

盐湖氯化锂的生产工艺与影响因素探析

李 龙 沈芳存 (青海省第七地质勘查院, 青海 西宁 810001)

摘要: 伴随着时代的不断进步与发展我国各个领域在迎来更高的挑战。对氯化锂在各领域的应用及生产现状做了介绍, 并且对分离氯化锂中杂质氯化钠的方法做了详尽的论述, 主要对溶剂萃取法、离子交换法、盐析法等分离工艺做了总结, 并对其优缺点做了对比分析。最后指出在除杂质氯化钠的方法中, 离子交换法和碱析法的工业化前景较好, 离子筛型吸附剂未来的发展也将一片光明。

关键词: 氯化锂; 氯化钠; 离子交换法; 盐析法

氯化锂是白色的具有 NaCl 型面心晶格 ($a=0.513\text{nm}$) 的规则晶体。密度为 2.068g/cm^3 ; 熔点 605°C ; 沸点 1360°C 。吸湿性很强溶于甲醇、乙醇、吡啶、乙醚、丙酮微溶于液氨。氯化锂主要用于空调除湿剂、漂白粉、杀虫剂、合成纤维、制药工业、锂电池电解质、金属合金焊接剂或助熔剂。其次还有一个很重要的用途是用于生产金属锂。当前生产金属锂的唯一工业方法是 1893 年由刚茨提出的即氯化锂融盐电解法。目前金属锂不仅成为国防上具有重要意义的战略物资同时也成为与人类日常生活息息相关的重要金属。金属锂及其合金和化合物在原子能工业、冶金工业、电池、玻璃、陶瓷、化工、航天工业制造等许多领域具有广泛的应用。锂工业的迅猛发展加大了对原料氯化锂的需求而且这种趋势越来越明显。我国的青海和西藏盐湖锂资源丰富具有很高的开采价值。传统的制取氯化锂的方法是把矿石或卤水中的 Li^+ 转化为 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 或 Li_2CO_3 然后和盐酸反应制取 LiCl 。此方法物料消耗量大成本高。因为卤水中的锂是以 LiCl 的形式存在如果能够直接从卤水中提取 LiCl 必然大幅度降低生产成本前景是诱人的。国内外的盐湖工作者在这方面做了一些研究。

1 LiCl 的用途

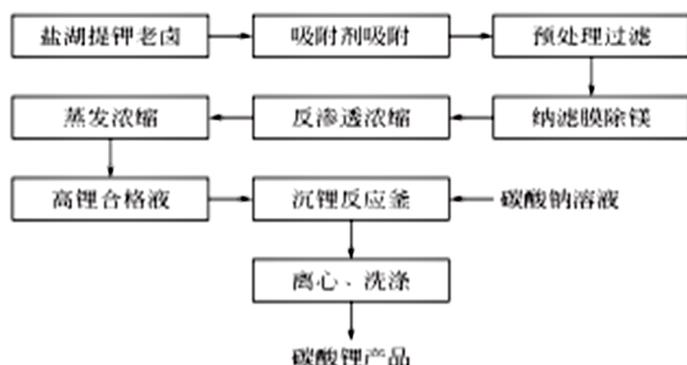


图 1 吸附法提锂工艺流程框图

氯化锂的用途广泛, 电解生产金属锂是氯化锂消耗量最大的领域, 当前生产金属锂的唯一工业方法是 1893 年由刚茨提出的, 即氯化锂融盐电解法。金属锂及其合金和化合物在原子能工业、冶金工业、电池、玻璃、陶瓷、化工、航天工业等许多领域具有广泛的应用。近年来氯化锂在生物学、医学等领域得到广泛应用。在医学

上用于治疗糖尿病、遗传研究等方面; 在生物学中用于分离提取 RNA 及少量质粒 DNA 的提取和纯化; 作为诱变剂, 广泛应用于食品 (啤酒)、医药、环保等行业选育优质菌种, 培育高产菌株, 合成医药中间体, 对菌种进行遗传改造; 在有机结构分析方面, LiCl 是一种重要的阳离子添加剂; 在新材料领域, 广泛应用于甲壳素 (质) 的生产; 在空调机和除湿机中作为吸附剂和除湿剂。吸附法提锂工艺流程框图如图 1 所示。

2 氯化锂生产工艺

2.1 矿石直接转化法

以锂辉石为原料, 在 $930^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 煅烧, 使 α -锂辉石转变成易于化学反应的 β -锂辉石, 再在 1000°C 的温度下与熔融的 KCl 反应进行离子交换, 产出摩尔组成为 $60\%\text{KCl}$ 和 $40\%\text{LiCl}$ 的混合物。待其冷却后以醇类为溶剂从中萃取 LiCl 产品, 蒸发回收醇类后即可得到 LiCl 产品, 纯度达到 99.47% 。提取 LiCl 后的残渣可用水处理, 脱水处理后得到的 KCl 可循环使用。

2.2 碳酸锂或氢氧化锂转化法

本方法是生产 LiCl 最主要的工业方法, 我国大部分氯化锂是以此方法生产的。在耐腐蚀的反应器中, Li_2CO_3 或 LiOH 与 30% 的盐酸反应, 使盐酸稍微过量, 得到接近饱和的 LiCl 溶液。向该酸性 LiCl 溶液中加入适量的 BaCl_2 溶液以除去硫酸根杂质, 过滤后用 LiOH 调节 pH 值至中性。然后, 喷雾沸腾造粒或喷雾干燥得到无水氯化锂。

2.3 离子交换吸附法

从现有研究工作中能够看出, 吸附剂或者是交换机主要包括的内容有氢氧化铝型吸附剂、二氧化锰吸附剂和二氧化钛锂吸附剂等。氯化锂成为诱变剂的主要材料, 在食品、啤酒制作中发挥出重要的作用。在此过程中, 同样需要应用离子交换吸附法, 对优质菌种进行有效培育, 并合成医药中间体, 实现对菌种遗传性的改变。对于整体有机结构的全面分析, LiCl 具备明显的阳离子特性。在新材料应用的过程中可看出, 能够在甲壳素生产过程中得到广泛应用, 是整个 LiCl 应用价值体现最高的地方。

2.4 萃取法

利用有机溶剂对锂的特殊萃取性能, 达到提取氯化

锂的目的, 现在主要应用于盐湖卤水提锂。萃取法有氟代双酮萃取法、异戊醇萃取法、异丙醇萃取法、复合溶剂萃取法、丙酮萃取法、40%SK~30%SE 一磺化煤油体系萃取法等。

2.5 其他方法

通过浓缩析钠的方法除去杂质氯化钠, 将含有钠的氯化锂溶液蒸发浓缩(质量浓度为 $1.29\sim 1.31\text{g/cm}^3$)。由于浓缩后高浓度的 LiCl 溶液会腐蚀设备, 故浓缩过程需在钛析钠槽中进行。对得到的含有少量氯化钠的氯化锂溶液蒸发结晶操作, 最终得到 LiCl 一级品。应用冷冻析钠法除去盐湖矿锂中杂质钠, 并且提出该方法同样适用于碳酸盐型和硫酸盐型盐湖。除上述除氯化钠方法之外, 对离子筛型吸附剂的制备及其对 Na^+ 的吸附性能做了研究。将钠盐 (Na_2CO_3 或 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 与含锰物质 (MnO 、 Mn_2O_3 或 MnCO_3) 混合经煅烧后得到前驱体 Na_xMnO_2 ; 将前驱体与盐酸混合改性, 混合比例为 $m(\text{Na}_x\text{MnO}_2):n(\text{HCl})=1:(0.01\sim 0.1)$, 洗涤、过滤、干燥后得到离子筛型钠离子吸附剂。应用该吸附剂对已经过蒸发除去大量 NaCl 的 LiCl 溶液进行处理, 得到 LiCl 的处理液中 Na^+ 去除率均在 98% 以上, 较高可达 99% 以上。值得一提的是, 该方法中使用过的离子筛型钠离子吸附剂残渣经过与盐酸混合后能实现再生, 且效果仍然理想。浓缩析钠、冷冻析钠的方法虽然操作较简单, 但是得到的产品纯度较低。离子筛型钠离子吸附法是一种较新的处理工艺, 并且离子筛型钠离子吸附剂制备比较简单、原料价格较低、制备时间也相对缩短; 处理过程中对 pH (6~12) 没有严格要求, 经过一次离子筛吸附操作就能达到良好的除氯化钠的效果, 缩短了生产流程。与离子交换法相比, 使用过的离子筛型钠离子吸附剂能够回收再生重复利用, 大大降低了生产成本, 具有很好的应用前景。

3 盐湖氯化锂主要影响因素

3.1 盐湖提锂生产工艺选择

盐湖卤水的多样性决定了盐湖矿产资源综合利用的复杂性和不完全照搬性。例如: 碳酸型盐湖且锂含量较高时可采用煅烧工艺; 镁、锂比高可采用锂专用吸附剂工艺; 硫酸型盐湖可采用膜过滤工艺。当然细节性的某些离子 (Na^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 等) 可采用相同的除杂工艺。

3.2 盐湖卤水镁、锂比

我国的盐湖锂资源含量十分丰富, 但很多盐湖卤水中的镁、锂含量比例都在 40:1 以上, 最高达到 1837:1, 比工业开采标准高出很多, 一般要求是镁、锂比低于或等于 6:1。另外, 在对角线规则的影响之下, 盐湖卤水中的镁、锂化学性质并不会产生太大差异, 相似度很高, 这进一步增加了镁、锂分离困难, 让生产成本居高不下。现阶段, 最基本工艺为化学除镁, 通过烧碱以及复产氢氧化镁进行, 操作困难, 后者是通过阳离子树脂进行除镁操作, 在具体混合物中加入大量氯化钠, 该过

程会消耗大量淡水资源, 如果利用纳滤膜法进行除镁操作, 还会消耗大量成本。为了将更好的除镁效果呈现出来, 相关工作人员需要开展全面的研究操作, 通过对盐湖卤水镁、锂比重新确认, 为后续氯化锂生产创造更多有利条件。

4 发展氯化锂产业的前景与思考

在基本锂盐产品碳酸锂、氢氧化锂和氯化锂中, 氯化锂的产品附加值最高。但在世界市场上, 工业级氯化锂已经饱和, 而高纯氯化锂却供不应求, 且高纯产品的价格远高于初级产品的价格。 Li_2CO_3 或 LiOH 转化法, 杂质含量高、成本高, 得到的是初级产品。因为青海盐湖卤水中的锂盐是以 LiCl 形式存在, 如果能够直接从卤水中提取 LiCl, 必然会大幅度降低生产成本。同时也解决了盐湖资源开发中氯的污染问题, 使盐湖资源得以综合开发利用, 实现了锂产业链的增长和锂产品高值化开发, 因此, 从盐湖卤水中直接提取高纯氯化锂将是我国氯化锂产业的发展方向。我国青海和西藏盐湖锂资源丰富, 具有很高的开采价值。在卤水提锂已成为世界锂工业主流的大环境下, 国家应对锂工业采取扶持发展的政策, 加快盐湖提锂产业化的步伐。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。尽可能降低生产成本已成为世界锂工业发展主流, 在开发的过程中, 一定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。

5 结语

中国锂资源丰富, 尤其青海盐湖与西藏盐湖中锂资源具有很高的开采价值。目前市场上工业级氯化锂供应已经达到饱和状态, 而对高纯氯化锂的需求量则越来越大, 且对氯化锂的提纯工艺, 尤其是对杂质钠的去除工艺有更高的要求。

本文提到的提纯工艺大多停留在实验室阶段, 其主要受经济效益与生产投入不能达到一致, 操作困难等因素制约。因此, 开发一种低成本、高效的工业化除钠工艺, 实现由盐湖卤水直接生产高纯氯化锂产品成为该产业的发展方向, 对有效开发利用中国的锂资源以满足国内外市场需求具有重要意义。从现有方法来看, 离子交换法与碱析法具有较好的工业化应用前景, 离子筛型吸附剂在此领域的应用也将获得发展。

参考文献:

- [1] 陶箴奇, 张志强, 毕秋艳, 等. 氯化锂与碳酸钠反应结晶制备碳酸锂的研究[J]. 无机盐工业, 2016, 48(11): 25-28.
- [2] 封国富, 张晓. 世界锂工业发展格局的变化对中国锂工业的影响和对策[J]. 稀有金属, 2003, 27(1): 57-61.
- [3] 朱碧肖, 张德友, 陈崔龙. 离心溶剂萃取法提取盐湖卤水中高纯氯化锂的研究[J]. 流体机械, 2018, 46(9): 55-58.