

锂低硅铝比沸石交换母液中锂离子的回收 I ——萃取工艺研究

孙继红, 王丽娟, 黄承

(北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京 100124)

摘要: 以磷酸三丁酯(TBP)和200[#]溶剂油的混合溶液为萃取剂,在协萃剂FeCl₃的作用下,对Li-LSX分子筛交换后母液中的Li⁺(0.04 mol/L)进行了回收考察,系统研究了萃取时间、油水相比、酸度、温度、萃取剂浓度以及铁锂比和MgCl₂浓度等因素对萃取过程的影响规律。结果表明,TBP对Li⁺有很好的萃取效果,萃取率可达到85%以上。最佳萃取条件为: $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Li}^{+})$ 为4, $c(\text{MgCl}_2)$ 为3~4 mol/L,TBP体积分数为40%~60%,温度为室温,萃取时间为10~15 min,pH值为2~3、油水相比为1:1。

关键词: 锂离子; 磷酸三丁酯; 萃取; Li-LSX分子筛

中图分类号: O 647

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2010)09-1258-05

自从Baksh等^[1]发现Li-X沸石对氮气的吸附容量比Na-X沸石高出50%以来,人们一直致力于研发性能优良的富氧分子筛^[2-3]。近年来,低硅铝比(LSX)沸石的出现^[4],使得Li-LSX沸石比普通Li-X沸石具有更大的氮气吸附容量和更好的氮氧分离效果,因此它在空分制氧工业和变压吸附领域中具有很好的应用前景^[5-6]。

但是在LSX沸石的锂交换过程中,锂离子利用率很低,浪费现象非常严重^[7]。尽管人们提出许多方法或改进工艺来降低成本,但这些手段均导致Li-LSX沸石的性能下降^[7]。最近孙继红等提出液相交换与高温固相交换相结合的方式,虽然有利于提高LSX沸石的Li⁺交换度^[8-10],但Li⁺仍有一定的浪费,使得制备成本较高,这些因素极大地制约着Li-LSX沸石的规模化工业生产。因此,研究Li⁺的回收问题具有非常重要的现实意义。

目前,从溶液中回收Li⁺的方法主要有沉淀法、煅烧浸取法、溶剂萃取法以及离子交换法和盐析法等技术^[11],其中溶剂萃取法是当前国内外研究比较热门的提锂技术,这种方法主要针对浓度较低的Li⁺回收^[12-13]。因此,本文采用磷酸三丁酯(TBP)和200[#]溶剂油的混合溶液作为萃取剂,在协萃剂FeCl₃的作用下,对Li-LSX分子筛交换后母液中的Li⁺(0.04 mol/L)进行了回收考察,并系统研究了萃取时间、油水相比、酸度、温度、萃取剂浓度以及铁锂比和MgCl₂浓度等各种工艺参数对萃取过程的影响规律。

1 实验部分

1.1 实验药品

TBP(分析纯) 200[#]溶剂油(工业品) MgCl₂·6H₂O(分析纯) FeCl₃·6H₂O(分析纯) NaCl(分析纯), LiCl·H₂O(分析纯) 盐酸(分析纯)。

收稿日期: 2008-12-03。

基金项目: 国家“八六三”计划资助项目(2009AA05Z437)。

作者简介: 孙继红(1966—),男,山西孟县人,教授。

1.2 分析仪器

电感耦合等离子发射光谱仪(ICP):由美国PE公司生产的Optima 2000DV,波长范围为160~900 nm,分辨率 ≤ 0.003 nm,精密度 $\leq 0.5\%$ 。

1.3 实验方法

移取一定量的水相和油相于分液漏斗中,室温下振荡,随后静置分相一段时间。量取萃余水相体积,用ICP测定原始水相和萃余水相中 Li^+ 的浓度。

1.4 萃取率的计算公式

$$E = \frac{c_0 V_0 - c_1 V_1}{c_0 V_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 E 为萃取率; c_0 为原始水相中 Li^+ 的浓度; V_0 为原始水相体积; c_1 为萃余水相中 Li^+ 的浓度; V_1 为萃余水相体积。

2 结果与讨论

2.1 萃取时间对萃取率的影响

萃取时间对萃取率的影响见图1,从图1可见,随着萃取振荡时间的延长,萃取率先增加后降低,在10~15 min有一个最高峰,此时萃取已达到平衡,如果再延长萃取时间,由于各离子在油水相中的重新分配,会导致萃取率有较小幅度的降低。

2.2 相比对萃取率的影响

相比对萃取率的影响见图2,由图2可知,在相比从0.5~2.5的变化过程中,萃取率的变化不是很大,说明相比对萃取率的影响较小。大约在相比为1.0左右时出现萃取率的高峰点,当相比大于1时,由于溶液中其他离子的竞争及萃取平衡的移动,萃取率有所下降。

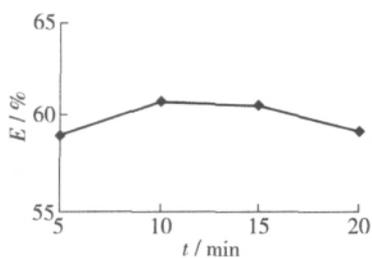


图1 萃取时间对萃取率的影响

Fig. 1 Effect of contact time on extraction rate

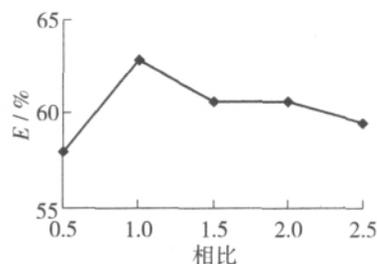


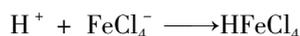
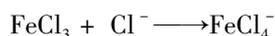
图2 相比对萃取率的影响

Fig. 2 Effect of phase ratio on extraction rate

2.3 pH 值对萃取率的影响

pH 值对萃取率的影响见图3,由图3可知,随着pH值的升高,萃取率先迅速增大,在2左右出现一个拐点,然后基本保持不变。

pH 值对萃取过程的影响基于反应^[14]:



如果 pH 值太低,即 H^+ 浓度太高,就会对 Li^+ 形成强烈的竞争,使得 Li^+ 的萃取率下降;但是如果 pH 值太高,会导致溶液中 Fe^{3+} 和高浓度 Mg^{2+} 的水解,产生沉淀,影响萃取效果^[14-15]. 所以本实验最佳的 pH 值选定为 2~3.

2.4 温度对萃取率的影响

从图 4 可以看出,在室温条件下,萃取过程能很好地进行,而过高或者过低的温度都使萃取率有所下降. 本萃取反应为放热反应^[15],理论上来说,温度越低,萃取率越高,但温度太低,分子热运动不够剧烈,不利于萃取的进行.

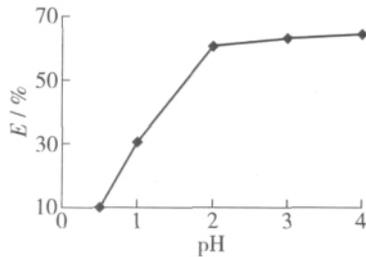


图 3 pH 值对萃取率的影响

Fig. 3 Effect of pH value on extraction rate

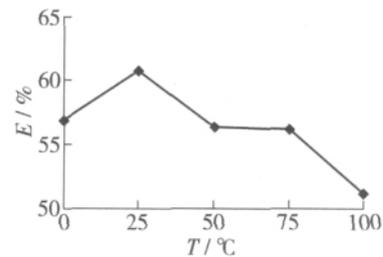


图 4 温度对萃取率的影响

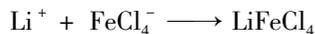
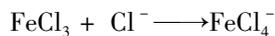
Fig. 4 Effect of temperature on extraction rate

2.5 TBP 质量分数对萃取率的影响

在 TBP + 200# 溶剂油萃取体系中,真正起到萃取作用的是 TBP,由于它与水的密度比较接近,因此需要加入密度较低的 200# 溶剂油做稀释剂^[14]. 从图 5 可以看出,随着 TBP 质量分数的增加,萃取率先逐步上升,当 TBP 质量分数为 40%~60% 时,萃取率较高,达到 65%,继续增加 TBP 的质量分数,萃取率反而有所下降. 这是因为 TBP 的黏度较大,密度与水接近,如果所占体积分数过大,其稀释作用不好^[14],不利于油水相之间的均匀分散和快速分相,致使萃取反应不够充分,制约萃取率的提高.

2.6 铁锂比对萃取率的影响

$FeCl_3$ 在萃取体系中起着协萃剂的作用,其原理为^[14]:



从图 6 可以看出,显然不加 $FeCl_3$ 时,萃取效率很低,只有大约 7%;随着铁锂浓度比的增加,萃取率迅速上升,当铁锂浓度比达到 4 时,这种趋势变得缓慢,萃取率逐渐稳定在 85% 左右.

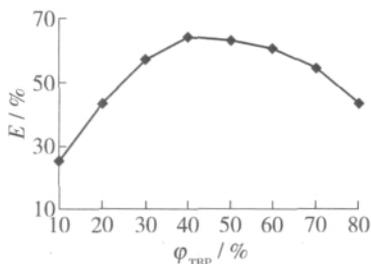


图 5 TBP 质量分数对萃取率的影响

Fig. 5 Effect of TBP concentration on extraction rate

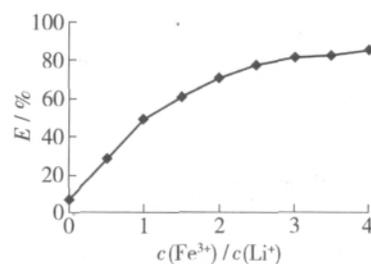


图 6 铁锂浓度比对萃取率的影响

Fig. 6 Effect of $c(Fe^{3+}) / c(Li^+)$ on extraction rate

2.7 MgCl₂ 浓度对萃取率的影响

在萃取过程中需要大量的 Cl⁻, 以促进 LiFeCl₄ 的形成. 所以从图 7 可以看出, 随着 MgCl₂ 浓度的增加, 萃取率逐渐升高, 但是当 MgCl₂ 浓度达到 4 mol/L 时, 如果继续增加其浓度, 萃取率反而会下降. 这是因为 Mg²⁺ 对 Li⁺ 存在竞争^[15], 另外, 过高的 MgCl₂ 浓度会导致溶液黏度升高, 使得油水两相的混合与分相受到影响.

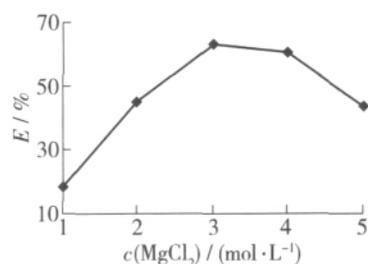


图 7 MgCl₂ 浓度对萃取率的影响

Fig. 7 Effect of concentration of MgCl₂ on extraction rate

3 结论

本文采用 TBP + 200# 溶剂油萃取体系, 对 Li-LSX 沸石交换母液中的 Li⁺ (0.04 mol/L) 进行萃取回收. 发现铁锂浓度比、MgCl₂ 浓度、pH 值等因素都对萃取率有重要影响, 实验结果表明萃取最佳条件为: c(Fe³⁺) / c(Li⁺) = 4, c(MgCl₂) 为 3~4 mol/L, TBP 体积分数 40~60%, 温度为室温、萃取时间 10~15 min, pH 值 2~3, 油水相比为 1:1. 在上述条件下, 该体系的 Li⁺ 萃取率可达 85%, 具备工业化应用前景.

参考文献:

- [1] BAKSH M S A, KIKKINIDES E S, YANG R T. Lithium type X zeolite as a superior sorbent for air separation [J]. Separation Science and Technology, 1992, 27(3): 277-294.
- [2] CHAO C C, SHERMAN J D, MULLHAUPT J T, et al. Mixed ion-exchanged zeolite and process for the use thereof in gas separations. US5174979 [P]. 1992-12-29.
- [3] REGE S U, YANG R T. Limits for air separation by adsorption with LiX zeolite [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1997, 36(12): 5358-5365.
- [4] KIRNER J F. Nitrogen adsorption with highly Li exchanged X-zeolites with low Si/Al ratio. US5268023 [P]. 1993-12-07.
- [5] 宋伟杰, 张永春, 张健. 变压吸附空分富氧吸附剂进展 [J]. 低温与特气, 2001, 19(1): 1-4.
SONG Wei-jie, ZHANG Yong-chun, ZHANG Jian. Progress of air separation adsorbents in pressure swing adsorption [J]. Low Temperature and Specialty Gases, 2001, 19(1): 1-4. (in Chinese)
- [6] YOSHIDA S, HIRANO S, NAKANO M. Nitrogen and oxygen adsorption properties of ion-exchanged LSX zeolite [J]. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 2004, 30(4): 461-467.
- [7] MOREAU S, LABASQUE J, ROUGE D. Adsorbent having heterogeneous exchange factor and PSA process employing such an adsorbent. US6053966 [P]. 2000-04-25.
- [8] 孙继红, 刘宗昉. 一种制备锂型低硅铝 X 型沸石分子筛的离子交换方法. CN101125664A [P]. 2008-02-20.
- [9] 刘宗昉, 刘海燕, 曾懿, 等. 钠型低硅铝 X 型分子筛的锂离子交换性能研究 I. 交换工艺研究 [J]. 石油学报: 石油加工, 2008, 24(增刊): 44-46.
LIU Zong-fang, LIU Hai-yan, ZENG Yi, et al. Studies on the Li⁺ ion-exchange properties of Na-LSX molecular sieves I. investigation of preparation parameters [J]. Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section, 2008, 24(Supp.): 44-46. (in Chinese)
- [10] 刘宗昉, 刘海燕, 曾懿, 等. 钠型低硅铝 X 型分子筛的锂离子交换性能研究 II. 结构性能表征 [J]. 石油学报: 石油加工, 2008, 24(增刊): 47-50.
LIU Zong-fang, LIU Hai-yan, ZENG Yi, et al. Studies on the Li⁺ ion-exchange properties of Na-LSX molecular sieves II. structure characterization of Li-LSX molecular sieves [J]. Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section, 2008, 24(Supp.): 47-50. (in Chinese)
- [11] 张荣国, 杨顺林, 郭丽萍, 等. 盐湖卤水提锂的研究进展 [J]. 无机盐工业, 2005, 37(3): 1-4.
ZHANG Rong-guo, YANG Shun-lin, GUO Li-ping, et al. Research progress of extraction of lithium from salt lake brine [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2005, 37(3): 1-4. (in Chinese)

- [12] 袁群. 锂的溶剂萃取[J]. 有机化学, 1979 (1): 90-118.
YUAN Qun. Solvent extraction of lithium[J]. Organic Chemistry, 1979 (1): 90-118. (in Chinese)
- [13] 张金才, 王敏, 戴静. 卤水提锂的萃取体系概述[J]. 盐湖研究, 2005, 13(1): 42-48.
ZHANG Jin-cai, WANG Min, DAI Jing. Summarization of the lithium extraction system[J]. Journal of Salt Lake Research, 2005, 13(1): 42-48. (in Chinese)
- [14] 朱慎林, 朴香兰, 缙泽明. 中性磷类萃取剂从卤水中萃取锂的研究[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2000, 40(10): 47-50.
ZHU Shen-lin, PIAO Xiang-lan, GOU Ze-ming. Extraction of lithium from brine with neutral organophosphorous solvents [J]. Journal of Tsinghua University: Science and Technology, 2000, 40(10): 47-50. (in Chinese)
- [15] 孙锡良, 陈白珍, 徐徽, 等. 从盐湖卤水中萃取锂[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2007, 38(2): 262-266.
SUN Xi-liang, CHEN Bai-zhen, XU Hui, et al. Extraction of lithium from bittern [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2007, 38(2): 262-266. (in Chinese)

Recovery of Lithium Ion From Exchanged Mother Liquids of Li-LSX Zeolite-Part 1: Research on the Extraction Process

SUN Ji-hong, WANG Li-juan, HUANG Cheng

(College of Energy and Environmental Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: In order to recover Lithium ion from exchanged mother liquids of Li-LSX zeolite, an extraction method of lithium ion by use of tri-*n*-butyl phosphate (TPB) with 200# gasoline as mixed solvent was investigated in the presence of ferric chloride as cooperation agent. Effects of procedure parameters, such as contact time, phase ratio, hydrochloric acid acidity, temperature, concentration of extractant, the ratio of $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Li}^+)$ and concentration of MgCl_2 , on the extraction technology were analyzed in details. The results show that TBP solvent is a very suitable extractant to lithium ion and the extraction rate can reach up to 85%. The optimal extraction conditions at room temperature are found as the following: $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Li}^+)$ ratio is around 4; concentration of MgCl_2 solution is 3 ~ 4 mol/L. TBP volume fraction is 40 ~ 60%. Contact time is during the period of 10 ~ 15 min. pH value is around 2 ~ 3. And phase ratio is about 1:1.

Key words: lithium ion; tri-*n*-butyl phosphate; extraction; Li-LSX zeolite

(责任编辑 苗艳玲)