

溴化锂的生产工艺综述

魏述彬^{1,2}, 邓小川²

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:综述了国内外溴化锂生产方法,并指出了每种方法的优缺点,同时展望了今后溴化锂生产方法的发展方向。
关键词:溴化锂;生产工艺;发展方向
中图分类号:TQ131.11 **文献标识码:**A **文章编号:**1008—858X(2006)03—0058—05

0 引言

无水溴化锂是白色立方结晶或颗粒状粉末,相对密度 3.464 g/cm^3 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$),熔点 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$,沸点 $1\,265\text{ }^{\circ}\text{C}$,微苦味,易潮解,易溶于水、溶解度为 2.54 g/mL ($90\text{ }^{\circ}\text{C}$),溶于乙醇和乙醚。水溶液为无色或淡黄色透明液体^[1]。
溴化锂用途广泛,在空调和冰箱中用作制冷剂;在有机合成中用作氯化氢的脱除剂和有机纤维的膨胀剂;在医药上用作催眠剂和镇静剂;在电池工业中用作高能电池和微型电池的

电解质;化学工业用作催化剂,还可用作电子、照相业和分析化学试剂等方面^[2]。 $54\%\sim 55\%$ 的溴化锂主要作制冷剂,其具有高效、节能、环保等优点^[3],是替代氟利昂等制冷剂的“绿色”产品^[4]。目前溴化锂的国内销售量在 $2.5\times 10^4\text{ t/a}$ 以上,预计以 15% 以上的速度递增, $54\%\sim 55\%$ 的溴化锂售价国内为 $2\sim 3$ 万元/吨。自1989年7月1日国际上通过《蒙特利尔议定书》以来,世界各国都制定了淘汰各种破坏臭氧层物质使用的法律,这更加促进了溴化锂消费量的大幅增长,市场前景广阔^[5],表1为近十年来我国溴化锂吸收式机组的生产台数统计。

表1 近十年来我国溴化锂吸收式机组的生产台数

Table 1 The domestic annual output of LiBr chillers during the latest ten years										
年份 台数	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
总数	2505	3049	3575	2780	2600	3285	3955	3886	3903	5635
吸收式	765	1230	1341	1529	1352	2091	2463	2674	2845	4324

1 生产方法

溴化锂的合成方法可分为中和法、还原法、硫酸钡法及离子交换法等几种^[6]。目前国内外以中和法、尿素还原法为主来生产溴化锂。

由于溴化锂主要用作制冷剂,其溶液的质量直接影响到制冷机的使用寿命,因此对溴化锂质量的要求比较严格,目前主要的质量标准为国标化工部行业标准HG/T 2822—1996及国外企业标准,标准见表2。

表 2 溴化锂质量标准
Table 2 The quality indices of refrigerant LiBr

项 目	化工部行业标准 HG/T2822—1996	湘潭摩尔公 标准 Mseries	日本本庄 公司标准	美国标准	
				MIL-L-24773A(SH)—1993	
				液体	白色固体颗粒
溴化锂含量,%	≥50.0	50.0±0.5	50.0±0.5	50~55	99.0
pH 值(100g/L)	9.0~10.5	9.0~10.5	9.0~10.5	9.0~10.5	—
Cl ⁻ 含量,%≤	0.25	0.04	0.04	0.05	0.02
SO ₄ ²⁻ 含量,%≤	0.04	0.03	0.03	0.05	0.02
BrO ₃ ⁻ 含量,%≤	0.005	0.0001	0.0001	无反应	无反应
铵盐含量,%≤	0.001	0.001	0.001	0.000016	—
K ⁺ 、Na ⁺ 总含量,%≤	0.05	0.02	0.02	0.035	0.005
Ca ²⁺ 含量,%≤	0.005	0.005	0.005	0.0001	—
Mg ²⁺ 含量,%≤	0.001	0.001	0.001	0.0001	—
Fe 含量,%≤	0.001	0.001	0.001	0.0001	—
CO ₃ ²⁻ 含量,%≤	0.04	0.04	0.04	—	0.04
Ba ²⁺ 含量,%≤	—	—	0.001	0.0001	—
铬含量,%≤	—	—	—	0.0001	—
Cu ²⁺ ,%≤	—	—	0.001	0.0001	—
硼含量,%≤	—	—	无	0.005	—

1.1 中和法

根据采用原料不同,可分为两种:一种方法是采用氢氧化锂和氢溴酸反应;另一种采用碳酸锂和氢溴酸反应。反应过程如下(以 LiOH 为例):将 40%的氢溴酸置于反应器中,按 HBr:LiOH=5:1 逐渐加入氢氧化锂进行中和反应。为除去氢氧化锂中含有的少量的钡,需要加入

理论量的硫酸锂。如果硫酸盐过量需要加入溴化钡(由氢氧化钡与氢溴酸反应制得)除去。最后测得溶液的 pH 为 5,用甲基红测得该溶液呈黄色,用活性炭脱色、过滤、滤液浓缩至所需的浓度即可。总反应方程式,方法(1)LiOH+HBr→LiBr+H₂O;方法(2)Li₂CO₃+2HBr→2LiBr+H₂O+CO₂↑,工艺流程见图 1(以 LiOH 为例)。

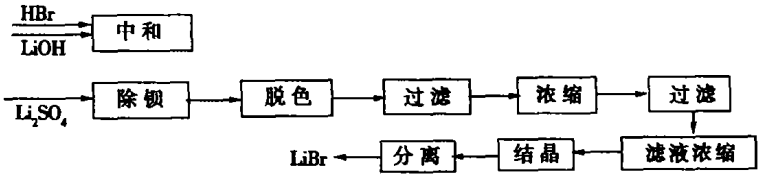


图 1 中和法生产工艺流程

Fig.1 Flowchart for production of LiBr by the neutralization method

刘润贵^[7]在专利中提到将 40%的氢溴酸置于反应器中,然后逐渐加入 LiOH 使之反应,反应中调节溶液的 pH 为 6~7,控制加热器的温度在 97~147℃,分两步控制加入 LiOH 的量。LiOH 的先期加入量为所需用量的五分之四,反应完全之后加入剩余的五分之一,然后加入活性炭脱色过滤而成。

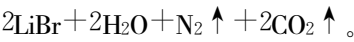
中和法生产工艺简单,产品质量较好,但也存在缺点。方法(1)为除去氢氧化锂中少量的钡,需要加入理论量的硫酸锂,如果硫酸锂过量需要加入溴化钡(由氢氧化钡与氢溴酸反应制得)除去^[8],但采用氢氧化锂成本较高;方法(2)中中和反应放出的热量,会使溶解在氢溴酸中的溴随二氧化碳逸出污染环境^[9]。

1.2 还原法^[10]

该方法所采用的还原剂主要有尿素、铁屑、双氧水、氨水、碳酸氢铵以及其它铵盐，目前工业上多采用尿素作为还原剂。

1.2.1 还原剂为尿素

该工艺以溴、碳酸锂为原料，在尿素存在情况下还原反应制得溴化锂，反应方程式为：



在反应器中加入冷的溴水，再分次加入少量碳酸锂，然后分次加入少量尿素，通入溴素控制 $\text{pH} < 3$ ，再分次加入少量碳酸锂，当最终 pH 为 $3.0 \sim 5.0$ 时，停止通入溴素，将料液温度升至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 后加入硫脲和氢氧化钡除去杂质，用活性炭脱色、过滤分离，浓缩至要求的浓度即可。工艺流程见图 2。

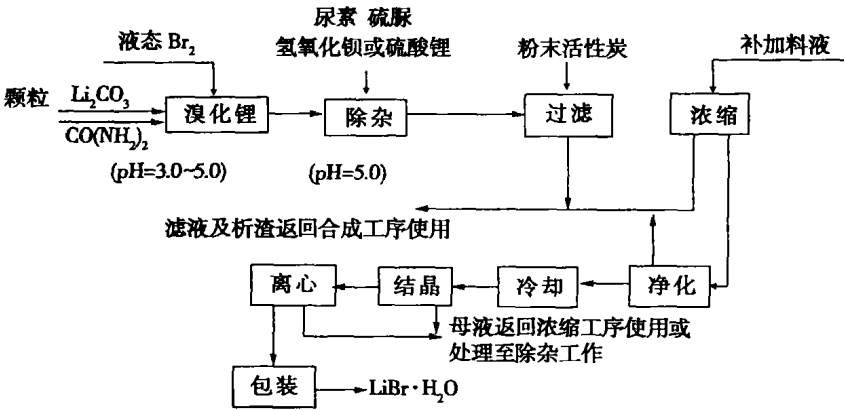
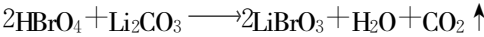
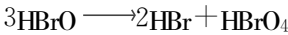
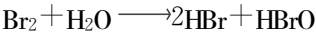


图 2 尿素还原法生产工艺流程

Fig. 2 Flowchart for production of LiBr by the carbamide reduction method

该方法必须严格控制反应温度在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 以下，否则容易发生以下副反应：



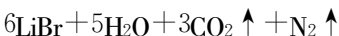
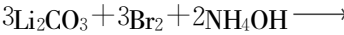
给产品的后处理带来麻烦，而且生成的副产物 LiBrO_3 不能被尿素还原。除去 BrO_3^- 一般采用重结晶法将 LiBrO_3 和 LiBr 分离，也可以加入 H_2SO_4 经加热清除。秦玉楠^[11]在其溴化锂生产新工艺中提到只能使用硫脲还原 BrO_3^- ，反应方程式如下：



郑向阳^[12]等在专利中提到采用加入卤素还原剂 HBr ，调解 pH 小于 6，并加入 35% 溴化锂溶液总重量的 1%~1.5% 的溴素还原剂，控制温度在 $100 \sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ ，使还原剂可以与溴酸根反应，从而使溴酸根分解被清除。

1.2.2 还原剂为氢氧化铵(该法也可称为直接法)

以碳酸锂、溴素、氢氧化铵为原料制备溴化锂，反应式如下：



在反应器中，加入溴水，然后分次少量加入氨水和碳酸锂，除杂的方法与中和法相同。反应完成后经过过滤、浓缩、活性炭脱色净化，再浓缩至要求的浓度即为产品。工艺流程见图 3。

中国科学院青海盐湖研究所的杨存道等于 1987 年完成了“溴化锂制备新工艺研究(小实验研究报告)”，通过 10 次全流程的循环实验获得了比较高的碳酸锂转化率(99%左右)， $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的纯度高达 99%，这两项指标均超过了当时国外文献报道的数据，1991 年又进行了“溴化锂制备新工艺(扩大实验报告)”，循环试验表明，循环试验过程中碳酸锂的转化率可达 96.21%，锂的回收率为 94.7%，溴的利用率为

97.64%，产品的纯度可达 99%。本方法因为也使用溴素，所以也必须控制温度在 80℃ 以下，否则也会发生和尿素还原法一样的副反应，需要加入硫脲还原。

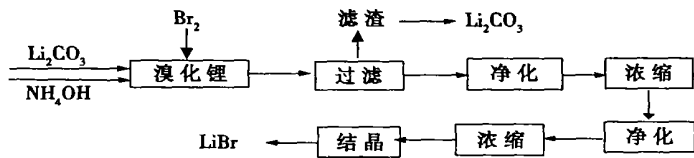


图 3 直接法生产工艺流程

Fig.3 Flowchart for production of LiBr by the ammonia reduction method

1.2.3 还原剂为铁屑 (该法也成为溴化铁法)^[14] 以铁屑和溴素反应生成溴化铁，再和碳酸锂来制备溴化锂。工艺流程见图 4。

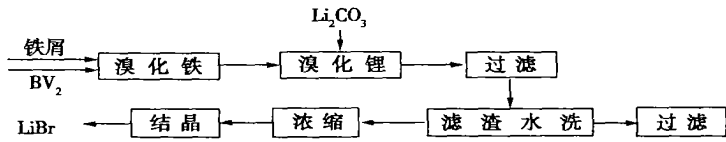


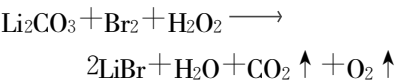
图 4 溴化铁还原法流程

Fig.4 Flowchart for production of LiBr by the ferric bromide method

该工艺比较复杂，容易造成溴化锂损失而降低产率，最近几年该工艺逐步被淘汰。

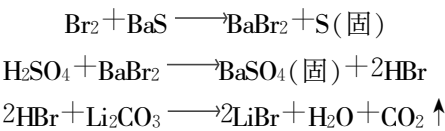
1.2.4 还原剂为过氧化氢

以碳酸锂、溴素、过氧化氢为原料制备溴化锂，采用此方法制备溴化锂的只有新疆锂盐厂，反应式如下：



1.3 硫酸钡法

以溴素、氢溴酸、碳酸锂为原料制备溴化锂反应方程式如下：



将含溴的氢溴酸、加入还原釜中，加入硫化钡浸出液，待釜内溶液的红棕色退去后，停止加入硫化钡。然后，在搅拌下加入与硫化钡等摩尔的硫酸溶液，过滤除去还原釜中生成的沉淀单质硫和沉淀硫酸钡，用泵将不含溴的氢溴酸加入中和釜，加入碳酸锂生成溴化锂溶

液，经脱色、过滤、浓缩制得溴化锂产品。还原釜排出的气体经活性炭吸附塔吸附后排放；中和釜排出的气体经水洗涤、吸收塔循环吸收后排放。

1.4 离子交换法

俄罗斯专利^[5]采用钠或氢型阳离子交换树脂来制备溴化锂。该方法首先将含锂离子的卤水通过含 Li-Al 的具有选择性吸附的吸附剂得到氯化锂溶液，将得到的氯化锂溶液通过 Li⁺ 型阳离子树脂除去绝大部分的钙和碱土离子，得到高纯的氯化锂溶液。将高纯的氯化锂溶液通过氢型阳离子交换柱，待离子交换树脂完全吸附后，用二次水洗掉残留在离子交换树脂表面的氯离子。用氢溴酸淋洗阳离子交换柱制得溴化锂，同时阳离子交换树脂得到再生。工艺流程见图 5。

该工艺的特点为：①初始原料为卤水，不需要将卤水转化为氢氧化锂或碳酸锂等；②主要采用离子交换树脂，可以循环利用，因此可以降低生产成本。

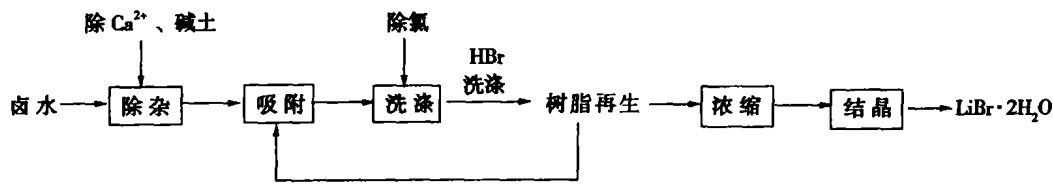


图 5 离子交换法工艺流程

Fig.5 Process for production of LiBr by the ion-exchange method

2 结 语

目前开采的锂资源主要来自卤水,随着锂需求量的日益增大,从卤水中提锂越来越成为研究的热点。目前溴化锂的制备方法主要是中和法和尿素还原法,离子交换法与其它方法相比具有操作简单、环保、低成本等优点,其最大的优点是可以直接用卤水作为原料,避免了将卤水转化为氢氧化锂、碳酸锂等初级原料再生产溴化锂的过程,从而可以降低生产成本,因此采用离子交换法制备溴化锂会逐渐成为新的研究热点。

参考文献:

[1] 司徒杰生,王光建,等. 无机化工产品手册[M]. 87—88.
[2] 张宝全. 柴达木盆地盐湖卤水提锂研究概括[J]. 盐湖盐与化工, 2000, 29(4): 9—13.
[3] 王建华,王金荣,等. 电力制冷与溴化锂吸收式制冷经济分析[J]. 建筑热能通风空调, 2003. 32(3): 32—33.

[4] 王明礼, 张毅, 溴化锂生产新工艺[J]. 宁夏石油化工, 2004, (1), 16—17.
[5] 郑玲哲. 氟利昂(CFCs)替代物的开发动向[J]. 国外环境科学技术, 1992, (3).
[6] 乐志强, 薄胜民, 王广建. 无机精细化工产品手册[M]. 59—63.
[7] 刘润贵. 无腐蚀性的溴化锂及其生产工艺[P]. CN·Pat. No. 1121900A, 1996.
[8] 张兆麟, 赵育梁. 无污染生产溴化锂新工艺[J]. 江苏化工, 1998, 26(5): 31—33.
[9] 陈宇山. 溴化锂的生产工艺及技术经济分析[J]. 化学工业与工程技术, 1996, 17(2): 50—52.
[10] 崔广华. 溴化锂制备新工艺[J]. 河北理工学院学报, 1998, 20(1): 71—73.
[11] 秦玉楠. 溴化锂生产新工艺[J]. 化学工程师, 1992, (4): 16—17.
[12] 郑向阳, 张定华, 等. 溴化锂溶液中清除溴酸盐的方法, [P]. CN·Pat. No. 1041404. 1998.
[13] 唐昌盛, 石哲平. 溴化锂生产的技术经济分析[J]. 海湖盐与化工, 1998, 27(3): 23—25.
[14] Kotsupalo N P, Menzhers L T, Rjabtsev A D, Serikova L A. Method for production of lithium bromide from brines[P]. RU·Pat. No. 2157339. 2000.

Production Techniques of Lithium Bromide: A Brief Review

WEI Shu-bin^{1,2}, DENG Xiao-chuan¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: A brief review of the production methods of lithium bromide was presented, with the advantages and disadvantages of each method suggested. With increasing applications and market demands, the production lithium bromide from brines by the ion-exchange method was deemed to be a focus of extensive research and development henceforth.

Key words: Lithium bromide; Production techniques; Trend