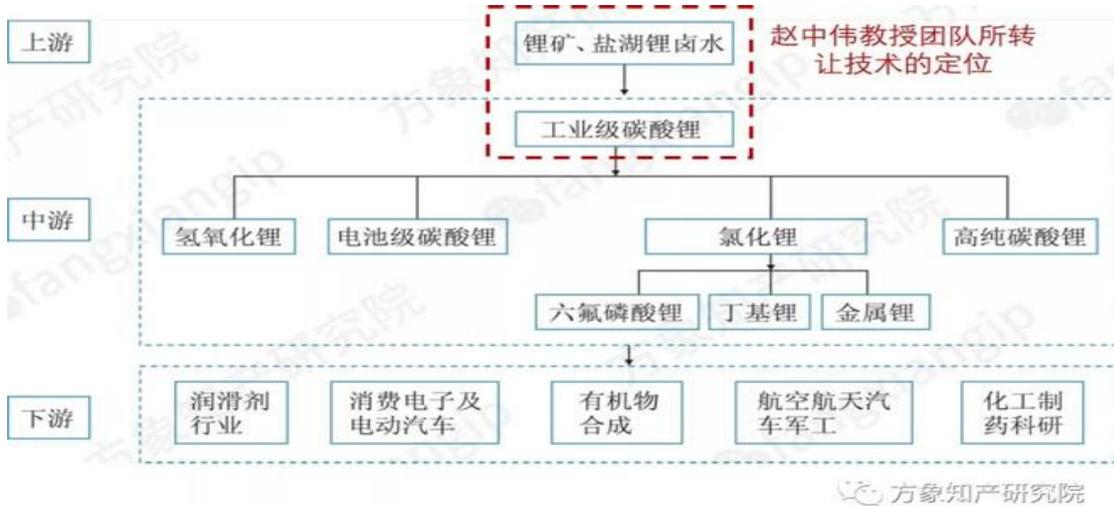
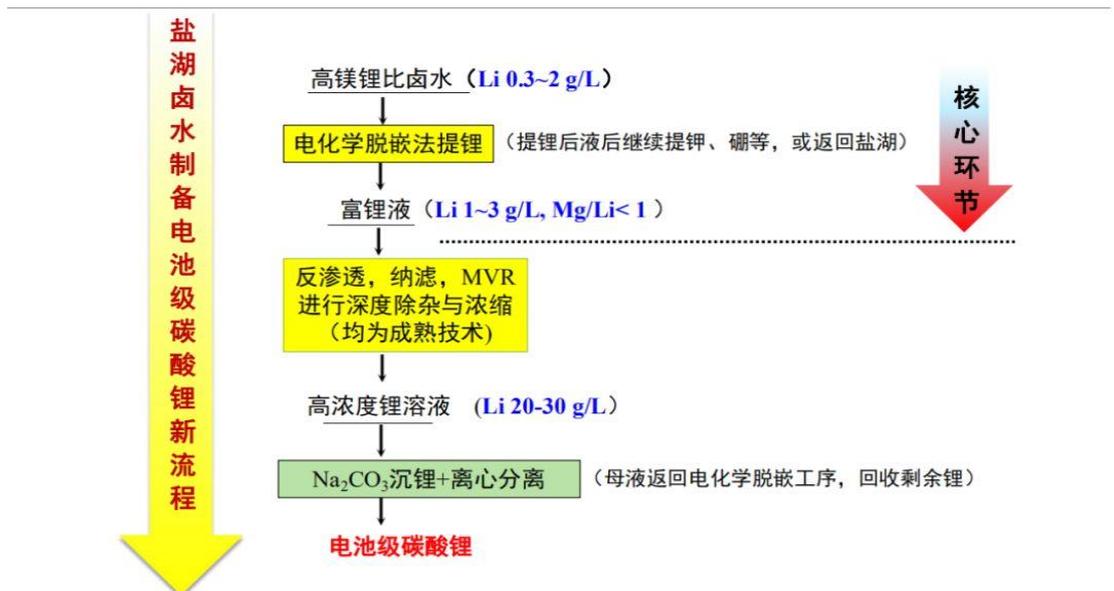


盐湖提锂技术之——电化学脱嵌法介绍

锂材料的产品链：



电化学脱嵌法提锂制备电池级碳酸锂流程：



1. 何为“电化学脱嵌”

电化学脱嵌概念出于锂离子电池工作原理,是指锂离子在电极的不断充电放电过程中从电极中嵌入脱出的过程。

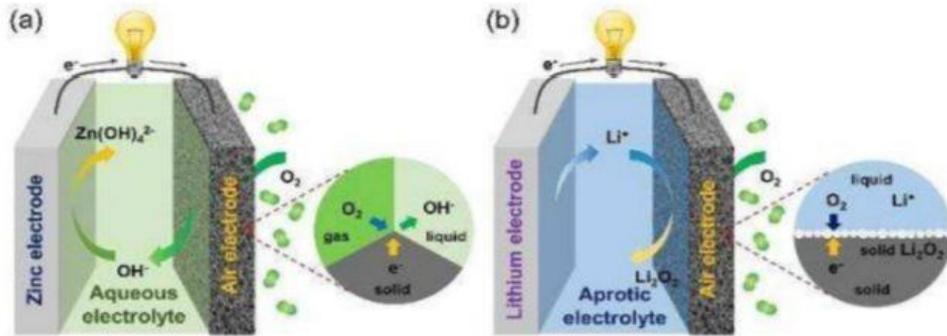
锂离子电池是指以锂离子嵌入化合物为正极材料电池的总称。

锂离子电池的充放电过程,就是锂离子的嵌入和脱嵌过程。在锂离子的嵌入和脱嵌过程中,同时伴随着与锂离子等当量电子的嵌入和脱嵌。

对电池进行充电时,电池的正极上聚附的锂离子通过电解液运动到负极。作为负极的碳材料呈层状结构,有很多微孔,到达负极的锂离子就嵌入到碳层的微孔中,嵌入的锂离子越多,充电容量越高。

对电池进行放电时,嵌入在负极碳层中的锂离子脱离负极进入溶液的过程被称作脱嵌。

图1 锂离子电池工作原理



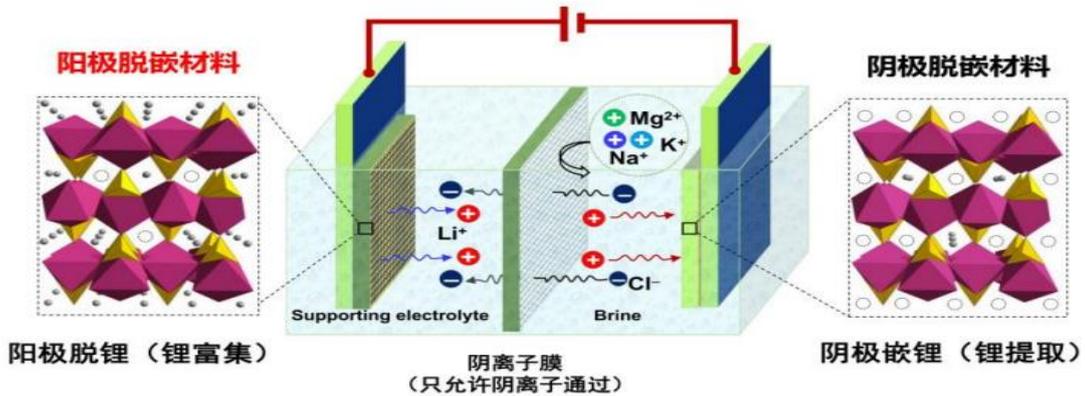
资料来源：格瑞普电池公司官网，海通国际

纪要加油站

注：金属冶炼用的电解槽和电池的极板有正负极、阴阳极之分。为防止混淆二者，需要将两者进行区分。

电池：是放电过程，通常用正极 cathod、负极 anode 标记。实际上是物理上的定义。电子从负极流向正极，电流从正极流向负极。即失去电子的电极是负极，发生氧化反应；得到电子的电极是正极，发生还原反应。

电解池：是充电过程，通常用阴极 cathod、阳极 anode 标记。获得电子的电极 of 阴极，失去电子的电极 of 阳极。电解过程中，阴阳极与外电源相连，电解池中与电源正极连接的是阳极，负极连接的是阴极。

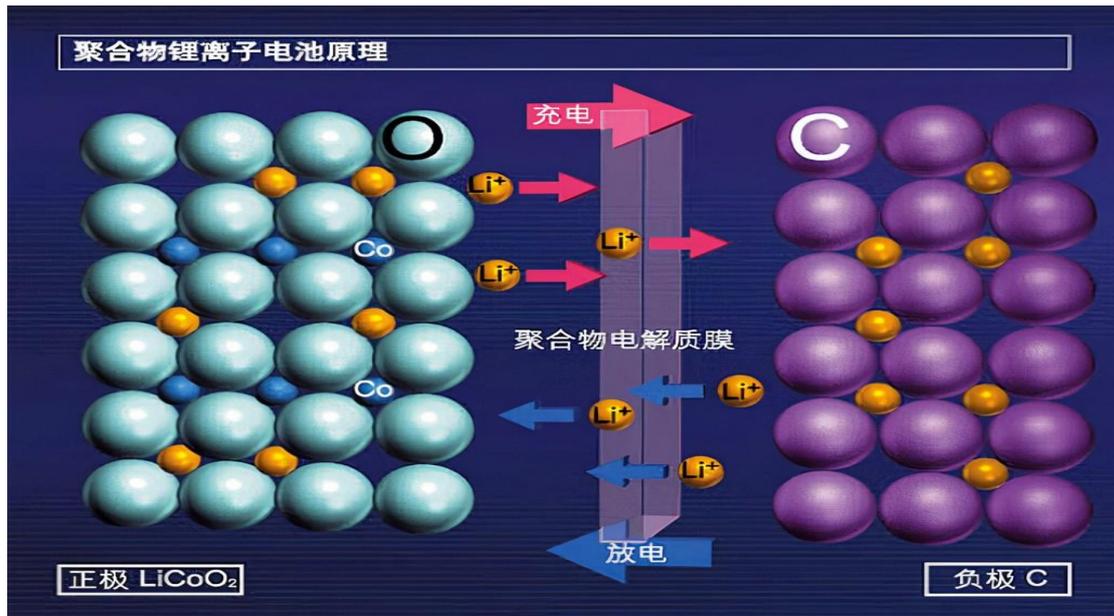


2. 锂离子的脱嵌如何发生

在电化学中，得电子的电极 of 阴极，失电子的电极 of 阳极。即在原电池中，正极可视为阴极，负极可视为阳极；

在电解池中，与外电源负极一侧相连的视为阴极，与外电源正极一侧相连的视为阳极。本质上来讲，阴极与阳极是相对而言的，阴极发生的是得电子的还原反应，阳极发生的是失电子的氧化反应。

以钴酸锂/石墨电极为例，下图是其电极反应示意图，从中可以看出，锂离子电池正常充电或者放电的过程中，脱嵌均发生在失电子侧（阳极），储存在电极中的锂离子通过脱嵌的方式得以从电极中释放进入溶液中。



3. 如何应用于盐湖提锂

电化学脱嵌来进行盐湖提锂是目前盐湖提锂领域的一个新型开创性方法，目前主要由中南锂业进行脱锂应用。中南锂业是上海郅华科技发展有限公司与中南大学合作成立的专门推广“电化学脱嵌法盐湖提锂”这一专利技术的平台公司。2017年12月成立于江苏溧阳并在长沙设立产业化中试基地。

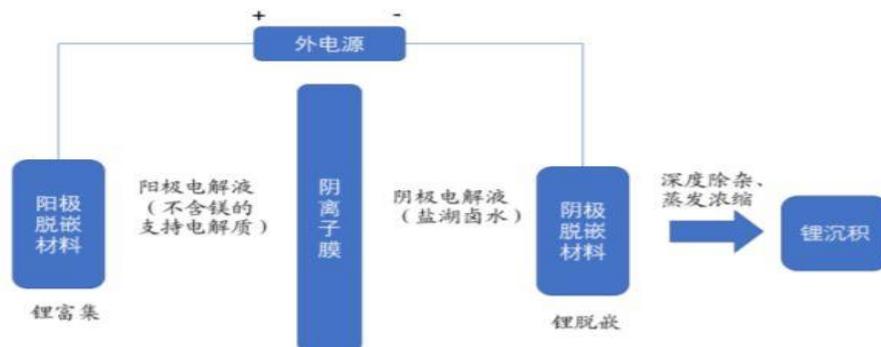
中南锂业采用电化学脱嵌进行盐湖提锂的应用思路是：在卤水溶液中利用锂电池脱嵌的反向工作原理，将溶液中的锂离子嵌在阴极材料中再进行后续处理，采用对锂离子具有“记忆效应”进行脱锂，电池正极材料为电极材料，盐湖卤水为阴极电解液，不含镁的支持电解质为阳极电解液，从而组成的一个“富锂态吸附材料 | 支持电解质 | 阴离子膜 | 卤水 | 嵌锂态吸附材料”的电化学脱嵌体系。

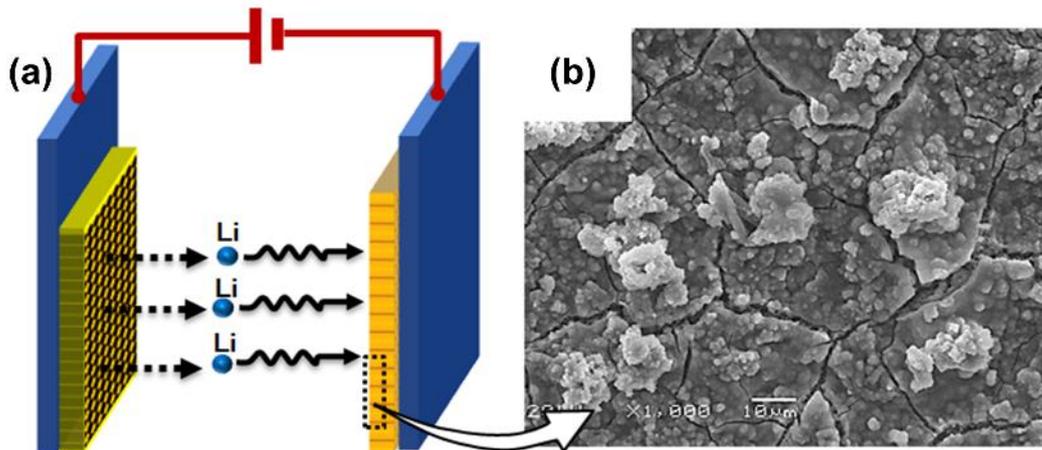
在电解过程中，阴极得电子发生还原反应，使得盐湖卤水中锂离子嵌入阴极材料中，进而实现分离，再通过后续的处理分离操作，最终实现高效提锂的效果。

4. 电化学脱嵌提锂的实际应用

在具体的电极材料选择方面，该公司采用了目前已经研究的比较成熟的磷酸铁锂正极体系，以磷酸铁锂作为阴极脱嵌材料。

图3 电化学脱嵌提锂示意图





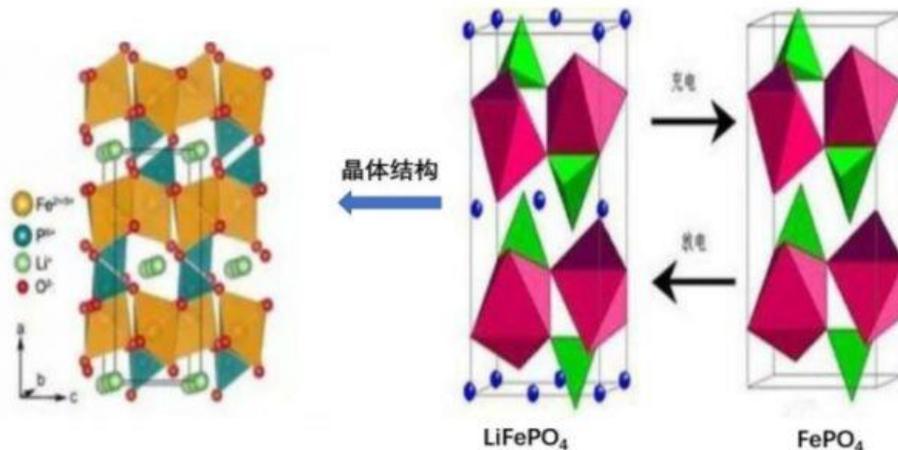
脱嵌流程中通过调整外电路电压来使的磷酸铁结构中的三价铁被还原为二价铁，锂离子很容易进入磷酸铁的晶格生成磷酸铁锂，即完成了嵌入过程，在嵌入后便可以对其他离子进行处理分离。

在脱出过程中，生成的磷酸铁锂在支持电解质溶液中，调整体系电势再使电极材料中的二价铁氧化为三价铁，并使锂离子进入溶液，实现锂离子的脱嵌过程，同时磷酸铁锂也可以重新转化为磷酸铁重复使用，实现锂离子与其他离子的分离。

该技术可以通过小额投资，前端工艺植入，在不影响钾肥产品的基础上，提高综合回收率，缩短生产周期，大幅提升锂盐产能，突破老卤产能的限制。

图4 磷酸铁作为正极材料时锂离子的嵌入与脱嵌

纪要加油站



资料来源：OFweek 锂电网，海通国际

纪要加油站

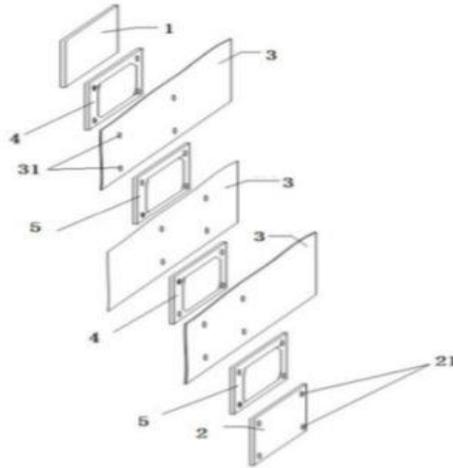
经中国有色金属工业协会组织的专家委员会鉴定，与传统技术相比，该技术能够有效处理高镁锂比的盐湖卤水、提高了 30%-50% 的锂综合回收率、扩展了可处理的卤水产品位；操作简单环保、提锂装置模块化、智能化，可组建不同规模的生产线，快速投产。

需要指出的是，该方法对电力设备以及装置搭建要求较高。

5. 新型的电化学脱嵌法盐湖提锂脱嵌槽

目前中南锂业对电化学脱嵌技术的研究与改进仍在继续，近期该团队又基于之前的工作提出了采用新型的电化学脱嵌法盐湖提锂脱嵌槽并申请专利，其槽体结构图如下图所示。

图5 新型脱嵌槽示意图



说明：1、2-端板、21-通液孔、3-离子膜、31-离子膜孔、4-阴极脱嵌槽框体、5-阳极脱嵌槽框体

资料来源：天眼查专利数据库（申请号 202010936233.8），海通国际

纪要加油站

新型脱嵌槽中，两个端板和多个阴阳脱嵌槽单元相互通过压力挤压共同构成了槽体结构，多个阴阳脱嵌槽单元位于两个端板之间，在阴阳脱嵌槽框体内部设置有槽体单元腔体，二者通过管道相互连通，由阴阳脱嵌框体及之间的离子膜共同构成了一个阴阳脱嵌槽单元。

总体上结构安装简单，通过多个阴阳脱嵌槽单元重叠施加压力后能够保证液体可以从框体重叠形成的管道分别进入不同的腔体，可以减少管道，安装快速，液体排放干净且迅速，液体在槽体单元腔体内流动均匀，液体浓度均匀，高效地实现工业化。

目前该方法正在申请和试用中，有望进一步提高脱嵌效率。

此外，对脱嵌材料的优化也是一个脱嵌提锂发展的重要方向，除了锂铁磷酸盐外，钛酸盐、钴酸盐等材料目前也在锂的脱嵌中应用，对新材料的尝试也是推动电化学脱嵌法盐湖提锂产业发展不可缺少的一环。

电化学脱嵌法的工作电压远远低于锂离子电池的工作电压。这是由于电化学脱嵌法所用的电极由磷酸铁锂和磷酸铁配对工作（或锰酸锂和二氧化锰配对），其工作电压仅为 0.3-0.5 伏特。而锂离子电池的电极由磷酸铁锂和石墨配对工作（或锰酸锂和石墨），其工作时有 3.4 伏特（锰酸锂电池为 4.1 伏特）的高电压。

提锂需要将卤水从盐湖里面抽送过来，提完锂后又需要将卤水泵走。对于特定的盐湖，卤水浓度大体是一定的，不管采用什么样的提锂工艺，需要大致差不多量的卤水，那么泵水的动力消耗也大体相当，因此这部分能耗大体是相同的（当然，泵水量在一定程度上与所用技术的提锂率相关，提锂率高则泵水量稍小，提锂率低则泵水量需要加大。而电化学脱嵌法的提锂率是很高的）。所以，各种工艺的这部分能耗是大致相当的。

采用电化学脱嵌法进行提锂，得到的富锂液的浓度可以稳定在 4-5 克/升。这是本法的另一个好处。试想如果得到的是 0.4-0.5 g/L 的低浓度的锂液，那就还要脱去 90% 体积的溶液浓缩到 10 倍，才能达到 4-5 克/升，而这将需要消耗 2000 度电（按膜浓缩技术计）。电化学脱嵌法不需要这部分额外的能耗。

此外，电化学脱嵌法对卤水具有极高的适应性，可从碳酸盐型、硫酸盐型和氯化物型卤水中实现锂的提取，且不但可以处理老卤，还可以处理原卤。