

盐湖卤水直接提取氯化锂的研究概况

孙建之, 邓小川, 马培华
(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 详细论述了世界各国从盐湖卤水中直接提取氯化锂技术研究的进展情况, 并对我国发展盐湖卤水提取氯化锂的方向提出了好的建议。
关键词: 卤水; 氯化锂; 提取
中图分类号: TQ124.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2003)04-0047-05

氯化锂是白色的, 具有 NaCl 型面心晶格($a=0.513\text{nm}$)的规则晶体。密度为 $2.068\text{g}/\text{cm}^3$, 熔点 605°C , 沸点 1360°C 。吸湿性很强, 溶于甲醇、乙醇、吡啶、乙醚、丙酮, 微溶于液氨^[1]。

氯化锂主要用于空调除湿剂、漂白粉、杀虫剂、合成纤维、制药工业、锂电池电解质、金属合金焊接剂或助熔剂, 其次还有一个很重要的用途是用于生产金属锂。当前生产金属锂的唯一工业方法是 1893 年由刚茨提出的, 即氯化锂熔融盐电解法。

目前, 金属锂不仅成为国防上具有重要意义的战略物资, 同时也成为与人类日常生活息息相关的重要金属。金属锂及其合金和化合物在原子能工业、冶金工业、电池、玻璃、陶瓷、化工、航天工业制造等许多领域具有广泛的应用。锂工业的迅猛发展, 加大了对原料氯化锂的需求, 而且这种趋势越来越明显^[2]。我国的青海和西藏盐湖锂资源丰富, 具有很高的开采价值^[3]。传统的制取氯化锂的方法^[4]是把矿石或卤水中的 Li^+ 转化为 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 或 Li_2CO_3 , 然后和盐酸反应制取 LiCl 。此方法物料消耗量大, 成本高。因为卤水中的锂是以 LiCl 的形式存在, 如果能够直接从卤水中提取 LiCl , 必然会大幅度降低生产成本, 前景是诱人的。国内外的

盐湖工作者在这方面做了一些研究。

1 盐湖卤水提取氯化锂的方法

从盐湖卤水中提取氯化锂的方法, 主要有溶剂萃取法、离子交换(吸附)法^[5,6]及氯化氢盐析法。

1.1 溶剂萃取法

萃取法是利用有机溶剂对锂的特殊萃取性能, 达到提取氯化锂的目的。已研究的锂萃取体系有: 磷酸酯配位萃取, 金属配阴离子与锂共萃取, 酸性磷酸酯协同萃取, 螯和中性配位协萃, 大环聚醚配位萃取^[7], 中性萃取剂(包括醇类、酮类; 冠醚; 混合离子萃取剂)萃取。

1968 年, 美国锂盐公司发明了二异丁酮—磷酸三丁酯从高镁卤水萃取锂的方法^[8]。1978 年, 美国布洛克哈文国家试验室提出了用 β —双酮从卤水萃取锂的初步设计^[9]。

1.1.1 从死海卤水中提取氯化锂^[10]

将卤水和 AlCl_3 混合, 加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 泥浆, 经浓缩、洗涤, 再用盐酸将此浓缩物溶解, 得出具有下列组成的盐卤(g/kg):

表 1 盐卤组成
Table 1 Composition of the bittern

成分	AlCl ₃	MgCl ₂	LiCl	CaCl ₂	(K+Na)Cl
组成/%	79	4.9	4.1	0.8	0.4

用异戊醇萃取,从溶剂萃取工序所得到的 LiCl 溶液,蒸发结晶即得无水氯化锂。用正己醇、2-乙基己醇、MIBK(甲基异丁基甲酮)萃取也得到了与异戊醇大致相同的结果。

1.1.2 奥地利油田 Smackover 卤水中提取氯化锂^[10]

根据奥地利 Graz 技术大学的研究,磷酸型萃取剂 HDEHP[二(2 乙基己基)磷酸]是较好的锂萃取剂,但有机相的负载很低。磷酸型 HOFF3239、次磷酸型 CYANEX272 与等摩尔数的 PrimineJMT(伯胺)混合的混合萃取剂,萃取 Smackover 盐卤的结果见文献^[10]。

也有用氟代的 β-双酮萃取锂的报道。以 1,1,2,2,3,3-氟代庚基-7、7-二甲基-4、6-辛基双酮(HFDMOP)萃取锂的效果最好。在应用中用 HFDMOP 和 TOPO 的混合萃取剂,用萃取法提取锂的工艺流程,如图 1 所示。采用此流程,锂的收率可达到 94%。

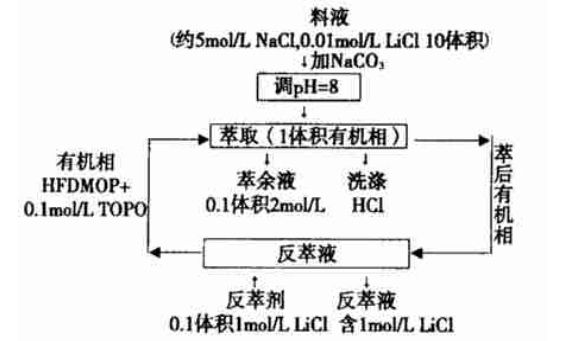


图 1 用萃取法提取锂的工艺流程

Fig. 1 Process flow for extracting of lithium by means of extraction method

1.1.3 醇类萃取法

美国专利^[11]发明了用浓缩卤水制备化学级和低钠氯化锂(电池级,Na⁺ 小于 20×10⁻⁶ Mg²⁺ 小于 5×10⁻⁶)的方法,用醇类萃取制取高纯氯化锂。

该方法首先将卤水浓缩至 6.30%(质量百分数),用含 20%(体积比)的异辛醇的煤油萃

取除去硼,除硼后的卤水在 110℃ 条件下蒸发,结晶析出无水 LiCl, LiCl 的回收率约 90%。得到的 LiCl 的纯度约 98.9%,主要的杂质是 0.5%NaCl 和 0.6%MgCl₂。

在 130℃ 的条件下,用母液或饱和的 LiCl 溶液洗涤上述 LiCl 沉淀,在 170℃ 干燥,可制得 99.2%的 LiCl。然后用异丙醇萃取 99.2%的 LiCl,即可制得纯度为 99.9%的 LiCl。

1.1.4 化学-萃取联用法

美国专利^[12]提出了用卤水生产高纯氯化锂的方案。首先利用日晒浓缩卤水,然后用石灰或氯化钙把杂质硼、镁、硫酸根转化为水合硼酸钙、氢氧化镁、二水硫酸钙,把沉淀出的二水硫酸钙从卤水中分离。进一步浓缩卤水,使 LiCl 的浓度达到 40%(质量百分数)或更大。在浓缩的过程中,水合硼酸钙、氢氧化镁、二水硫酸钙从卤水中沉淀出来。在高于 101℃ 的条件下,浓缩后的卤水蒸发制取无水氯化锂。在 200℃ 或以上的温度下进一步加热无水氯化锂,待氯化锂冷却,用异丙醇萃取,分离出溶剂即得高纯氯化锂。

美国其它相关专利^[12]叙述了用乙醇萃取含氯化镁、氯化钙的浓缩卤水,制备高纯氯化锂的方法。

1.1.5 有机溶剂萃取法^[13]

1975 年,中国科学院上海有机化学研究所提出了 20%N-503-20%TBP-60%200 号溶剂萃取锂的体系和方法。在此基础上,中国科学院青海盐湖研究所对萃取体系和共萃取三氯化铁的循环使用方法作了改进,研究了大柴旦饱和氯化镁卤水提锂工艺流程,并于“七五”期间,投资 900 多万元,在大柴旦盐湖建设了 50t/a 氯化锂中试车间,中试锂的总回收率达 96%以上,无水氯化锂纯度为 98%以上,并申请了国家专利。下表为生产 1t(98%)无水氯化锂的原料消耗。

盛怀禹等人^[7]研究了由偶氮类螯合剂、季铵盐及邻二氯苯所组成的一类新萃取体系的萃锂性能。实验结果表明,新体系具有良好的萃锂性能及很大的锂钠分离系数(β_{Li/Na})。

表 2 有机溶剂萃取法原料消耗(t/t)
Table 2 Consumption of raw material by means
of organic solvent extraction method

序号	原料名称	消耗指标
1	饱和卤水 (LiCl 0.72%)	85m ³
2	磷酸三丁酯(TBP)	3.4L
3	200 号溶剂	2.3L
4	三氯化铁(95%)	0.0866
5	浓盐酸	4.4
6	一水氢氧化锂	0.003
7	氯化钡	0.0022
8	烧碱	1.2
9	蒸发水	8

1.1.6 青钾扩建工程老卤为原料萃取生产氯化锂

中科院青海盐湖研究所针对青钾二期工程排出老卤中锂的回收问题,在小实验的基础上借鉴其它已取得的工艺实验成果,选择合适的萃取设备和萃取工艺,进行了萃取法提锂扩大实验运转工作,取得了良好的效果。

盐湖晶间卤水经盐田日晒,分步析出氯化钠、光卤石及部分水氯镁石,得到的浓缩卤水相当于提钾后的老卤,经酸化后进入萃取槽,采用 TBP(磷酸三丁酯)为萃取剂,磺化煤油为稀释剂,FeCl₃ 为络合剂,HCl 为反萃剂,经多级逆流萃取洗涤、反萃取、洗酸等阶段,得到的反萃取液经成品工序的蒸发浓缩、焙烧、浸取、去除杂质,再蒸发浓缩、脱水,得到无水氯化锂。锂萃取率 80%以上,氯化锂纯度≥99.0%。

1.1.7 丙酮萃取法^[14]

为了从盐湖产出的粗氯化镁中高效提取其中的氯化锂,兰州大学的台夕市等人提出了用丙酮萃取的方法。根据氯化物在丙酮中的溶解度不同进行分离。

表 3 相关物质的溶解度(g/100mL)^[25]
Table 3 Solubility of related substance

物质	LiCl	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂
溶解度	1.2, 1.014 * 3 × 10 ⁻⁵	9 × 10 ⁻⁵	0.01	0.03	

* 数据来源于文献[8]

氯化锂在丙酮中溶解达到平衡所需要的时间为 3 分钟,由此拟定分离流程为:先用

Na₂CO₃和 NaOH 沉淀出 Ca、Mg 离子,母液蒸干,然后用丙酮从足量且干固的碱金属氯化物中提取氯化锂。用模拟料的间歇获得 LiCl 产品的纯度和收率分别为 99.98%和 98.39%;用除去 Ca、Mg 离子的真料的干固物进行一级回流提取实验,获得 LiCl 产品的纯度和收率分别约为 96%和 70%。

1.1.8 40%SK—30%SE—磺化煤油体系萃取法^[15]

北京有色金属研究总院的陈正炎等人针对别勒滩盐湖卤水生产钾肥产出的老卤,提出了萃取方案,萃取剂为 SK 和 SE,稀释剂为磺化煤油,共萃取剂为 FeCl₃。用青海察尔汗高 Mg/Li (300)饱和氯化镁卤水,采用分馏萃取流程进行实验室扩大实验,锂萃取率达 99.69%,铁的回收率达 99.98%。从锂的反萃液制得合格的工业一级氯化锂产品,锂的总回收率为 98%以上。有机相经百次以上的循环使用,萃取性能良好,萃取过程分相快,无三相或乳化现象。

1.1.9 液膜法^[16]

液膜分离技术近几年在很多领域有着广泛的应用。王献科等人首次提出了用体积分数 7%辛基双酮(HFDMOP)和 5%三辛基氧化膦(TOPO)作流动载体,4%双烯基丁二酰亚胺(L113B)为膜的表面活性剂,3%液体石蜡为膜的增强剂,81%磺化煤油为膜的溶剂和 0.3mol/L HCl 水溶液为内相试剂的等液膜体系,外相料液 pH 值 6~9,液膜与料液体积比 30:500,有机相与 HCl 的体积比 1:1。在乙二胺四乙酸和 NH₄F 等存在下,提取料液(或锂辉石矿,锂云母矿,锂精矿等锂资源或卤水中的氯化锂)中的锂。实验结果表明,锂的提取率在 92%以上。氯化锂被富集在内相中形成高浓度的氯化锂水溶液,再经蒸发,极性溶剂萃取结晶后,氯化锂的纯度在 99.5%以上。

1.2 离子交换吸附法

已研制的从卤水中提锂的交换剂(吸附剂)主要包括二氧化锰吸附剂^[5]、二氧化钛锂吸附剂^[6]、及复合铈酸吸附剂,应用在提取氯化锂上的主要是复合铈酸吸附剂。

美国专利^[17]介绍了离子交换法除卤水中

的金属钠。该方法可除去自然界或工业卤水(Na^+ 不是主要成分)中 99% 的 Na^+ 。首先用一水氢氧化锂调溶液的 pH 值至 11~12, 然后和铈酸和多铈酸组成的复合酸进行离子交换, 99% 以上的 Na^+ 可以被除去, Na^+ 在 LiCl 中的含量可降至 30×10^{-6} 。

1.3 盐析法从盐湖卤水提取氯化锂

盐析作用主要用于溶剂萃取和盐析结晶, 盐析在结晶过程中的表现为: 加入盐析剂使物质在较低的浓度析出, 且析出物在体系中残留浓度比没有盐析剂时要低^[18]。实际应用在提取氯化锂的盐析剂主要是酸和碱。

1.3.1 加碱低温盐析法

美国专利^[19]发明了除去 LiCl 溶液中少量 Na 的方法, 该方法可以把 LiCl 溶液中的 NaCl 分离出来, 包括浓缩、冷冻, 最后分离出 NaCl 晶体。此方法的特点是在浓缩或冷冻的过程中加入 0.3%~5% (相对于 LiCl) 的碱, 这种碱可以是碱金属或碱土金属的氢氧化物 (如 NaOH 、 LiOH 、 CaOH), 也可以是其它胺类 (如四亚乙基五胺等), 但必须是易溶且难挥发的胺类。

该方法可把 LiCl 中 NaCl 的含量最低可降至 0.25%, 折合成 LiCl 中 Na 的含量为 0.098%。

1.3.2 氯化氢盐析法^[20]

用氯化氢盐析提取氯化锂的工艺流程为: 提硼后, 经天然冷冻蒸发, 获得的浓缩卤水, 再经除硼净化可近似看作锂镁氯化物水盐溶液。基于氯化锂和氯化镁在氯化氢水溶液中溶解度不同, 在对 $\text{HCl}-\text{LiCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 四元体系 0℃ 等温相图分析的基础上, 用大柴旦饱和氯化镁卤水实验, 锂镁分离效果良好, 锂收率较高, 产品质量满意。该方法在技术上是可行的, 但工艺过程要在封闭条件下循环, HCl 气体的腐蚀性太强, 除硼和脱色没有很好地解决, 实际应用有困难^[13, 21]。

2 发展盐湖卤水提取氯化锂产业的前景与思考

将推动盐湖资源的大规模开发和建设。因此, 给盐湖卤水锂资源的开发及综合利用带来新的发展机遇。锂盐产品品种多样化发展的趋势, 是我们面临的新的挑战。盐湖卤水提取氯化锂还处在起步阶段, 在发展的过程中, 一定要借鉴以前盐湖卤水提锂过程中的经验和教训, 尊重科学, 找出一套适合当地卤水资源特定的生产方案, 针对不同的卤水类型, 采取不同的生产路线和工艺流程, 降低生产成本, 保护生态环境, 以促进盐湖卤水锂资源开发建设的健康发展。

参考文献:

[1] 化学化工物性数据手册(无机卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 3.

[2] 艾尼玩·伊布拉音, 孙庆文. 年产 1500 t 氯化锂项目工业技术经济分析研究[J]. 新疆有色金属, 2001, (增刊 1): 40—42.

[3] 张明杰, 郭清富. 21 世纪的能源金属—锂的冶金现状及发展[J]. 盐湖研究, 2001, 9(3): 52—60.

[4] 奥斯特罗什科. 锂的化学与工艺学[M]. 北京: 中国工业出版社出版, 1965.

[5] 张绍成, 冉广芬. 吸附法盐湖卤水提锂工艺实验[J]. 盐湖研究, 1997, 5(1): 59—68.

[6] 闫树旺, 等. 粒状二氧化钛交换剂的研制及从卤水中提取锂[J]. 离子交换与吸附, 1994, 10(3): 219—225.

[7] 盛怀禹, 等. 锂的新萃取体系研究[J]. 化学学报, 1995, 53(7): 689—694.

[8] Joseph R. Nelli and Theodore E. Arthur, Jr., Gastonia, N. C. Recovery of lithium from bitters[P]. U. S. Pat.: 3537813, 1970.

[9] Vi Duong Dang, Steinberg Meyer; Circ- okla [J]. Geol. Surv, 1978, 79(99).

[10] 汪家鼎, 陈家镛. 溶剂萃取手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001, 683—685.

[11] Brown, Patrick M. (Exton, PA), Beckerman, Susan J. (Phoenixville, PA). Production of lithium metal grade lithium chloride from lithium-containing brine [P]. U. S. Pat.: 4980136, 1998.

[12] Brown, Patrick M. (Exton, PA), Jacob, Susan R. (Royersford, PA), Boryta, Daniel A. (Downingtown, PA). Production of highly pure lithium chloride from impure brines [P]. U. S. Pat.: 4271131, 1981.

[13] 张宝全. 柴达木盆地盐湖卤水提锂研究概况[J]. 海湖盐与化工, 2000, 29(4): 9—13.

[14] 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.

[15] 陈正炎, 古伟良, 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] 王献科, 李莉芬, 李玉萍. 液膜法提取(富集)锂[J]. 新疆有色金属, 2002, 25(1): 38—40.

[17] Frianeza — Kullberg, Teresita C. (Gastonia, NC), Barnette, Darrish W. (Gastonia, NC). Sodium removal from brines [P]. U.S. Pat: 4859343, 1989.

[18] 乌志明, 邓小川. 盐析作用及其在盐卤分离中应用探讨[J]. 盐湖盐与化工, 2000, 29(5): 18—20.

[19] Deberitz, Jurgén (Frankfurt am Main, DE), Kobele, Klaus (Dietzenbach, DE), Schade, Klaus (Wiesbaden — Nordenstadt, DE). Method of separating NaCl from a LiCl Solution [P]. U.S. Pat: 6063345, 2000.

[20] 高世扬, 陈敬清, 等. 浓盐溶液中锂、镁氯化物的分离—氯化氢盐析氯化镁提取氯化锂 [J]. 盐湖科技资料, 1978, (3—4).

A Reviaw of the Study on Extraction
of Lithium Chloride from Brine of Salt Lakes

SUN Jian-zhi, DENG Xiao-Chuan, MA Pei-hua
(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: The advance in the recent research of Extraction of Lithium Chloride from Brine of salt lakes all over the world was reviewed in detail. The prospect of lithium chloride in the future is put forward by the author according to the characteristics of lithium resource in China.

Key Words: Brine; Lithium chloride; Extraction; Summarization

(上接第 56 页)

Evaluation of the technologies of comprehensive Utilization
and Exploitation Brine Resources

LI Hai-min, CHEN Huai-de, ZHANG Quan-you
(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: The technologies for extracting salt resources such as potassium, magnesium, lithium, boron, bromine, and so on, from salt lakes all over the world are described and discussed. The application scopes, the defects, the advantages and development trends of the technologies are evaluated.

Key words: Salt lakes resource; Comprehensive utilization; Exploitation; Technologies extracting