

氢氧化锂制备工艺研究进展

邓顺蛟¹, 孙洪波², 秦佳政², 余明祥², 苏建军², 李陇岗², 曾 英¹

(1. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 四川 成都 610059;

2. 硫酸盐型盐湖资源综合利用青海省重点实验室, 青海 格尔木 816000)

摘 要: 简要介绍了氢氧化锂的性质、应用以及锂资源现状, 重点论述了氢氧化锂的生产工艺及其研究进展, 分析了各种制备工艺的优劣及应用特点, 指出了氢氧化锂制备工艺未来发展趋势。

关键词: 氢氧化锂; 制备; 研究进展

中图分类号: TQ131.11

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2019)04-0077-05

氢氧化锂是一种重要的基础锂盐产品。以氢氧化锂制备的锂基润滑脂, 具有使用寿命长、抗氧化性、高温稳定性等优点; 作为碱性蓄电池的添加剂, 氢氧化锂能增加蓄电量, 延长电池使用寿命^[1]。除此之外, 氢氧化锂在冶金、原子能、化学试剂、航空航天、国防工业等领域均有着重要应用^[2]。近年来随着 NCM811(镍钴锰酸锂, 其化学配比 Ni: Co: Mn = 8: 1: 1) 和 NCA(镍钴铝酸锂)型高镍三元电极材料的问世, 作为高镍正极材料唯一的锂源, 氢氧化锂在烧结温度、产品性能方面较电池级碳酸锂均具有较大优势, 未来的市场前景十分广阔。

据 2018 年美国地质局 USGS 数据显示(表 1)^[3], 全球已探明锂资源量(以金属锂计)为 $5\,300 \times 10^4$ t, 主要存在于锂矿石和盐湖卤水中。我国锂资源量为 700×10^4 t, 其中 80% 分布于青藏高原和新疆的盐湖卤水中, 如青海察尔汗、一里坪、东台吉乃尔盐湖和西藏扎布耶盐湖等。因此, 从盐湖卤水中直接制取氢氧化锂将是未来制备技术的发展方向。

目前国外的智利 Atacama 盐湖、阿根廷 Hombre Muerto 盐湖、美国 Silver Peak 盐湖等基本实现盐湖卤水制备氢氧化锂, 产品生产工艺较为成熟。我国青藏地区锂盐生产企业仍以碳酸锂产品为

主, 对于利用卤水生产氢氧化锂尚处于研究与试验阶段, 资源优势未转化为技术、产品优势。本文结合国内外氢氧化锂生产技术和产业化进展, 对其制备工艺进行综述。

表 1 世界锂资源储量分布

Table 1 The distribution of lithium reserves in the world

名 称	资源储量/ 10^4 t	百分比/%
阿根廷	980	18.49
玻利维亚	900	16.98
智 利	840	15.85
中 国	700	13.21
美 国	680	12.83
澳大利亚	500	9.43
其他国家(如加拿大、刚果、俄罗斯、塞尔维亚等)	700	13.21
合 计	5 300	100.00

1 氢氧化锂制备方法

1.1 碳酸锂苛化法

1819 年, 瑞典化学家阿尔费德森提出了石灰

收稿日期: 2018-11-13; 修回日期: 2018-12-20

基金项目: 国家自然科学基金(U1607121); 四川省创新人才项目(2019JDRC0016)

作者简介: 邓顺蛟(1992-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为盐湖资源开发与利用。Email: 1071257292@qq.com。

通信作者: 曾 英(1968-), 女, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为矿产资源综合利用。Email: zengyster@163.com。

苛化碳酸锂来制备氢氧化锂^[4]。该法将碳酸锂和精制石灰乳按摩尔比 1:1.08 混合,调节苛化液浓度为 18~20 g/L,加热至沸腾并强力搅拌,控制苛化时间为 30 min^[5],经离心分离得到 CaCO_3 沉淀以及浓度约 3.5% 的 LiOH 母液,将母液蒸发浓缩、结晶干燥,制得单水氢氧化锂产品。

碳酸锂苛化法是目前国外生产氢氧化锂的主

流工艺之一,美国明尼阿波利斯工厂最早实现工业化应用。该法工艺成熟,具有生产流程短,能耗低,物料流通量小等优点,但对原料纯度要求较高,除杂工序繁琐,回收率偏低。目前占据全球氢氧化锂市场主要份额的 FMC、雅宝及 SQM 等三家公司中,前两家产品均以苛化法生产^[6],其工艺流程见图 1。

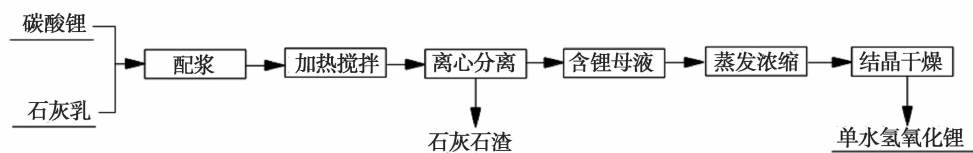


图 1 碳酸锂苛化法工艺流程

Fig. 1 Process flow of lithium carbonate caustic method

1.2 硫酸锂苛化法

硫酸锂苛化法是将锂辉石精矿经 950~1100 °C 转型焙烧,250~300 °C 酸化焙烧处理后,中和浸取得到 8.5% 硫酸锂浸出液。将其强制蒸发至浓度为 17%,根据浸取母液中锂含量加入对应理论量的烧碱溶液,冷冻至 -10 °C 条件下析出芒硝(十水硫酸钠 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$),冷冻料浆经离心脱水后,经深度除杂再强制蒸发,制得单水氢氧化锂。

氢氧化锂产品。

该法是目前国内以锂辉石生产氢氧化锂最为成熟的生产工艺,如我国的新疆锂盐厂、天齐锂业^[7]、赣锋锂业^[8]以及四川尼科国润等企业均已实现工业化生产,其工艺流程见图 2。该法采用物理冷冻的方法实现芒硝与氢氧化锂的分离,具有流程短、工艺成熟可靠、综合效益高等优点,但也存在能耗高、产品质量难以达到优级标准等弊端。

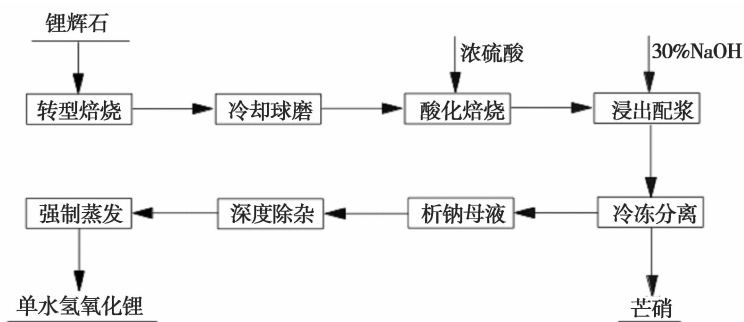


图 2 硫酸锂苛化法工艺流程^[8]

Fig. 2 Process flow of lithium sulfate caustic method

1.3 石灰石焙烧法

石灰石焙烧法是将锂云母与石灰石按 1:3 质量比混合细磨,送入回转窑在 850 °C 条件下焙烧 4 h,通过浸取焙烧产物最终得到单水氢氧化锂产品。该法在上世纪美国的桑勃拉伊特工厂和圣安

东尼奥工厂以及我国宜春锂云母矿的开采中就有生产应用,经过多年的发展,生产工艺已较为成熟,生产工艺流程见图 3。

江西锂厂^[9]采取三级逆流洗涤工艺的技术改造,缩短了工艺流程, LiOH 产能由 850 t/a 提升至 1 600 t/a;冉建中^[10]通过提高锂精矿品位以及

浸出液浓度,并采用三效蒸发工艺等方法实现节能增产的目的;湘乡铝厂^[11]采取焙烧、细磨、加压浸出的方法,能有效提高锂收率,减少矿渣量。但该法存在物流量大(每吨产品需分解 40 t 石灰

石)、设计产能低($\phi 2.07 \times 45$ m 回转窑设计产能 800 t/a),渣量多(42 t 渣/t 产品)、锂收率低(67%左右)等问题。

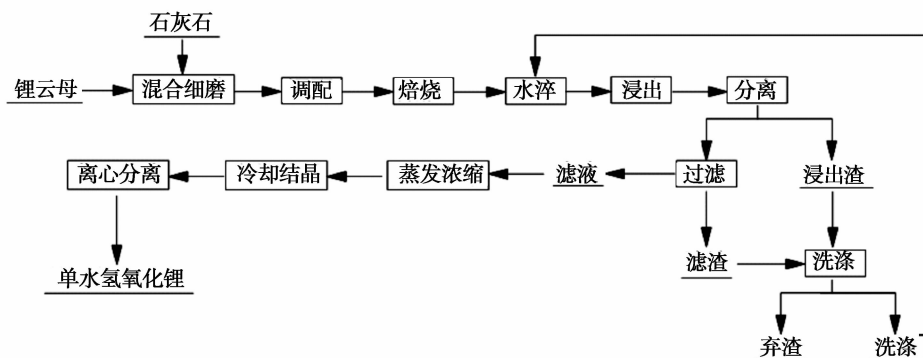


图3 石灰石焙烧法工艺流程^[12]

Fig. 3 Process flow by limestone roasting method

1.4 纯碱水热浸出法

纯碱水热浸出法由加拿大阿香博等人提出^[12],该法按焙烧后 β -锂辉石中 Li_2O 含量加入3.5~7.0倍的纯碱,在200℃下加压浸出,经碳化除杂、精制石灰乳苛化,再过滤、蒸发结晶得到氢氧化锂产品。陈亚等^[13]对水热浸出工艺进行了优化,控制碳酸钠溶液(105 g/L)与焙烧产物液固比为4,搅拌速度300 r/min,在225℃下反应60 min,可将锂提取率提高到96%以上。纯碱水热浸出法对设备腐蚀小,产品纯度与回收率高,但该工艺使用高压水热反应釜为核心浸出设备,反应压力2.5 MPa,生产过程操作条件苛刻,间歇作业产量受限。

1.5 电解法

1)氯化锂电解法 19世纪30年代,斯科利亚连科、萨哈罗夫等^[4]以流动汞阴极电解 LiCl 溶液制取氢氧化锂,开启了最早阶段的 LiCl 电解研究。20世纪70年代兴起的离子膜电解法,被公认为是最绿色经济的制碱方法。该法在阳极区加入锂含量为5%~7%的精制 LiCl 溶液,阴极区加入水或低浓度 LiOH 溶液,选取具有选择透过性的阳离子隔膜(如全氟磺酸膜 $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ 、全氟羧酸膜 $\text{R}-\text{COOH}$ 以及全氟磺酸羧酸复合膜 $\text{R}-$

$\text{SO}_3\text{H/R}-\text{COOH}$),实现阳离子的选择透过而对阴离子起限制作用,最终在阴极区生成质量分数约14%的氢氧化锂溶液,电解装置见图4。

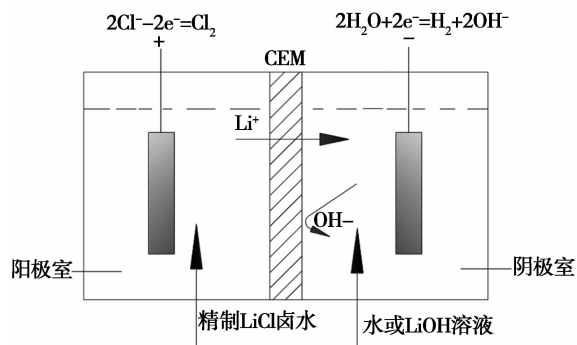


图4 离子膜电解装置^[1]

Fig. 4 Equipment for ion-exchange membrane electrolysis

离子膜对卤水中杂质含量有严格要求, Na^+ 和 K^+ 总浓度小于5%, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 总量不得超过0.004%,且要求卤水锂含量高^[14],电解前需进行预处理。美国专利^[15-16]中采用碳酸锂和氢氧化锂溶液来沉淀卤水中钙、镁、铁等离子,并辅以离子交换树脂法实现卤水的精制。另外,离子膜的选型直接决定着电流效率与直流能耗的大小。祝增虎^[17]对比了杜邦N2030和东岳DF988离子膜电解性能,在相同实验条件下,N2030离子膜性

能更优。王怀友等^[18]利用三价金属盐(AlCl_3 , FeCl_3 等)与混合碱($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$)对镁离子的共沉淀作用,得到镁基水滑石和低镁锂比母液,用东岳 DF988 离子膜及电解槽制得了纯度 99% 以上的单水氢氧化锂产品。

2) 硫酸锂电解法 在多数矿石提锂的过程中,矿石中 Li_2O 以硫酸锂的形式被浸出。此外,也可直接将碳酸锂用硫酸酸化制得硫酸锂溶液。以硫酸锂溶液通过电解作用制得氢氧化锂,其原理与 LiCl 的电解类似,由于避免了阳极氯气的产生,是另一种值得推广的方法。日本专利^[19]中以 Li_2SO_4 溶液为阳极液,水为阴极液,选用含氟阳离子交换膜,在电解电压 3 ~ 6V, 电流密度 1 ~ 100 A/dm^2 条件下,阴极区得到质量浓度 5% ~ 10% 的氢氧化锂溶液,同时在阳极区副产硫酸溶液,用于电解前的酸化处理。徐颖等^[20]设计了一种三室膜电解硫酸锂装置,见图 5 所示,电解过程由于阳膜不与酸液接触,阴膜不与碱液接触,可促进离子膜上自由基团的解离,延长使用寿命^[21]。美国专利^[22]中也采用了三室法电解装置,并探讨了操作电压、电流密度以及离子浓度等因素对电解效率的影响,对实际应用具有一定的指导意义。

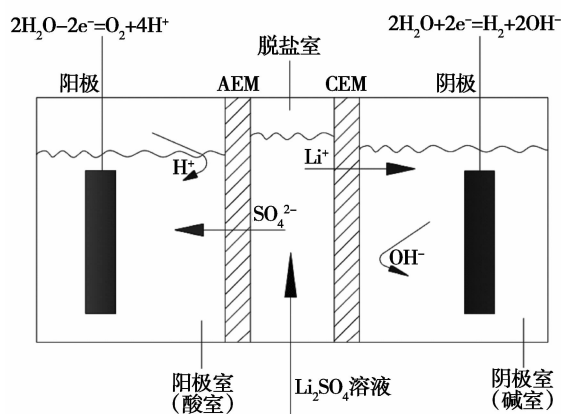


图 5 三室膜电解装置^[20]

Fig. 5 Three-compartments electrolysis equipment

3) 双极膜电渗析法 双极膜属于新型的复合离子交换膜,由阴、阳离子交换层以及中间界面层构成类“三明治”结构。在直流电场作用下,中间层将水裂解,在膜两侧分别得到 H^+ 和 OH^- , 搭配阴、阳离子交换膜构成双极膜电渗析系统,在不

引入新组分的情况下,将溶液中的盐转化为相应的酸和碱^[23]。Samuel 等^[24]研究了盐溶液中锂和硼的分离,采用日本 Tokuyama 生产的 Neosepta BP-1E 双极膜以及 CMB、AHA 型离子膜,实现了盐水直接制备氢氧化锂和硼酸,分离效率可达 90% 以上;青海锂业周晓军等^[25]将除杂后的富锂盐湖卤水(LiCl 含量为 30 ~ 310 g/L)为电解原料制备电池级的单水氢氧化锂,利用双极膜电渗析设备将水裂解,同时得到了氢氧化锂和盐酸产品,避免了传统电解法中气体的收集过程,环境影响更低。

2 结 语

氢氧化锂因其优异性能而在国民经济各领域得到广泛应用,尤其近年来三元锂电池正极材料需求大增,使氢氧化锂在新能源汽车领域展现出强劲的市场潜力。我国虽是锂资源大国,却主要以进口锂辉石生产氢氧化锂产品,青藏地区蕴含的巨量卤水锂资源,因工艺问题不能转化为产品优势。近年来,我国学者进行了大量的科学研究和产业化探索,取得了一定的进展。在已有的氢氧化锂制备方法中,电解法具有对环境影响小、设备能耗低、工艺流程短,得到的产品纯度较高等优点,更适用于盐湖卤水制取氢氧化锂,将是我国盐湖卤水资源提取氢氧化锂的新方向。

参考文献:

- [1] 宋士涛,邓小川,孙建之,等. 氢氧化锂的应用与生产方法研究进展[J]. 盐湖盐与化工, 2005, (1): 32-35.
- [2] 栗时伟. 浅谈氢氧化锂的应用及制备方法[J]. 新疆有色金属, 2011, (2): 94-95.
- [3] Brian W J. 2018. Lithium[R]. U. S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries.
- [4] 奥斯特罗什科. 锂的化学与工艺学[M]. 北京: 中国工业出版社, 1965.
- [5] 袁小华, 卢宏. 再论锂盐生产的若干工艺问题[J]. 江西冶金, 2000, (4): 12-15, 25.
- [6] 霍立明, 张江峰, 董华波. 我国氢氧化锂生产及市场概况[J]. 中国有色金属, 2009, (17): 74-75.
- [7] 姚开林, 金鹏, 霍立明, 等. 电池级单水氢氧化锂的制备方法[P]. 四川: CN101214978, 2008-07-09.
- [8] 李良彬, 袁中强, 彭爱平, 等. 一种从锂辉石提锂制备单水氢氧化锂的方法[P]. 江西: CN102701239A, 2012-10-

- 03.
- [9] 黄学武. 锂云母—石灰石焙烧法生产 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 对工艺中浸出熟料浆分离洗涤工艺改造[J]. 新疆有色金属, 1996, (1):110–111.
- [10] 冉建中. 采用锂云母—石灰石法生产锂盐的节能途径及效果[J]. 有色冶炼, 1995, (4):36–41.
- [11] 汪锡孝, 汤春梅, 林高逵, 等. 用焙烧锂云母石灰生产氢氧化锂的工艺方法[P]. 湖南: CN1109104, 1995–09–27.
- [12] 伍习飞. 宜春锂云母提锂工艺及机理研究[D]. 长沙:中南大学, 2012.
- [13] 陈亚, 廖婷, 陈白珍, 等. 纯碱压煮法从锂辉石中提取锂的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2011, (9):21–23+32.
- [14] 宋士涛, 邓小川, 孙建之. 卤水制备氢氧化锂研究进展[J]. 盐湖研究, 2005, 13(2): 60–65.
- [15] Brown P M. Process for the production of high purity lithium hydroxide[P]. US4036713, 1977–07–19.
- [16] Buckley D, Genders J D, Atherton D. Method of making high purity lithium hydroxide and hydrochloric acid [P]. US2011044882, 2011–02–24.
- [17] 祝增虎. 利用盐湖精制卤水电解制备氢氧化锂的工艺研究[D]. 西宁:中国科学院青海盐湖研究所, 2014.
- [18] 王怀有, 王敏, 李锦丽, 等. 一种利用高镁锂比盐湖卤水制备氢氧化锂的方法[P]. 青海: CN105177288A, 2015–12–23.
- [19] Asahi Glass Co., Ltd. Preparation of lithium hydroxide[P]. JP54043174A. 1979–04–05.
- [20] 徐颖, 王晓琳, 陈飞国, 等. 三室膜电解法由硫酸锂制备氢氧化锂的实验研究[J]. 膜科学与技术, 2006, (3):27–31.
- [21] Elleuch M, Sîstat P, Pourcelly G, *et al.* Brackish water desalination by electrodialysis: opposing scaling [J]. Desalination, 2007, 200(1):752–753.
- [22] Guy B, Gary P, Stephen C M, *et al.* Processes for preparing lithium hydroxide[P]. US2017342573, 2017–11–30.
- [23] 汪锰, 王湛, 李政雄. 膜材料及其制备[M]. 北京:北京工业出版社, 2003.
- [24] Bunani S, Yoshizuka K, Nishihama S, *et al.* Application of bipolar membrane electrodialysis(MED) for simultaneous separation and recovery of boron and lithium from aqueous solutions [J]. Desalination, 2017, 424:37–44.
- [25] 青海锂业有限公司. 利用盐湖富锂卤水直接制取电池级单水氢氧化锂的方法[P]. 青海: CN201710127940. 0. 2017–07–14.

The Advances in Preparation of Lithium Hydroxide

DENG Shun-jiao¹, SUN Hong-bo², QIN Jia-zheng², YU Ming-xiang², SU Jian-jun²,
LI Long-gang², ZENG Ying¹

(1. Chengdu University of Technology, College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu, 610059, China; 2. Qinghai Provincial Key Laboratory for Comprehensive Utilization of Sulfate Resource in Salt Lake, Golmud, 816000, China)

Abstract: The properties, application of lithium hydroxide and status of lithium resources were briefly introduced, and the production process and research progress of lithium hydroxide were mainly discussed in this paper. The advantages and disadvantages of various preparation processes and their application characteristics were analyzed. The future development trend of lithium hydroxide preparation process had been pointed out.

Key words: Lithium Hydroxide; Preparation; Advance