



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106636673 A

(43)申请公布日 2017. 05. 10

(21)申请号 201611206853.6

(22)申请日 2016.12.23

(71)申请人 江西合纵锂业科技有限公司  
地址 336000 江西省宜春市袁州区春潮路  
16号

(72)发明人 郭永兴 欧阳红勇 王迎春  
曾小毛 刘金练 樊磊 祝宏帅

(74)专利代理机构 北京天盾知识产权代理有限公司 11421  
代理人 韩金明 赵桂芳

(51)Int. Cl.  
G22B 26/12(2006.01)  
G22B 3/40(2006.01)

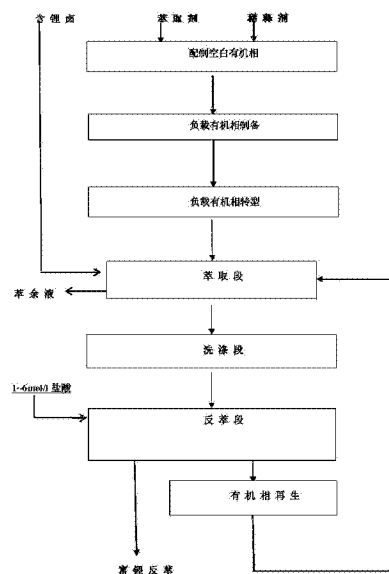
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

## (54)发明名称

一种采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的方法

## (57)摘要

本发明涉及一种采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的方法,该方法适用于从高镁锂比盐湖卤水和盐田含锂浓缩老卤中制取碳酸锂和氯化锂的生产过程。该方法采用共萃剂 $FeCl_3$ 、萃取剂和稀释剂进行锂的萃取,所述萃取剂为中性磷氧类化合物A和相调节剂B的混合物,其中所述相调节剂B为萃取反应过程中可与中性磷氧类化合物A发生质子化反应的有机化合物,所述萃取剂萃锂后的萃合物组成为 $xLiFeCl_4 \cdot yHCl \cdot aA \cdot bB$ ,该萃合物易溶于稀释剂,萃取体系具有良好的分相性能和反萃、再生性能,进一步优化了萃取法提锂的工艺。本发明方法对设备要求低、所用有机化合物价廉易得、适于工业应用。



1. 一种采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的方法,其采用共萃剂 $\text{FeCl}_3$ 、萃取剂和稀释剂进行锂的萃取,其特征在于,所述萃取剂为中性磷氧类化合物A和相调节剂B的混合物,其中所述相调节剂B为萃取反应过程中可与中性磷氧类化合物A发生质子化反应的有机化合物,所述萃取剂萃锂后的萃合物组成为 $x\text{LiFeCl}_4 \cdot y\text{HCl} \cdot a\text{A} \cdot b\text{B}$ ,萃取剂萃锂后经反萃—再生过程可返回萃取提锂。

2. 根据权利要求1所述的采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的方法,其特征在于,所述的采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的方法具体包括下述步骤:

1) 配制空白有机相:将中性磷氧类化合物A和相调节剂B混合后使用稀释剂稀释,控制中性磷氧类化合物在空白有机相中比例为10%~40%;

2) 负载有机相制备:有机相负载四氯化铁络合物和盐酸:将上述空白有机相和包含0.1~1mol/l三氯化铁和0.1~1mol/l盐酸的溶液按照体积比1:1进行混合,振荡后静置分相获得负载铁和酸的负载有机相;

3) 负载有机相转型:将负载有机相与碱金属的氯化物溶液混合,振荡后静置分相,完成负载有机相转型;

4) 萃取段:将转型后的负载有机相与含锂卤水混合,振荡后静置分相,分别测出分相后有机相和水相 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 浓度计算Li/Mg、Li/Na和Li/K的分离系数,可知 $\text{Li}^+$ 转入到有机相中,而 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 转入到水相中。其中卤水中 $\text{Li}^+$ 以 $\text{LiFeCl}_4$ 络合物形式存在;

5) 洗涤段:使用水相与有机相混合,振荡后静置分相,重复多次,将有机相中的 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 转入到水相中。

3. 根据权利要求1所述的采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的方法,其特征在于,所述中性磷氧类化合物A为磷酸三丁脂或磷酸三辛脂的一种或两种。

4. 根据权利要求1所述的采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的方法,其特征在于,所述相调节剂B为本身或萃取盐酸后可提供质子的有机化合物,所述相调节剂B为高碳醇类化合物、胺类化合物中的一种或其组合,其中所述的高碳醇类化合物为C6-C12醇,优选为仲辛醇、异辛醇、正辛醇、正庚醇中的一种或其组合;所述胺类化合物为伯胺 $\text{RNH}_2$ 、仲胺 $\text{R}_2\text{NH}$ 、叔胺 $\text{R}_3\text{N}$ 中的一种或其组合。

5. 根据权利要求1所述的采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的方法,其特征在于,所述中性磷氧类化合物A与相调节剂B在有机相中的总含量在30%至80%之间,其中所述中性磷氧类化合物A与相调节剂B两种萃取剂的相对体积比的范围为1:30至30:1,优选地,所述的中性磷氧类化合物A在萃取剂和稀释剂混合物中的含量为10%~40%。

6. 根据权利要求1所述的采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的方法,其特征在于,所述稀释剂为脂肪烃或芳香烃,优选为磺化煤油。

7. 根据权利要求1所述的采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的方法,其特征在于,所述共萃剂三氯化铁在有机相中的负载量为0.05mol/l至1mol/l。

8. 根据权利要求1所述的采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的方法,其特征在于,其还包括反萃段和有机相再生,其中反萃段包括下述步骤:取萃取锂的有机相,向其中加入1-6mol/l盐酸,振荡10分钟后静置分相, $\text{H}^+$ 以 $\text{HFeCl}_4$ 络合物形式萃入有机相,而有机相中的 $\text{Li}^+$ 反入水相,其中萃区锂的有机相与盐酸的体积比优选为20:1;所述的有机相再生包括下述步骤:取盐酸反萃后的有机相,加入3~6mol/l的氯化镁溶液,振荡10分钟后静置分相,即得

再生有机相,再生有机相可返回进行萃取提锂。

9. 根据权利要求2所述的采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的方法,其特征在于,所述的反萃体系包括10%~40%磷酸三丁酯、0%~30%伯胺N1923、0%~30%仲辛醇,30%~80%磺化煤油。

## 一种采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及化工技术领域,尤其涉及一种采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的方法。

### 背景技术

[0002] 锂具有各种优异性能,被称为“二十一世纪的能源金属”、“工业味精”、“明天的宇航合金”,战略地位显著。盐湖卤水是锂的重要资源,我国具有丰富的盐湖卤水锂资源,其储量居世界前列。现在国外已生产的卤水提锂都仅限于含镁浓度较低的卤水,镁锂比值小于6:1,而对于如我国柴达木盆地盐湖含有高浓度镁、低浓度锂的所谓“高镁锂比”卤水中分离提取锂,是公认的世界性技术难题。

[0003] 溶剂萃取技术是从溶液中分离提取各种金属的有效技术,在低浓度目标金属的提取方面应用广泛,具有分离效率高、工艺和设备简单、操作连续化、易于实现自动控制等优点,研究者对溶剂萃取技术从高镁锂比盐湖卤水中提取分离锂进行了大量的研究,提出了若干萃取体系及工艺,其中以 $\text{FeCl}_3$ 作共萃剂,磷酸三丁酯作萃取剂的体系最为接近工业应用。1987年中国科学院青海盐湖研究所申请的中国发明专利87103431提出了用 $\text{FeCl}_3$ 做共萃剂,单一萃取剂磷酸三丁酯的煤油溶液萃取锂的体系和工艺,该技术进行了大柴旦盐湖卤水中提取锂的半工业试验。但是,该体系中高浓度磷酸三丁酯存在对萃取设备腐蚀性强、有机相水溶损失大、在酸性介质中易发生降解等不足,难以大规模工业应用。2012年中国科学院青海盐湖研究所申请的中国发明专利201210055323.1提出了用碱金属氯化物、碱土金属氯化物或其混合物取代中国发明专利87103431萃取工艺中的全酸全碱转相,以减少酸碱费用并降低对设备的腐蚀,2012年中国科学院青海盐湖研究所申请的中国发明专利201210164150.7提出了用酰胺类和中性磷氧类化合物的混合物为萃取剂的萃取体系,该萃取体系相比单一萃取剂磷酸三丁酯能降低对设备的腐蚀,文献“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”(时东等,盐湖研究,2013,21(2):52-57)详细报道了新型酰胺类萃取剂N523与中性磷氧类萃取剂TBP的混合物为萃取剂的萃取体系,采用“20%N523-30%TBP-50%磺化煤油”的新萃取体系,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,针对锂浓度约2g/l、镁锂比约55:1的青海某盐湖提钾后老卤,该萃取体系经8级全流程萃取后,锂萃取率可达96%以上,萃取分相快,无三相及乳化现象。该萃取体系有机相的转相再生过程为盐酸反萃后的空负载有机相与定量的氢氧化钠摇匀后中和有机相中的酸,再与萃余液接触将进入水相的铁萃入有机相,使 $\text{HFeCl}_4$ 转化为 $\text{NaFeCl}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{FeCl}_4)_2$ ,使萃取剂恢复萃取锂的能力完成转相过程,转相过程中必须精确控制加入碱的量,加碱量太低,会严重影响再生有机相锂的萃取能力,加碱量太高,负载有机相中过量的碱不能被卤水中的酸完全中和,会严重影响分相效果,对工业生产的控制水平提出了很高的要求。整体来看,现有盐湖卤水萃取提锂方法依然存在工艺流程复杂、萃取试剂价格高、萃取设备防腐要求高而投资大、整体生产成本低。

## 发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有技术的不足,提供一种能降低对设备的腐蚀性且工艺流程简单可控,易于工程实现的从盐湖卤水中提取锂的方法。

[0005] 本发明提供一种采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的方法,其采用共萃剂 $\text{FeCl}_3$ 、萃取剂和稀释剂进行锂的萃取,所述萃取剂为中性磷氧类化合物A和相调节剂B的混合物,所述相调节剂B为萃取反应过程中可与中性磷氧类化合物A发生质子化反应的有机化合物,所述萃取剂萃锂后的萃合物组成为 $x\text{LiFeCl}_4 \cdot y\text{HCl} \cdot a\text{A} \cdot b\text{B}$ ,萃取剂萃锂后经反萃—再生过程可返回萃取提锂。

[0006] 所述的采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的方法具体包括下述步骤:

[0007] 1) 配制空白有机相:将中性磷氧类化合物A和相调节剂B混合后使用稀释剂稀释,控制中性磷氧类化合物在空白有机相中比例为10%~40%;

[0008] 2) 负载有机相制备:有机相负载四氯化铁络合物和盐酸:将上述空白有机相和包含0.1~1mol/l三氯化铁和0.1~1mol/l盐酸的溶液按照体积比1:1进行混合,振荡后静置分相获得负载铁和酸的负载有机相;

[0009] 3) 负载有机相转型:将负载有机相与碱金属的氯化物溶液混合,振荡后静置分相,完成负载有机相转型;

[0010] 4) 萃取段:将转型后的负载有机相与含锂卤水混合,振荡后静置分相,分别测出分相后有机相和水相 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 浓度计算 $\text{Li}/\text{Mg}$ 、 $\text{Li}/\text{Na}$ 和 $\text{Li}/\text{K}$ 的分离系数,可知 $\text{Li}^+$ 转入到有机相中,而 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 转入到水相中。其中卤水中 $\text{Li}^+$ 以 $\text{LiFeCl}_4$ 络合物形式存在;

[0011] 5) 洗涤段:使用水相与有机相混合,振荡后静置分相,重复多次,将有机相中的 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 转入到水相中;

[0012] 所述的采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的方法还可以包括反萃段和有机相再生,其中反萃段包括下述步骤:取萃取锂的有机相,向其中加入1~6mol/l盐酸,振荡10分钟后静置分相, $\text{H}^+$ 以 $\text{HFeCl}_4$ 络合物形式萃入有机相,而有机相中的 $\text{Li}^+$ 反入水相,其中萃区锂的有机相与盐酸的体积比优选为20:1。

[0013] 所述的有机相再生包括下述步骤:取盐酸反萃后的有机相,加入3~6mol/l的氯化镁溶液,振荡10分钟后静置分相,即得再生有机相,再生有机相可返回进行萃取提锂。

[0014] 上述采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的方法中,所述的所述中性磷氧类化合物A为磷酸三丁酯TBP、磷酸三辛酯TOP的一种或两种。所述相调节剂B为本身或萃取盐酸后可提供质子的有机化合物,优选地,所述相调节剂B为高碳醇类化合物、胺类化合物中的一种或其组合。更优选地,所述高碳醇类化合物为C6-C12醇,更优选地所述的高碳醇类化合物为仲辛醇、异辛醇、正辛醇、正庚醇一种或多种。所述胺类化合物为伯胺 $\text{RNH}_2$ 、仲胺 $\text{R}_2\text{NH}$ 、叔胺 $\text{R}_3\text{N}$ 中的一种或多种。

[0015] 上述采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的方法中,所述中性磷氧类化合物A与相调节剂B在萃取剂和稀释剂混合物中的含量(体积百分数V%)在30%至80%之间,其中所述的中性磷氧类化合物A在萃取剂和稀释剂混合物中的含量为10%~40%。

[0016] 其中,所述中性磷氧类化合物A与相调节剂B两种萃取剂的相对体积比的范围为1:30至30:1。

[0017] 其中,所述稀释剂为脂肪烃或芳香烃。优选地,所述稀释剂为磺化煤油。

[0018] 上述采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的方法,其还包括所述反萃过程,其中反萃过程中使用1~6mol/l的盐酸反萃。

[0019] 所述再生过程为用碱或碱土金属氯化物盐溶液洗涤盐酸反萃后有机,使 $\text{HFeCl}_4$ 转化为 $\text{NaFeCl}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{FeCl}_4)_2$ 等,使萃取剂恢复萃取锂的能力。相较于现有技术,本发明的取得了如下预料不到的技术效果:

[0020] 1) 通过向萃取体系中引入可与中性磷氧类化合物A发生质子化反应的相调节剂B,可显著改善中性磷氧类化合物萃取四氯化铁络合物在磺化煤油稀释剂中的分相效果,分相速度快,萃取体系萃取一定量的盐酸后具备一定范围的酸度自调节能力,有利于控制萃取全流程中铁的水解,循环过程流畅。

[0021] 2) 本发明提出的萃取体系进一步优化了萃取—反萃—再生的萃取提锂工艺流程,降低了中性磷氧类化合物的用量,有机相再生过程中使用碱或碱土金属氯化物盐溶液而不需要使用碱,从而使得现有萃取工艺中中性磷氧类化合物的腐蚀性、水中溶解度及化学降解作用得以显著缓解,同时全流程不使用碱,减少了萃取工艺费用并降低对设备的腐蚀。本发明方法对设备要求低、所用有机化合物价廉易得、适于工业应用。

## 附图说明

[0022] 图1是本发明实施例采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的流程示意图。

## 具体实施方式

[0023] 以下通过具体而非限定的实施例对本发明加以详述,以使本发明的优点和特征能更易于被本领域技术人员理解。

[0024] 图1是本发明实施例采用萃取法从盐湖卤水中提取锂的流程示意图。由图1可以看出,所述的提取锂的流程包括:配制空白有机相—有机相负载四氯化铁络合物和盐酸—有机相转型—萃取得萃取段—萃取段洗涤,所述的

[0025] 以下实施例均采用如图1所示的工艺。

[0026] 表1某高镁锂比盐湖卤水的组成

[0027]

成分	$\text{Li}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{B}_2\text{O}_3$
含量(g/l)	0.5~5	80~130	0~3	0~3	$\geq 200$	0~3

[0028] 实施例1

[0029] 中性磷氧类化合物A选用磷酸三丁酯TBP,相调节剂B选用胺类化合物三异辛胺N235和高碳醇类化合物仲辛醇,稀释剂选用磺化煤油组成萃取剂,磷酸三丁酯TBP在萃取剂中占体积比10%~40%。

[0030] 将1份萃取剂与1份三氯化铁浓度0.1~3mol/l的0.1~6mol/l盐酸溶液振荡10分钟后静置分相,获得负载铁和酸的负载有机相;将1份上述负载有机相与4份3~6mol/l氯化钙溶液振荡10分钟后静置分相,完成负载有机相转型;将1份上述转型后的负载有机相与1份表1所示成分的某盐湖含锂卤水( $\text{Mg}/\text{Li}=100:1$ 质量比)振荡10分钟进行萃取,振荡结束后静置分相,分别测出分相后有机相和水相 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 浓度,由此计算出锂的萃取率

为78.56%， $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 分配比分别为3.265、0.0085、0.0837、0.0425， $\text{Li}/\text{Mg}$ 、 $\text{Li}/\text{Na}$ 和 $\text{Li}/\text{K}$ 的分离系数分别是384.1、39.0、76.8。

#### [0031] 实施例2

[0032] 中性磷氧类化合物A选用磷酸三辛酯TOP，相调节剂B选用胺类化合物伯胺N1923和高碳醇类化合物正庚醇，稀释剂选用磺化煤油组成萃取剂，磷酸三辛酯TOP在萃取剂中占体积比10%~40%。

[0033] 将1份萃取剂与1份三氯化铁浓度0.1~1mol/l、盐酸浓度0.1~1mol/l的饱和氯化镁溶液振荡10分钟后静置分相，获得负载铁和酸的负载有机相；将1份上述负载有机相与6份3~6mol/l氯化镁溶液振荡10分钟后静置分相，完成负载有机相转型；将2份上述转型后的负载有机相与1份表1所示成分的某盐湖含锂卤水 ( $\text{Mg}/\text{Li}=50:1$ 质量比) 振荡10分钟进行萃取，振荡结束后静置分相，分别测出分相后有机相和水相 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 浓度，由此计算出锂的萃取率为90.45%， $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 分配比分别为4.536、0.0096、0.0987、0.0479， $\text{Li}/\text{Mg}$ 、 $\text{Li}/\text{Na}$ 和 $\text{Li}/\text{K}$ 的分离系数分别是472.5、45.96、94.7。

#### [0034] 实施例3

[0035] 中性磷氧类化合物A选用磷酸三丁酯TBP，相调节剂B选用胺类化合物伯胺N1923和高碳醇类化合物仲辛醇，稀释剂选用磺化煤油组成萃取剂，磷酸三丁酯TBP在萃取剂中占体积比10%~40%。

[0036] 将1份萃取剂与1份三氯化铁浓度0.1~1mol/l、盐酸浓度0.1~1mol/l的饱和氯化镁溶液振荡10分钟后静置分相，获得负载铁和酸的负载有机相；将1份上述负载有机相与6份3~6mol/l氯化镁溶液振荡10分钟后静置分相，完成负载有机相转型；将2份上述转型后的负载有机相与1份表1所示成分的某盐湖含锂卤水 ( $\text{Mg}/\text{Li}=50:1$ 质量比) 进行三级逆流萃取，平衡后负载有机相 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 浓度(g/l) 分别是1.287、0.203、0.075、0.008；将30份上述萃锂有机相与1份氯化锂浓度0.1~3mol/l、盐酸浓度0.1~3mol/l的水溶液进行洗涤，洗涤后平衡后负载有机相 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 浓度(g/l) 分别是1.178、0.002、0.018、0.002。

#### [0037] 实施例4

[0038] 中性磷氧类化合物A选用磷酸三丁酯TBP，相调节剂B选用胺类化合物伯胺N1923和高碳醇类化合物仲辛醇，稀释剂选用磺化煤油组成萃取剂，磷酸三丁酯TBP在萃取剂中占体积比10%~40%。

[0039] 适合工业应用的萃取体系，不仅要求对目标离子具有良好的萃取性能和选择性，而且要有良好的反萃性能、有机相易于再生且长久循环稳定，为此列举“10%~40%TBP-0%~30%伯胺N1923-0%~30%仲辛醇-30%~80%磺化煤油”萃取体系“萃取—反萃—再生”从盐湖卤水提锂的实例。

[0040] 有机相萃取提锂操作同实施例3，经萃取提锂后，有机相Li浓度为1.287g/l，萃余水相Fe浓度 $\leq 1\text{mg}/\text{l}$ ；取20份萃锂的有机相，加入1份6mol/l盐酸(相比O/A=20)，振荡10分钟进行反萃，振荡结束后静置分相，分别测得分相后有机相 $\text{Li}^+$ 浓度为0.034g/l，水相 $\text{Li}^+$ 浓度为25.12g/l，锂的反萃率为97.6%，反萃水相Fe浓度 $\leq 30\text{mg}/\text{l}$ ；取1份盐酸反萃后的有机相，加入6份3~6mol/l的氯化镁溶液，振荡10分钟进行有机相再生，振荡结束后静置分相，测得水相Fe浓度 $\leq 1\text{mg}/\text{l}$ ，再生后的有机相返回萃取提锂，经萃取提锂后，有机相Li浓度

为1.284g/l。

[0041] 由反萃和有机相再生循环数据可见,“10%~40%TBP-10%~30%仲辛醇-30%~80%磺化煤油”萃取体系反萃率高,有机相再生容易,再生后有机相萃取容量基本不衰减,采用大相比反萃后获得的富锂反萃液锂浓度高,有利于采用常规方法获得氯化锂或碳酸锂产品。



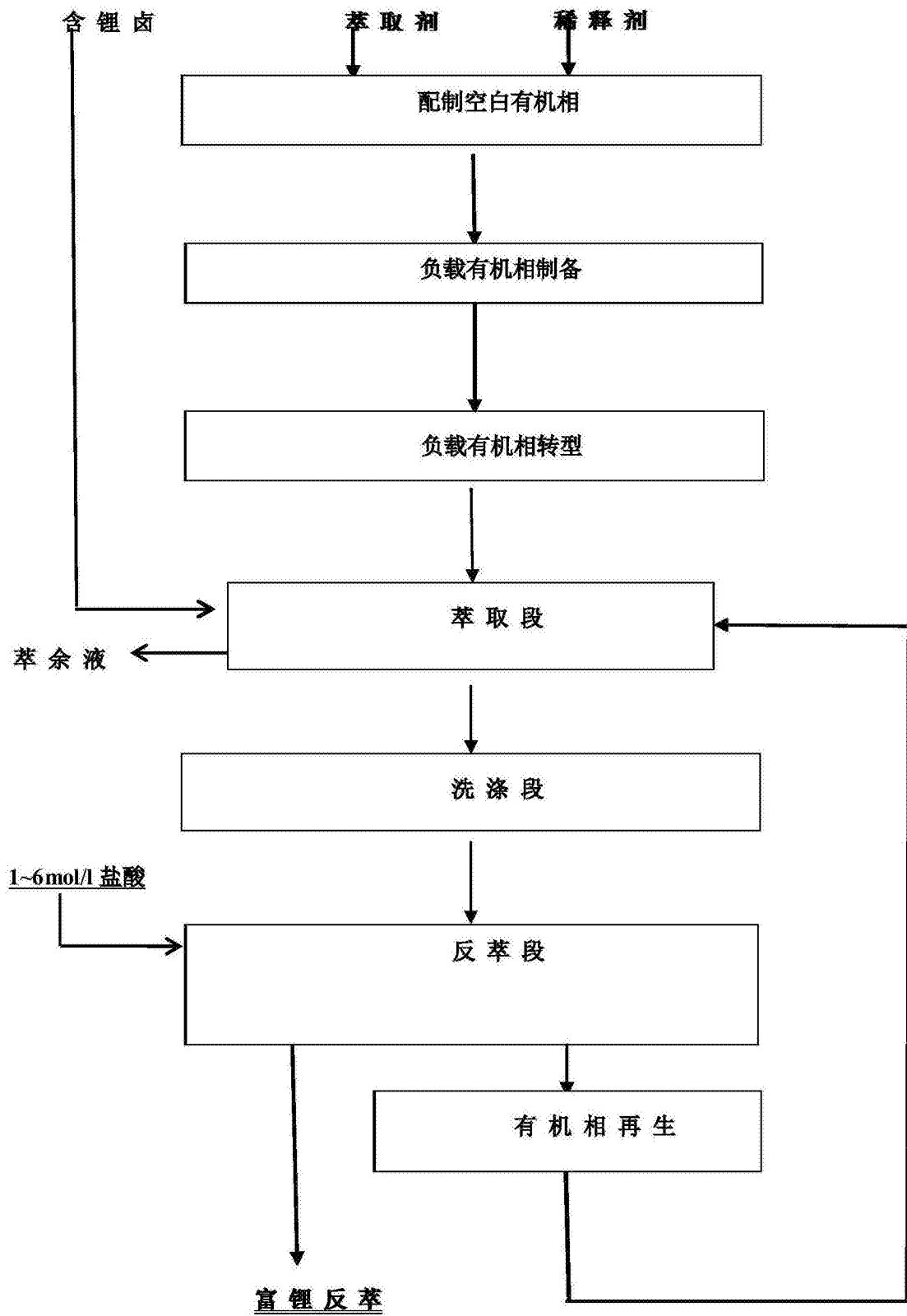


图1