

卤水制备氢氧化锂研究进展

宋士涛, 邓小川, 孙建之

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 简单介绍了氢氧化锂的性质, 对氢氧化锂的需求和应用作了简要描述。重点介绍了卤水制备氢氧化锂的方法和工艺, 并展望了卤水生产氢氧化锂的前景。

关键词: 氢氧化锂; 锂盐; 制备; 盐湖卤水

中图分类号: TQ131.11 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2005)02-0060-06

0 前言

锂是自然界最轻的金属, 具有较强的化学活性, 被誉为“推动世界进步的能源金属”。锂及其化合物广泛应用于工业部门和高新技术产业中。我国的锂资源丰富^[1], 已探明的锂资源储量在世界上仅次于玻利维亚, 位居第二, 其中卤水锂占 79%, 主要分布在青海、新疆、西藏、内蒙古等 4 省内。但我国卤水提锂工业起步晚, 现在仍处于开始阶段。

无水氢氧化锂为白色粉末, 在碱金属氢氧化物中氢氧化锂在水中溶解度最小, 随着温度的升高而降低。氢氧化锂不溶于丙酮, 微溶于乙醇。熔点为 450℃, 加热时易分解, 溶于水时放出水合热。在空气中, 氢氧化锂易吸收二氧化碳, 生成碳酸锂。单水氢氧化锂当温度高于

600℃时, 失去结晶水, 在 1 000℃左右, 分解生成氧化锂和水。氢氧化锂及其溶液, 在一般温度下也能腐蚀玻璃和瓷器^[2]。

氢氧化锂是最重要的锂盐之一。广泛应用于化工原料、化学试剂、锂离子电池、石油、冶金、玻璃、陶瓷等行业, 同时也是国防工业、原子能工业和航天工业的重要原料。目前氢氧化锂主要用于生产锂基润滑脂、碱性蓄电池的电解液以及溴化锂制冷机吸收液, 还可以作为生产其他锂盐制品的原料。

随着我国经济的高速发展, 锂产品的消费也在迅速增加, 尤其是机电工业机车业的大发展, 锂基脂的应用比例由 1991 年的 25% 上升到 2000 年的 57.14%, 总产量由 1991 年的 2.5 万吨上升到 2000 年的 4.3 万吨, 大大促进了 LiOH 的消费增长。对有关调查资料进行综合分析, LiOH 产品市场消费和预测如下表^[3]。

表 1 我国 LiOH 产品消费预测(吨)

Table 1 The prediction of Chinese consumption for lithium hydroxide (ton)

项目	碱性电池	锂基脂	军工	化学试剂
应用产品	LiOH·H ₂ O	LiOH·H ₂ O	LiOH·H ₂ O	LiOH·H ₂ O
1997 年	300	800	300	580
2000 年	400	1200	500	580
2005 年预测	500	2000	800	580

收稿日期: 2004-04-02

作者简介: 宋士涛, 男(1978-), 硕士研究生, 从事盐湖提锂研究。

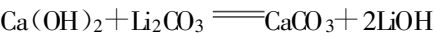
传统制备 LiOH 的方法是以锂矿石为原料进行生产, 如石灰石焙烧法、压煮法^[2]等。但随着含锂矿石的日益减少, 品位逐渐下降, 人们逐渐将提锂的目光转向了盐湖提锂, 目前盐湖锂资源已占地球锂资源的 91%^[1]。由于从盐湖卤水提锂比矿石提锂工艺简单、生产成本低, 资源丰富, 所以卤水提锂在上世纪末已占据了提锂工业的主导地位。

1 盐湖卤水制备氢氧化锂的方法

以卤水为原料制备氢氧化锂的方法主要有碳酸锂苛化法、离子膜电解法、铝酸盐沉淀法和煅烧法等。

1.1 碳酸锂苛化法

将石灰乳与碳酸锂以 1.08 : 1 的比例混合, 调节苛化液浓度 18 ~ 20 g/L, 加热至沸腾并强力搅拌, 苛化约 30min^[4]。反应如下:



经反应可得到浓度约 3.5% 的 LiOH 溶液。除去不溶性的残渣(主要是 CaCO₃), 分离后将母液减压浓缩、结晶而得到单水氢氧化锂。单水氢氧化锂在 130 ~ 140 °C 干燥, 再在 150 ~ 180 °C 下减压加热, 制得无水 LiOH。

碳酸锂苛化法生产氢氧化锂是目前特别是

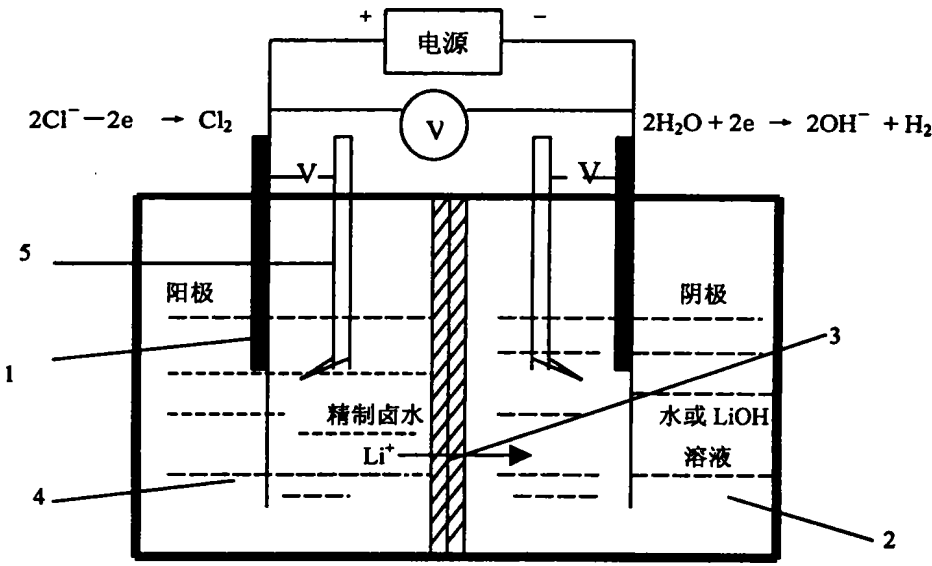
国外生产氢氧化锂的主要方法。

1.2 离子膜电解法

离子膜电解技术^[5]是 70 年代中期出现的具有划时代意义的一种电解制碱技术, 被世界公认为技术最先进和经济上最合理的制碱技术。离子膜电解制碱技术具有投资少、能耗低、出槽碱浓度高、生产成本小和无污染等优点。

1.2.1 电解精制卤水

离子膜电解法电解精制卤水制备氢氧化锂是以天然卤水为原料, 通过精制、电解而获得高纯氢氧化锂的一种先进制备方法, 美国专利^[6, 7]介绍了其制备工艺。由于此方法使用离子交换膜, 考虑到膜的使用寿命问题, 必须对卤水进行精制, 使 Na⁺ 和 K⁺ 的总浓度控制在 5% 以下, Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的总量不超过 0.004%。阴离子(不包括 Cl⁻)的含量不超过 5%。在天然氯化物型卤水中, 除了锂盐还有镁、钾等其他碱金属和碱土金属离子的可溶性盐, 如 KCl、MgCl₂ 等。首先将卤水浓缩到含 Li 为 5% ~ 7% (以 LiCl 计为 35% ~ 44%), NaCl 和 KCl 不溶于含 LiCl 35% ~ 44% 的浓缩卤水而沉淀析出, 过滤后调 pH 至 10.5 ~ 11.5 沉淀除去卤水中的钙镁离子, 得到精制卤水, 主要成分是 LiCl。将精制卤水作为电解液放在特制的电解槽中电解, 装置如图 1 所示。



1 电极 2 阴极电解液 3 阳离子选择性渗透膜 4 阳极电解液 5 参比电极

图 1 膜电解装置

阳极电解液为精制卤水, 阴极电解液为水或 LiOH 溶液; 在阳极电解液和阴极电解液之间有一阳离子选择性渗透膜(如全氟磺酸膜 $\text{Rf-SO}_3\text{H}$ 、全氟羧酸膜 Rf-COOH 等^[8]), 阳离子可以通过而阴离子被阻挡而不能通过。电解时, Li^+ 可以透过膜迁移到阴极转化为 LiOH。

同时, 在阴极有 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$, 在阳极有 $2\text{Cl} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$

反应产生的 H_2 和 Cl_2 可作为副产品制造 HCl。最终在阴极可得到浓度约为 14 % 的 LiOH 溶液, 结晶干燥, 即得 LiOH 产品。下表^[5] 为卤水及电解液各离子浓度。

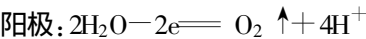
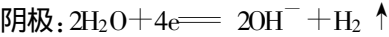
表 2 卤水及电解液各离子浓度(%)

Table 2 Ionic concentrations in weight percent of brine and electrolyte solution

离子	卤水	浓缩卤水	阳极电解液	阴极电解液
Na^+	6.2	0.06	0.038	0.021
K^+	0.8	0.90	0.51	0.32
Mg^{2+}	0.04	0.19	0.00015	0.0018
Li^+	0.04	6.2	4.48	2.31
Ca^{2+}	0.05	0.012	0.0032	0.0012
SO_4^{2-}	0.71	0.024	0.018	0.006
Cl^-	10.06	32.9	23.59	0.038

1.2.2 电解 Li_2SO_4 溶液

日本专利^[9] 介绍了离子膜电解法电解 Li_2SO_4 溶液制备 LiOH 的工艺流程。首先将卤水制备的碳酸锂用硫酸酸化制得 Li_2SO_4 溶液, 然后把 Li_2SO_4 溶液作为阳极液, 水作为阴极液放于上述的膜电解槽装置中进行电解, 其中阳极电解液和阴极电解液之间用含氟阳离子交换膜(如 C_2H_4 和 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COCF}_3$ 的异分子聚合物) 隔开, 控制电压为 6V, 电流密度为 $100\text{A}/\text{dm}^2$, 电极反应如下:



在阴极可获得质量浓度约为 10 % 的 LiOH 溶液, 同时在阳极可获得 H_2SO_4 溶液, 循环利用。

离子膜电解法制备 LiOH, 不仅 Li 回收率高(近 100 %), 无二次污染, 而且制得的产品纯度高($> 99\%$), 可直接用来生产锂润滑剂。但本方法对精制卤水杂质离子的含量要求非常高, Na^+ 和 K^+ 的总浓度在 5 % 以下, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的总量不超过 0.004 %, 且卤水锂含量要高。另外, 离子膜价格昂贵、不易维护, 相对提高了制备 LiOH 的生产成本。下表^[6] 为制得的 LiOH· H_2O 产品中杂质含量。

表 3 LiOH· H_2O 产品中杂质的含量

Table 3 Amount of impurity in the lithium hydroxide monohydrate product

杂质	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Li^+	Ca^{2+}	SO_4^{2+}	Cl^-
含量/%	0.044	0.054	0.0003	16.03	0.003	0.009	0.0054

1.3 铝酸盐锂沉淀法^[10]

1.3.1 沉锂

1900 年 E. T. Allen 和 H. F. Rogers 在研究中发现, 铝盐与锂离子可发生反应形成极难溶于水的铝锂沉淀——水合铝酸锂 ($\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot$

$5\text{H}_2\text{O}$)。近年来, 不少学者对它的应用进行了研究, 其中在卤水提锂中的应用较为成功, 如 R. D. Goodenoug 对下列组成的天然卤水进行了研究。向卤水中加入三氯化铝和氢氧化钠, 形成铝锂化合物, 锂的沉淀率达 90 % 以上。

表 4 卤水的组成

Table 4 The chemical composition of the brine

成分	LiCl	CaCl ₂	MgCl ₂	NaCl	KCl	SiCl
含量/ %	0.034	2.0	3.63	5.7	1.65	0.68

Bevthold. C. E 等从海洋深处热流体回收锂。在 Salton 海 1 600m 深处的热流每升含氯化锂 200 mg, 加氢氧化物调 pH 为 7.5 ~ 8.0, 除去杂质, 直接浓缩或太阳能蒸发, 锂以铝酸锂的形式沉淀出来, 当铝锂比为 3 : 1, pH 为 7.5, 温度 75 ~ 80 °C 时, 锂沉淀率达到 98 %。

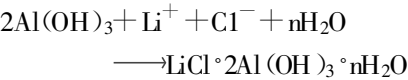
美国道化学公司于 60 年代就开始用铝酸盐沉淀法从高浓度碱土金属氯化物卤水中沉淀锂。在如下组成的卤水中加入水合氯化铝, Al/Li = 2.5 ~ 3.0, 搅拌, 保持 pH 位于 4.5 ~ 5.4, 反应温度 45 ~ 100 °C, 锂的沉淀率达 96 %。

表 5 碱土金属氯化物卤水的组成

Table 5 The chemical composition of the brine containing alkaline earth metals as the halides

成分	LiCl	CaCl ₂	MgCl ₂	NaCl	KCl	SiCl
含量/ %	0.029	17.6	3.14	5.56	1.37	0.68

本方法是以浓度 10 % 的铝酸钠为原料, 用浓度为 40 % 的 CO₂ 碳化分解制得 Al(OH)₃, 按铝锂重量比 13 ~ 15 加入到提硼后的卤水(含 Li 0.13 %) 中, 控制 pH 位于 6.8 ~ 7.0, 温度 90 °C, Al(OH)₃ 可与卤水中的锂离子生成稳定的铝锂化合物(LiCl · 2Al(OH)₃ · nH₂O) 沉淀。化学反应如下:



锂沉淀率达 95 %, 镁分离率可达 95 % 以上。

1.3.2 铝锂分离

铝锂化合物中铝锂的分离方法一般有 4 种: 1) 水热分解法^[11]; 2) 离子交换法; 3) 氨钒法; 4) 煅烧法。

美国道化学公司将铝酸锂用水热压煮法或离子交换法分离铝锂。水热压煮法是将铝酸锂以 L/S = 9.5 加入高压釜中, 于 128 ~ 130 °C 反应 1h, 水冷, 产物用带水的空气吹出, 煮沸过滤水洗, 滤液合并。溶液含 LiCl 0.38 %, Al 0.00008 %, 锂回收率 90 %; 离子交换法是用强碱性季胺型阴离子树脂(如 Dowex-1 树脂) 在 20 ~ 30 °C 与铝酸锂接触, Al(OH)₃ 沉淀, 可溶性 LiOH 转入流出液, 锂的回收率 98.7 %。

另外还可采用煅烧法。将得到的铝锂沉淀

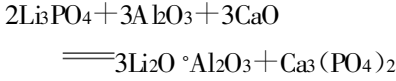
物在中性盐(如 NaNO₃, NaCl 等) 存在下于 120 ~ 130 °C 煅烧 20 ~ 30min, 使其分解为 Al(OH)₃, 可溶性锂盐, 热水浸取, 使沉淀物中的铝锂分离。将浸取液流过装有强酸性阳离子交换树脂^[12~14] 的交换柱, 溶液中的 Li⁺、Mg²⁺ 等阳离子被置留在交换柱中, 然后用 1 % ~ 20 % 的苛性碱液洗脱, Mg²⁺、Ca²⁺ 等杂质离子生成氢氧化物沉淀留在交换柱中, 而 Li⁺ 则以 LiOH 的形式随洗脱液流出得到 LiOH 溶液; 或者将浸取液流过装有强碱性阴离子交换树脂^{15~18} 的交换柱, 溶液中的 LiCl 被转换为 LiOH 随溶液流出, Mg²⁺、Ca²⁺ 等杂质离子被沉淀留在交换柱中。得到的 LiOH 溶液浓度为 6 % 左右, 锂的回收率在 90 % 以上。将得到的 LiOH 溶液蒸发浓缩、结晶干燥, 即得 LiOH 产品。从碳化液中回收的纯碱和氢氧化铝在 900 °C 煅烧, 浸取后得到的铝酸钠可以循环利用, 铝回收率 86 %, 纯碱回收率 89 %。树脂可通过酸洗再生反复使用。

该方法用于工业规模生产时的缺点是所得的铝锂沉淀物为胶体, 固体重量只占 10 % 左右, 平均颗粒仅 1 μm, 不易过滤并且工艺流程复杂, 能耗高。

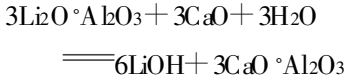
1.4 煅烧法^{19]}

将卤水提硼, 蒸发去水 50 %, 在 700 °C 下煅

烧 2h, 卤水中的氯化镁热解变成氧化镁, 分解率达 93%, 再用水浸取, 浸取液(含锂 0.14%)加石灰乳和纯碱除去钙镁离子, 加入 Na_3PO_4 沉淀出 Li_3PO_4 , 过滤, 将 Li_3PO_4 沉淀与 CaO 和 Al_2O_3 以 1:6:2 的比例混合研细, 于 2 300 °C 焙烧 2h, 反应如下:



然后把煅烧混合物用热水(85—95 °C)浸出, 发生以下反应:

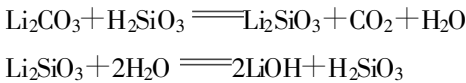


过滤, 滤液经蒸发浓缩、结晶、干燥, 可得 LiOH 产品。锂回收率 90% 左右。煅烧后的氧化镁残渣, 精制可得到纯度为 98.5% 的氧化镁副产品, 镁回收率为 92%。

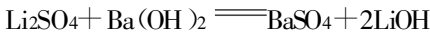
该方法的优点是锂镁等资源可综合利用, 需化工原料少; 煅烧可以去除硼镁等杂质, 提高了氢氧化锂的纯度; 缺点是镁使得工艺流程复杂, 设备腐蚀严重, 蒸发水量大, 能耗高。

1.5 其他制备方法^[20]

硅酸锂法是将制得的碳酸锂与硅酸共熔, 生成硅酸锂, 硅酸锂水解, 产生氢氧化锂。反应如下:



硫酸锂法是先把盐湖卤水中的锂转化为硫酸锂, 再用硫酸锂和氢氧化钡反应, 产生氢氧化锂。反应如下:



目前, 硅酸锂法和硫酸锂法制备氢氧化锂技术还不成熟, 正在研究当中。

2 结 语

金属锂及锂盐在国民经济建设中用途广泛, 占有很重要的战略地位, 特别是近几年来在高科技领域应用的不断扩大, 使得加快盐湖卤水锂资源的开发建设, 丰富锂盐产品种类, 提高锂盐产品质量, 成为我国锂盐工业的紧迫任务。

随着世界锂消耗量的日渐增加, 锂盐产品的生产和发展直接影响着工业新技术的发展, 在一定程度上也标志着一个国家高新技术产业的发展水平^[29]。

随着我国发展西部经济战略决策的实施和深化, 必将推动盐湖资源的大规模开发。在开发的过程中, 一定要借鉴以前盐湖卤水提锂过程中的经验和教训, 尊重科学, 找出一套适合当地卤水资源特定的生产方案, 针对不同的卤水类型, 采取不同的生产路线和工艺流程。另外要综合利用卤水资源, 包括卤水蒸发过程得到的淡水资源。只有这样, 才能降低生产成本, 保护生态环境, 实现盐湖资源开发的可持续发展。

参考文献:

[1] 汪镜亮. 卤水锂资源提锂现状[J]. 化工矿物与加工, 1999 (12): 1—5.

[2] 杨仁武. 单水氢氧化锂及其锂盐生产技术[J]. 江西冶金, 1977, 17(5): 7375.

[3] 徐月和. 我国锂产品品种[A]. 第十届锂铷学术会议论文(增刊)[C]. 2001. 31—34.

[4] 袁小华. 再论锂盐生产的若干工艺问题[J]. 江西冶金, 2000, (4): 12—15.

[5] 段殿彬, 陈伯森, 施孝奎. 离子膜法制碱生产技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.

[6] Brown, Patrick M. Process for the production of high purity lithium hydroxid[P]. U. S Patent; 4036713, 1977.

[7] Sammy C. Honeycutt. Recovery lithium as $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ from aqueous chloride brines containing lithium chloride and sodium chloride[P]. U. S Patent; 3597340, 1971.

[8] 邵明. 离子交换膜的维护[J]. 氯碱工业, 2003, (11): 22—23.

[9] Morimoto Takeshioda Yoshio. Preparation of lithium hydroxide [P]. Jep. Patent; 54—043174.

[10] 陈正炎, 古伟良, 陈富珍. 国内外盐湖卤水提锂方法及其发展[J]. 新疆有色金属, 1996, (1): 23—24.

[11] Robert D. Goodenough. Recovery of lithium from lithium aluminate complex[P]. U. S Patent; 2980497, 1961.

[12] George W. Bodawer. Cation-exchange polymers of the sulfonic type[P]. U. S Patent; 2597438, 1952.

[13] Raymond F. Boyer. Sulfonation of copolymers of monovinyl— and polyvinyl—aromatic compounds[P]. U. S Patent; 2500149, 1950.

[14] Gaetano F. D' Alelio. Production of synthetic polymeric compositions comprising sulphonated polymerizates of polyvinylaryl compounds and treatment of liquid media therewith[P]. U. S Patent; 2366007, 1944.

[15] Jeseoph Marino. Electric lamp with ball s witch[P] . U. S Patent; 2591571, 1952.

[16] William C. Bauman, Robert Mckellar. Anion exchange resins [P] . U.S Patent; 2614099 1948.

[17] Jesse C. H. Hwa. Strongly basic anion-exchange polymers of vinylanisole[P] . U. S Patent; 2597494, 1952.

[18] Geoge W Bodamer. Strongly basic anion⁻ exchange resins[P] . U. S Patent; 2597440, 1952.

[19] Lawrence J. Reader. Process for recovery of lithium hydroxide from lithium phosphates[P] . U.S Patent; 2931703, 1960.

[20] 宋士涛, 等. 氢氧化锂的制备方法[J] . 陕西化工, 1995, (3); 45— 45.

[21] 潘立玲, 朱建华, 李渝渝. 锂资源及其开发技术进展[J] . 化工矿物与加工, 2002, (2); 31— 32.

Research of Preparation and Use
of Lithium Hydroxide

SONG Shi-tao, DENG Xiao-chuan, SUN Jian-zhi

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China*)

Abstract: The property of lithium hydroxide is briefly introduced in this paper. The situation for the supply and demand of lithium hydroxide is reviewed . The preparation methods of lithium hydroxide from brines are de- scribed in detail. Furthermore, the foreground of producing lithium hydroxide from brines is prospected.

Key words: Lithium hydroxide; Preparation; Lithium industry; Salt lake brines