

研究简报

真空热还原 - 蒸馏法制备高纯金属锂

贾永忠* 周园 景燕 杨金贤

(中国科学院盐湖研究所, 西宁 810008)

关键词: 金属锂 热还原 蒸馏 设备

分类号: O614.111 O658.3 O6-339

金属锂具有质量轻、负电位高、比能量大等优点, 成为新的电池能源材料^[1]。2000年全世界生产锂电池3.76亿只, 消耗金属锂约400吨。目前, 国内外研制的核聚变反应堆有200多座, 一旦受控核聚变反应堆工业化, 世界每年需要用于反应堆的金属锂在5000~10000吨。金属锂的另一重要用途是生产制造航空器中的铝-锂、镁-锂合金等。该合金具有重量轻、强度高、高拉伸强度和低密度等优点。

二十世纪八十年代以来, 随着锂电池、轻金属合金、受控热核聚变、有机锂工业的迅速崛起, 锂成为工业生产中十分重要的金属。1998年美国年产金属锂1000吨, 法国年产金属锂500吨, 日本年产金属锂150吨, 中国年产金属锂60~70吨。目前世界上每年金属锂产量约为1万吨, 我国只有100~200吨。可以预计, 随着高技术的不断发展, 金属锂的需求量会逐年增加。

生产金属锂主要有电解法、还原法、热解法和电浆法, 其中90%以上是以电解法制备金属锂。“真空热还原法”制锂早在四、五十年代就已有研究, 之后在实验室取得了一定成果, 但工业生产中使用此法的较少^[2~8]。主要原因是操作困难, 成本高, 工艺中也存在一些问题。由于一般锂工业中对锂的纯度要求在99.9%以上, 因此纯度是生产金属锂的关键问题。本文中使用热还原法制备金属锂, 目的在于提供一种将锂的制备和提纯一体化的金属锂热还原设备和工艺, 其产品纯度可达99.9%以上, 减少制备和提纯分离进行时物料的损失和能耗, 解决工艺复杂的问题, 避免污染, 提高生产效率。

1 实验部分

1.1 原料

Li_2CO_3	工业级, 新疆锂盐厂
CaO	工业级, 西安化学试剂厂
Al_2O_3	工业级, 西安化学试剂厂
Al	工业级, 上海化学试剂厂
氩气	> 99.999%, 青海氧气厂

收稿日期 2001-05-08。收修改稿日期: 2001-07-27。

中国科学院“西部之光”资助课题(1998年)。

* 通讯联系人。

第一作者: 贾永忠, 男, 32岁, 博士, 副研究员, 研究方向: 无机化学。

1.2 设备及工艺流程

热还原 - 蒸馏设备	自行设计(图 1)
真空系统	自行设计
加热系统	自行设计
气体干燥系统	自行设计

“真空热还原 - 蒸馏法”制锂生产设备
及工艺流程^[9]见图 1 和图 2。还原 - 蒸馏炉
的蒸馏区(6)高度为还原区(8)高度的 1~2
倍,二次蒸馏罐中蒸馏炉(12)的高度为蒸
馏炉(13)高度的 1~1.5 倍。还原 - 蒸馏炉
罐、二次蒸馏罐及接渣罐之间用内部抛光的
钛管连接。还原 - 蒸馏罐的材料为 Cr、Ni 耐
高温抗氧化合金钢,其它部分使用不锈钢。
收集金属锂的内罐采用钛材料。

在该设备中,将还原炉和蒸馏炉结合在
一起,控制炉体不同部位的温度,使单一的
还原反应炉具有了还原和蒸馏的双重作用,
二次蒸馏炉具有保护器和蒸馏器的作用。物
料在热还原时,根据杂质元素和金属锂挥发
度的不同,通过控制不同区间的温度,同时
进行真空蒸馏。还原和蒸馏同时进行,将制
备和提纯一体化。解决了制备和提纯分离进
行,能耗高、产率低、工艺复杂等问题,从而
具有简单、高效、实用等特点。

1.3 分析方法^[10]

锂采用原子火焰吸收光度法。杂质元素使用等离子发射光谱仪测定。

1.3.1 分析仪器

WFX-1 型原子吸收分光光度计。电感耦合等离子体原子发射光谱仪,美国 A. R. L. 公司, ICP-3520B。

1.3.2 金属锂产量分析

对金属锂的分析可以有两种方法,一种方法为通过还原前后 Li_2O 的失重量计算金属锂产率。另一种方法是将还原前后的物料溶于盐酸,通过原子吸收光谱(AAS)测定锂含量,得出金属锂产率。

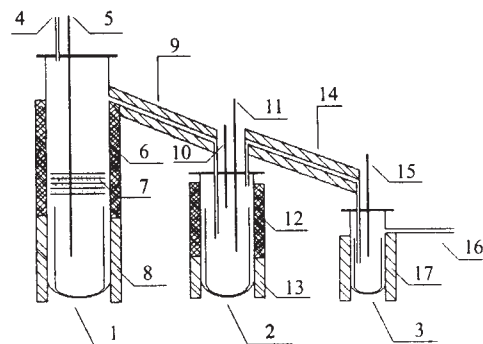
1.3.3 金属锂纯度和杂质分析

取还原产品锂,将表面氧化层切去后,用苯溶液洗去油污,小心将苯液挥发,迅速称取 2~5g,放入保干器中充分氧化数日,先用水湿润再用浓盐酸溶解,使溶液呈酸性,转移入容量瓶中,用等离子体原子发射光谱测定杂质含量(Al、Na、Ca、K、Fe、Mg、Ni、Ti)。

1.4 实验

1.4.1 反应炉料

还原法生产金属锂通常是以氧化锂(Li_2O)为原料,氧化锂是由碳酸锂(Li_2CO_3)热分解得到。碳酸锂在 810、890 和 1270℃时二氧化碳(CO_2)的平衡压力分别为 2、4.3 及 101kPa。为了



1、6、8、9、12、13、14、17. furnace

2. distilling still

3. chamber of impurity

4. Argon inlet

5、11、15. Thermocouple

7. filter

10. liquid wax inlet

16. vacuum pump line

图 1 真空热还原 - 蒸馏法生产高纯金属锂设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of vacuum thermal reduction-distillation equipment

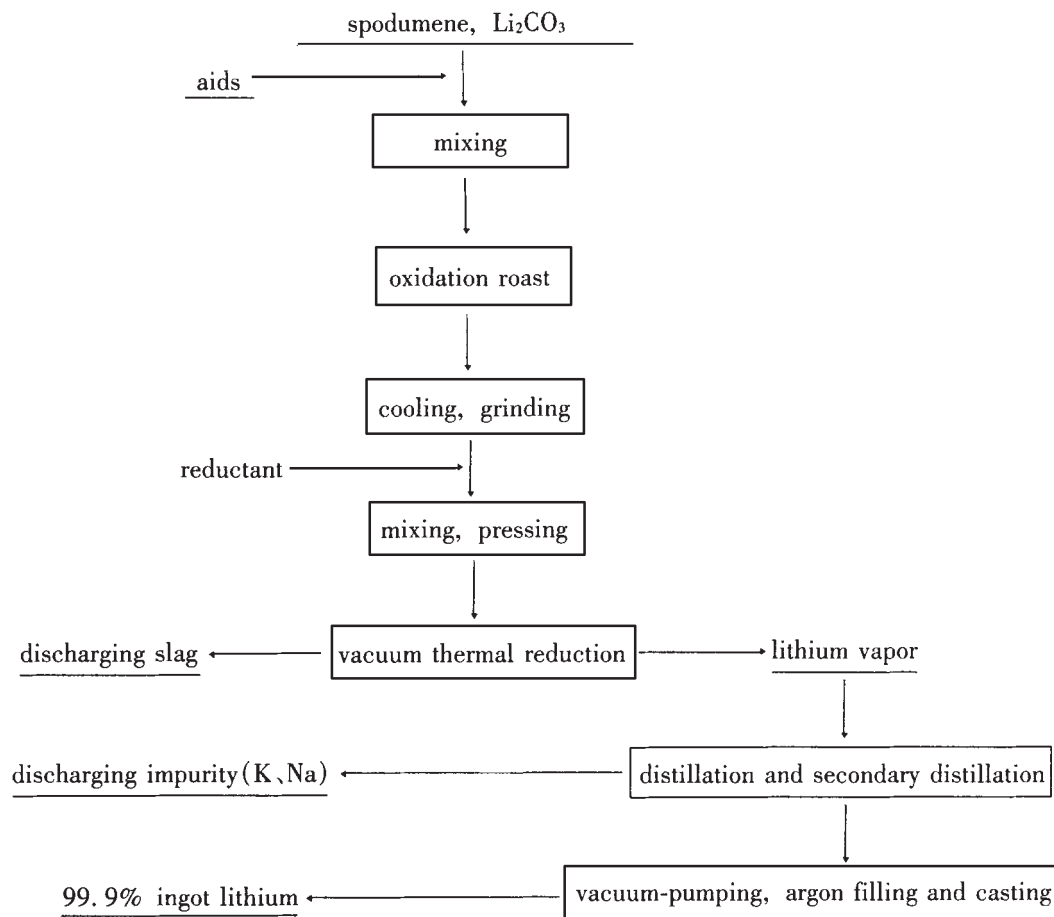


图 2 真空热还原 - 蒸馏法生产高纯金属锂工艺流程图

Fig. 2 Technological process of vacuum thermal reduction-distillation for the production of high-purity lithium

使熔点为 735°C 的碳酸锂在热分解时不致熔化而使二氧化碳难于排出, 是将碳酸锂和阻熔剂氧化钙 (CaO)、氧化铝 (Al_2O_3) 等按一定比例制团, 再将团块在真空下热分解。该实验中初始原料采用碳酸锂, 助剂分别采用氧化钙、氧化铝、氧化钙 - 氧化铝, 还原剂采用铝粉。分别将 (a) 碳酸锂粉末和氧化钙粉末; (b) 碳酸锂粉末和氧化铝粉末; (c) 碳酸锂粉末和氧化钙 - 氧化铝粉末按一定比例混合均匀, 压块于 700°C 抽真空烧结 4 小时以上。冷却后磨细与还原剂按一定比例混合均匀, 压块于高温真空下进行还原 - 蒸馏反应。

1.4.2 物料粉碎和压块

物料粉碎采用滚桶式球磨机, 球磨数小时后于 200mesh 过筛, 取 200mesh 料备用。混合均匀后的物料于 $100 \sim 150\text{MPa}$ 压制成块。

1.4.3 还原 - 蒸馏过程

将备好的物料于还原 - 蒸馏炉中, 实验过程中真空度为 $10^{-3} \sim 10^{-2}\text{mmHg}$, 高温反应, 制取金属锂。并取样品进行纯度和产量分析。

1.4.4 熔融铸锭

收集的金属锂为不规则状, 不易保存, 在 $180 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 重新将金属锂熔融, 铸成锭, 存放于

液体石蜡中。

2 结 果

2.1 不同助剂对反应的影响

反应温度 1000℃, 反应时间 5 小时。以氧化钙和三氧化二铝为碳酸锂分解助剂时, 分别形成氧化锂和氧化钙的混合物及铝酸锂($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)。

表 1 使用不同助剂时金属锂的收率

Table 1 Lithium Yields with Different Additives

mass ratio of $\text{Li}_2\text{O} : (\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3) : \text{Al}$	Li yields / %
$\text{Li}_2\text{O} : \text{CaO} : \text{Al} = 1 : 2.5 : 0.8$	56.1
$\text{Li}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Al} = 1 : 4 : 0.8$	90.0
$\text{Li}_2\text{O} : (\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3) : \text{Al} = 1 : (3 + 0.6) : 0.8$	89.7

助剂使用氧化钙(CaO)时, 很容易与碳酸锂形成熔体, 700℃碳酸锂分解时产率不高、利用率低、粉磨困难, 还原时金属锂收率较低。以三氧化二铝(Al_2O_3)为助剂时, 与碳酸锂很难压制成块, 也使得碳酸锂分解产率不高、利用率低, 但使用此物料在后一步还原时, 金属锂收率仍较高, 主要原因是加入铝粉还原升温时未分解的碳酸锂进一步被分解。使用氧化钙和三氧化二铝的混合物($\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$)为助剂时, 碳酸锂分解率高, 并且容易压制成块和粉磨, 后一步还原时, 金属锂收率也较高, 是较为理想的碳酸锂分解和热还原助剂。

2.2 反应时间对反应的影响

物料质量比例使用 $\text{Li}_2\text{O} : (\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3) : \text{Al} = 1 : (3 + 0.6) : 0.8$, 反应温度 1000℃。

表 2 不同反应时间下的金属锂收率

Table 2 Lithium Yields at Different Reaction Time

time / h	Li yields / %
2	39.4
4	84.4
5	89.7

与文献报道结果^[1]相比可以得出, 使用氧化钙和三氧化二铝的混合物为助剂可以提高还原效率, 减少反应时间。

2.3 制备过程中各区间温度的控制

物料质量比例使用 $\text{Li}_2\text{O} : (\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3) : \text{Al} = 1 : (3 + 0.6) : 0.8$, 反应时间为 5 小时。还原 - 蒸馏炉罐还原炉区温度控制在 900 ~ 1200℃, 蒸馏炉(6)区温度控制在 600 ~ 900℃; 二次蒸馏罐下部蒸馏炉(13)区温度控制在 300℃, 上部蒸馏炉(12)区温度控制在 200℃; 连接管保温炉(9)的温度控制在 600 ~ 700℃; 连接管保温炉(14)的温度控制在 200 ~ 250℃; 保温炉(17)的温度控制在 100℃。

表 3 还原 - 蒸馏炉温度

Table 3 Temperature of Reduction-Distillation Furnace

furnace 8	furnace 6	furnace 13	furnace 12	furnace 9	furnace 14	furnace 17	yields / %
900	800	300	200	650	200	100	42.5
1000	800	300	200	650	200	100	89.7
1100	800	300	200	650	200	100	91.1

Temperature / °C

钾、钠、镁在蒸馏过程中蒸发速度较快, 冷凝速度较慢, 被富集在接杂罐中。钙、铝、镍、铁、钛等杂质难于挥发而残留于还原 - 蒸馏罐中。

2.4 还原 - 蒸馏产品的纯度

表 4 金属锂样品纯度分析
Table 4 Purity Analysis of Lithium

lithium ≥ / %	impurity ≤ / %							
	Al	Na	Ca	K	Fe	Mg	Ni	Ti
99.9	0.005	0.017	0.014	0.017	0.002	0.004	0.002	0.002

3 结 论

- (1) 该设备具有简单、高效、实用的特点。物料在热还原时, 根据杂质元素和金属锂挥发度的不同, 通过控制炉体不同部位的温度, 同时进行真空蒸馏。还原和蒸馏同时进行, 将制备和提纯一体化。解决了制备和提纯分离进行, 能耗高、产率低、工艺复杂等问题。
- (2) 使用氧化钙和三氧化二铝的混合物 (质量比 $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3=3:0.6$) 为助剂, 可以有效的将碳酸锂分解为氧化锂, 分解率高, 易于压块, 烧结后易于粉碎。
- (3) 使用该设备和工艺, 以碳酸锂为冶金原料可以直接得到高纯金属锂。产品纯度高、工艺流程短、设备简单、无环境污染、成本相对低、能耗小、产品损失少。

参 考 文 献

[1] GUO Bing-Kun(郭炳昆), LI Xin-Hai(李新海), YANG Song-Qing(杨松青) *Chemical Power Source*(化学电源), Changsha: Central South University of Technology Press, **2000**.

[2] Smeets A. A. J., Fray D. J. *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C*, **1991**, **100**(Jan-April), 42.

[3] LAN Hai-Cang(兰海苍), ZHAO Wei(赵 炜), HU Chu-Qian(胡初潜) *Xiyou Jinshu*(*Chinese J. Rare Metals*), **1998**, **22**(4), 286.

[4] LAN Hai-Cang(兰海苍), ZHAO Wei(赵 炜) *Xinjiang Youse Jinshu*(*Xinjiang Nonferrous Metals*), **1996**, **1**, 55.

[5] LAN Hai-Cang(兰海苍), ZHAO Wei(赵 炜) *Youse Jinshu Yu Xitu Yingyong*(*Chinese J. Application of Nonferrous Metals and Rare-earths*), **1996**, **2**, 6.

[6] Jena B. *Prod. Electrolysis Light Met., Pro. Int. Symp.*, **1989**, 257.

[7] InoueMakoto *Keikinzoku*, **1990**, **40**(12), 879.

[8] DAI Yong-Nian(戴永年), YANG Bin(杨 斌) *Vacuum Metallurgy of Nonferrous Metrls*(有色金属材料的真空冶金), Beijing: Metallurgical Industry Press, **2000**.

[9] JIA Yong-Zhong(贾永忠), YANG Jin-Xian(杨金贤), ZHOU Yuan(周 园) *Equipment of Extraction of Lithium by Vacuum Thermal Reduction, Patent Appl.*, No. 99115939. X, **1999**.

[10]The Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences(中科院盐湖研究所) *The Analytic Methods of Brine and Salts*(卤水和盐的分析方法), Beijing: Science Press, **1988**.

Preparation of Pure Lithium by Vacuum Thermal Reduction and Distillation

JIA Yong-Zhong* ZHOU Yuan JING Yan YANG Jin-Xian

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

An experiment technological process has been developed for the preparation of lithium from Li_2CO_3 using aluminum as reductant and $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ as additive. The purity of lithium is $\geq 99.9\%$. The equipment comprise two parts, reduction and distillation chambers. The characterization of the apparatus was connecting reduction chamber and distillation chamber. The reduction and distillation furnace were introduced.

Keywords: lithium thermal reduction distillation equipment

《中国稀土学报》中、英文版 2002 年征订启事

《中国稀土学报》由中国稀土学会主办,北京有色金属研究总院承办,北京大学协办,中科院院士、北京大学徐光宪教授任主编,是报道稀土理论研究和应用技术的综合性学术刊物。

《中国稀土学报》为美国“SCI-E、CCI”、“EI”、“CA”、英国“科学文摘”(Inspec)、“金属文摘”(MA)、日本“科技文献速报”、“中国学术期刊文摘”、“中国科学引文数据库”(CSCI)等国内外数据库、文摘刊物摘引。《中国稀土学报》主要报道:稀土地球化学和矿物学,稀土化学,稀土金属学,稀土材料学及应用技术等方面的学术论文、综合评论、研究简报、快报和信息等。还辟有《中国稀土科技文献索引》专栏,系统汇集我国每年发表的稀土科研论文题录,以便国内外读者查阅。

《中国稀土学报》中、英文版为双月刊,国内外公开发行。中文版 96 页,国内年定价 90 元;英文版 80 页,国内年定价 120 元。《中国稀土学报》由邮局及编辑部发行,订阅者可通过邮局或直接向编辑部索取订单:北京新街口外大街 2 号(邮政编码 100088)《中国稀土学报》编辑部发行组(电话 010-62014832, E-mail: jrchina@public.fhnet.cn.net)。