彭小五,时东,谢绍雷,等.TBP和N523对H_3BO_3、HCl萃取性能对比研究[J].盐湖研究,2024,32(6):56-64.
Peng X W, Shi D, Xie S L, et al.Comparative study on extraction properties of TBP and N523 on H_3BO_3 and HCl[J].Journal of Salt Lake Research, 2024,32(6):56-64.
DOI:10.3724/j.yhyj.2024033
CSTR:32273.14.j.yhyj.2024033

TBP和N523对H_3BO_3、HCl萃取性能对比研究

彭小五[1,2],时 东[1,2*],谢绍雷[1,2],张禹泽[1,2],姬连敏[1,2],李丽娟[1,2]
(1.中国科学院青海盐湖研究所,盐湖资源绿色高值利用重点实验室,青海 西宁 810008;
2.青海省盐湖资源综合利用工程技术中心,青海 西宁 810008)

摘 要:文章以研究较多的从高镁锂比卤水中萃取提锂的中性磷酸酯类锂萃取剂"磷酸三丁酯"(TBP)和酰胺类锂萃取剂二-2-乙基己基乙酰胺(N523)为代表,系统考察了TBP和N523对H_3BO_3和HCl的萃取性能。结果表明:TBP对H_3BO_3的萃取能力远强于N523,TBP与H_3BO_3形成的络合物结构为H_3BO_3·2TBP,$MgCl_2$对TBP和N523萃取H_3BO_3均有明显的盐析效应;N523对HCl的萃取能力强于TBP,$MgCl_2$和LiCl对TBP和N523萃取HCl均具有明显的盐析效应。

关键词:TBP;N523;盐湖卤水;硼酸
中图分类号:TQ131.13 **文献标志码**:A **文章编号**:1008-858X(2024)06-0056-09

锂作为新能源电池的关键配料,被誉为第四次工业革命的"白色石油",是不可或缺的工业原料,中国、美国、日本、欧盟等地区都将锂列为战略性金属,锂资源的开发利用直接关系到国家能源安全与战略需求[1]。我国锂资源主要来源于锂矿石和盐湖锂,盐湖锂资源占总储量的71%,主要集中在青海省柴达木盆地的盐湖区和西藏扎布耶湖等地[2],青海省已探明的盐湖锂资源占全国卤水锂资源的50%以上。然而,青海盐湖卤水中由于镁锂比高(50~2000)的问题导致分离困难。目前,针对我国高镁锂比盐湖卤水已实现工业化的技术包括:吸附法、煅烧浸取法、膜分离法和溶剂萃取法[3]。其中,溶剂萃取法具有锂选择性高、工艺流程简单、淡水耗量少、操作成本低等特点,可以有效地分离碱金属和碱土金属,是一种比较有应用前景的提锂方法。

针对高镁锂比盐湖溶剂萃取法提锂的萃取体系,最为成熟和经典的是TBP-$FeCl_3$-煤油萃取体系,但该体系存在需强酸反萃强碱再生,且易降解、对设备腐蚀严重等问题,为了克服上述缺陷,研究人员对TBP萃取体系进行了优化,研发出了TBP/酰胺类、TBP/酮类、TBP/酯类等萃取体系[4-8],其中常用的酮类萃取剂(MIBK、DIBK)和酯类化合物(EA、BA、DBA)均存在水溶性大、闪点低等问题,限制了其工业应用。近年来,中国科学院上海有机化学所袁承业院士和中国科学院青海盐湖研究所李丽娟研究员团队[9]合作,研发了一系列酰胺类萃取剂,其中优选出了具有较高的锂镁选择性和锂萃取效率的N523-TBP-煤油萃取体系,系统研究了该体系萃取机理及应用于不同盐湖卤水提锂的工艺和放大实验[10,11],并在西台吉乃尔盐湖建成年产500 t氯化锂的中试示范线。

在采用N523-TBP-煤油萃取体系从高镁锂比盐湖老卤中提锂的研究过程中发现:(1)萃取未经除硼处理的卤水时,由于卤水中H_3BO_3含量较高,经过萃取工艺得到的最终富锂溶液中B含量偏高,这样导致利用该富锂溶液制备电池级碳酸锂时硼含量超标;(2)反萃段使用的酸被过度消耗,即未完全用于Li^+和H^+交换,导致酸碱用量提高而增加生产成本。显然N523、TBP对H_3BO_3和HCl均有一定的萃取能力,但是关于TBP、N523等含氧萃取剂萃取H_3BO_3的研究鲜有报道,仅有俄罗斯学者Khoroshilov和Ivanov[12]在研究溶剂萃取法分离硼同位素时提及TBP对H_3BO_3有一定萃取能力,Xiang等[13]在研究

收稿日期:2023-06-25;**修回日期**:2023-11-14
基金项目:青海省自然科学基金青年项目(2019-ZJ-962Q);中国科学院青年创新促进会项目(2021430)
作者简介:彭小五(1991-),男,博士,副研究员,研究方向:盐湖锂、硼等有价元素高效分离的研究。Email:pengxiaowu@isl.ac.cn。
通信作者:时 东(1989-),男,副研究员,主要从事盐湖盐矿资源分离提取的研究。Email:shidong@isl.ac.cn。

TBP-MIBK体系萃取锂过程中水相中的H_3BO_3对Li^+萃取效率的影响时，定性判断含氧萃取剂中的磷氧双键(P=O)或碳氧双键(C=O)能与H_3BO_3(可表示为$B(OH)_3$)中的羟基(-OH)以弱的氢键结合，且P=O比C=O键的结合能力更强。因此，本文重点考察TBP、N523两类含氧锂萃取剂对H_3BO_3和HCl的萃取性能，以期为后续采用这两类锂萃取剂从含硼卤水中萃取提锂的工艺条件优化提供一定的理论指导。

1　实验部分

1.1　实验试剂及仪器

实验使用的主要试剂：N,N-(二-2-乙基己基甲酰胺)(N523)(工业级，中国科学院上海有机化学研究所)、煤油(工业级)；磷酸三丁酯(TBP)、硼酸、氯化锂、氯化镁、盐酸、氢氧化钠等均为分析纯试剂，生产厂家为国药集团化学试剂有限公司。实验用水为去离子水。

实验使用的主要仪器：iCAP 7400 ICP-OES电感耦合等离子体光谱仪；日本Taitec公司SR-2DW型振荡器；北京普析通用仪器有限责任公司A3原子吸收光谱仪(AAS)；德国Brand移液枪；梅特勒托利多pH计；德国Sartorius分析天平；Nexus傅立叶红外光谱仪(FT-IR)；上海禾工科学仪器有限公司AFK-1B卡尔费休水分测定仪器等。

1.2　实验和分析方法

将萃取剂与稀释剂按一定浓度或体积比混合组成有机相，在去离子水中添加一定量的硼酸、氯化锂、氯化镁、盐酸等试剂来配制不同浓度的溶液。按一定相比(R=O/A，有机相体积比水相体积)将两相物料加入分液漏斗中，在振荡器上振荡10 min，静置分相，通过测定萃取前后水相中硼酸和HCl的浓度，可用差减法计算出负载有机相中的硼和HCl浓度，从而可计算出被萃物质的萃取率和分配比。

萃取率E(%)采用以下公式计算[14]。

$$E = \frac{n_a - n_o}{n_a} \times 100\% \quad (1)$$

分配比D为被萃取物质在有机相(O)中的总浓度与在水相(A)中的总浓度之比，表示如下。

$$D = \frac{[M]_O}{[M]_A} \quad (2)$$

式中，M为被萃取的物质；下标O和A分别代表有机相和水相。

主要元素的分析检测方法：水相中微量元素的测定采用原子吸收光谱仪(AAS)或ICP-AES测定卤水中的Li、Na、K、Ca、Mg、B等元素；对于常量元素分别采用汞量法滴定氯离子，甘露醇法滴定硼，常量H^+浓度采用酸碱中和滴定法测定，EDTA滴定法测镁[15,16]。

2　结果与讨论

2.1　TBP萃取H_3BO_3萃取性能研究

分别以不同浓度TBP为萃取剂，磺化煤油为稀释剂，在相比1/1条件下萃取不同浓度的H_3BO_3溶液，结果如图1所示。由图1(a)可以看出，在同一TBP浓度条件下，当料液H_3BO_3低于0.1 mol/L时，其

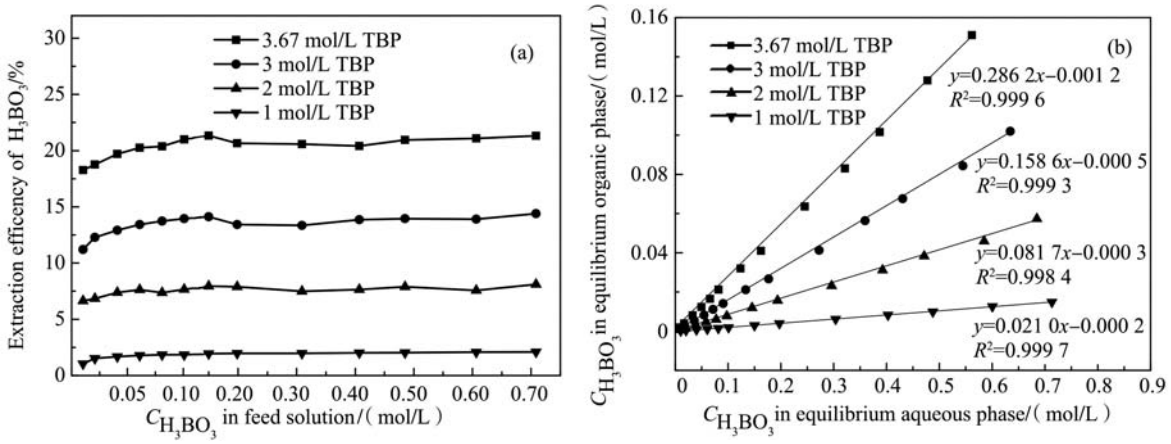


图1　不同浓度TBP对H_3BO_3的萃取性能：(a) 萃取率，(b) 两相中H_3BO_3浓度

Fig. 1　Extraction efficiency of TBP with different concentration on H_3BO_3: (a) extraction efficiency, (b) concentration of H_3BO_3 in aqueous and organic phases

萃取率均随料液浓度升高而略微上升，而后基本保持不变。在不同料液 H_3BO_3 浓度条件下，H_3BO_3 萃取率均随 TBP 浓度升高而显著提升。图 1(b)中给出了不同浓度 TBP 萃取不同浓度 H_3BO_3 后水相与有机相中 H_3BO_3 的浓度关系，平衡两相 H_3BO_3 浓度有很好的线性关系，拟合的直线斜率代表 H_3BO_3 在两相中的分配比 $D_{H_3BO_3}$，即当 TBP 浓度一定时 H_3BO_3 分配比恒定，分配比随 TBP 浓度升高而升高。

采用双对数曲线斜率法确定萃合比是萃取化学研究中常用方法[17-19]，若 TBP 萃取 H_3BO_3 的萃合比为 n，则萃取反应可用式(3)表示。

$$H_3BO_{3(aqu)} + n\text{TBP}_{(org)} \leftrightharpoons H_3BO_3 \cdot n\text{TBP}_{(org)} \quad (3)$$

该萃取反应的表观平衡常数 K_{ex} 可表示为式(4)。

$$K_{ex} = \frac{\left[H_3BO_3 \cdot n\text{TBP}\right]_{org}}{\left[H_3BO_3\right]_{aqu} \times \left[\text{TBP}\right]^n_{org}} \quad (4)$$

H_3BO_3 分配比可用式(2.3)表示。

$$D_{H_3BO_3} = \frac{\left[H_3BO_3 \cdot n\text{TBP}\right]_{org}}{\left[H_3BO_3\right]_{aqu}} \quad (5)$$

将式(5)带入式(4)中，可得式(6)。

$$K_{ex} = \frac{D_{H_3BO_3}}{\left[\text{TBP}\right]^n_{org}} \quad (6)$$

对式(6)取对数，可得式(7)。

$$\lg D_{H_3BO_3} = n \times \lg\left[\text{TBP}\right]_{(org)} + \lg K_{ex} \quad (7)$$

用 TBP 浓度与其对应的 $D_{H_3BO_3}$ 做双对数曲线，并进行线性拟合，所得直线斜率即为萃合比 n 值，直线截距则为平衡常数的对数值($\lg K_{ex}$)。需要指出的是，这种通过实验方法求萃合比的斜率法在使用时必须满足两个近似：(1)水相料液中待萃取离子或元素的浓度近似等于活度，即只有料液浓度极稀时能满足此近似；(2)萃取平衡后有机相中游离萃取剂浓度近似等于萃取前萃取剂浓度，因萃取后有机相中萃取剂浓度无法直接测定，只有当料液浓度极稀且萃取率低时才能满足此假设[19]。

近似认为料液 H_3BO_3 浓度≤0.04 mol/L 时活度等于浓度，用萃取剂 TBP 的浓度对数值与对应的分配比 D 对数值做图，如图 2(图中 A=0.05、1，仅用以分开三条线)。图中拟合的直线斜率可归整为 2，即 TBP 萃取 H_3BO_3 的萃取比为 2，萃取反应可写为式(8)。

$$H_3BO_{3(aqu)} + 2\text{TBP}_{(org)} \leftrightharpoons H_3BO_3 \cdot 2\text{TBP}_{(org)} \quad (8)$$

由拟合直线的截距可计算出，当料液 H_3BO_3 浓度≤0.04 mol/L 时，TBP 萃取 H_3BO_3 反应的平衡常数 K_{ex} 约为 0.015 L^2/mol^2。

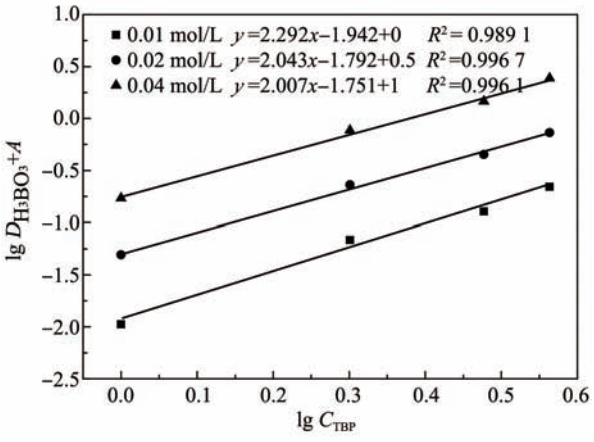


图 2 TBP 浓度与 H_3BO_3 分配比的双对数曲线

Fig. 2 Logarithmic curves between TBP concentration and H_3BO_3 distribution ratio

为进一步探明 TBP 与 H_3BO_3 的络合形式，我们对纯 TBP 萃取不同浓度 H_3BO_3 后有机相的红外光谱进行了测试，结果如图 3 所示。TBP 分子中 P=O 键的伸缩振动特征吸收峰在 1 280 cm^{-1} 处，P-O-C 键的反对称伸缩振动特征吸收峰在 1 028 cm^{-1} 处[20]，TBP 萃取 H_3BO_3 后这两个特征峰均未发生明显位移，说明萃取过程中 H_3BO_3 分子并未与 TBP 分子直接键合。结合上述实验结果，料液 H_3BO_3 改变时萃取率为定值，TBP 萃取 H_3BO_3 的过程很可能是物理萃取过程，H_3BO_3 分子中的羟基(-OH)与 TBP 分子 P=O 键上 O 原子以氢键结合，每一分子 H_3BO_3 结合两分子 TBP。

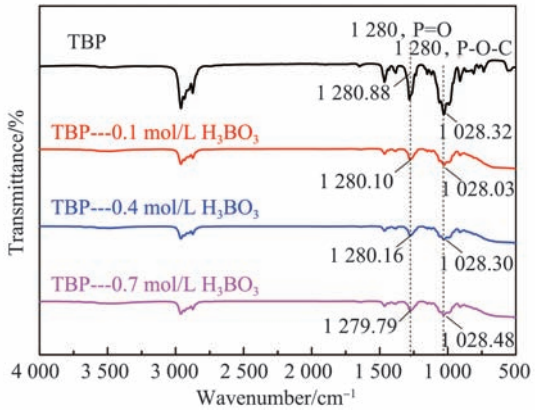


图 3 TBP 萃取不同浓度 H_3BO_3 后有机相红外光谱

Fig. 3 The FT-IR spectra of the organic phase that TBP extracted different concentration of H_3BO_3

2.2　N523 萃取 H3BO3 萃取性能研究

同样，分别以 3.0、2.0 mol/L N523 为萃取剂，在相比 1/1 条件下萃取不同浓度的 H_3BO_3 溶液，结果如图 4 所示。在同一 N523 浓度，不同 H_3BO_3 浓度条件下，H_3BO_3 萃取率基本恒定；在不同料液 H_3BO_3 浓度条件下 N523 浓度升高 H_3BO_3 的萃取率升高。与 TBP 萃取 H_3BO_3 结果类似，即当 N523 浓度一定时 H_3BO_3 分配比恒定，分配比随 N523 浓度升高而升高。对比相同浓度条件下 N523 和 TBP 对 H_3BO_3 萃取能力可发现，TBP 对 H_3BO_3 萃取能力远强于 N523。

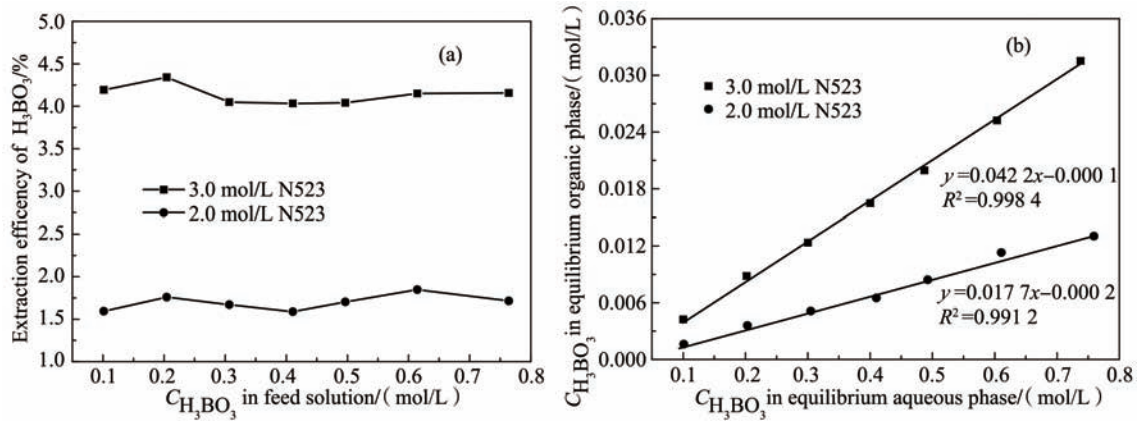


图 4　不同浓度 N523 对 H_3BO_3 的萃取性能：(a) 萃取率，(b) 两相中 H_3BO_3 浓度

Fig. 4　Extraction efficiency of N523 with different concentration on H_3BO_3: (a) extraction efficiency, (b) concentration of H_3BO_3 in aqueous and organic phases

同样，我们对纯 N523 萃取不同浓度 H_3BO_3 后的有机相进行了红外光谱测试，结果如图 5 所示。N523 分子中 C=O 键伸缩振动特征吸收峰在 1 650 cm^{-1} 处[21-23]，N523 萃取 H_3BO_3 后这些特征峰均未发生位移，说明萃取过程中 H_3BO_3 分子并未与 N523 分子形成化学键。与 TBP 萃取 H_3BO_3 的过程类似，N523 萃取 H_3BO_3 的过程很可能是物理萃取过程，H_3BO_3 分子中的羟基(-OH)与 N523 分子 C=O 键上的 O 原子以氢键结合。

2.3 MgCl2 对 TBP 和 N523 萃硼性能影响

青海高镁锂比盐湖卤水中往往存在高浓度的 $MgCl_2$，因此，我们在此分别考察不同浓度的 TBP 和 N523 从含 0.2 mol/L H_3BO_3 和不同浓度的 $MgCl_2$ 的混合溶液中萃取 H_3BO_3 的性能，结果如图 6 所示。从图 6 可以看出，随着料液中 $MgCl_2$ 浓度升高，TBP 和 N523 对 H_3BO_3 的萃取能力都明显提高，在同等萃取剂浓度条件下，TBP 对 H_3BO_3 的萃取能力仍是远高于 N523。

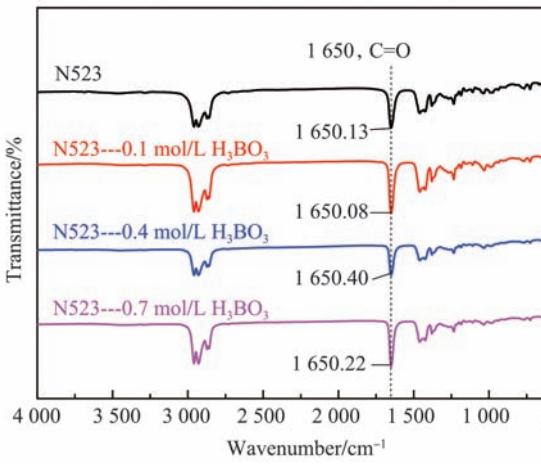


图 5　N523 萃取不同浓度 H_3BO_3 后有机相红外光谱

Fig. 5　The FT-IR spectra of the organic phase that N523 extracted different concentrations of H_3BO_3

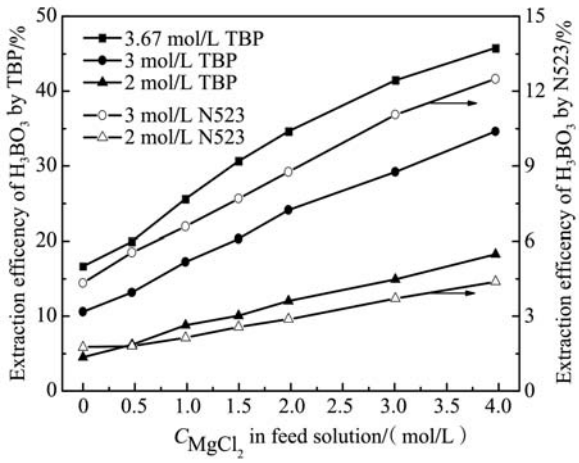


图 6　TBP 和 N523 从不同浓度 $MgCl_2$ 溶液中萃取 H_3BO_3 性能

Fig. 6　Extraction efficiency of TBP and N523 on H_3BO_3 from solutions with different concentrations of $MgCl_2$

从结果可以看出，$MgCl_2$ 对 TBP 和 N523 萃取 H_3BO_3 有明显的盐析效应。蔡水洪等[24]曾提出萃取过程中盐析剂浓度与被萃取元素分配比关系的经验公式，如式(9)所示。

$$D_i = D_0 + K \cdot c_s^{\,n} \quad (9)$$

其中，D_i 为某一盐析剂浓度下被萃取元素的分配比；D_0 为无盐析剂时的分配比；c_s 为盐析剂浓度；K 为与盐析剂种类和萃取体系有关的常数；n 为与盐析剂种类有关的系数；n 的数值大小代表盐析效应强弱。对公式(2.7)取对数可表示为公式(10)。

$$\lg D_i = \lg K + n \cdot \lg c_s \quad (10)$$

以不同盐析剂浓度下的锂分配比的对数值($\lg D_{Li^+}$)对盐析剂浓度对数值($\lg C_{MeClx}$)作图，并进行线性拟合，拟合的直线斜率即为 n 值，如图 7 所示。

从图 7 可以看出，$MgCl_2$ 浓度与 H_3BO_3 分配比的双对数曲线有很好的线性关系，这表明在 TBP 和 N523 萃取 H_3BO_3 过程中，$MgCl_2$ 浓度与 H_3BO_3 分配比之间关系满足上述经验公式，不同浓度 TBP 和 N523 从不同浓度 $MgCl_2$ 溶液中萃取 H_3BO_3 时双对数曲线拟合的斜率 n 值比较接近，表明 $MgCl_2$ 对 TBP 和 N523 萃取 H_3BO_3 的盐析效应相当。以上研究结果证实了 Xiang 等[13]的推断是合理的，即含有 P=O 键双键的 TBP 比含有 C=O 双键的 N523 对 H_3BO_3 的萃取能力更强。

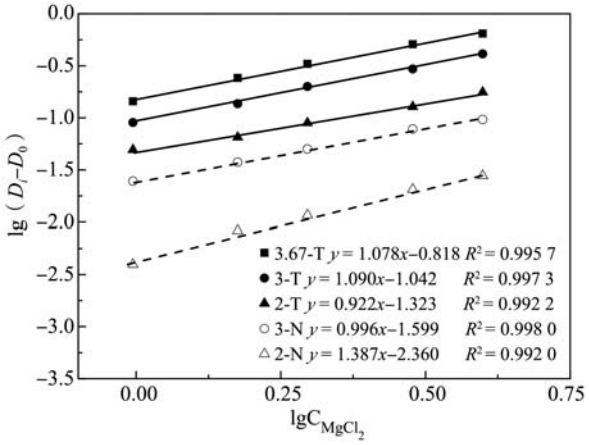


图 7 $MgCl_2$ 浓度与 H_3BO_3 分配比的双对数曲线

Fig. 7 Logarithmic curves between C_{MgCl_2} and $D_{H_3BO_3}$

2.4 TBP 和 N523 萃取 HCl 萃取性能研究

在以 $FeCl_3$ 为共萃取剂从高镁锂比盐湖卤水萃取 Li^+ 工艺过程的反萃工段常常采用 HCl 作为反萃剂以获得高浓度 LiCl 溶液，在研究过程中发现 HCl 被过量消耗，这可能与 TBP 对 HCl 强萃取能力有直接关系。TBP 作为经典的萃取剂被广泛应用于各种萃取领域，因而关于 TBP 对 HCl 的萃取性能很早就引起了研究者们的关注，通过多种手段研究了 TBP-H_2O-HCl 体系的萃取平衡和萃取机理，Hardy[25]的研究结果表明 TBP 对 HCl 有很强的萃取能力，TBP 萃取 HCl 过程中都存在明显的水相体积损失。但 N523 作为近年来新研发的用于高镁锂比盐湖卤水中萃取提锂的萃取剂，其对 HCl 的萃取能力尚不明确，本节将对比分析 TBP 和 N523 对 HCl 的萃取性能。

分别以不同浓度 TBP 和 N523 在相比 1/1 条件下萃取浓度为 1 ~ 12 mol/L 的 HCl 溶液，HCl 的萃取率如图 8 所示。从图中数据可以看出，在相同 TBP、N523 浓度条件下，料液 HCl 浓度升高，HCl 萃取率升高，在相同料液 HCl 浓度条件下，TBP、N523 浓度升高，HCl 萃取率也升高。当 TBP 浓度为 2 mol/L 且料液 HCl 浓度超过 9 mol/L 时，出现第三相(有机相分成两层)。当 TBP 浓度为 1 mol/L 且料液 HCl 浓度超过 8 mol/L 时，出现第三相。当 N523 浓度为 1 mol/L 且料液 HCl 浓度超过 8 mol/L 时也出现了第三相。而在更高 TBP 和 N523 浓度条件下均未出现第三相，可能是因 HCl 与 TBP 或 N523 形成的萃合物在磺化煤油中溶解性差，而在 TBP 或 N523 中溶解度好，当萃取剂浓度较低时萃合物不能在磺化煤油中充分溶解。在同一 TBP 和 N523 浓度条件下，当 HCl 浓度低于 4 mol/L 时 TBP 对 HCl 萃取率略高于 N523，HCl 浓度高于 4 mol/L 时 N523 对 HCl 萃取率要远高于 TBP，3.0 mol/L N523 对 12 mol/L HCl 的萃取率超过了 55%，而 3.0 mol/L TBP 萃取率只有 31%。此外，图 8 中 HCl 萃取率出现负值，是因为萃取时水有损失使溶液体积变小，导致萃取后盐酸浓度增加使得萃取率出现负值。

TBP 和 N523 萃取不同浓度 HCl 后水相体积损失率及负载有机相中水含量如图 9 所示。从图中可以看出，TBP 和 N523 在萃取 HCl 后水相体积是有明显损失的，且 TBP、N523 浓度和料液 HCl 浓度越高，体积损失越大，同等条件下 N523 萃取 HCl 后水相体积损失要大于 TBP，这和 N523 萃取 HCl 能力更强的结论一致。此外，从图中可以看出，N523 负载有机相中水含量的增加趋势与水相体积损失的增长趋势是基本一致的。TBP 负载有机相中的含水量随着料液 HCl 浓度升高呈现先上升后下降的趋势，这是由于 TBP 萃取 HCl 时，HCl 浓度不同其络合的水合数也不同，Asare[26]、Lum[27]等的研究结果表明当 HCl 浓度小于 1 mol/L 时 TBP 对其萃取极弱忽略不计，只有 TBP 与

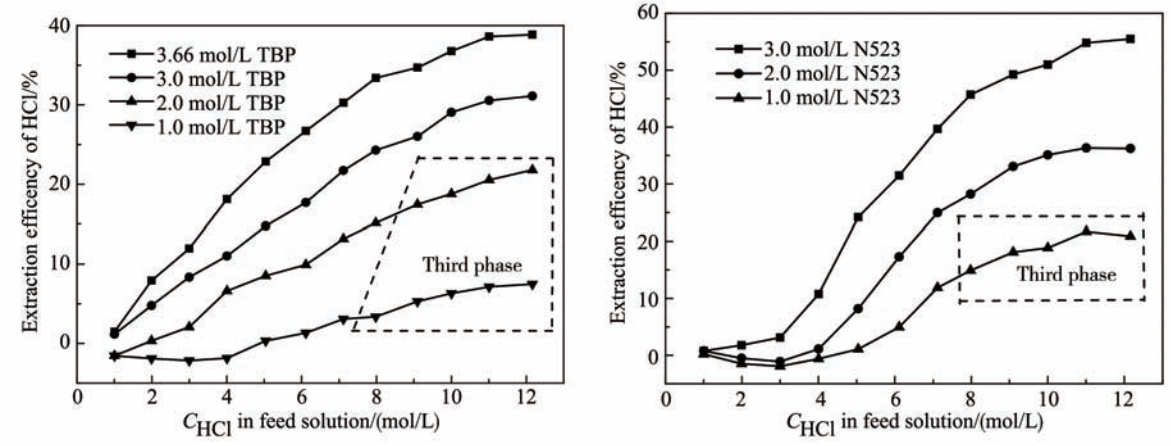


图8　不同浓度TBP和N523对HCl的萃取率

Fig. 8　Extraction efficiency of HCl by TBP and N523 with different concentrations

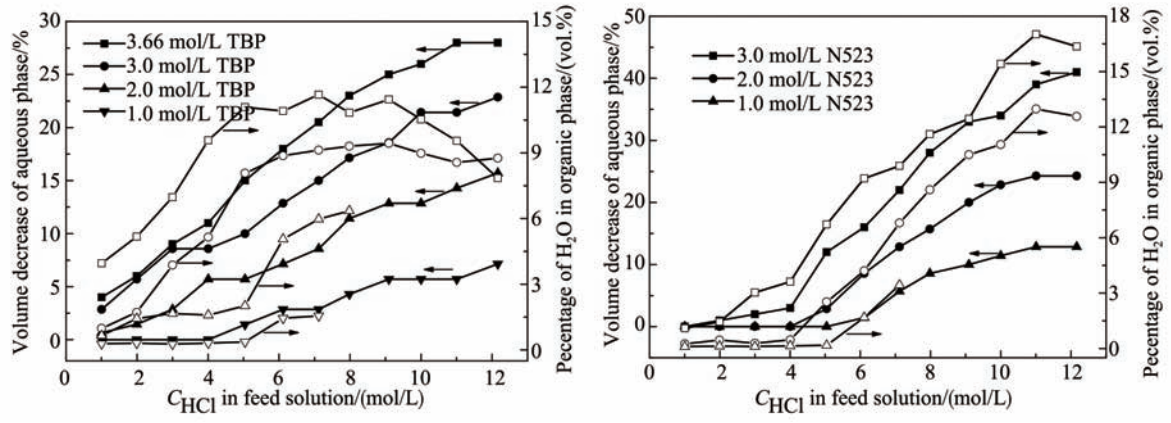


图9　不同浓度TBP和N523萃取HCl时水相体积损失和有机相含水量

Fig. 9　Volume loss of aqueous phase and H_2O content in organic phase when HCl was extracted by TBP and N523 with different concentrations

H_2O的水合作用,结合形式为H_2O·TBP,当HCl浓度为2~8 mol/L时,萃取形式为HCl·$(TBP)_2$·$(H_2O)_6$,当HCl浓度大于8 mol/L时,萃取形式为HCl·TBP·$(H_2O)_3$,所以TBP萃取HCl过程中都存在明显的水相体积损失,且当HCl浓度大于8 mol/L时,TBP萃取HCl的水络合数是下降的,所以负载有机相中的含水量也下降,这与本研究得到的实验结果是吻合的。因此,水相体积的损失可能主要来自两方面,首先,大量的HCl分子被萃取进入有机相,造成水相体积减少;其次,在萃取HCl时还带走了部分与HCl水合的H_2O分子,造成水相体积减少。

图10为用纯TBP和纯N523萃取不同浓度HCl后有机相的红外光谱,前文提到TBP分子中P=O键和P-O-C键特征吸收峰分别在1 280 cm^{-1}和1 028 cm^{-1}处[20],N523分子中C=O键的特征吸收峰在1 650 cm^{-1}处,C-N键的特征吸收峰在1 459和1 423 cm^{-1}处[21-23]。从图中可以看到,在HCl浓度大于8 mol/L时,TBP萃取HCl后P=O键发生了明显位移,从1 280 cm^{-1}处逐渐红移至1 235 cm^{-1}处;当HCl浓度大于6 mol/L时,N523萃取HCl后C=O键发生了明显位移,从1 650 cm^{-1}处逐渐红移至1 634 cm^{-1}处,结合上述实验结果,表明萃取过程中HCl与TBP和N523均形成了稳定的络合物,酸度越大时两种萃取剂更容易萃取HCl,并且N523对TBP的萃HCl能力更强。而随着酸度增加,P-O-C键位移基本不变,而C-N键也发生了明显位移,表明P-O-C键不与HCl络合,而C-N键能够与HCl发生络合,即N523的C=O键和C-N键均能与HCl形成络合物,这也表明在高酸度条件下,N523对TBP的萃HCl能力更强。因此,在采用N523和TBP萃取Li^+工艺的反萃过程中,并不是水相H^+和有机相Li^+ 1∶1的离子交换,萃取剂会萃取部分HCl,不可避免地导致酸的过量消耗,所以应尽量

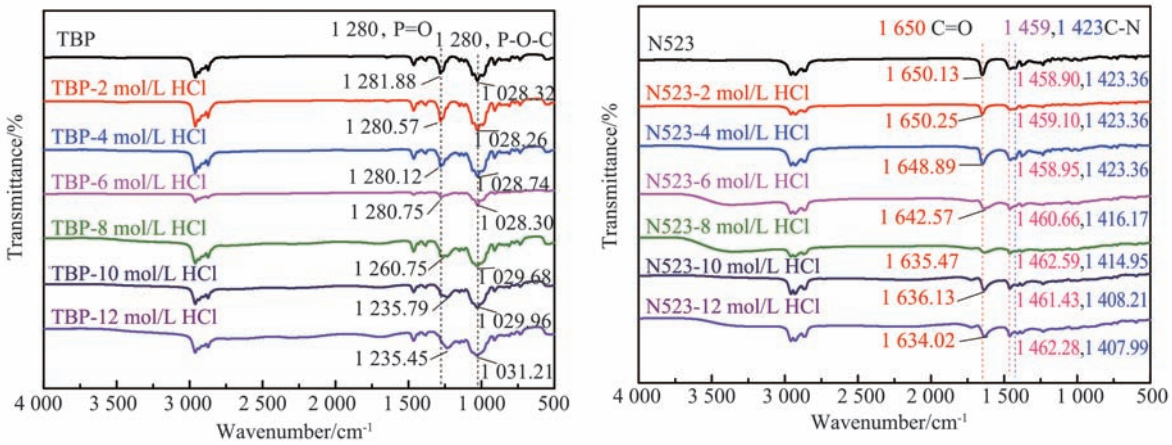


图 10 TBP 和 N523 萃取不同浓度 HCl 后有机相红外光谱

Fig. 10 The FT-IR spectra of the organic phase that TBP and N523 extracted different concentrations of HCl

降低有机相中游离萃取剂分子的含量和反萃段 HCl 的浓度，此外，也应开发出对酸萃取能力低的萃取剂或者无酸反萃的工艺。

2.5 TBP 和 N523 萃取 HCl 的盐析效应研究

TBP 和 N523 对低浓度 HCl 的萃取能力都较弱，但在萃取提锂工艺过程的萃取工段水相料液有高浓度 $MgCl_2$，而反萃工段水相有高浓度 LiCl。在此，我们考察不同浓度 TBP 和 N523 从不同浓度 $MgCl_2$ 和 LiCl 溶液中萃取 1 mol/L HCl 的性能，结果如图 11 所示。从图中结果可以看出，随着 $MgCl_2$ 和 LiCl 浓度升高，TBP 和 N523 对 HCl 的萃取率升高。在同一 TBP 和 N523 浓度条件下从 $MgCl_2$ 溶液中萃取 HCl 时，当 $MgCl_2$ 浓度低于 2.5 mol/L 时，TBP 的萃取能力更强，超过 2.5 mol/L 时，N523 萃取能力更强。从 LiCl 溶液中萃取 HCl 时在浓度为 5 mol/L 前后也有同样规律。用相同浓度 TBP 和 N523 在相同浓度 $MgCl_2$ 和 LiCl 料液中萃取 HCl 时，$MgCl_2$ 溶液中 HCl 的萃取率远高于 LiCl 溶液中的萃取率。

图 12 中给出了不同浓度 TBP 和 N523 从不同浓度 $MgCl_2$ 和 LiCl 溶液中萃取 1 mol/L HCl 时的 $MgCl_2$ 和 LiCl 浓度与 HCl 分配比的双对数曲线，如前文所述，拟合直线的斜率可表示盐析效应强弱。同一浓度 TBP 萃取 HCl 时，$MgCl_2$ 的盐析效应均强于 LiCl，N523 萃取 HCl 时也呈现同样规律，符合徐光宪等[18]总结的析剂盐析效应的一般规律：阳离子价态越高，盐析效应越强。相同浓度 TBP 和 N523 萃取 HCl 时，$MgCl_2$ 和 LiCl 对 N523 的盐析效应均强于 TBP，即料液中盐浓度变化对 N523 萃取 HCl 效率影响更显著。

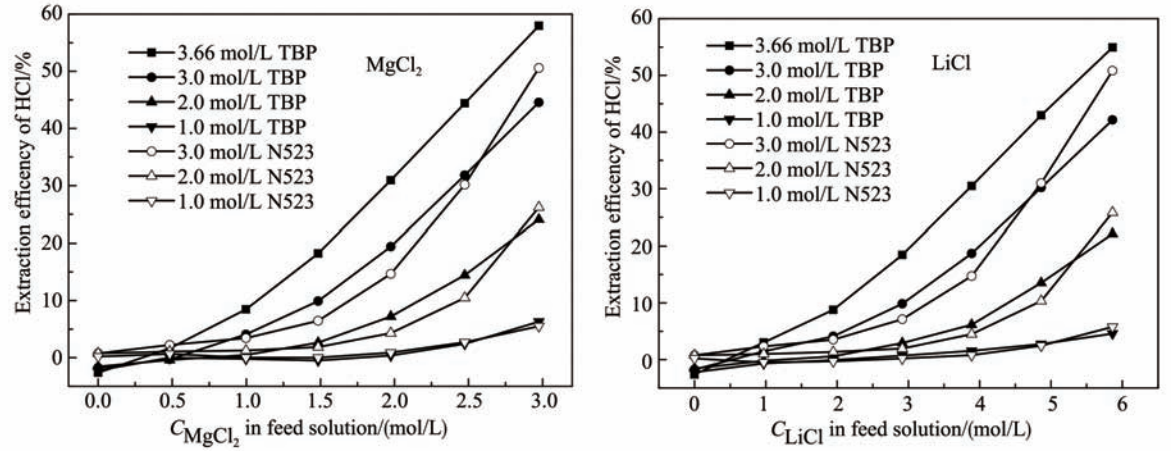


图 11 TBP 和 N523 从不同浓度 $MgCl_2$、LiCl 溶液中萃取 1 mol/L HCl 性能

Fig. 11 The extraction efficiency of TBP and N523 on 1mol/L HCl from $MgCl_2$ and LiCl solutions with different concentrations

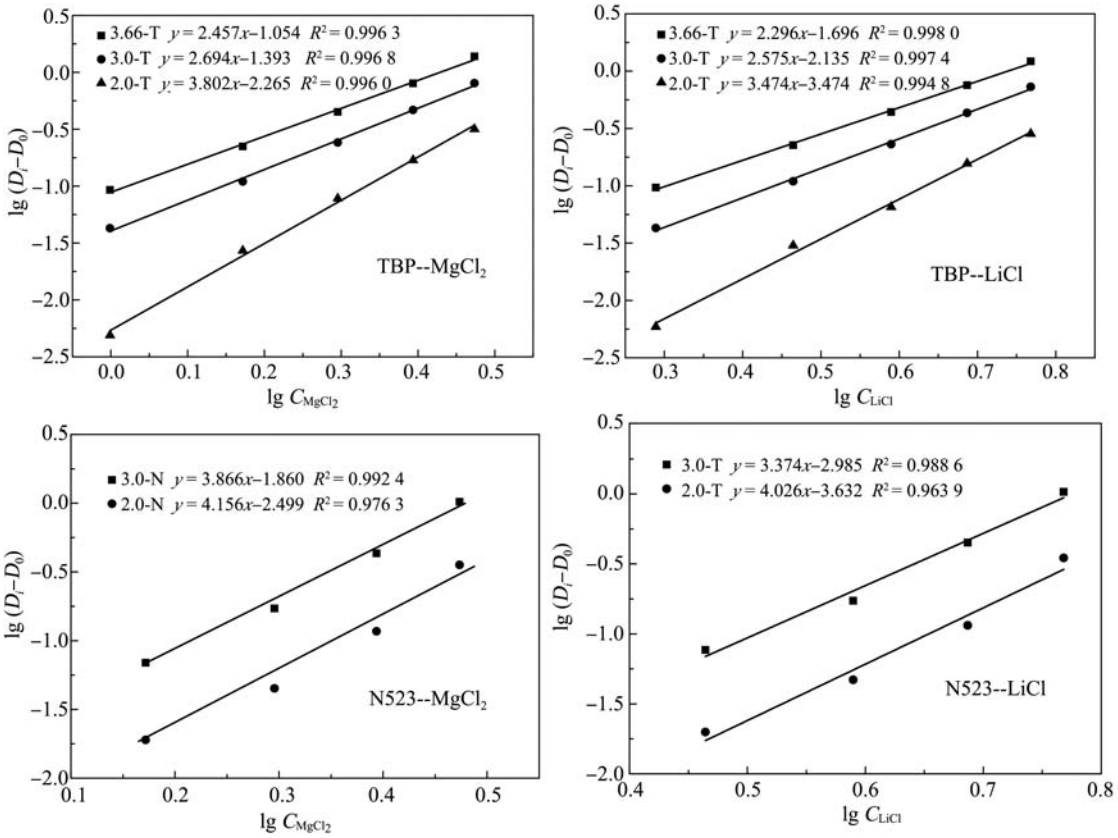


图12　$MgCl_2$和LiCl对TBP和N523萃取HCl的盐析效应

Fig. 12　The salting-out effect of $MgCl_2$ and LiCl on HCl extraction by TBP and N523

3　结　论

本文以研究较多的中性磷酸酯类锂萃取剂TBP（磷酸三丁酯）和酰胺类锂萃取剂N523（二-2-乙基已基乙酰胺）为代表，系统考察了两种锂萃取剂对H_3BO_3和HCl的萃取性能，结果如下。

（1）TBP和N523均对硼酸有一定的萃取能力，但N523对H_3BO_3的萃取能力弱，TBP对H_3BO_3的萃取能力要远强于N523。因此，在使用TBP-$FeCl_3$萃取体系从含硼的高镁锂比盐湖卤水中萃取Li^+时，由于TBP体积分数较高（≥60%），会导致一部分游离的TBP并未与体系中的金属离子直接络合，并且在$MgCl_2$盐析效应的作用下会与硼酸络合，此时TBP对H_3BO_3的萃取不容忽视。而在N523-TBP-$FeCl_3$萃取体系中TBP含量较低，使用该体系将会在一定程度上减轻卤水中H_3BO_3对萃取Li^+工艺的影响。

（2）TBP和N523均对HCl的萃取能力较强，当HCl浓度高于4 mol/L时N523对HCl萃取效率更高，且溶液中$MgCl_2$和LiCl的存在对二者萃取HCl均有促进作用。由于采用N523-TBP-$FeCl_3$萃取体系从高镁锂比卤水萃取Li^+的工艺中需要用高浓度HCl来反萃Li^+，而反萃液中高浓度LiCl对HCl的萃取也有明显的盐析效应，导致在反萃过程中有机相上游离的萃取剂分子（TBP和N523）对HCl的过量萃取消耗难以避免。因此，在使用这两种萃取剂萃取锂时，应尽量降低有机相中游离萃取剂分子的含量，使H^+尽可能与$LiFeCl_4 \cdot nS$（S代表萃取剂分子）中的Li^+交换，避免HCl被游离态的萃取剂直接萃取，从而降低HCl的消耗量。

研究结果可为后续采用这两类锂萃取剂从含硼卤水中萃取提锂的工艺条件优化提供一定的理论指导。

参考文献

[1]　李丽娟，彭小五，时东，等. 含锂卤水中锂资源高效利用与绿色分离的新型萃取体系[J]. 盐湖研究，2018，26(4)：1-10.

[2]　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.

[3]　苏慧. 多组分协同溶剂萃取体系应用于高镁盐湖卤水提锂的研究[D]. 北京：中国科学院过程工程研究所，2021.

[4]　Zhou Z，Liang S，Qin W，*et al*. Extraction equilibria of lithium with tributyl phosphate，diisobutyl ketone，acetophenone，

methyl isobutyl ketone, and 2-heptanone in kerosene and $FeCl_3$ [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52 (23):7912-7917.
[5] 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):13-23.
[6] Li H F, Li L J, Peng X W, *et al*. Extraction kinetics of lithium from salt lake brine by N,N-bis (2-ethylhexyl) acetamide using Lewis Cell[J]. Hydrometallurgy, 2018, 178:84-87.
[7] 石成龙,宋桂秀,秦亚茹,等. 磷酸三丁/丁酸乙酯体系协同萃取提鲤的研究[J]. 化学工程,2020,48(2):16-19.
[8] Ji L, Hu Y, Li L, *et al*. Lithium extraction with a synergistic system of dioctyl phthalate and tributyl phosphate in kerosene and $FeCl_3$[J]. Hydrometallurgy, 2016, 162:71-78.
[9] 袁承业,李晋峰. 一种萃取组合物,萃取体系,萃取方法及反萃取方法:CN107447108B[P]. 2020-08-07.
[10] 时东,李晋峰,张波,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.
[11] 时东,李丽娟,宋富根,等. N523-TBP混合萃取体系从盐湖卤水中萃取锂的机理研究[J]. 盐湖研究,2017,25(1):57-63.
[12] Khoroshilov A V, Ivanov P. I. Separation of boron isotopes by chemical exchange in liquid liquid systems[J]. Journal of Physics:Conference Series, 2018, 1099:012006.
[13] Xiang W, Liang S K, Zhou Z Y, *et al*. Extraction of lithium from salt lake brine containing borate anion and high concentration of magnesium[J]. Hydrometallurgy, 2016, 166:9-15.
[14] 李洲,秦炜. 液-液萃取[M]. 北京:化学工业出版社,2013.
[15] 中国科学院. 卤水和盐的分析方法[M]. 北京:科学出版社,1988.
[16] 中国科学院青海盐湖所分析室. 卤水和盐的分析方法(第2版)[M]. 北京:科学出版社,1973.
[17] 马荣骏. 萃取冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2009.
[18] 徐光宪,王文清,吴锦光,等. 萃取化学原理[M]. 上海:上海科学技术出版社,1984.
[19] 高丹丹,李东东. 浅析如何在溶剂萃取机理研究中正确使用斜率法[J]. 盐湖研究,2019,27(3):27-34.
[20] Zhang S J, Chen Y X, Zhang T, *et al*. Separation of H_3PO_4 from HCl-wet-processing phosphate rocks leach liquor by TBP: Extraction equilibria and mechanism study [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 249:117156.
[21] 李树森,袁承业. N-取代酰胺萃取铌、钽的机理[J]. 化学学报, 1975,33(1):11-22.
[22] 中国科学院上海有机化学研究所第二研究室. N,N-二仲辛基乙酰胺萃取苯酚的机理[J]. 化学学报,1980,2:75-82.
[23] 常建华,董绮玫. 波谱原理及解析[M]. 北京:科学出版社,2001.
[24] 蔡水洪,王大为,周建中,等. 萃取过程中的盐析效应[J]. 华北工学院学报,1992,18(2):139-147.
[25] Hardy C. J. The activity of tri-n-butyl phosphate in equilibrium with aqueous hydrochloric acid [J]. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1970, 32:619-625.
[26] Asare K. O. Volume changes and distribution of HCl and H_2O in the tri-n-butyl phosphate-H_2O-HCl liquid-liquid system: A reversed micellar phenomenological model[J]. Colloids and Surfaces, 1990, 50:373-392.
[27] Lum K H, Stevens G W, Kentish S E. The modelling of water and hydrochloric acid extraction by tri-n-butyl phosphate [J]. Chemical Engineering Science, 2012, 84:21-30.

Comparative Study on Extraction Properties of TBP and N523 on H_3BO_3 and HCl

PENG Xiaowu[1,2], SHI Dong[1,2*], XIE Shaolei[1,2], ZHANG Yuze[1,2], JI Lianmin[1,2], LI Lijuan[1,2]
(1. *Key Laboratory of Green and High-end Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining*, 810008, *China*; 2. *Qinghai Engineering and Technology Research Center of Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources, Xining*, 810008, *China*)

Abstract: In this paper, the extraction performance of neutral lithium phosphate extractant (TBP) and amide-based lithium extractant (N523) for H_3BO_3 and HCl was systematically investigated. The two extractants mentioned above were mainly applied to the study of lithium extraction from brines with high Mg/Li ratio. The results showed that the extraction ability of TBP for H_3BO_3 was much stronger than that of N523, and the structure of the complex formed by TBP and H_3BO_3 was H_3BO_3-2TBP. $MgCl_2$ has a significant salting-out effect on the extraction of boric acid by TBP and N523. The extraction ability of N523 for HCl was stronger than that of TBP, and $MgCl_2$ and LiCl had a significant salting-out effect on HCl extraction by both TBP and N523. The results of the study can provide some theoretical guidance for the subsequent optimization of the process conditions of lithium extraction from boron-containing brines using these two types of lithium extractants.

Key words: TBP; N523; Salt lake brine; Boric acid