文章编号:1674-2869(2025)01-0010-04

从含硅高钠含锂废水中萃取提锂的研究

张钰丰,覃远航*
武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学),新型反应器与绿色化工技术湖北省重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430205

摘 要:从含锂废水回收锂可减少锂资源的浪费和环境污染。针对锂交换分子筛生产工艺中产生的含硅高钠含锂废水,开展了基于萃取法提锂的研究。以三正辛基氧膦(TOPO)-磺化煤油-苯甲酰三氟丙酮(HBTA)体系为萃取剂,从含锂废水中选择性提锂,考察了油水比、反萃剂的组成等对提锂效果的影响。研究发现首次萃取率可达97.8%;利用盐酸作为反萃剂从萃取相中脱除Li^+时,Li^+的脱除率最高达到20.2%;采用胶体凝聚法进行除硅,除硅率达到92.3%,Li^+的质量浓度升高至1 411 mg·L^{-1};对除硅后的溶液进行萃取,油水体积比为1∶1时,油相中Li^+的质量浓度为1 340 mg·L^{-1},Na^+的质量浓度为1 481 mg·L^{-1},通过2次盐酸酸洗,最终可得到1 190 mg·L^{-1}的Li^+溶液。

关键词:含锂废水;萃取法;萃取率;除硅
中图分类号:TF804.2 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202404028

Extraction of lithium from silicon-and-sodium-rich lithium-containing wastewater

ZHANG Yufeng, *QIN Yuanhang**
School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory of Green Chemical Engineering Process of Ministry of Education (Wuhan Institute of Technology), Hubei key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology (Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430205, China

Abstract: Recovering lithium from lithium-containing wastewater reduces the waste of lithium resources and environmental pollution. This study focuses on lithium extraction from high-sodium, silicon-containing lithium wastewater generated during the production of lithium exchange molecular sieves. Using the tri-n-octylphosphine oxide (TOPO) sulfonated kerosene 3-benzoyl-1, 1, 1-trifluoroacetone (HBTA) system as the extractant, the effects of oil-to-water ratio, composition of the stripping agent, and other factors on lithium extraction performance were explored. It was found that the initial extraction efficiency could reach 97.8%; when hydrochloric acid was used as the stripping agent, the removal rate of Li^+ from the extraction phase could reach a maximum of 20.2%. Silicon was removed by the colloidal coagulation method, achieving a silicon removal rate of 92.3% and the mass concentration of Li^+ increasing to 1 411 mg·L^{-1}. When the solution after silicon removal was extracted and the oil water volume ratio was 1∶1, the mass concentration of Li^+ in the oil phase was 1 340 mg·L^{-1}, and the mass concentration of Na^+ was 1 481 mg·L^{-1}. Finally, a Li^+ solution with a concentration of 1 190 mg·L^{-1} could be obtained through two rounds of hydrochloric acid pickling.

Keywords: lithium-containing wastewater; extraction method; extraction efficiency; silicon removal

收稿日期:2024-04-18
基金项目:国家自然科学基金(21306144)
作者简介:张钰丰,硕士研究生。 Email:331226869@qq.com
***通信作者**:覃远航,博士,教授。 Email:qyhsir@qq.com
引文格式:张钰丰,覃远航. 从含硅高钠含锂废水中萃取提锂的研究[J]. 武汉工程大学学报,2025,47(1):10-13,20.

锂是重要的碱土金属元素[1]。锂矿资源可分为卤水资源、硬岩型资源和黏土型资源。除锂矿资源外，工业生产过程中产生的废水也含有大量锂资源。通过回收含锂废水中的锂可减少锂资源的浪费和环境污染。为了将锂从含锂卤水中分离出来，Zhang等[2]研究了用苯甲酰三氟丙酮（3-benzoyl-1，1，1-trifluoroacetone，HBTA）-三正辛基氧化膦（trioctylphosphine oxide，TOPO）协同萃取法从高浓度Na/Li比的含锂卤水进行锂回收，再通过洗涤将萃取剂中的Li^+反萃回盐酸溶液，最后用碱溶液再生萃取剂，能以高效率完成循环。Zhou等[3-5]详细研究了萃取剂用量、油水相比、Fe/Cl浓度比及pH值对Li和Na萃取的影响，实现了从酸性且Mg/Li浓度比高的溶液中选择性提锂，单级萃取率达到94.8%，也详细研究了反萃时盐酸浓度对反萃的影响。Sun等[6]通过调节钛基离子筛双表面活性提高锂吸附量，工艺简单、环境友好、对盐水适应性强，对高浓度Mg/Li比的含锂卤水分离Li效果明显，但是对高浓度Na/Li比的含锂卤水分离效果欠佳。Zhao等[7]通过电渗析法选择性提取Li^+，富集后再沉淀进行锂回收。Shin等[8]针对碱性高浓度Na/Li比的含锂液，利用磷酸钠将Li^+以磷酸锂的形式分离，并对工艺优化，可以得到较纯的磷酸锂产品。

通过对比各体系在不同溶液环境中提锂的特性，采用更适合从高Na/Li比的碱性含锂废液中选择性提锂的HBTA-磺化煤油-TOPO萃取体系，研究其在含硅的锂溶液中的萃取效率；因Si对萃取过程的影响，提出一种除硅方案，除硅后进行Li的萃取；通过改变洗涤液油水比等参数，研究盐酸酸洗或钙镁溶液反萃对Li^+回收的影响。

1　实验部分

1.1　原　料

本实验所用含锂废水是由Li交换的沸石分子筛工艺排出的废水，组成见表1，阴离子为SiO_3^{2-}和SO_4^{2-}。

表1　实验用工业含锂废水成分

Tab. 1　Composition of the lithium-containing wastewater for experiments　　mg·L^{-1}

元素	Li	Na	Si	K	Ca	Mg
质量浓度	1 060	22 127	1 641	2 549	4	6

1.2　萃取实验方案与检测方法

萃取实验方案：称量0.6 mol HBTA和0.6 mol TOPO溶于煤油中，配制成6 mol·L^{-1}、100 mL溶液做油相（O），取100 mL含锂废水（pH=10.1）作为水相（A），将两相加入锥形瓶中，置于25 ℃的摇床，于200 r/min振荡10 min后倒入分液漏斗，待混合溶液静置20 min使其自然分层，用分液漏斗分离水相和油相，取下层水相（萃余相）5 mL留样。

取萃取后油相重复上述实验，直至萃余液中的Li^+浓度不再减少，记为第n次实验结束，萃取剂达到饱和。

检测方法：取少量萃余液用针头过滤器过滤0.5 mL，加水稀释至25 mL后，用电感耦合等离子体发射光谱测定Li、Si元素的浓度，计算油相中Li的浓度。

1.2　酸洗反萃方案

分别取饱和萃取相20 mL，将其与不同体积、不同浓度的盐酸加入同一锥形瓶中，控制其油水比分别为V_O∶V_A=1∶1和10∶1，置于25 ℃的摇床，200 r/min振荡30 min后倒入分液漏斗中，待混合溶液静置20 min使其自然分层，用分液漏斗分离水相和油相，取下层水溶液5 mL留样进行元素含量测试（同上）。

1.3　凝胶法除硅方案

取300 mL原液加入500 mL烧杯中，向原液中滴加盐酸至不同pH值后静置，可观察到溶液由无色透明缓慢变为白色溶液；静置1 h后，将溶液加热至40、45、50 ℃，白色溶液逐渐变为白色悬浊液，在反应0.5 h后将得到的固液混合物进行抽滤分离，对分离的液体进行元素含量测试（同上）。

2　结果与讨论

2.1　TOPO-磺化煤油-HBTA体系萃取效率

从碱性溶液中提取锂时，协同试剂是必不可少的，从TOPO、甲基磷酸二异丙酯（disopropyl methanephosphonate，DIMP）、磷酸三丁酯（tributyl phosphate，TBP）等中性给体中选择萃取率最高的TOPO作为协同萃取的试剂，TOPO具有烷基的中性膦增效剂，比具有烷氧基的中性膦具有更好的增效效果。最终形成络合物中TOPO、HBTA和Li^+物质的量比为1∶1∶1[9]。n次循环萃取结果如表2所示。

如表2所示，因为在油相中萃取剂物质的量浓度远大于水相溶液中Li^+物质的量浓度，所以使用同一批萃取剂进行多次重复萃取，探索萃取效率的极限。萃取在第3次时基本达到饱和，萃取相中的Li^+质量浓度由0 mg·L^{-1}增长到2 189 mg·L^{-1}，同时有大量固体在油相和水相中间生成，将固体过

表2 萃取后水相和油相中元素质量浓度及现象

Tab. 2 The mass concentration and phenomenon of elements in water phase and oil phase after extraction

步骤	质量浓度 / (mg·L^{-1})			沉淀情况
	Li_A	Li_O	Si_A	
原含锂液	1 060	—	1 512	—
第一次	26	1 034	526	大量
第二次	181	1 913	936	少量
第三次	804	2 168	1 404	微量
第四次	1 017	2 211	1 420	微量
第五次	1 031	2 240	1 426	微量

滤干燥后呈碎玻璃状。再经过2次相同方式重复萃取后，油相中的Li^+质量浓度也仅升高至2 240 mg·L^{-1}，且每一次都有部分沉淀产生，萃取效率由第1次的97.8%，降到第3次的24.1%，最后降至第5次的2.7%，体系基本失去萃取能力，但是在经过第5次萃取之后萃取剂对Li^+萃取的利用率仅有54.1%。

在第1次萃取中，TOPO-磺化煤油-HBTA体系表现了极为出色的萃取能力，有97.8%的萃取效率，展现了此体系在碱性和高Na/Li比的环境下有优异的提锂性能，即使面对复杂的离子环境和可能的干扰因素，也能保持出色的分离和提纯能力。随着重复萃取次数的增加，体系的萃取能力逐渐减弱，萃取剂的利用率仅有54.1%，同时相伴的是SiO_3^{2-}浓度的降低。鉴于此体系对SiO_3^{2-}无萃取能力，不会有SiO_3^{2-}进入油相，并且有碎玻璃状的固体生成，故SiO_3^{2-}以沉淀的形式从溶液中分离，同时SiO_3^{2-}导致萃取剂的利用率不理想。

2.2 萃取相与盐酸的油水比对酸洗效率的影响

酸洗能够有效地将被萃取的Li^+从有机相转移回水相中，实现目标组分的分离[9-10]，还有机会提高目标组分浓度[11]，并且可以将酸洗后的油相回收再生，进行重复利用，即循环萃取降低生产成本。采用不同体积的盐酸作为洗涤液进行酸洗，将Li^+从萃取相中提取出来，从而实现其纯化。为了富集Li^+的浓度，采用1 mol·L^{-1}的盐酸作为洗涤剂研究油水比对酸洗的影响。酸洗结果如表3所示。

表3 酸洗后水相元素质量浓度

Tab. 3 Element mass concentration after stripping of Li^+ by HCl

油水比 $V_{(O)}:V_{(A)}$	质量浓度 / (mg·L^{-1})			
	Li	Ca	Mg	Si
10	2 005	55	73	22
1	452	8	1	3

虽然用油水比V_O/V_A=10的盐酸酸洗可以达到对含Li^+溶液浓缩的效果，但是仅有质量分数9.1%的Li^+被盐酸从油相中洗涤进水相，有质量分数90%以上的Li^+无法从油相中脱离，从对Li^+回收和萃取体系再生两方面考虑都不能满足生产需要；增加盐酸的体积减少油水比V_O/V_A至1，不仅不能达到浓缩的效果，同时洗涤效率也仅有20.2%，也不能满足需求，即使用盐酸酸洗不能满足回收Li^+的需求，会损失大量Li^+。

为查明萃取过程中生成的大量沉淀的原因，通过对比实验，将TOPO和HBTA分别溶于两组磺化煤油中与含锂废水混合，溶液与HBTA煤油溶液接触时立刻变浑浊，将固体过滤后放入烘箱70 ℃干燥8 h后形成玻璃状固体，猜测与杂质Si有关，故考虑对溶液先进行除硅处理。

2.3 不同温度和pH值对胶体凝聚法除硅影响

胶体凝聚法利用SiO_3^{2-}在不同pH值下可形成胶体的规律，核心是通过改变pH值的方式使硅酸形成胶体，通过加热聚沉的方式达到减少硅杂质浓度的目的，同时Na^+和Li^+都能缩短凝胶时间，提升凝胶强度[12]。

图1所示凝聚法除杂，盐酸用量为调节目标pH值理论用量，pH实际误差不超过±0.2。首先以Li^+的含量为第1优先级，在pH = 6.85、7.16、7.75且温度40 ℃时，Li^+会因H_2SiO_3吸附而损失，Li^+质量浓度最低仅有911 mg·L^{-1}，因溶剂体积会减少，在pH<7.80除杂时，Li^+浓度具有随机性，不能满足需要，则选择pH>7.80；同理可知，在pH>9.00时，Li^+也有损失的可能性；当pH =8.60时，各温度下Li^+含量基本相同，其趋于稳定且无损失，同时Li^+的浓度与除杂前相比提高40%以上，成功对Li^+进行富集，Li^+质量浓度能达到1 411 mg·L^{-1}。在优先满足Li回收率的基础上，由图1(b)明显看出，反应温度为50 ℃时的除硅的效率大部分高于40 ℃和45 ℃，且除硅稳定，即设定为反应温度为50 ℃时除SiO_3^{2-}的效果最佳，Si元素质量浓度仅剩119 mg·L^{-1}，反应结束后溶液pH = 9.56。

实验表明，通过控制pH值和聚沉温度，可以有效地去除富锂液中质量分数92.3%的SiO_3^{2-}，且有极高的Li^+回收率，Li^+质量浓度能达到1 411 mg·L^{-1}。

2.4 不同油水比对除硅溶液萃取效率的影响

对除硅后的溶液进行萃取，如图2所示，0.3 mol·L^{-1}的HBTA和0.3 mol·L^{-1}的TOPO溶于煤油作为油相，不同的油水比进行萃取对原溶液中剩余Si元素浓度基本无影响，剩余Li^+浓度随着

油水比的减少而增加，在油水比为1∶1时，Li^+萃取效率能达到94.2%，更符合生产需求和条件。通过计算，此时油相中Li^+质量浓度为1 340 mg·L^{-1}，Na^+质量浓度为1 481 mg·L^{-1}。

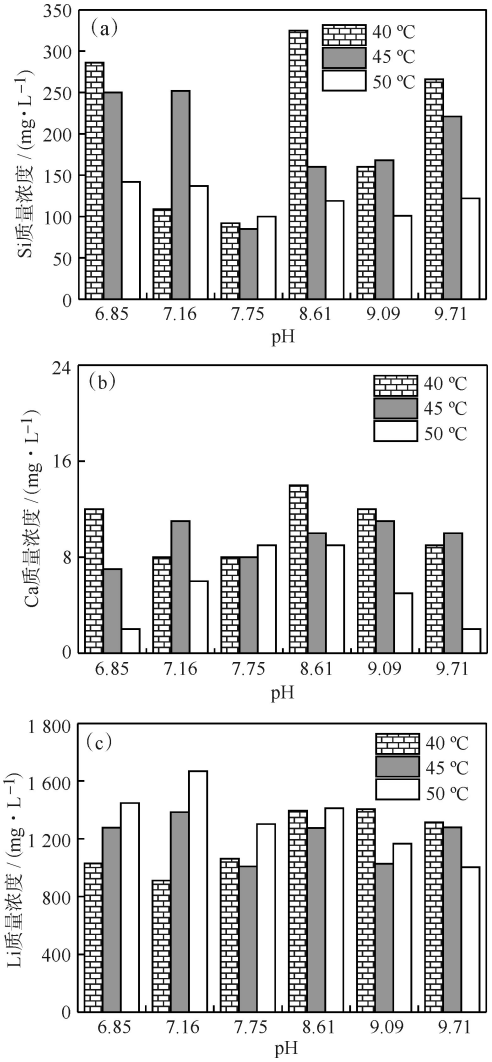

图1　含锂废水调至不同pH值、温度除硅后(a)Si元素质量浓度，(b)Ca^{2+}质量浓度，(c)Li^+质量浓度

Fig. 1　The mass concentration of (a) Si element, (b) Ca^{2+}, (c) Li^+ after removal of silicon at different pH and temperature from lithium containing brine

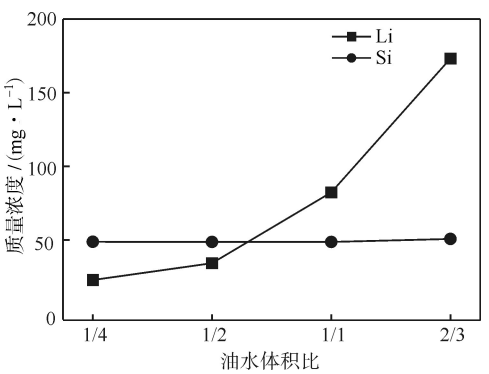

图2　除硅后萃取水相和油相中元素浓度

Fig. 2　Mass concentration of elements in water and oil phases after extractionfollwing removal of silicon

2.5　盐酸酸洗反萃结果

基于β-二酮和有机磷体系的萃取顺序(H^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Li^+ > Na^+ > K^+)，采用盐酸酸洗对Na^+的反萃效率高于Li^+，则对萃取后油相进行两步酸洗，先用1 mol·L^{-1}盐酸对油相进行洗涤，后用6 mol·L^{-1}盐酸洗涤可得到高纯度的LiCl溶液[9]。洗涤结果如表4所示。

表4　两次洗涤后水相元素质量浓度

Tab. 4　Element mass concentration after stripping of Li^+ and Na^+ by HCl　　mg·L^{-1}

酸洗次数	质量浓度	
	Li	Na
1	128	1 362
2	1 190	93

通过使用低浓度盐酸对萃取后油相洗涤，有机相中夹带的Na^+可以脱除92%，同时损失9.5%的Li^+，再利用高浓度盐酸洗涤，可得到1 190 mg·L^{-1}的Li^+溶液，仅有少量的Na^+被同时从油相中反萃，可以达到对含锂废水进行提纯目的。

3　结　论

在使用高浓度萃取剂对含硅锂废水萃取的过程中，Li^+萃取效率最高可达97.8%，但是萃取剂的利用率最终仅有54.1%，其中原因可能是萃取剂中HBTA会导致SiO^{2-}_3沉淀，有极大可能损失萃取剂；利用盐酸溶液将Li^+从萃取相中脱除时，Li^+脱除效率最高仅达到20.2%，质量浓度可至2 005 mg·L^{-1}，无法实现提锂或浓缩的目的，只能选择先对溶液进行除硅操作，通过胶体凝聚法除硅，除硅率达到92.3%，Li^+的质量浓度升高至1 411 mg·L^{-1}；对除硅后的溶液进行萃取，油水体积比为1∶1时，可得到油相中Li^+的质量浓度为1 340 mg·L^{-1}，Na的质量浓度为1 481 mg·L^{-1}，通过两次盐酸酸洗，最终可得到Li^+的质量浓度为1 190 mg·L^{-1}的酸性氯化锂溶液，能够满足从含锂废水中提纯Li的效果。

参考文献

[1]　曹倩，沙秋，刘人和，等. 国内外锂产业发展现状和思考[J]. 石油科技论坛，2024，43(1)：94-102.

[2]　ZHANG L C，LI L J，SHI D，et al. Selective extraction of lithium from alkaline brine using HBTA-TOPO synergistic extraction system[J]. Separation and Purification Technology，2017，188：167-173.

（下转第20页）