

金属锂生产工艺优化

李 权<sup>1</sup>, 庞全世<sup>2</sup>, 高 洁<sup>1</sup>

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008  
2. 青海西部矿业集团有限公司, 青海 西宁 810008)

摘 要: 国内传统熔盐电解法生产金属锂是用金属漏勺将金属锂从电解槽中舀出, 在舀出过程中产品易被空气污染, 生产效率低。现研制了一种带有自动收集导出装置的锂电解槽, 有效地解决了锂与氯气的分离, 并实现了锂的自动导出, 在惰性气体保护下, 直接进行铸造锂。进行了电解过程的物料及能量衡算。试验所得到的技术参数, 可为金属锂的规模化生产和管理提供依据。

关键词: 金属锂; 电解; 提取

中图分类号: TF826.3 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2009)01-0063-05

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, 在空调、医药、农业、电子技术、纺织以及金属的焊接和脱气等方面也有广泛的应用。锂成为工业生产中十分重要的金属, 被称为“二十一世纪的能源金属”<sup>[1]</sup>。

传统熔盐电解法生产金属锂是将无水氯化锂置于电解槽中, 以无水氯化钾作为助剂, 在高温状态下熔融电解制取金属锂。液态金属锂在阴极析出, 聚集在熔融盐表面上, 国内生产厂家用金属漏勺将金属锂从电解槽中舀出, 倒入变压器油中冷却、铸锭。在金属锂舀出过程中产品易被空气污染, 使金属锂纯度下降, 无法满足高能电池、锂合金和受控核聚变反应的要求。这种手动出锂工艺工作环境差, 舀出的金属锂

夹带杂质多, 生产效率低。

随着高能电池、轻质合金和受控核聚变对高纯金属锂的需求不断增长, 金属锂的价格也在不断增长。因此, 有必要对传统的电解法生产工艺进行改进优化, 以提高金属锂产品的产量和质量, 降低金属锂生产成本, 满足上述领域对高纯金属锂的需求。

1 试验条件

1.1 试验原料

本试验所用的原料氯化锂、氯化钾、氯气的质量指标如表 1、2 所示, 氢氧化钠为工业品级。

表 1 氯化锂、氯化钾组分分析  
Table 1 Components analysis of LiCl and KCl

|      | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{Na}^+$ | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Ba}^{2+}$ | 水份   | 水不溶物 | %<br>其它 |
|------|--------------------|---------------|------------------|------------------|------------------|------|------|---------|
| LiCl | < 0.000 49         | 0.20          | 0.005 1          | 0.000 96         | < 0.005          | 0.31 | 0.50 | < 0.01  |
| KCl  | < 0.000 12         | 0.81          | 0.000 2          | 0.000 4          | < 0.002          | 0.02 | 0.78 | < 0.004 |

收稿日期: 2008-10-09

基金项目: 青海省科技厅资助项目 (2003-G-105)

作者简介: 李权 (1965-), 女, 副研究员, 主要从事盐湖化工的研究。

表 2 氩气的纯度  
Table 2 Purity of Ar

| Ar       | N <sub>2</sub>        | O <sub>2</sub>        | H <sub>2</sub>     | CO                    | H <sub>2</sub> O      |
|----------|-----------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| > 99.99% | < 50×10 <sup>-6</sup> | < 10×10 <sup>-6</sup> | 5×10 <sup>-6</sup> | < 10×10 <sup>-6</sup> | < 15×10 <sup>-6</sup> |

1.2 试验设备

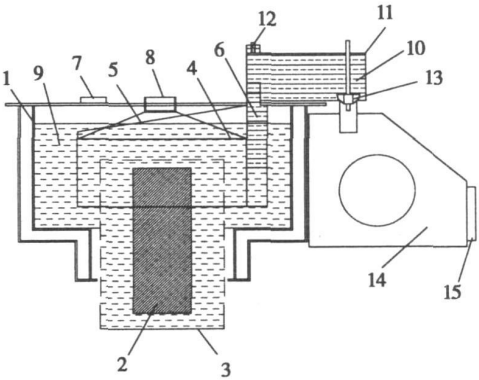
电解槽 2 000 A, 1 000 mm×800 mm×500 mm, 自行设计制作; 直流整流器 KGF-2.5 kA/12 V, 3.2 kW, 无级可调, 番禺力源电器设备厂; 交流变压器 KGF-2 kA/25 V, 5.2 kW, 无级可调, 番禺力源电器设备厂; 电热恒温干燥箱 202-3AB 型, 1 000 ℃, 泰斯特仪器有限公司; 真空泵 SDPS-051 型, 岛津有限公司; 手套箱 MB-OX-SE, 德国 Unilib 实验室; 耐腐蚀离心泵 32FPZ-11 型, 温州天立压滤机有限公司; 离心风机 E4-72 型, 淄博周村盛华风机厂; 尾气洗涤回收装置, 吸收能力 50 kg/, 自行设计制作。

2 电解槽装置的设计

在 573~673 K 时, 混合熔盐的密度是液态金属锂密度的 3.34 倍。我们根据物料的这一性质, 设计了一种金属电解装置: 碳钢电解槽采用石墨阳极和不锈钢阴极, 阳极和阴极从电解槽的底部插入, 阴阳极之间用隔膜隔开。电解槽内部设有金属收集罩及氯气收集罩, 外部设有集锂器及氯气回收装置。集锂器下部为无氧工作箱, 无氧工作箱中放有油槽和铸模。电解槽装置见图 1。

3 试验步骤

原料氯化锂和氯化钾经过烘箱干燥后按一定比例加入电解槽中, 通交流电起弧将混合物料熔化后, 改通直流电进行电解, 启动冷却水循环水泵。阴极产生的金属锂保存在集锂器中, 定时铸锭。阳极产生的氯气经过碱液吸收、捕滴后排空, 捕滴液回收。



1. 电解槽; 2 阳极; 3 阴极; 4 金属收集罩; 5 气体收集罩; 6 导出管; 7. 进料口; 8 排气管; 9 熔盐; 10 液体锂; 11. 集锂器; 12 充氯口; 13 金属阀; 14 无氧工作箱; 15 操作孔

图 1 金属锂电解槽及自动出锂铸锭装置  
Fig 1 Lithium electrolyzer and ingot device of automatic lithium charging

4 试验结果与讨论

4.1 自动出锂及金属锂收集导出装置的检验

将金属锂自动导出铸锭, 通过理论分析是可行的。在实际电解过程中, 金属锂能否真正导出并铸锭是检验电解槽、金属锂收集导出装置结构是否合理的最主要依据。在电解槽正常工作时, 通过液位探针观察金属锂是否导至集锂器中, 如果金属锂成功的导入集锂器, 则定时测量金属锂在集锂器中的高度, 当金属锂在集锂器中达到一定高度后, 控制金属阀, 观察金属锂能否流入无氧工作箱内的铸模内进行铸锭。结果金属锂成功的从集锂器中流入下端放在油槽中的铸模内, 金属锂在无氧工作箱内直接铸锭。通过实验验证, 证明所设计的电解槽、金属锂收集导出系统的结构是合理的, 实现了金属锂的自动导出铸锭。避免了人工手动出锂过程中金属锂与空气中的氮气和氧气接触, 使金属锂受到污染。同时还降低了劳动强度和改善了

工作环境,减少了工作人员在操作过程中被高温熔盐烫伤的概率。

4.2 电解槽物料平衡计算<sup>[2-4]</sup>

对金属锂电解过程进出电解槽的物料进行

衡算,可以计算出整个电解过程的效率,同时也可以为进一步进行能量衡算而做准备。试验以电解槽为研究对象,将其作为一个封闭体系,对电解槽工作 138 h 的物料进行了平衡。计算结果如表 3 所示。

表 3 金属锂电解槽工作 138 h 的物料平衡  
Table 3 Material balance of Lithium electrolyze after constant working for 138 h

| 项目    | 氯化锂 /<br>kg | 所占比例 /<br>% | 项目   | 氯化钾 /<br>kg | 所占比例 /<br>% |
|-------|-------------|-------------|------|-------------|-------------|
| 加入量   | 639.2       | 100         | 加入量  | 315.0       | 100         |
| 剩余量   | 277.4       | 43.4        | 剩余量  | 299.8       | 95.2        |
| 消耗量   |             |             | 消耗量  |             |             |
| 装卸损失  | 3.8         | 0.6         | 装卸损失 | 1.6         | 0.5         |
| 挥发损失  | 5.2         | 0.8         | 挥发损失 | 5.9         | 1.9         |
| 舀出损失  | 6.7         | 1.0         | 舀出损失 | 7.7         | 2.4         |
| 用于电解  | 346.1       | 54.2        |      |             |             |
| 产出金属锂 | 56.3        | 8.8         |      |             |             |
| 产出氯气  | 288.0       | 45.1        |      |             |             |

从表中可以看出 KC 在电解过程中的损失量很少,由于在电解过程中产生石墨碎屑引起的泡沫堵塞氯气出口,不得已将其舀出,如果扣除氯化钾的舀出损失,氯化钾的损失主要是挥发损失和装卸损失。试验剩余的氯化锂比较多,占了整个加入量的 40% 以上,这主要是因为电解之前需要加入足够多的原料使熔盐达到

一定的液位,电解槽才能进行电解。还有一个原因是电解的时间比较短,随着电解时间的不断延长,这部分所占的比例会越来越少。从表中给出的氯化锂的总消耗量和金属锂的总产量计算出每产出 1 kg 的金属 L 耗量 6.4 kg LiCl。

4.3 电解槽能量平衡计算<sup>[2-14]</sup>

表 4 金属锂电解槽能量平衡表  
Table 4 Energy balance table of Lithium electrolyze

| 热收入        |          |       | 热支出         |           |       |
|------------|----------|-------|-------------|-----------|-------|
| 项目         | kJ/h     | %     | 项目          | kJ/h      | %     |
| 1. 外界供给的电能 | 47 664.0 | 91.10 | 1. 锂电解反应耗能  |           |       |
| 2. 重新化合能   | 4 664.88 | 8.90  | (1) 实际制得金属锂 | 19 887.12 | 38.00 |
|            |          |       | (2) 损失的金属锂  | 4 664.88  | 8.91  |
|            |          |       | (3) 超电压     | 9 432.00  | 18.03 |
|            |          |       | 2. 物料加热     | 1 123.64  | 2.15  |
|            |          |       | 3. 母线、接点损失热 | 3 744.07  | 7.15  |
|            |          |       | 4. 阴、阳极散热   | 1 368.02  | 2.61  |
|            |          |       | 5. 阳极气体带走热量 | 546.84    | 1.05  |
|            |          |       | 6. 金属锂带走热量  | 438.19    | 0.84  |
|            |          |       | 7. 电解槽散热损失  |           |       |
|            |          |       | (1) 槽侧壁     | 6 086.01  | 11.63 |
|            |          |       | (2) 槽底      | 2 184.65  | 4.17  |
|            |          |       | (3) 槽盖      | 2 445.10  | 4.67  |
|            |          |       | 8. 其它热损失    | 955.20    | 1.83  |

金属锂熔盐电解主要耗能为电能,电能效率是熔盐电解法的一个重要技术经济指标,如何降低能耗,提高产量,是人们一直都在探索的问题。要研究降低能耗的途径,就必须对电解槽的能量分配及平衡关系进行探讨,了解电解的耗能情况,从而进一步找到降低能耗、维持电解过程稳定性的有效途径。我们通过测量和计算,对金属锂电解槽的能量进行了平衡,结果如表 4 所示。

电能输入是金属锂电解槽热收入的最主要来源,其次是反应生成的金属锂与氯气的重新化合能。能量支出项中实际用于制取金属锂所

消耗的能量只占能量总输入的 38.0%,占总输入电能的 41.7%,虽然电能效率较低,但比其它电解槽的 28%左右的电能效率有了很大的提高。这主要是因为电解槽的电能输入只通过直流电输入既可以满足电解槽的能量平衡要求,省去了交流辅助加热,从而使电解槽的电能效率有了较大提高。

4.4 产品分析结果

对制得金属锂的杂质含量进行分析,其结果与国家标准比较如表 5 所示。

表 5 金属锂产品杂质含量分析  
Table 5 Impurity content analysis of product

| 牌号及<br>产品 | Li<br>≥ | Na   | Ca      | Si<br>≤ | Fe      | Al      | Ni<br>% |
|-----------|---------|------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Li-1      | 99.0    | 0.2  | 0.04    | 0.04    | 0.01    | 0.02    | 0.005   |
| Li-2      | 98.5    | 0.6  | 0.10    | 0.05    | 0.03    | 0.04    | 0.01    |
| CP        | 99.5    | 0.36 | 0.008 8 | 0.004 6 | 0.001 3 | 0.003 6 | 0.000 3 |

从表 5 可知,所制得的金属锂产品符合国家标准 GB4369—84 Li-2 的要求,除 Na 含量超标外,其余杂质含量远远低于 GB4369—84 Li-1 的杂质含量要求,这主要是因为 NaCl 的分解电位要比 LiCl 的分解电位低。因此,在电解初期,Na 几乎全部进入产品中,并且由于所选用的原料 LiCl 和 KCl 纯度比较低,均小于 99%,其 Na 含量都比较高,从而导致产品中 Na 含量超标。随着电解时间的延长产品中的 Na 含量将会逐渐减少,并最终符合国家标准 GB4369—84 Li-1 的质量要求。

5 结 论

在实际电解过程中检验了电解槽及金属锂自动收集导出装置结构的合理性。电解产生的金属锂被收集在锂收集罩内,借助熔盐的浮力导至集锂器中,定时打开金属阀,有金属锂放流入有氩气气氛保护的工作箱内铸模中直接铸锭。验证了所设计的电解槽和金属锂收集导出装置结构的合理性。

得到金属锂产品纯度大于 99%,除钠含量

超过国家标准 Li-1 外,其余杂质含量均低于国家标准 Li-1 的要求。

对金属锂电解槽工作 138 h 的物料进行了平衡,得出氯化锂的单耗为 6.4 kg/kg Li,氯化钾在加入电解槽后,除挥发损失外,基本不损失。

对金属锂电解槽的能量进行了平衡,得出电解槽在正常工作时的电流效率为 80.9%,电能效率为 41.7%。

参考文献:

[1] 王秀莲,李金丽,张明杰. 21 世纪的能源金属—金属锂在核聚变反应中的应用[J]. 黄金学报, 2001, 3(4): 249—252

[2] 《锂同位素生产》编写组. 锂同位素生产[M]. 北京: 原子能出版社, 1983. 351

[3] 《有色金属提取冶金手册》编辑委员会. 有色金属提取冶金手册(镁)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992

[4] 《锂同位素生产手册》编写组. 锂同位素生产手册[M]. 北京: 原子能出版社, 1984

[5] 国家医药管理局上海医药设计院. 化学工艺设计手册(上、下册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986

[6] 倪学辛,高仲龙,王世均. 冶金炉设计与计算[M]. 北京: 中国工业出版社, 1964

[7] 匹茨 D R 西逊姆. LE 传热学的理论和习题[M]. 夏雅

君,译.北京:机械工业出版社,1983.

[ 8] 贺成林.冶金炉热工基础(第 2版)[ M].北京:冶金工业出版社,1990

[ 9] 天津化工研究院.无机盐工业手册(第二版,上册)[ M].北京:化学工业出版社,1996

[ 10] 梁英教,车荫昌.无机物热力学数据手册[ M].沈阳:东

[ 11] 刘光启,马连湘,刘杰.化学化工物性数据手册(无机

卷)[ M].北京:化学工业出版社,2002

[ 12] 尹小东,刘中兴,曹运涛.稀土熔盐电解槽的热平衡计算[ J].包头钢铁学院学报,2002,21( 1): 19—22

[ 13] 李文科,张小民.铝电解槽能量平衡与节能分析[ J].能源研究与利用,1995( 2): 29—34

[ 14] 冉永华,董鹏.铝电解槽能量平衡测定与节能降耗[ J].有色冶金节能,2004,21(2): 7—10

Optim um Technopgy of Producing Metal Lithium

LI Qu an, PANG Qu an-shi, GAO Ji e

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;  
2. Western Mining Group Ltd. Co., Xining, 810001, China)

Abstract: The production of metal lithium obtained by molten salt electrolysis is usually ladled up from electrolytic tank in China. It can be polluted by air when it is ladled up by manual operation. Thus, the produce efficiency is low. The new electrolytic tank and automatic collection and eduction device are developed in the project, which can effectively separate lithium and chlorine, and educe the metal lithium into the mold in the argon gas protection. Material and energy equilibrium are also calculated. All these are expected to offer scientific methods and design parameters for the industrized production of metal lithium.

Key words: Metal lithium; Electrolysis; Extraction

《盐湖研究》合订本征订启事

《盐湖研究》是原国家科委批准的学术类自然科学期刊,由中国科学院青海盐湖研究所主办,科学出版社出版,1993年创刊并在国内外公开发行。《盐湖研究》自公开发行以来,深受广大读者的厚爱,为了便于我刊读者和文献情报服务单位系统收藏,编辑部藏有 94—95年、96—97年、98—99年、2000年、2001—2002年、2003年、2004—2005年、2006—2007年合订本,每年册仅收取工本费 90元。数量有限,欲购者请与《盐湖研究》编辑部联系,联系电话: 0971—6301683。