

N523-TBP 混合萃取体系从盐湖卤水中 萃取锂的机理研究

时东¹, 李丽娟¹, 宋富根¹, 彭小五^{1,2}, 姬连敏¹, 宋雪雪¹,
张利诚^{1,2}, 聂锋¹, 曾忠民¹, 刘志启¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,
青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:研究了 N523(N,N-二乙基己基乙酰胺)-TBP(磷酸三丁酯)混合萃取体系从盐湖卤水中萃取锂的共萃取效应、盐析效应及共存离子影响。FeCl₃、CoCl₂、NiCl₂、CuCl₂、ZnCl₂等过渡金属氯化物盐对锂的共萃取效应研究表明, FeCl₃是最佳的共萃剂, Fe/Li 摩尔比为 1.3 时萃取效果最优。卤水中 KCl、CaCl₂、NaCl、MgCl₂、AlCl₃的盐析效应研究表明, MgCl₂是萃取锂天然的最佳盐析剂。卤水中 Na⁺、K⁺、Ca²⁺等共存离子对锂萃取效果的影响研究表明, 锂与共存离子的分离因数顺序为 $\beta_{Mg}^{Li} > \beta_K^{Li} > \beta_{Na}^{Li} > \beta_{Ca}^{Li}$ 。N523-TBP 混合萃取体系特别适合从高镁卤水中萃取锂, 但不适于从含钙较高的卤水中萃取锂。

关键词: 锂; N523; TBP; 溶剂萃取; 共萃取效应; 盐析效应; 共存离子

中图分类号: 131.11

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2017)01-0057-07

引言

锂已成为减少化石能源消耗、保护环境的新世纪战略金属,也是未来清洁核能主要原材料。盐湖锂资源是当今世界最为重要的锂资源之一,约占世界锂资源工业储量的69%以上。我国盐湖锂资源储量丰富,占全国锂资源工业储量的85%以上。青海盐湖卤水锂资源普遍具有镁锂比高的特点,致使青海湖锂资源开发无法借鉴国外的成熟技术,因此,实现盐湖卤水锂镁的高效分离是目前青海锂资源开发的技术关键^[1-4]。国内已开发出了吸附法、离子交换膜法、煅烧浸取法、太阳能池浓缩—沉淀法、溶剂萃取法等多种从盐湖卤水中提取锂盐的方法^[5-17]。

黄师强、许庆仁等自20世纪70年代就提出了溶剂萃取法从盐湖卤水中提取锂盐的技术^[15-17],主要的萃取体系有TBP萃取体系^[15-19]、N503萃取体系^[17]、酮-TBP萃取体系^[20]、SK-SE萃取体系^[21]、N523-TBP萃取体系^[22-25],但对于各种锂萃取体系的共萃取效应和盐析效应的研究报道很少^[15,26-29]。N523-TBP混合萃取体系是近年来中国科学院青海盐湖研究所和上海有机化学研究所合作开发的很有应用前景的盐湖卤水锂萃取体系,2013年该萃取体系结合高效离心萃取设备,完成了百吨级氯化锂中间试验,并开始实施柴达木盆地千吨级高纯氯化锂的产业化项目。盐湖卤水体系非常复杂,各个盐湖的卤水组成又各不相同,目前柴达木盆地用于提锂的浓缩老卤都是接近饱和的氯化镁

收稿日期: 2016-01-15; 修回日期: 2016-02-24

基金项目: 国家自然科学基金—柴达木化工研究联合基金重点项目(U1407203); 中国科学院重点部署项目(KG-ZD-EW-604)

作者简介: 时东(1989-),男,研究实习员,主要从事萃取化学研究。Email: shidong@isl.ac.cn。

通信作者: 李丽娟。Email: lilj@isl.ac.cn。

溶液,且都含有少量的 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 和微量的 Ca^{2+} , 这些与锂共存的元素对 N523-TBP 混合萃取体系萃取提锂的影响有待深入研究。本文主要研究 N523-TBP 混合萃取体系从盐湖卤水中提取锂时的共萃取效应、盐析效应及共存离子对萃取锂的影响,这对明确萃取机理、考察该萃取体系对不同盐湖卤水体系的适用性和指导化工生产都具有重要意义。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

等离子体光谱仪 (ICAP 6500DUO), 美国热电公司; 原子吸收分光光谱仪 (Analyst800), 美国 Perkin Elmer 公司; 调速多用振荡器 (HY-4), 江苏省金坛市大地自动化仪器厂; 离心机 (TDL-40B-W), 湖南星科科学仪器有限公司; pH 计 (Seven Compact), 梅特勒。

磷酸三丁酯 (TBP), $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaCl , KCl , CaCl_2 , AlCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分析纯; 盐酸及所用分析试剂为优级纯或基准试剂; N523 为中国科学院上海有机所实验室自制 (纯度 > 97%); 磺化煤油为工业级; 实验用水均为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

1) 共萃取效应 在含锂 $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的模拟卤水中 (组成如表 1 所示), 按 Me/Li (摩尔比, Me 为 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn) = 1.3, 分别加入不同的共萃取剂氯化物作为萃取水相, 以 N523-TBP 混合萃取体系为萃取有机相。在相比 (O/A) 为 2:1 条件下, 将两相在分液漏斗中充分振荡 6 min, 静置分相, 测定水相中 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 H^+ 和共萃取剂阳离子浓度。负载有机相经离心后, 用 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 优级纯 HCl 作为水相, 在相比 (O/A) 1:2 条件下充分反萃 10

min, 测定反萃液中 Li^+ 、 Mg^{2+} 以及共萃取剂阳离子浓度, 换算为有机相中各离子浓度, 计算锂和共萃取阳离子的萃取率及锂镁分离因数。

2) 盐析效应 分别向不同浓度 NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 AlCl_3 的盐溶液中加入一定量 LiCl , 使溶液中 Li 浓度为 $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 同时用 HCl 调节溶液酸度为 $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 按 Fe/Li 为 1.3 向上述各溶液中加入共萃取剂 FeCl_3 作为萃取水相, 以 N523-TBP 混合萃取体系为萃取有机相。在相比 (O/A) 2:1 条件下, 将两相在分液漏斗中充分振荡 6 min, 静置分相, 测定水相中 Li^+ 、 Fe^{3+} 和盐析剂阳离子 (Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+}) 浓度。负载有机相经离心后, 用 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 优级纯 HCl 作为水相, 在相比 (O/A) 1:2 条件下充分反萃 10 min, 测定反萃液中 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 浓度, 换算为有机相中各离子浓度。计算 Li^+ 、 Fe^{3+} 萃取率以及锂与盐析剂阳离子分离因数。

3) 共存离子影响 在模拟卤水中添加 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 共存离子, 控制其中两个离子浓度为 $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 改变另一离子浓度, 在上述料液中按 Fe/Li 作为水相, 并按 Fe/Li 为 1.3 向上述各溶液中加入共萃取剂 FeCl_3 作为萃取水相, 以 N523-TBP 混合萃取体系为萃取有机相。在相比 (O/A) 2:1 条件下, 将两相在分液漏斗中充分振荡 6 min, 静置分相, 测定水相中 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度。负载有机相经离心后, 用 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 优级纯 HCl 作为水相, 在相比 (O/A) 1:2 条件下充分反萃 10 min, 测定反萃液中 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度, 换算成有机相中各离子浓度。计算各离子的萃取率和 Li^+ 与 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的分离因数。

1.3 分析方法

Li 、 Na 、 K 、 Mg 、 Ca 、 Al 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 等元素浓度采用等离子体光谱仪测定; Mg (常量) 浓度采用 EDTA 络合滴定法测定; 氯离子浓度

表 1 模拟卤水化学组成

Table 1 The composition of the simulative brine

成 分	Li^+	Mg^{2+}	H^+	Cl^-
浓度/($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.288	3.948	0.051	8.276

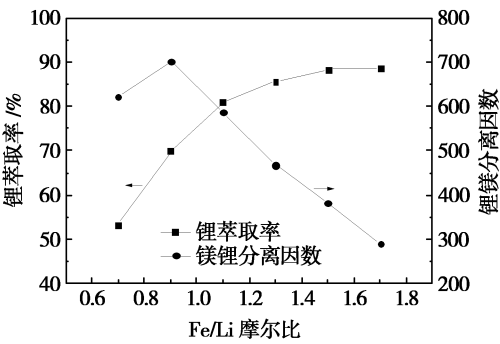


图 1 Fe/Li 摩尔比对锂萃取率和锂镁分离因数的影响
Fig.1 The effect of Fe/Li ratio (molar) on lithium extract rate and separation factor between lithium and magnesium

采用汞量法滴定;酸度采用酸碱滴中和滴定法或 pH 计测定。

2 结果和讨论

2.1 共萃取效应

据文献报道^[15,17,30-31],在较高浓度 Cl⁻ 的溶液中,Fe³⁺、Zn²⁺、Cu²⁺、Co²⁺、Ni²⁺ 等都以 FeCl₄⁻、ZnCl₄²⁻、CuCl₄²⁻、CoCl₄²⁻、NiCl₄²⁻ 等络合阴离子存在于溶液中,此时溶液中的 Li⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等阳离子很容易与金属络合阴离子结合,在能萃取上述金属离子的萃取剂存在时, Li⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等阳离子可共萃取进入有机相。本研究选择 FeCl₃、CoCl₂、NiCl₂、CuCl₂、ZnCl₂ 等过渡金属氯化物为共萃剂,研究了 N523-TBP 混合萃取体系从盐

湖卤水中萃取锂的共萃取效应,实验结果如表 2 所示。

由表 2 可知,在卤水中加入氯化物与锂在给定实验条件下的共萃取效应顺序为:FeCl₃ > ZnCl₂ > CoCl₂ > CuCl₂ > NiCl₂,以 FeCl₃ 对锂的共萃取效果最好,锂的萃取率高达 85.60%,锂镁分离因数达到 467,萃取充分选择性好。从实验结果来看,锂的萃取率变化趋势和共萃剂阳离子萃取率变化趋势一致,这说明共萃剂阳离子被充分萃取是获得较高萃取率的前提条件。

共萃剂 FeCl₃ 在萃取过程中形成 [FeCl₄]⁻ 络阴离子和萃取剂结合, Li⁺ 以 LiFeCl₄ · nN523mTBP 的形式萃入有机相。因此,Fe/Li 摩尔比必然对锂的萃取效果有很大影响,不同的 Fe/Li 摩尔比条件下的实验结果如图 1 所示。随着 Fe/Li 摩尔比升高,锂的萃取率升高,当 Fe/Li 摩尔比高于 1.5 时上升趋势趋缓,而锂镁分离因数随 Fe/Li 摩尔比增大,先升高再下降,在 Fe/Li 摩尔比为 0.9 时分离因数有最大值 701.67。锂镁分离因数先升高而后下降的原因可能是,在 Fe/Li 摩尔比较小 (<1.3) 时,有机相中锂浓度增大速度比镁快,因而锂镁分离因数升高;当 Fe/Li 摩尔比 >1.3 时,锂的萃取趋于平衡,而此时相对于锂过量的铁更容易与镁结合而进入有机相,使有机相中镁浓度迅速增大,因而锂镁分离因数下降。不同 Fe/Li 摩尔比时分离因数的变化主要是锂和镁竞争萃取所引起的,分别从锂萃取率和锂镁的分离效果考虑,可以认为选择 Fe/Li 摩尔比 1.3 为宜,此时锂萃取率 85.60%,锂镁分离因数为 467。

表 2 金属络阴离子对锂共萃取效应

Table 2 The co-extraction effect of metal complex anions on lithium extraction						%
MeCl _x	MeCl ₄ ^{(4-x)-}	E _{Li}	E _{Me}	D _{Li}	D _{Mg}	β _{Mg} ^{Li}
FeCl ₃	FeCl ₄ ⁻	85.60	99.88	2.973	0.006	467.0
CoCl ₂	CoCl ₄ ²⁻	13.26	61.73	0.076	0.008	10.1
NiCl ₂	NiCl ₄ ²⁻	0.69	29.49	0.004	0.001	5.8
CuCl ₂	CuCl ₄ ²⁻	12.81	44.92	0.074	0.004	20.4
ZnCl ₂	ZnCl ₄ ²⁻	17.74	82.66	0.108	0.016	6.9

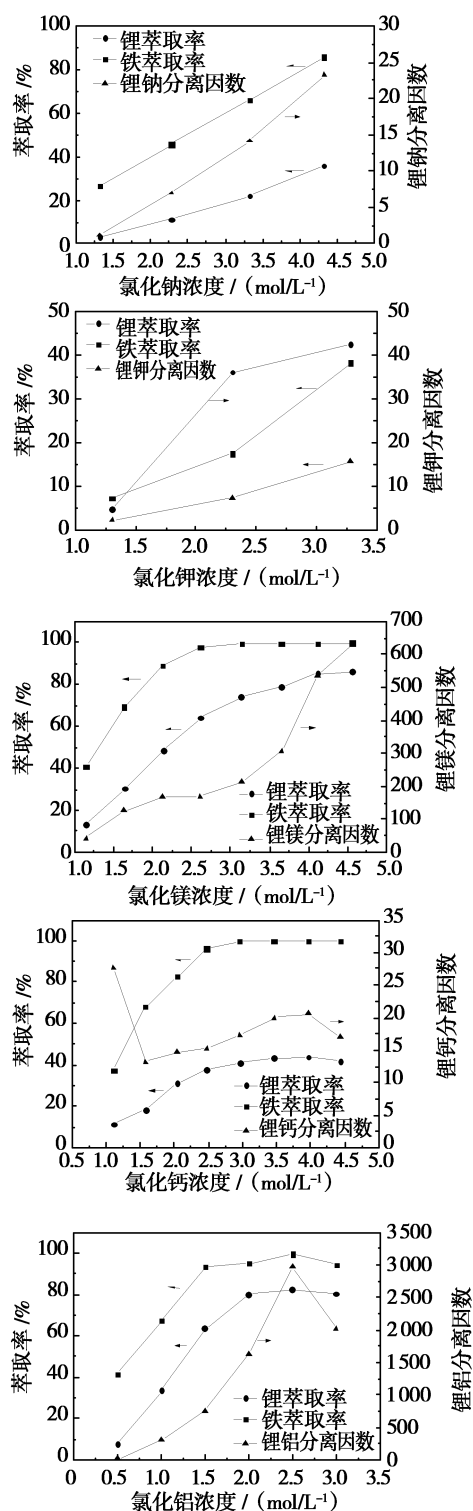


图 2 NaCl、KCl、MgCl₂、CaCl₂、AlCl₃ 对萃取锂的盐析效应

Fig. 2 The salting-out effect of NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂ and AlCl₃ on lithium extraction

2.2 盐析效应

萃取过程中,常常加入易溶于水相但本身不被萃取也不与金属离子络合的无机盐作为盐析剂,盐析剂由于水合作用,结合了一部分自由水分子,使水溶液中自由水分子的量减少,因而被萃物在水中的浓度相应增加,且有利于萃取,称为萃取过程的盐析效应。本研究选择了 5 种常用的无机氯化物 (NaCl、KCl、MgCl₂、CaCl₂ 和 AlCl₃) 为盐析剂,研究了 N523-TBP 混合萃取体系从盐湖卤水中萃取锂的盐析效应,实验结果如图 2 所示。

由图 2 可知,随着 NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂、AlCl₃ 5 种盐析剂浓度升高,铁和锂的萃取率都升高,锂与盐析剂阳离子的分离因数也呈上升趋势。在相同盐析剂浓度时,锂和铁的萃取率变化呈现同一规律,即 AlCl₃ > MgCl₂ > CaCl₂ > NaCl > KCl, AlCl₃ 盐析效应最强, MgCl₂ 盐析效应次之, KCl 最弱。阳离子的盐析效应与离子半径及电荷数有密切关系,通常认为离子价数越高,盐析效应越强;价数相同的离子,半径越小盐析作用越大。表 3 给出了 5 种盐析剂阳离子的离子半径^[32], Al³⁺ 价态最高,盐析效应最强; Mg²⁺ 离子半径小于 Ca²⁺, 因而 Mg²⁺ 盐析效应更强; Na⁺ 离子半径小于 K⁺, 其盐析效应强于 K⁺。MgCl₂ 有很强的盐析效用,而盐湖老卤几乎都是 MgCl₂ 的饱和溶液,因此 N523-TBP 混合萃取体系特别适合于从高镁卤水中萃取锂。

2.3 共存离子对锂萃取效果影响

LiCl 溶液中共存的 NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂ 等都具有一定的盐析效应,但盐析剂阳离子自身也或多或少被萃取,并且盐湖卤水中 Li⁺ 通常与 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ 等金属阳离子是共生的,因此考察不同浓度的共存离子对锂萃取效果的影响是很有必要的(此处 MgCl₂ 作为盐析剂,不考察 Mg²⁺ 的影响)。

从表 4、表 5、表 6 的实验结果来看,卤水中 Ca²⁺ 对 Li⁺ 的萃取影响最大, Na⁺、K⁺ 对 Li⁺ 的萃取几乎无影响。不同共存离子及其浓度条件

表 3 盐析剂阳离子的离子半径^[32]
Table 3 The ionic radius of salting-out agent cationics

阳离子	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺
离子半径/nm	0. 076	0. 102	0. 138	0. 100	0. 072	0. 054

表 4 卤水中钠对锂萃取效果影响
Table 4 The effect of sodium in brine on lithium extraction

$c_{\text{Na}}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$E_{\text{Li}}/\%$	$E_{\text{Na}}/\%$	$\beta_{\text{Na}}^{\text{Li}}$	$\beta_{\text{Ca}}^{\text{Li}}$	$\beta_{\text{K}}^{\text{Li}}$	$\beta_{\text{Mg}}^{\text{Li}}$
1. 421	80. 64	31. 41	13. 82	7. 09	34. 13	478. 65
1. 809	80. 85	21. 82	22. 75	6. 94	79. 79	481. 75
2. 440	80. 53	19. 96	18. 07	6. 79	30. 83	470. 71
3. 364	80. 91	14. 36	25. 76	6. 70	95. 80	488. 97
4. 326	80. 05	13. 17	30. 74	9. 19	37. 04	507. 07
5. 267	80. 32	10. 74	38. 32	9. 50	58. 15	491. 80

表 5 卤水中钾对锂萃取效果影响
Table 5 The effect of potassium in brine on lithium extraction

$c_{\text{K}}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$E_{\text{Li}}/\%$	$E_{\text{K}}/\%$	$\beta_{\text{K}}^{\text{Li}}$	$\beta_{\text{Ca}}^{\text{Li}}$	$\beta_{\text{Na}}^{\text{Li}}$	$\beta_{\text{Mg}}^{\text{Li}}$
0. 746	82. 09	20. 64	18. 95	5. 32	17. 65	472. 59
1. 264	82. 03	11. 35	36. 04	6. 16	25. 37	484. 15
1. 630	82. 03	14. 58	30. 01	5. 88	19. 44	554. 77
2. 727	81. 79	8. 02	45. 69	6. 07	21. 16	580. 41
3. 758	82. 13	2. 96	133. 91	6. 03	25. 58	532. 05
4. 775	82. 48	2. 91	143. 17	6. 21	27. 55	574. 91

表 6 卤水中钙对锂萃取效果影响
Table 6 The effect of calcium concentration in brine on lithium extraction

$c_{\text{Ca}}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$E_{\text{Li}}/\%$	$E_{\text{Ca}}/\%$	$\beta_{\text{Ca}}^{\text{Li}}$	$\beta_{\text{Na}}^{\text{Li}}$	$\beta_{\text{K}}^{\text{Li}}$	$\beta_{\text{Mg}}^{\text{Li}}$
0. 546	83. 95	41. 68	7. 66	32. 05	65. 49	553. 76
1. 054	83. 39	50. 71	6. 75	26. 83	75. 04	557. 65
1. 693	82. 20	39. 93	6. 82	18. 68	45. 09	578. 43
2. 590	81. 13	38. 80	6. 38	17. 98	59. 49	576. 85
3. 341	80. 17	36. 61	5. 07	23. 25	36. 03	591. 52

下具有相同的分离因数规律,即 $\beta_{\text{Mg}}^{\text{Li}} > \beta_{\text{K}}^{\text{Li}} > \beta_{\text{Na}}^{\text{Li}} > \beta_{\text{Ca}}^{\text{Li}}$,这说明 Li^+ 与这些共存离子的分离能力顺序为 $\text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$, Li^+ 与 Mg^{2+} 最易分离, Li^+ 与 Ca^{2+} 最难分离, N523-TBP 混合萃取体系从高镁卤水中萃取锂特别有效,但不适于从含钙较高的卤水中萃取锂。

3 结 论

本文研究了 N523-TBP 混合萃取体系从盐湖卤水中萃取锂的共萃取效应、盐析效应及共存离子影响。结果表明,过渡金属氯化物对锂的共萃取效应顺序为 $\text{FeCl}_3 > \text{ZnCl}_2 > \text{CoCl}_2 > \text{CuCl}_2 > \text{NiCl}_2$, FeCl_3 的共萃取效果最优, Fe/Li 摩尔比为 1.3 时锂的萃取效果最佳; NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 AlCl_3 等盐析剂对萃取锂的盐析效应顺序为 $\text{AlCl}_3 > \text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{KCl}$, MgCl_2 是天然的最佳盐析剂; 卤水中共存的 Ca^{2+} 对锂的萃取有抑制作用,而 Na^+ 、 K^+ 对锂萃取几乎无影响,锂与共存离子的分离因数顺序为 $\beta_{\text{Mg}}^{\text{Li}} > \beta_{\text{K}}^{\text{Li}} > \beta_{\text{Na}}^{\text{Li}} > \beta_{\text{Ca}}^{\text{Li}}$, N523-TBP 混合萃取体系特别适合从高镁卤水中萃取锂,但不适于从含钙较高的卤水中萃取锂。

符号说明

O/A——萃取相比,萃取剂和水相料液的体积比

Me/Li——协萃剂元素 Me 与 Li 在初始水相料液中的摩尔浓度比

c_A ——A 元素的浓度,文中均以 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 为单位

E_A ——A 元素的萃取率,元素 A 被萃取到平衡有机相中的量与 A 在初始水相料液中的量的比值(百分比)

D_A ——A 元素的萃取平衡两相中的分配比,是 A 在平衡有机相中的浓度与平衡水相中的浓度比值

β_A^{Li} ——锂与 A 元素的分离因数,是 D_{Li} 与 D_A 比值

参考文献:

- [1] 宋彭生. 盐湖及相关资源开发利用进展[J]. 盐湖研究, 2000, 8(1): 1-16.
- [2] Naumov A V, Naumova M A. Modern state of the word lithium market[J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2010, 51(4): 324-330.
- [3] 宋彭生, 李武, 孙柏, 等. 盐湖资源开发利用进展[J]. 无机化学学报, 2011, 27(5): 801-815.
- [4] 周园, 李丽娟, 吴志坚, 等. 青海盐湖资源开发及综合利用[J]. 化学进展, 2013, 25(10): 1613-1624.
- [5] 石昌西, 张志兵, 周定方, 等. $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 酸洗后离子筛在盐湖卤水中的吸附性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(3): 892-900.
- [6] 罗清平, 郭朋成, 杨志平, 等. 用 AI-9 吸附剂从盐湖卤水中吸附锂的实验研究[J]. 湿法冶金, 2012, 31(3): 152-154.
- [7] Xiao G P, Tong K F, Zhou L S, *et al.* Adsorption and desorption behavior of lithium ion in spherical PVC-MnO₂ ion sieve[J]. Industry and Engineering Research, 2012, 51: 10921-10929.
- [8] 钟辉, 杨建元. 用碳化法从高镁铝比盐湖卤水中分离制取碳酸锂的方法[P]. CN: 1335263A, 2002.
- [9] 陈延成, 钱作华, 李博昀. 中瑞合作利用“许氏法”开发盐湖卤水中锂资源[J]. 化工矿产地质, 1998, 20(3): 49-50.
- [10] 许靖华. 回收卤水中的锂和其它金属及盐的方法[P]. CN: 1199710, 1998.
- [11] 马培华, 邓小川, 温现明, 等. 从盐湖卤水中分离镁和浓缩锂的方法[P]. CN: 1626443, 2005.
- [12] 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): 11-14.
- [13] 郑绵平, 郭珍旭. 从碳酸盐型卤水中提取锂盐方法[P]. CN: 1270927, 2000.
- [14] 邹今平. 由西藏扎仓茶卡 I 卤水制备碳酸锂的研究[J]. 盐湖盐与化工, 1996, 22(1): 14-16.
- [15] 黄师强, 崔荣旦, 张淑珍, 等. 磷酸三丁酯从大柴旦盐湖卤水萃取锂的研究[J]. 盐湖科技资料, 1980, (1-2 辑): 14-23.
- [16] 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[P]. CN: 87103431A, 1987.
- [17] 许庆仁. 从氯化镁饱和溶液中萃取锂的研究[J]. 有机化学, 1979, 1: 13-32.
- [18] 贾旭宏, 李丽娟, 曾忠民, 等. 磷酸三丁酯萃取体系从盐湖卤水提取锂[J]. 无机盐工业, 2011, 43(8): 29-32.
- [19] 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): 12-16.
- [20] 谭元忠, 秦炜. 磷酸三丁酯/甲基异丁基酮萃取锂的特性[J]. 化学工程, 2011, 39(10): 26-33.
- [21] 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.
- [22] 时东, 李晋峰, 李丽娟, 等. 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[J]. 盐湖研究, 2013, 21(2): 52-57.
- [23] 袁承业, 李丽娟, 许庆仁, 等. 从含锂卤水中提取锂盐的方法[P]. CN: ZL201210164159.8, 2012.
- [24] 袁承业, 李丽娟, 时东, 等. 采用溶剂萃取法从含锂卤

- 水中提取锂盐的方法[P]. CN: ZL201210164150. 7, 2012.
- [25] Li H F, Li L J, Shi D, *et al.* Extraction kinetics of lithium ions by N, N-bis (2-ethylhexyl) acetamide from simulated brine using rising single drop method[J]. Hydrometallurgy. 2016, 160: 1-5.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Zhou Z Y, Qin W, Liu Y, *et al.* Extraction Equilibria of Lithium with Tributyl Phosphate in Kerosene and FeCl₃ [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2012, 57: 82-86.
- [29] Zhou Z Y, Qin W, Fei W Y, *et al.* Extraction Equilibria of Lithium with Tributyl Phosphate in three diluents[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2011, 56: 3518-3522.
- [30] 程瑞学, 李士达. (N, N-二(1-甲基庚基)乙酰胺萃取元素的结构化学规律[J]. 云南冶金, 1982, 5: 23-33.
- [31] 卫芝贤, 段咏胜, 杨文斌. N503在酸性溶液中萃取元素的特性规律[J]. 华北工学院学报, 1997, 18(2): 137-140.
- [32] 唐宗薰. 中级无机化学[M]. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2009: 13.

Mechanism Study of Extracting Lithium from Brine with N523-TBP Mixed Extraction System

SHI Dong¹, LI Li-juan¹, SONG Fu-gen¹, PENG Xiao-wu^{1,2}, JI Lian-min¹,

SONG Xue-xue¹, ZHANG Li-cheng^{1,2}, NIE Feng¹, ZENG Zhong-min¹, LIU Zhi-qi¹

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources,

Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: The co-extraction effect, salting-out effect and effect of coexistence ions on lithium extraction by N523-TBP mixed extraction system were studied in this paper. The effects of lithium extraction of different co-extraction agent (FeCl₃, CoCl₂, NiCl₂, CuCl₂ and ZnCl₂) and different Fe/Li molar ratio were studied respectively. The results showed that the optimum co-extraction agent was FeCl₃, and the optimum Fe/Li molar ratio was 1.3. The study of the salting-out effect of KCl, CaCl₂, NaCl, MgCl₂ and AlCl₃ on lithium extraction showed that MgCl₂ was the best natural salting-out agent. The effect of coexisting ions (Na⁺, K⁺, Ca²⁺) on lithium extraction showed that the sequence of separation factor between lithium and coexisting ions was $\beta_{Mg}^{Li} > \beta_K^{Li} > \beta_{Na}^{Li} > \beta_{Ca}^{Li}$. The mixed extraction system is especially suitable for extracting lithium from brine with high concentration of magnesium, but cannot be applied to brine containing calcium.

Key words: N523; TBP; Solvent Extraction; Co-extraction Effect; Salting-out Effect; Co-existing Ion; Lithium