2 实验结果与讨论

2.1 原料液pH值对萃取的影响

用HCl溶液和NaOH溶液将卤水调节到不同的pH值,按Fe/Li摩尔比1.25将FeCl₃·6H₂O加入卤水中,萃取相比(O/A)1/1,室温下震荡萃取10min,静置分相,原料液pH值对锂萃取效果的影响如图1所示。

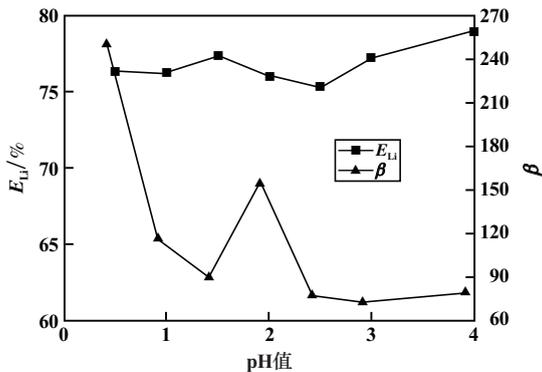


图1 pH值对锂萃取效果的影响

从图1可以看出,pH值在0.5~4范围内,卤水中锂的萃取率基本保持在75.0%~79.0%,酸度低不利于

锂的萃取,这是因为萃取过程中H⁺和Li⁺分别形成配合物HFeCl₄和LiFeCl₄,两者存在竞争关系。但pH值超过3.0后,Fe³⁺水解,分相后出现较多乳化层;而镁锂分离系数随着pH值提高呈锯齿状变化。综合考虑选择萃取pH值为2,此时锂的萃取率达到76.02%。

2.2 Fe/Li摩尔比对萃取的影响

pH=2,其他条件不变,Fe/Li摩尔比对锂萃取效果的影响如图2所示。

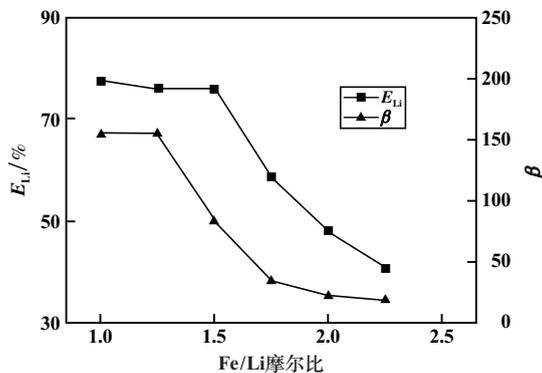


图2 Fe/Li摩尔比对锂萃取效果的影响

从图2可以看出,当Fe/Li摩尔比1.0~1.5时,锂萃取率相差不大,Fe/Li摩尔比超过1.5后,锂萃取率逐渐下降;镁锂分离系数在Fe/Li摩尔比大于1.25后大幅下降,考虑到萃取循环过程中铁会有部分损失,因此选择萃取过程中Fe/Li摩尔比为1.25。

2.3 相比(O/A)对萃取的影响

Fe/Li摩尔比1.25,其他条件不变,萃取相比对锂萃取效果的影响如图3所示。

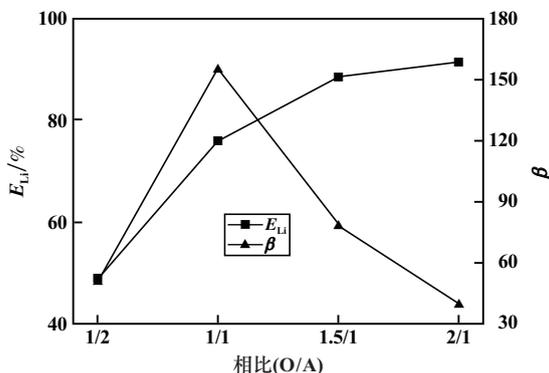


图3 相比(O/A)对锂萃取效果的影响

从图3可以看出,当萃取相比从1/2增加到2/1时,锂萃取率逐渐升高。当萃取相比为1/2时,可能由于萃合物浓度大,有机相黏度太大,分相困难。镁锂分离系数随相比增大先增大后降低。综合考虑,选择萃取相比1/1。

2.4 萃取时间对萃取的影响

萃取相比 1/1,其他条件不变,萃取时间对锂萃取效果的影响如图 4 所示。

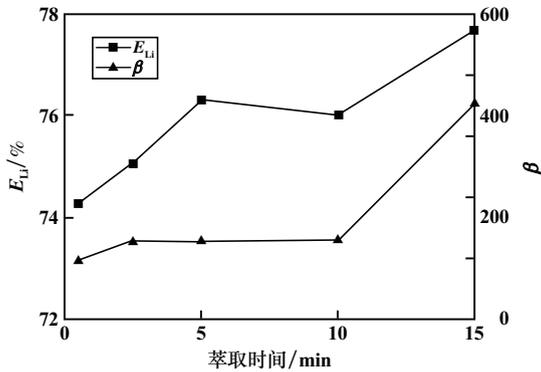


图 4 萃取时间对锂萃取效果的影响

从图 4 可以看出,萃取时间对锂萃取率影响不大。萃取时间为 0.5~15 min 时,锂萃取率保持在 76.0% 左右,但萃取时间较短时,锂镁分离系数较小,随着萃取时间增加,锂镁分离系数缓慢增大,因此选择萃取时间为 10 min。

2.5 温度对萃取的影响

萃取时间 10 min,其他条件不变,温度对锂萃取效果的影响如图 5 所示。

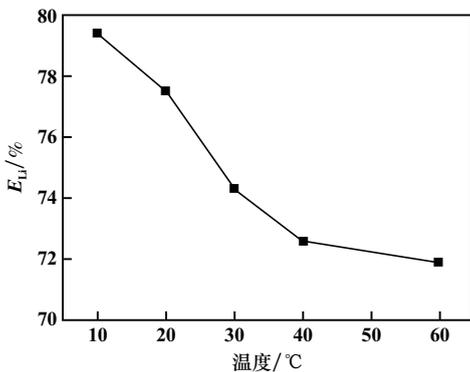


图 5 温度对锂萃取效果的影响

从图 5 可以看出,锂萃取率随着温度升高而下降,说明锂的萃取反应是放热反应,温度越低, Li^+ 越容易被萃取,从经济方面考虑,萃取在常温下进行即可。

2.6 萃取级数对锂萃取的影响

根据上述优化条件,开展了萃取级数条件实验,将卤水 pH 值调节到 2,按 Fe/Li 摩尔比 1.25 加入 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$,萃取相比(O/A) 1/1,在室温下震荡萃取 10 min,静置分相后萃余液在相同条件下进入下一级萃取,萃取级数实验结果如图 6 所示。

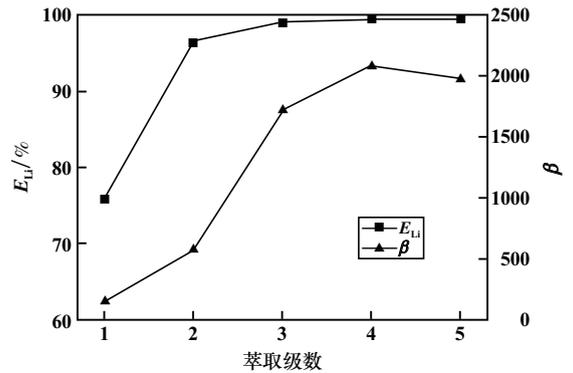


图 6 萃取级数对锂萃取效果的影响

从图 6 可以看出,在优化条件下,随着萃取级数增大,锂萃取率和镁锂分离系数都逐渐增大,经过 4 级萃取,卤水中锂萃取率可达 99.44%。

3 结 论

系统研究了 TBP-协萃剂 A-煤油组成的萃取体系从高镁锂比盐湖老卤中萃取锂的最佳工艺条件:萃取相比(O/A) 1/1、Fe/Li 摩尔比 1.25、pH=2、室温下萃取 10 min,锂单级萃取率在 76% 以上,经过 4 级萃取,卤水中锂萃取率可达 99.44%。

参考文献:

- [1] 杨建元,程温莹,邓天龙,等. 东台吉乃尔湖晶间卤水综合利用研究(煅烧法提锂工艺)[J]. 无机盐工业, 1996(2):29-32.
- [2] 吴志坚,郭敏,刘忠,等. 氢氧化铝基锂吸附剂从盐湖卤水中吸附锂的机理[J]. 盐湖研究, 2018(3):1-6.
- [3] Zhang Q H, Sun S Y, Li S P, et al. Adsorption of lithium ions on novel nanocrystal MnO_2 [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62 (18-20): 4869-4874.
- [4] 计超,张杰,张志君,等. DK 纳滤膜对高镁锂比卤水的分离性能研究[J]. 膜科学与技术, 2014, 34(3):79-85.
- [5] 曾小毛,樊磊. 高镁锂比盐湖老卤萃取提锂工艺研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(6):95-96.
- [6] 时东,李丽娟,宋富根,等. N523-TBP 混合萃取体系从盐湖卤水中萃取锂的机理研究[J]. 盐湖研究, 2017, 25(1):57-62.
- [7] 杨立新,邬赛祥,刘肖丽,等. 共萃剂 ClO_4^- 作用下磷酸三丁酯分离盐湖卤水锂镁[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(1):55-60.
- [8] 李锦丽,朱华芳,王敏,等. 盐湖卤水协同萃取提锂及基础热力学性质[J]. 无机化学学报, 2014(10):2389-2393.
- [9] Zhou Z Y, Qin W, Fei W Y. Extraction Equilibria of Lithium with Tributyl Phosphate in Three Diluents[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56:3518-3522.
- [10] Zhang L, Li L, Shi D, et al. Recovery of lithium from alkaline brine by solvent extraction with β -diketone[J]. Hydrometallurgy, 2018, 175:35-42.

引用本文:张丽芬,邢学永,王文娟,等. 高镁锂比盐湖卤水萃取提锂研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(5):94-96.