

以硅铁为还原剂制取金属锂的工艺优化

狄跃忠, 董维维, 彭建平, 王耀武, 冯乃祥

(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要:以硅铁为还原剂, 采用真空热还原法制备金属锂. 通过单因素实验及正交实验研究了还原温度、反应时间、制团压力、物料粒度、真空度及还原剂过量率等因素对金属锂还原率的影响. 结果表明, 在实验范围内各因素对还原率的影响次序为: 还原温度>还原时间>还原剂过量率>制团压力>物料粒度. 硅热真空还原制备金属锂的最佳工艺条件为: 还原温度 1293 K, 还原时间 180 min, 制团压力 30 MPa, 物料粒度 80 μm , 还原剂过量率 50%. 在该条件下金属锂的还原率可达 97.85%, 纯度达 99.24%.

关键词: 硅铁; 金属锂; 还原率; 正交实验

中图分类号: TF803.13

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2009)05-0910-06

1 前言

随着锂在陶瓷、化工、冶金、纺织、医疗、水泥等传统领域的广泛应用, 特别是核聚变反应、能源电池、航空航天、轻质合金等新兴技术领域的不断发展, 使近年来金属锂的生产规模和产量迅猛增加^[1-3]. 金属锂已成为发展国民经济、解决能源危机和巩固军事国防的关键核心材料, 必将成为未来的能源金属和战略物资.

锂的生产方法主要为熔盐电解法和热还原法. 熔盐电解法是传统的生产金属锂的方法, 目前 90% 以上的金属锂是由该法制备的^[2-6], 但存在以下问题: 生产成本较高; 阳极生成氯气, 污染环境, 设备腐蚀严重; 产品杂质中钠含量较高^[7,8]. 热还原法以 Li_2O 为原料, 加入还原剂, 在真空条件下还原制取金属锂, 具有周期短、能耗低、纯度高、环境友好等特点, 是未来金属锂生产的发展方向.

近年来, 国内外学者对热还原法生产金属锂进行了研究, Kroll 等^[9]、Smeets 等^[6]、Stauffer^[10]分别用硅、铝、镁等还原氧化锂和锂辉石制得较纯的金属锂, 但均存在回收率不高的问题. 陈为亮^[11]对氧化锂碳热还原进行了研究, 金属锂纯度仅为 54.34%. 杨斌等^[12,13]、林智群等^[14,15]分别以 CaC_2 、铝和铝硅合金为还原剂对还原 Li_2CO_3 和 Li_2O 进行了研究, 结果表明, CaC_2 还原 Li_2O 得到的金属锂纯度较低, 而铝和铝硅合金还原得到的金属锂的纯度也不超过 99%, 且还原成本较高.

与镁、铝、铝硅合金等还原剂相比, 以硅铁为还原剂真空热还原生产金属锂具有成本低等优点, 但目前尚缺乏对硅铁还原 Li_2O 生产金属锂的工艺技术条件的研究. 本工作采用新型的倒斗式结晶器, 对以 Li_2CO_3 为原

料、硅铁为还原剂的真空热还原生产金属锂的工艺技术条件进行了研究, 通过单因素及正交实验获得了较佳的还原条件.

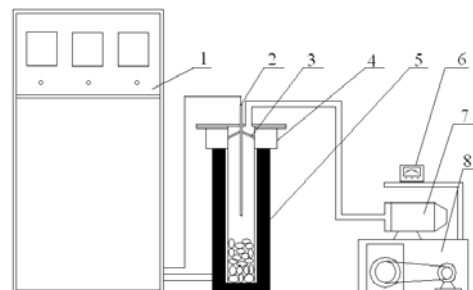
2 实验

2.1 实验原料

碳酸锂($\text{Li}_2\text{CO}_3 \geq 99.0\%$, 四川国锂锂业有限公司), 试剂纯氧化钙($\text{CaO} \geq 98\%$, 天津科密欧化学试剂有限公司), 75#硅铁(锦州铁合金股份有限公司).

2.2 实验装置

实验装置主要由主体反应器、真空系统和控温系统组成. 主体反应器采用 1Cr25Ni20Si2 不锈钢罐体, 真空系统由 ZJP-70 罗茨真空泵与 2X-15 型旋片式真空泵构成. 实验过程的升温速度及温度通过控温系统进行调节, 实验装置示意图如图 1 所示.



1. Temperature control current source 2. Thermal couple
3. Crystallizer 4. Reactor 5. Furnace
6. Vacuum meter 7. Roots vacuum pump 8. Mechanical pump

图 1 实验装置图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

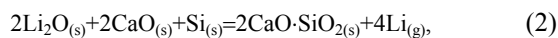
2.3 实验方法

实验分为氧化锂的制备和还原两部分. 将 Li_2CO_3 与 CaO 以质量比 2:3 混合均匀后, 用 XQ-5 嵌样机以 30 MPa 的压力压制球团料, 在分解温度 1173 K、真空度 4 Pa 的条件下, 将球团料煅烧 100 min, 得到 Li_2O 熟料. 将 Li_2O 熟料磨细, 与一定量硅铁混合均匀后, 迅速在 XQ-5 嵌样机上以一定压力压制成团. 称量结晶器的初始质量 m_0 , 然后将其放入真空反应罐中按不同工艺条件进行还原实验. 实验结束后称量结晶器质量 m_1 , 根据下式计算金属锂的还原率 S_1 :

$$S_1 = (m_1 - m_0) / m^* \times 100\%, \quad (1)$$

式中, m^* 为金属锂理论生成量.

还原过程的化学反应为



$$\Delta G^\ominus = 793816.4 - 486.63T \quad (298 \sim 2000 \text{ K})^{[16]}. \quad (3)$$

由于固态活度为 1, 真空条件下, 可近似系统压强 $p_{\text{系}} = p_{\text{Li}}$, 故反应自由能为

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= \Delta G_T^\ominus + 4RT \ln(p_{\text{Li}}/p^\ominus) = \\ &793816.4 - 486.63T + 4RT \ln(p_{\text{Li}}/p^\ominus) \quad (\text{J/mol}). \end{aligned} \quad (4)$$

由此可得, 在不同真空条件下, 973~1373 K 温度范围内该反应的自由能与温度的关系如图 2 所示. 由图可知, 反应温度随系统压强降低而降低, 当系统压强小于 10 Pa、温度高于 1001 K 时, $\Delta G_T < 0$, 反应可以进行.

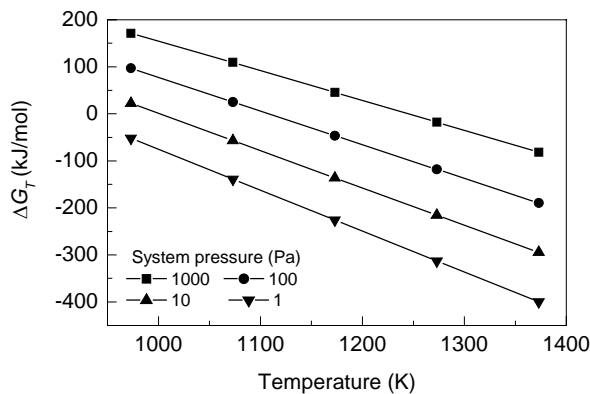


图 2 Si 还原 Li_2O 自由能与反应温度和系统压强的关系
Fig.2 Relationship of ΔG_T of lithia reduction by silicon with temperature and pressure of system

3 结果与讨论

通过硅铁真空热还原氧化锂的热力分析可知, 当系统的真空度较高时, 反应可在较低温度下进行. 文献中多在温度 1273~1373 K、系统压强 1~5 Pa 的条件下进行实验, 本工作将实验范围扩大, 通过单因素实验考察较

低温度、较高系统压强、不同水平的其他影响因素下的还原率, 并设计正交实验.

3.1 还原温度对氧化锂还原率的影响

在真空度 4 Pa、制团压力 30 MPa、反应时间 120 min、还原剂过量 20% 的条件下, 考察了还原温度对硅铁热还原氧化锂反应的影响, 结果见图 3. 可以看出, 金属锂的还原率随反应温度升高而升高, 在 1203~1273 K 范围内基本呈直线上升趋势, 而 1273 K 时还原率明显提高到 95.23%, 温度继续升高, 还原率增加不明显. 原因在于该还原过程属于固-固反应, 在反应开始时可直接进行化学反应, 但随反应进行, 固体反应物之间会形成固体产物层, 此时反应进一步进行将取决于反应物通过产物层的扩散, 且由于罐体材质在高温下抗氧化性较弱, 温度过高增加了能耗成本及设备在高真空下损坏的几率, 因此, 较佳的还原温度为 1273 K.

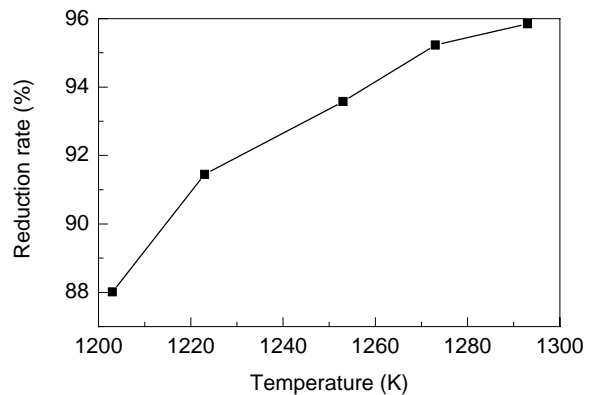


图 3 还原温度与锂还原率的关系
Fig.3 Relationship between reduction rate and temperature

3.2 反应时间对氧化锂还原率的影响

实验中还原时间是指还原罐体内部达到指定温度后的恒温时间. 在还原温度 1223 K、真空度 4 Pa、制团压力 30 MPa、还原剂过量 20% 的条件下, 反应时间对硅铁热还原氧化锂反应的影响见图 4.

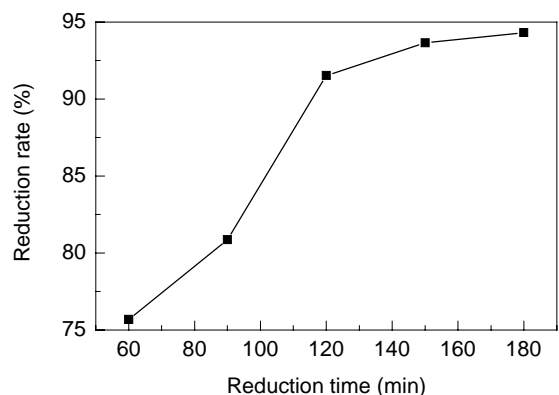


图 4 还原时间与锂还原率的关系
Fig.4 Relationship between reduction rate and time

从图4可以看出,当还原时间从60 min延长到120 min,还原率提高很快.还原时间继续延长,锂还原率提高缓慢,还原时间为150 min时还原率达93.65%,而180 min时的还原率为94.32%,仅提高0.67%,说明此时 Li_2O 还原反应已进行得较充分,锂还原率随还原时间延长增加不明显.还原时间选择150 min较合适.

3.3 制团压力对氧化锂还原率的影响

还原温度1223 K、真空度4 Pa、还原时间120 min、还原剂过量20%的条件下,制团压力对硅铁热还原 Li_2O 的影响见图5.以硅铁为还原剂制取金属锂属固-固两相反应,当成型压力较小时,颗粒间有架桥现象,颗粒无塑性变形,保持原来的形状,颗粒间的接触面积小.而制团压力较大时,有利于反应颗粒充分接触,又能保持一定的孔隙率,从而提高还原率.但压力更高时,颗粒会发生明显变形,球团内的孔隙率变小,尽管接触面积增大,但对锂蒸汽的扩散极为不利.在本实验范围内,制团压力30 MPa时效果最好,还原率可达91.54%.

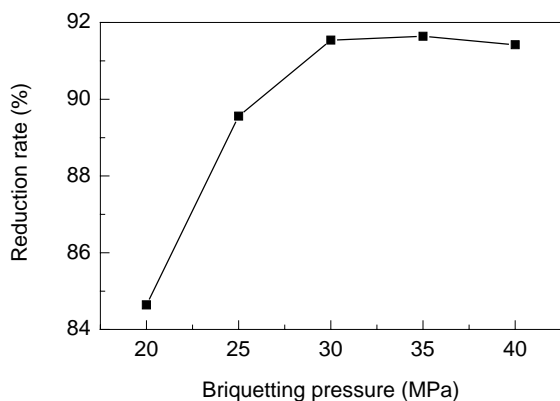


图5 制团压力对锂还原率的影响
Fig.5 Relationship between reduction rate and briquetting pressure

3.4 真空度对氧化锂还原的影响

还原温度1223 K、制团压力30 MPa、还原时间120 min、还原剂过量20%的条件下,真空度对硅铁热还原氧化锂反应的影响见图6.

由热力学可知,系统剩余压力越低,反应的自由能越负,越有利于还原反应进行.同时,真空度虽然对金属蒸汽压影响很小,但对蒸发过程的动力学有显著影响,被蒸发出来的金属气体分子若不能顺利离开蒸发空间,就会使蒸发过程减缓甚至停止.由于在一定温度下金属锂的蒸发速率随真空度升高而增大,所以真空度提高有利于还原过程的进行和金属锂收集.实验过程中,真空度3 Pa时,锂还原率达到最佳.

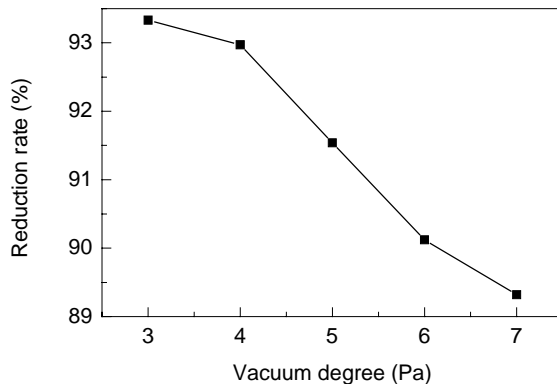


图6 真空度对锂还原率的影响
Fig.6 Relationship between reduction rate and vacuum degree

3.5 反应物料粒度对氧化锂还原率的影响

还原温度1223 K、真空度4 Pa、还原时间120 min、制团压力30 MPa、还原剂过量20%的条件下,物料粒度对硅铁热还原氧化锂反应的影响见图7.该反应为固-固两相反应,相间接触面积直接影响反应速率.物料粒度越小,单位质量物料的比表面积越大,还原剂与氧化锂颗粒间接触面积越大,反应速率越快,有利于还原率的提高.本实验范围内,物料粒度从125 μm 缩小到75 μm ,还原率提高约2%.在工业生产中,如果对物料粒度要求太细,则可能增加额外的工作量.因此,在不增加工作强度的基础上,可选择合理的粒度以提高金属锂的还原率.

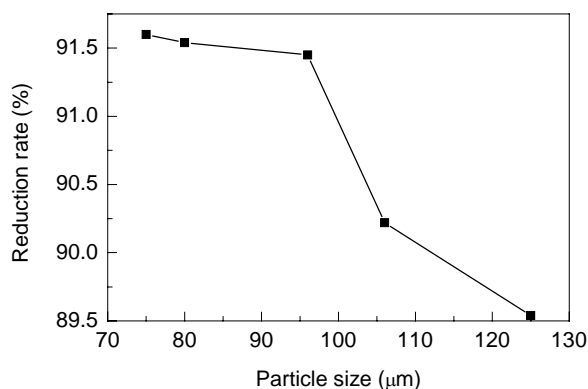


图7 物料粒度对锂还原率的影响
Fig.7 Relationship between reduction rate and particle size

3.6 还原剂过量率对氧化锂还原率的影响

还原温度1223 K、真空度4 Pa、制团压力30 MPa、还原时间120 min的条件下,还原剂过量率 $[S_2]$ 计算公式见式(5)]对硅铁热还原氧化锂反应的影响见图8.从图看出,随还原剂过量率增加,还原剂与 Li_2O 熟料的接触面积增大,反应更加充分,金属锂的还原率也随之提高.过量率从10%增加到50%,还原率增加了9%.但

硅铁用量增加,使还原剂的成本也增加.因此,在工业生产中,要结合实际情况确定合适的过量率,达到最佳的经济效果.

$$S_2=(M_1-M_0)\times 100\%, \quad (5)$$

式中, M_1 为还原剂实际用量, M_0 为理论用量.

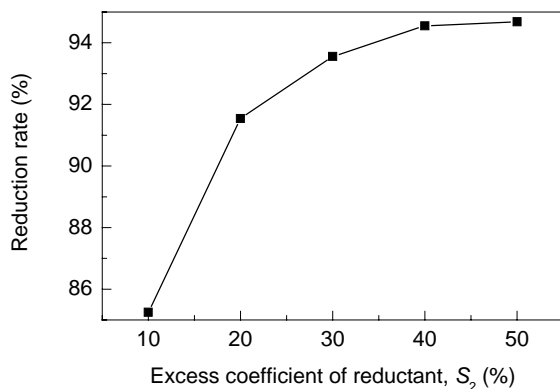


图 8 还原剂过量率对还原率的影响

Fig.8 Relationship between reduction rate and excess coefficient of reductant

3.7 正交实验结果及分析

在单因素实验的基础上,选取还原温度、反应时间、制团压力、物料粒度及还原剂过量率为实验因素,以金属锂还原率为实验指标,进行正交实验,实验因素和水平见表 1.

表 1 正交实验因素和水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiments

Factor	Level			
	1	2	3	4
Reduction temperature, A (K)	1 223	1 253	1 273	1 293
Reduction time, B (min)	90	120	150	180
Briquetting pressure, C (MPa)	25	30	35	40
Particle size, D (μm)	106	96	80	75
Excess coefficient of reductant, E (%)	20	30	40	50

由表 2 极差分析可得,还原温度、反应时间、制团压力、物料粒度、还原剂过量率 5 个因素的极差分别为 5.50, 4.94, 3.09, 2.80, 3.24. 因此,在选定的实验范围内,5 个因素影响顺序为 $A>B>E>C>D$, 得到硅铁真空热还原制取金属锂的最佳工艺条件为 $A_4B_4C_2D_3E_4$, 即还原温度 1293 K, 还原时间 180 min, 制团压力 30 MPa, 物料粒度 80 μm , 还原剂过量率 50%.

表 2 正交实验结果

Table 2 The result of orthogonal experiments

No.	Reduction temperature, A (K)	Reduction time, B (min)	Briquetting pressure, C (MPa)	Particle size, D (μm)	Excess coefficient of reductant, E (%)	Reduction rate (%)
1	1	1	1	1	1	80.95
2	1	2	2	2	2	92.85
3	1	3	3	3	3	93.86
4	1	4	4	4	4	94.72
5	2	1	2	3	4	93.53
6	2	2	1	4	3	93.60
7	2	3	4	1	2	94.22
8	2	4	3	2	1	94.82
9	3	1	3	4	2	94.12
10	3	2	4	3	1	95.13
11	3	3	1	2	4	95.95
12	3	4	2	1	3	96.80
13	4	1	4	2	3	94.82
14	4	2	3	1	4	96.20
15	4	3	2	4	1	96.52
16	4	4	1	3	2	96.85
K_1	362.38	363.42	367.35	368.17	367.42	
K_2	376.17	377.78	379.70	378.44	378.04	
K_3	382.00	380.55	379.00	379.37	379.08	
K_4	384.39	383.19	378.89	378.96	380.40	
k_1	90.60	90.86	91.84	92.04	91.86	
k_2	94.04	94.45	94.93	94.61	94.51	
k_3	95.50	95.14	94.75	94.84	94.77	
k_4	96.10	95.80	94.72	94.74	95.10	
R	5.50	4.94	3.09	2.80	3.24	

根据以上确定的最佳工艺条件进行验证实验,结果见表 3. 在 $A_4B_4C_2D_3E_4$ 条件下进行 3 次实验,得到氧化锂的还原率均高于 97.7%, 平均值为 97.83%, 最高可达 97.85%, 优于文献^[11,13]结果. 在提高实验温度、延长还原时间和增加还原剂过量率的条件下进行一次对比实

验,还原率为 97.82%, 并没有明显的提高. 因此,获得的最佳工艺条件较准确且稳定可行.

对还原所得金属锂进行化学成分分析,并与国家标准对比,结果见表 4. 可见硅铁热还原法所制金属锂纯度基本达到国家标准,且杂质钠含量远低于国家标准.

表3 验证实验结果

Table 3 The result of verification experiments

No.	Reduction temperature, A (K)	Reduction time, B (min)	Briquetting pressure, C (MPa)	Particle size, D (μm)	Excess coefficient of reductant, E (%)	Reduction rate (%)
1	1293	180	30	80	50	97.85
2	1293	180	30	80	50	97.79
3	1293	180	30	80	50	97.81
4	1323	210	30	80	55	97.82

表4 金属锂化学成分分析结果

Table 4 Chemical analysis result of prepared lithium

Element	Li	Na	Ca	Mg	K	Fe	Si	Al	Ni
Experimental value	0.9924	5.0×10^{-7}	3.7×10^{-4}	1.2×10^{-4}	8.9×10^{-6}	1.0×10^{-3}	2.1×10^{-3}	3.0×10^{-3}	$< 1.0 \times 10^{-3}$
GB4369-84, Li-1	0.99	2×10^{-3}	4×10^{-4}			10^{-3}	4×10^{-4}	2×10^{-4}	5×10^{-5}

对还原后的渣相进行了 X 射线衍射分析, 结果如图 9 所示, 反应渣相的主要成分为 Ca_2SiO_4 , FeSi , CaO , SiO_2 , 而 Li_2O 已基本被还原, 硅铁中游离硅转化为 SiO_2 , 且大部分与 CaO 形成 Ca_2SiO_4 , 同时由于硅铁过量, 渣中还有硅铁存在。

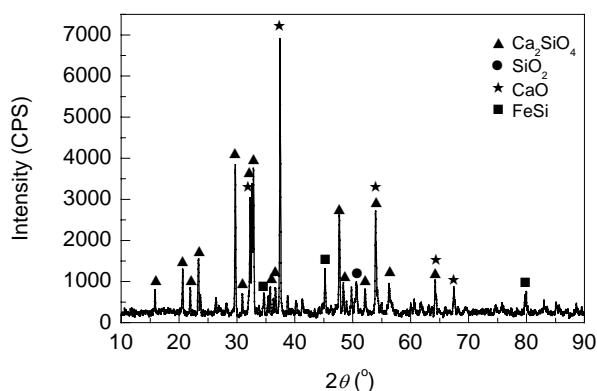


图9 渣相的 XRD 谱
Fig.9 XRD pattern of the slag

4 结论

(1) 采用硅铁真空热还原法制备金属锂, 在实验范围内各因素的影响次序为还原温度>还原时间>还原剂过量率>制团压力>物料粒度。

(2) 以硅铁为还原剂制备金属锂的最佳工艺条件为: 还原温度 1293 K, 还原时间 180 min, 制团压力 30 MPa, 物料粒度 80 μm , 还原剂过量率 50%。在该条件下, 金属锂的还原率可达 97.83%, 纯度可达 99.24%, 达到国家标准, 且金属钠杂质含量极低, 优于国家标准。

在工业生产中, 可根据实际情况调整还原剂过量率, 以提高硅铁利用率。

参考文献:

- [1] 张明杰, 郭清富. 21 世纪的能源金属—锂的冶金现状及发展 [J]. 盐湖研究, 2001, 9(3): 52–60.
- [2] 狄晓亮, 庞全世, 李权. 金属锂提取工艺比较分析 [J]. 盐湖研究, 2005, 13(2): 45–51.
- [3] 游清治. 锂在高新技术领域中的应用及进展 [J]. 新疆有色金属, 2003, 26(S2): 70–75.
- [4] 戴自希. 世界锂资源现状及开发利用趋势 [J]. 中国有色冶金, 2008, (4): 17–20.
- [5] 郑绵平, 刘喜方. 中国的锂资源 [J]. 新材料产业, 2007, (8): 13–16.
- [6] Smeets A A J, Fray D J. Extraction of Lithium by Vacuum Thermal Reduction with Aluminium and Silicon [J]. Trans. Inst. Min. Metall., Section C, 1991, 100: 42–54.
- [7] 尤晶, 王耀武, 冯乃祥. 提取金属锂的工艺比较 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2006, 27(S2): 60–63.
- [8] 曹大义. 真空热还原制锂工艺的技术经济分析 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2003, (2): 33–39.
- [9] Kroll W J, Schlechten A W. Laboratory Preparation of Lithium Metal by Vacuum Metallurgy [J]. AIME, 1949, 182: 266–274.
- [10] Stauffer R A. Vacuum Process for Preparation of Lithium Metal from Spodumene [J]. AIME, 1949, 182: 275–285.
- [11] 陈为亮. 真空精炼锂的研究与氧化锂真空碳热还原初探 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2000. 92–94.
- [12] 杨斌, 戴永年, 王达建. 金属锂的制备及应用 [J]. 昆明理工大学学报, 1996, 21(6): 42–45.
- [12] 戴永年, 杨斌. 有色金属材料的真空冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000. 339.
- [14] 林智群, 黄占超, 杨斌, 等. 氧化锂真空碳化钙热还原提取锂的研究 [J]. 云南冶金, 2001, 30(6): 31–34.
- [15] 林智群. 真空热还原提取金属锂的新工艺 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2002. 70–71.
- [16] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993. 96–322.

Optimization of Technological Conditions in Reduction of Lithium by Ferro-silicon Alloy

DI Yue-zhong, DONG Wei-wei, PENG Jian-ping, WANG Yao-wu, FENG Nai-xiang

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China)

Abstract: Vacuum reduction with ferro-silicon alloy as reductant was used to produce lithium. The single factor and orthogonal experiments were adopted to study the effects of reduction temperature, reduction time, briquetting pressure, vacuum degree, particle size and excess coefficient of reductant on lithium reduction rate. The results indicated that the order of influential factors on the lithium reduction rate within the experimental range was obtain as follows: reduction temperature>reduction time>excess coefficient of reductant>briquetting pressure>particle size. The optimal technological parameters of lithium reduced by ferro-silicon alloy were determined as follow: reduction temperature 1293 K, reduction time 180 min, briquetting pressure 30 MPa, particle size 80 μm , and excess coefficient of reductant 50%. Under such conditions, the reduction rate was obtained as 97.85%, the purity was 99.24%.

Key words: ferro-silicon alloy; lithium metal; reduction rate; orthogonal experiment